



# ŻYWNOSĆ

Nauka  
Technologia  
Jakość

**Nr 4 (59)**

**Kraków 2008**

**Rok 15**

**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: wnpttz@wp.pl; 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. Włodzimierz Bednarski, prof. dr hab. Józefa Chrzanowska, prof. dr hab. Janusz Czapski, prof. dr hab. Zbigniew Czarnecki, prof. dr hab. Mirosław Fik, prof. dr hab. Józef Fornal, prof. dr hab. Roman A. Grzybowski, prof. dr hab. Stanisław Gwiazda, prof. dr hab. Jan Iciek, prof. dr hab. Edward Kołakowski, prof. dr hab. Henryk Kostyra, prof. dr hab. Andrzej Lenart, prof. dr hab. Zdzisława Libudzisz, prof. dr hab. Paweł P. Pisulewski, prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski, prof. dr hab. Zdzisław Targoński, prof. dr hab. Tadeusz Trziszka, prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz, prof. dr hab. Erwin Wąsowicz

**KONSULTANCI NAUKOWI:** prof. dr hab. Zbigniew Duda, prof. dr hab. Adolf Horubała, prof. dr hab. Jan Kiswa, 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 2008

*Printed in Poland*

Wydawanie publikacji dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

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

## SPIS TREŚCI

Od redakcji.....	3
ADRIANA NOWAK, ZDZISŁAWA LIBUDZISZ: Karcynogeny w przewodzie pokarmowym człowieka.....	9
DANUTA JAWORSKA, LESZEK HEJDUK: Instrumentalna metoda oceny gładkości jogurtu naturalnego.....	26
ELWIRA WOROBIJ, ANETA WUJKOWSKA, BEATA DRUŻYŃSKA, RAFAŁ WOŁOSIAK: Aktywność przeciwutleniająca handlowych preparatów białek serwatkowych.....	35
WIESŁAW PRZYBYLSKI, DANUTA JAWORSKA, EWA CZARNIECKA-SKUBINA, KATARZYNA KAJAK-SIEMASZKO: Ocena możliwości wyodrębniania mięsa kulinarnego o wysokiej jakości z uwzględnieniem mięsności tuczników, pomiaru barwy i pH z zastosowaniem analizy skupień.....	43
KRZYSZTOF DASIEWICZ, ANDRZEJ PISULA, MIROŚLAW SŁOWIŃSKI, ADAM NOGA: Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do szacowania jakości peklowanego drobnego mięsa wieprzowego klasy II.....	52
MIROŚLAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK, WŁODZIMIERZ DOLATA, MICHAŁ PIĄTEK, KRYSZTOF MICHALSKI: Wpływ wymiany tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym i błonnikiem pokarmowym na jakość farszów i kiełbas drobno rozdrobnionych.....	61
DOROTA DEREWIAKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, KATARZYNA ROBAK: Zawartość tłuszczu, cholesterolu oraz produktów utleniania cholesterolu w farszu pierogów mięsnych podczas przechowywania chłodniczego i zamrażalniczego.....	68
JOLANTA KOWALSKA, ANNA BZDUCHA, DOROTA DEREWIAKA, KATARZYNA KOPAŃSKA, ANETA NITEK: Ocena autentyczności wybranych czekolad.....	74
MAŁGORZATA WRONIAK, MAŁGORZATA ŁUBIAN: Ocena stabilności oksydacyjnej olejów rzepakowego i słonecznikowego tłoczonych na zimno z dodatkiem ekstraktu z oregano w cieście Rancimat i termostatowym.....	80
ANNA ŻBIKOWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA: Skład kwasów tłuszczowych a jakość i przydatność technologiczna tłuszczów do pieczenia.....	90
KATARZYNA RATUSZ, MAGDALENA WIRKOWSKA: Udział izomerów trans kwasów tłuszczowych w wybranych wyrobach ciastkarskich i chipsach ziemniaczanych.....	96
JACEK ANIOŁA, ELŻBIETA PIOTROWSKA, KATARZYNA WALCZAK, DANUTA GÓRECKA: Zastosowanie mikronizowanych preparatów wysokobłonnikowych w wyrobach ciastkarskich.....	103

TERESA FORTUNA, IZABELA PRZETACZEK: Wpływ sacharozy i jej zamienników na wybrane reologiczne właściwości handlowych skrobi modyfikowanych .....	111
JOLANTA KRZYCZKOWSKA, IZABELA STOLARZEWICZ, EWA BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK: Badanie katalitycznego działania drożdży piekarskich <i>Saccharomyces cerevisiae</i> w reakcji hydrolizy estrów z wykorzystaniem chromatografii gazowej .....	124
KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MARTA SKRZYPACZ: Koncentrat chleba bezglutenowego z dodatkiem mąki z szarłatu .....	131
PRZEMYSŁAW KRAWCZYK, ALICJA CEGLIŃSKA, KAROLINA IZDEBSKA: Porównanie właściwości reologicznych ciasta i jakości pieczywa otrzymanego z mąki orkiszu i pszenicy zwyczajnej .....	141
EWA GONDEK, AGATA MARZEC: Zależności pomiędzy wybranymi wyróżnikami tekstury pieczywa chrupkiego wyznaczonymi instrumentalnie i sensorycznie .....	152
AGATA MARZEC, EWA JAKUBCZYK, GRAŻYNA CACAK-PIETRZAK: Próba zastosowania metody emisji akustycznej do badania ziarna wybranych odmian pszenicy jarej i ozimej .....	161
HANNA MOJSKA, IWONA GIELECIŃSKA, LUCJAN SZPONAR: Badania nad zawartością akryloamidu w przetworach zbożowych .....	168
EWA GONDEK, PIOTR P. LEWICKI: Ruch wilgoci w mieszankach typu muesli .....	173
HANNA KOWALSKA: Wpływ temperatury na wymianę masy w jabłkach odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy .....	181
MONIKA JANOWICZ, EWA DOMIAN, ANDRZEJ LENART, WANDA POMARAŃSKA-ŁAZUKA: Charakterystyka suszenia konwekcyjnego jabłek odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy .....	190
EWA JAKUBCZYK, EDYTA WNOROWSKA: Wpływ temperatury powietrza na przebieg suszenia spienionego zagęszczonego soku jabłkowego .....	199
KAROLINA LENTAS, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Wpływ warunków blanszowania tkanki selera na właściwości teksturalne suszu .....	207
DARIUSZ PIOTROWSKI, JOANNA BIRONT, ANDRZEJ LENART: Barwa i właściwości fizyczne odwadnianych osmotycznie i suszonych sublimacyjnie truskawek .....	216
DOROTA NOWAK, MARCIN KIDOŃ, MAGDALENA SYTA: Ocena zmian właściwości przeciwutleniających suszy buraka ćwikłowego i selera w zależności od zastosowanych operacji jednostkowych .....	227
DOROTA NOWAK, MAGDALENA SYTA: Kinetyka sorpcji pary wodnej przez susze z buraka ćwikłowego jako narzędzie oceny ich jakości .....	236
SYLWIA SKĄPSKA, LUBOMIŁA OWCZAREK, URSZULA JASIŃSKA, AURELIA HAŁASIŃSKA, JOANNA DANIELCZUK, BARBARA SOKOŁOWSKA: Zmiany pojemności przeciwutleniającej grzybów jadalnych w procesie kiszenia .....	243



---

RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA: Zmiany zawartości azotanów(V) i (III) w szpinaku mało przetworzonym, pakowanym i przechowywanym w atmosferze modyfikowanej .....	251
ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK: Wpływ pakowania i przechowywania w atmosferze modyfikowanej na zawartość azotanów(V) i (III) w sałatce warzywnej typu coleslaw oraz na jej cechy sensoryczne i fizykochemiczne .....	261
ARKADIUSZ SZTERK, EWA SOSIŃSKA, MIECZYŚLAW W. OBIEDZIŃSKI, PIOTR P. LEWICKI: Metoda otrzymywania preparatu naturalnego $\alpha$ - i $\beta$ -karotenu z marchwi.....	269
ARKADIUSZ SZTERK, PIOTR SZTERK, PIOTR P. LEWICKI: Detekcja nadtlenu wodoru chemiluminometrem własnej konstrukcji.....	275
MARTA CIECIERSKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, MARTA ALBIN: Zanieczyszczenie herbatek owocowych i ziołowych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi .....	283
RAFAŁ WOŁOSIAK, MARTA MAZURKIEWICZ, BEATA DRUŻYŃSKA, ELWIRA WOROBIJ: Aktywność przeciwutleniająca wybranych herbat zielonych.....	290
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym ....	298
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, ANNA WOCIÓR: Współczesny leksykon wiedzy o żywności .....	301
STANISŁAW POPEK: Nowe książki.....	303
<b>Technolog Żywności .....</b>	<b>307</b>



## CONTENTS

From the Editor.....	3
ADRIANA NOWAK, ZDZISŁAWA LIBUDZISZ: Carcinogens in human gastrointestinal tract .....	9
DANUTA JAWORSKA, LESZEK HEJDUK: Instrumental method of controlling smoothness of natural yoghurt.....	26
ELWIRA WOROBIJ, ANETA WUJKOWSKA, BEATA DRUŻYŃSKA, RAFAŁ WOŁOSIAK: Antioxidant activity of commercial preparations of whey proteins.....	35
WIESŁAW PRZYBYLSKI, DANUTA JAWORSKA, EWA CZARNIECKA-SKUBINA, KATARZYNA KAJAK-SIEMASZKO: Estimating the possibility of isolating high quality culinary meat on the basis of fattener meatiness and colour & pH measurements using cluster analysis.....	43
KRZYSZTOF DASIEWICZ, ANDRZEJ PISULA, MIROŚLAW SŁOWIŃSKI, ADAM NOGA: The use of video image analysis to estimate quality of cured pork trimmings of class II .....	52
MIROŚLAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK, WŁODZIMIERZ DOLATA, MICHAŁ PIĄTEK, KRYSZTIAN MICHALSKI: Effect of replacing animal fat with vegetable fat & with wheat fibre on the quality of batters and finely comminuted sausages ....	61
DOROTA DEREWIAKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, KATARZYNA ROBAK: Content of fat, cholesterol and cholesterol oxidation products in meat dumpling stuffing during storage in cooling and freezing conditions.....	68
JOLANTA KOWALSKA, ANNA BZDUCHA, DOROTA DEREWIAKA, KATARZYNA KOPAŃSKA, ANETA NITEK: Assessing the authenticity of some selected chocolates .....	74
MAŁGORZATA WRONIAK, MAŁGORZATA LUBIAN: Assessing the oxidative stability of cold pressed rapeseed and sunflower oils with oregano extract added using the Rancimat & schaal oven tests .....	80
ANNA ŻBIKOWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA: Composition of fatty acids against quality & technological usefulness of fats in the baking process .....	90
KATARZYNA RATUSZ, MAGDALENA WIRKOWSKA: Content of trans isomers of fatty acids in some selected confectionery products and potato chips.....	96
JACEK ANIOŁA, ELŻBIETA PIOTROWSKA, KATARZYNA WALCZAK, DANUTA GÓRECKA: Applying micronized high-fibre preparations in cookies.....	103
TERESA FORTUNA, IZABELA PRZETACZEK: Effect of saccharose and artificial sweeteners on the selected rheological properties of commercial modified starches .....	111

JOLANTA KRZYCZKOWSKA, IZABELA STOLARZEWICZ, EWA BIAŁECKA- FLORJAŃCZYK: Research into the catalytic effect of <i>Saccharomyces cerevisiae</i> baker's yeast on the hydrolysis of esters using gas chromatography .....	124
KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MARTA SKRZYPACZ: Gluten-free bread concentrate with addition of amaranthus flour .....	131
PRZEMYSŁAW KRAWCZYK, ALICJA CEGLIŃSKA, KAROLINA IZDEBSKA: Comparing rheological properties of dough and quality of bread made of spelt and common wheat flours .....	141
EWA GONDEK, AGATA MARZEC: Correlations among some selected characteristics of crispbread texture, determined instrumentally and sensorily .....	152
AGATA MARZEC, EWA JAKUBCZYK, GRAŻYNA CACAK-PIETRZAK: Attempt to apply acoustic emission method to study grains of spring and winter wheat varieties .....	161
HANNA MOJSKA, IWONA GIELECINŚKA, LUCJAN SZPONAR: Study on the acrylamide content in processed cereal products .....	158
EWA GONDEK, PIOTR P. LEWICKI: Moisture diffusion in mixtures of the muesli type .....	173
HANNA KOWALSKA: effect of temperature on mass transfer in apples osmotically dehydrated in sucrose solution .....	181
MONIKA JANOWICZ, EWA DOMIAN, ANDRZEJ LENART, WANDA POMARAŃSKA-ŁAZUKA: Profile of convective drying process of osmotically dehydrated apples in sucrose solution .....	190
EWA JAKUBCZYK, EDYTA WNOROWSKA: Effect of air temperature on the drying profile of foamed concentrated apple juice .....	199
KAROLINA LENTAS, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Effect of blanching conditions of celeriac tissue on the texture properties of dried material .....	207
DARIUSZ PIOTROWSKI, JOANNA BIRONT, ANDRZEJ LENART: Colour and physical proprieties of osmotically dehydrated and freeze-dried strawberries .....	216
DOROTA NOWAK, MARCIN KIDOŃ, MAGDALENA SYTA: Assessing changes in antioxidant activity of dried red beet and celeriac depending on individual operations applied .....	227
DOROTA NOWAK, MAGDALENA SYTA: Kinetics of water sorption by dried red beet as a method of quality estimation .....	236
SYLWIA SKĄPSKA, LUBOMIŁA OWCZAREK, URSZULA JASIŃSKA, AURELIA HAŁASIŃSKA, JOANNA DANIELCZUK, BARBARA SOKOŁOWSKA: Changes in the antioxidant capacity of edible mushrooms during lactic acid fermentation ....	243
RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA: Changes in the content of nitrates (iii) and (v) in the minimally processed spinach packed and stored in modified atmosphere .....	251

---

ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK: Effect of packaging and storage in modified atmosphere on the content of nitrates (V) & (III) in coleslaw mix and on its sensory and physicochemical properties .....	261
ARKADIUSZ SZTERK, EWA SOSIŃSKA, MIECZYŚLAW W. OBIEDZIŃSKI, PIOTR P. LEWICKI: Method for obtaining natural $\alpha$ - and $\beta$ -carotene preparation from carrot .....	269
ARKADIUSZ SZTERK, PIOTR SZTERK, PIOTR P. LEWICKI: Detecting hydrogen peroxide using a 'chemiluminometer' device constructed by the authors .....	275
MARTA CIECIERSKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, MARTA ALBIN: Contamination of fruit and herbal teas with polycyclic aromatic hydrocarbons.....	283
RAFAŁ WOŁOSIAK, MARTA MAZURKIEWICZ, BEATA DRUŻYŃSKA, ELWIRA WOROBIJ: Antioxidant activity of the selected green teas .....	290
GRAŻYNA MORKIS: Food Problems in Polish and EU Legislation.....	298
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, ANNA WOCIÓR: Food Science Lexicon – Contemporary Terms.....	301
STANISŁAW POPEK: Book Reviews .....	303
<b>The Food Technologist .....</b>	<b>307</b>

## OD REDAKCJI

Szanowni Czytelnicy,

przekazujemy Państwu nr 4 (59) naszego czasopisma, a w nim obok stałych działów, przede wszystkim wiele interesujących i wartościowych artykułów z różnych ośrodków naukowych w kraju.

Powtarzamy apel do naszych Autorów: cytujmy autorów publikujących w „ŻYWNOŚCI” w artykułach kierowanych do czasopism zagranicznych! To jest szansa na otrzymanie wyższej punktacji. Zwracajmy także większą uwagę na cytowanie wcześniej opublikowanych artykułów w „ŻYWNOŚCI”, w nadsyłanych do redakcji artykułach. Cytowanie wcześniej opublikowanych artykułów wiążących się tematycznie z nadsyłanymi pracami będzie warunkiem przyjęcia pracy do publikacji.

Kraków, październik 2008 r.

Redaktor Naczelny



*Tadeusz Sikora*



## SPIS TREŚCI

Od redakcji.....	3
ADRIANA NOWAK, ZDZISŁAWA LIBUDZISZ: Karcynogeny w przewodzie pokarmowym człowieka.....	9
DANUTA JAWORSKA, LESZEK HEJDUK: Instrumentalna metoda oceny gładkości jogurtu naturalnego.....	26
ELWIRA WOROBIJ, ANETA WUJKOWSKA, BEATA DRUŻYŃSKA, RAFAŁ WOŁOSIAK: Aktywność przeciwutleniająca handlowych preparatów białek serwatkowych.....	35
WIESŁAW PRZYBYLSKI, DANUTA JAWORSKA, EWA CZARNIECKA-SKUBINA, KATARZYNA KAJAK-SIEMASZKO: Ocena możliwości wyodrębniania mięsa kulinarnego o wysokiej jakości z uwzględnieniem mięsności tuczników, pomiaru barwy i pH z zastosowaniem analizy skupień.....	43
KRZYSZTOF DASIEWICZ, ANDRZEJ PISULA, MIROŚLAW SŁOWIŃSKI, ADAM NOGA: Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do szacowania jakości peklowanego drobnego mięsa wieprzowego klasy II.....	52
MIROŚLAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK, WŁODZIMIERZ DOLATA, MICHAŁ PIĄTEK, KRYSZTIAN MICHALSKI: Wpływ wymiany tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym i błonikiem pokarmowym na jakość farszów i kiełbas drobno rozdrobnionych.....	61
DOROTA DEREWIAKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, KATARZYNA ROBAK: Zawartość tłuszczu, cholesterolu oraz produktów utleniania cholesterolu w farszu pierogów mięsnych podczas przechowywania chłodniczego i zamrażalniczego.....	68
JOLANTA KOWALSKA, ANNA BZDUCHA, DOROTA DEREWIAKA, KATARZYNA KOPAŃSKA, ANETA NITEK: Ocena autentyczności wybranych czekolad.....	74
MAŁGORZATA WRONIAK, MAŁGORZATA ŁUBIAN: Ocena stabilności oksydatywnej olejów rzepakowego i słonecznikowego tłoczonych na zimno z dodatkiem ekstraktu z oregano w cieście Rancimat i termostatowym.....	80
ANNA ŻBIKOWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA: Skład kwasów tłuszczowych a jakość i przydatność technologiczna tłuszczów do pieczenia.....	90
KATARZYNA RATUSZ, MAGDALENA WIRKOWSKA: Udział izomerów trans kwasów tłuszczowych w wybranych wyrobach ciastkarskich i chipsach ziemniaczanych.....	96
JACEK ANIOŁA, ELŻBIETA PIOTROWSKA, KATARZYNA WALCZAK, DANUTA GÓRECKA: Zastosowanie mikronizowanych preparatów wysokobłonnikowych w wyrobach ciastkarskich.....	103



TERESA FORTUNA, IZABELA PRZETACZEK: Wpływ sacharozy i jej zamienników na wybrane reologiczne właściwości handlowych skrobi modyfikowanych .....	111
JOLANTA KRZYCZKOWSKA, IZABELA STOLARZEWICZ, EWA BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK: Badanie katalitycznego działania drożdży piekarskich <i>Saccharomyces cerevisiae</i> w reakcji hydrolizy estrów z wykorzystaniem chromatografii gazowej.....	124
KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MARTA SKRZYPACZ: Koncentrat chleba bezglutenowego z dodatkiem mąki z szarłatu .....	131
PRZEMYSŁAW KRAWCZYK, ALICJA CEGLIŃSKA, KAROLINA IZDEBSKA: Porównanie właściwości reologicznych ciasta i jakości pieczywa otrzymanego z mąki orkiszu i pszenicy zwyczajnej .....	141
EWA GONDEK, AGATA MARZEC: Zależności pomiędzy wybranymi wyróżnikami tekstury pieczywa chrupkiego wyznaczonymi instrumentalnie i sensorycznie .....	152
AGATA MARZEC, EWA JAKUBCZYK, GRAŻYNA CACAK-PIETRZAK: Próba zastosowania metody emisji akustycznej do badania ziarna wybranych odmian pszenicy jarej i ozimej .....	161
HANNA MOJSKA, IWONA GIELECIŃSKA, LUCJAN SZPONAR: Badania nad zawartością akryloamidu w przetworach zbożowych .....	168
EWA GONDEK, PIOTR P. LEWICKI: Ruch wilgoci w mieszankach typu muesli.....	173
HANNA KOWALSKA: Wpływ temperatury na wymianę masy w jabłkach odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy .....	181
MONIKA JANOWICZ, EWA DOMIAN, ANDRZEJ LENART, WANDA POMARAŃSKA-ŁAZUKA: Charakterystyka suszenia konwekcyjnego jabłek odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy .....	190
EWA JAKUBCZYK, EDYTA WNOROWSKA: Wpływ temperatury powietrza na przebieg suszenia spienionego zagęszczonego soku jabłkowego .....	199
KAROLINA LENTAS, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Wpływ warunków blanszowania tkanki selera na właściwości teksturalne suszu .....	207
DARIUSZ PIOTROWSKI, JOANNA BIRONT, ANDRZEJ LENART: Barwa i właściwości fizyczne odwadnianych osmotycznie i suszonych sublimacyjnie truskawek....	216
DOROTA NOWAK, MARCIN KIDOŃ, MAGDALENA SYTA: Ocena zmian właściwości przeciwutleniających suszy buraka ćwikłowego i selera w zależności od zastosowanych operacji jednostkowych .....	227
DOROTA NOWAK, MAGDALENA SYTA: Kinetyka sorpcji pary wodnej przez susze z buraka ćwikłowego jako narzędzie oceny ich jakości .....	236
SYLWIA SKĄPSKA, LUBOMIŁA OWCZAREK, URSZULA JASIŃSKA, AURELIA HAŁASIŃSKA, JOANNA DANIELCZUK, BARBARA SOKOŁOWSKA: Zmiany pojemności przeciwutleniającej grzybów jadalnych w procesie kiszenia .....	243

---

RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA: Zmiany zawartości azotanów(V) i (III) w szpinaku mało przetworzonym, pakowanym i przechowywanym w atmosferze modyfikowanej .....	251
ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK: Wpływ pakowania i przechowywania w atmosferze modyfikowanej na zawartość azotanów(V) i (III) w sałatce warzywnej typu coleslaw oraz na jej cechy sensoryczne i fizykochemiczne .....	261
ARKADIUSZ SZTERK, EWA SOSIŃSKA, MIECZYŚLAW W. OBIEDZIŃSKI, PIOTR P. LEWICKI: Metoda otrzymywania preparatu naturalnego $\alpha$ - i $\beta$ -karotenu z marchwi.....	269
ARKADIUSZ SZTERK, PIOTR SZTERK, PIOTR P. LEWICKI: Detekcja nadtlenu wodoru chemiluminometrem własnej konstrukcji.....	275
MARTA CIECIERSKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, MARTA ALBIN: Zanieczyszczenie herbatek owocowych i ziołowych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi .....	283
RAFAŁ WOŁOSIAK, MARTA MAZURKIEWICZ, BEATA DRUŻYŃSKA, ELWIRA WOROBIJ: Aktywność przeciwutleniająca wybranych herbat zielonych.....	290
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym ....	298
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, ANNA WOCIÓR: Współczesny leksykon wiedzy o żywności .....	301
STANISŁAW POPEK: Nowe książki.....	303
<b>Technolog Żywności .....</b>	<b>307</b>



ADRIANA NOWAK, ZDZISŁAWA LIBUDZISZ

## KARCINOGENY W PRZEWODZIE POKARMOWYM CZŁOWIEKA

### Streszczenie

Dieta bogata w białko zwierzęce może sprzyjać rozwojowi nowotworów jelita grubego. Nitrozoaminy, heterocykliczne aminy aromatyczne (HCA) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to związki o udokumentowanym działaniu mutagennym i karcynogennym. Są powszechne zarówno w środowisku człowieka, jak i w produktach spożywczych grillowanych, peklowanych, wędzonych oraz konserwowanych solami azotowymi. Karcynogeny te mogą być również tworzone z ich prekursorów lub przekształcane przez mikroorganizmy jelitowe do pochodnych o wysokim stopniu szkodliwości.

**Słowa kluczowe:** dieta, nitrozoaminy, heterocykliczne aminy aromatyczne (HCA), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), nowotwory jelita grubego

### Wprowadzenie

Nowotwory jelita grubego są jedną z głównych przyczyn zgonów w krajach rozwiniętych. Stwierdzono, że za 80 % przypadków tej choroby odpowiada niewłaściwa dieta [8]. Istnieje wiele dowodów świadczących o tym, że dieta mięsna, a więc bogata w białka i tłuszcze zwierzęce, a uboga w owoce i warzywa, sprzyja rozwojowi guzów jelita grubego.

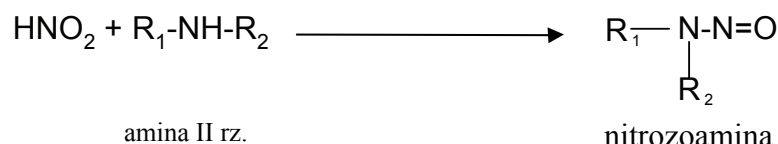
Do karcynogenów egzogennych (przedostających się do organizmu człowieka na przykład wraz z dietą) zalicza się [9]: nitrozoaminy, heterocykliczne aminy aromatyczne (HCA) i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Związki te mogą być także przekształcane przez mikroorganizmy jelitowe do równie niebezpiecznych pochodnych.

### Nitrozoaminy

Mogą znajdować się w żywności, a także w kosmetykach, produktach farmaceutycznych, dymie tytoniowym, wodzie pitnej, powietrzu, wyrobach gumowych. Po-

wszechnie występują w produktach mięsnych (zwłaszcza peklowanych i wędzonych), do których dodano azotany(III) i azotany(V), stosowane jako dodatki podczas produkcji lub jako konserwanty do gotowych produktów. Jony azotanowe(V) oraz ich prekursorzy – jony azotanowe(III) występują także w roślinach jadalnych, które pobierają je z gleby wraz z wodą w postaci rozpuszczalnych soli. Zwiększonemu ich poborowi sprzyja nawożenie oraz stosowanie środków ochrony, takich jak insektycydy, herbicydy i fungicydy. Dieta bogata w jony azotanowe sprzyja endogennej reakcji nitrozowania, tj. tworzenia nitrozozwiązków, w tym nitrozoamin. Większość nitrozozwiązków pochodzi z syntezy endogennej [9, 18, 35].

Jony azotanowe(V) same w sobie nie są szkodliwe, ale po przedostaniu się do organizmu mogą być przekształcane przez enzym bakteryjny – reduktazę azotanową (EC 1.7.1) do jonów azotanowych(III), a te z kolei, przy udziale nitroreduktazy (EC 1.7.1.1) mogą reagować z aminami pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi, a także aminokwasami, amidami, indolami lub fenolami, tworząc nitrozoaminy, według poniższego schematu [9]:



Endogenne tworzenie nitrozozwiązków odbywa się głównie w żołądku, czemu sprzyja niskie pH. Polega ono na reakcji amin i amidów z azotanami(III) powstałymi z azotanów(V), poprzez redukcję bakteryjną w jamie ustnej [12]. Za inny mechanizm nitrozowania odpowiedzialne są bakterie denitryfikacyjne, a substratami mogą być produkty przemian białek, aminy drugorzędowe oraz pochodne mocznika [36]. Z żołądka związki nitrozowe mogą wraz z krwią przenikać do innych organów. Również w jelicie grubym nitrozowaniu mogą ulegać aminokwasy, amidy, indole, fenole oraz kwas glikocholowy [5, 8, 12, 16].

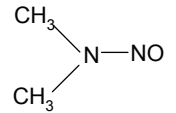
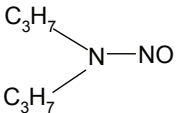
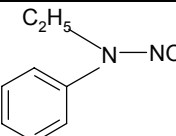
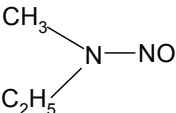
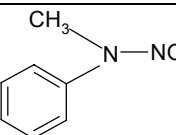
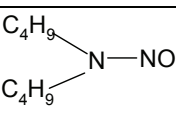
Bakterie jelitowe zdolne do nitrozowania, co wykazano w badaniach *in vitro*, należą do rodzajów: *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Proteus*, *Klebsiella* i *Neisseria* [9]. Wykryto, że w jelicie grubym człowieka względne beztlenowce, takie jak *Enterococcus faecalis* oraz bezwzględne beztlenowce z rodzajów *Clostridium* i *Bacteroides* mogą prowadzić nitrozowanie difenyloaminy, natomiast szczep *Escherichia coli* A10 może brać udział w syntezie N-nitrozodimetyloaminy (NDMA). W badaniach *in vivo* udowodniono, że nitrozoaminy w żołądku oraz w jelicie grubym szczurów powstawały w wyniku aktywności reduktazy azotanowej. Czynnikiem sprzyjającym endogennemu nitrozowaniu w jelicie grubym jest dieta bogata w mięso, zwłaszcza czerwone, co w efekcie może prowadzić do powstania nowotworu jelita grubego [10, 18]. Zwiększona konsumpcja czerwonego mięsa (od 60 do 600 g dziennie), powoduje 3-krotnie

większe stężenie związków nitrozowych wydalanych w kale. Tworzeniu nitrozoamin sprzyja konserwowanie żywności solami kwasu azotowego oraz jego pochodnymi. Normalna przemiana azotanów(V) przez bakterie beztlenowe odbywa się w dwóch etapach. Pierwszy krok to redukcja azotanu(V) do azotanu(III) przy udziale reduktazy azotanowej, a następnie jego redukcja do jonu amonowego  $\text{NH}_4^+$ . Jednakże przy nadmiarze jonów azotanowych(V), a tym samym azotanowych(III), w jelicie grubym następuje ich reakcja z aminami i amidami przy udziale mikroorganizmów jelitowych, z wytworzeniem karcynogennych nitrozoamin [18, 25].

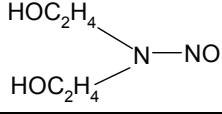
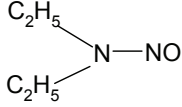
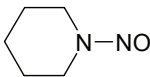
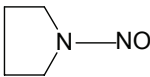
Najważniejsze nitrozoaminy, na które narażony jest organizm człowieka zestawiono w tab. 1.

Tabela 1

Nitrozoaminy występujące w otoczeniu człowieka.  
Nitrosamines present in the human environment.

Nazwa Name	Skrót Short name	Wzór chemiczny (strukturalny) Chemical (structural) formula
N-nitrozodimetyloamina N-nitrosodimethylamine	NDMA	
N-nitrozodipropyloamina N-nitrosodipropylamine	NDPA	
N-nitrozoetylofenyloamina N-nitrosoethylphenylamine	NEFA	
N-nitrozometyloetyloamina N-nitrosomethylethylamine	NMEA	
N-nitrozometylofenyloamina N-nitrosomethylphenylamine	NMFA	
N-nitrozodibutyloamina N-nitrosodibuthylamine	NDBA	

c.d. Tab. 1

N-nitrozodietanoloamina N-nitrosodiethanolamine	NDEIA	
N-nitrozodietyloamina N-nitrosodiethylamine	NDEA	
N-nitrozopiperidyna N-nitrosopiperidine	NPIP	
N-nitrozopirolidyna N-nitrosopirrolidine	NPYR	

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [3 i 7] / the authors' own study on the basis of [3, 7].

Głównym źródłem egzogennym jonów azotanowych jest: sałata, marchew, szpinak, seler i buraki (ponad 1000 mg/kg); ziemniaki, kapusta (100-1000 mg/kg) oraz pomidory (do 100 mg/kg) [7].

Naturalne aminy zawarte w żywności i ulegające nitrozowaniu to, m.in. metyloguanidyna, glicyna, walina oraz prolina. W mięsie ryb, w wyniku przemian enzymatycznych lub bakteryjnych, powstają prekursorzy nitrozoamin tj. monometyloamina, dimetyloamina i trimetyloamina. Natomiast putrescyna, kadaweryna, piperidyna i pirolidyna powstają z białek w wyniku procesów gnilnych oraz obróbki kulinarnej. Niektóre aminy i ich pochodne występujące w produktach spożywczych przedstawiono w tab. 2.

Nitrozoaminy występują w produktach żywnościowych w bardzo różnych stężeniach, zależnie od sposobu przygotowania (tab. 3).

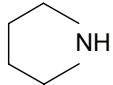
Szacuje się, że w krajach europejskich średnie dzienne spożycie azotanów (III) i (V) wraz z wodą pitną oraz pożywieniem wynosi od 31 do 185 mg [7].

NDMA jest nitrozoaminą najpowszechniej występującą w pożywieniu, a także powstającą w wyniku endogennego nitrozowania. Jest również najlepiej poznana ze względu na odnotowane przypadki ostrego zatrucia. W badaniach na zwierzętach wykazano, że NDMA powoduje bardzo ciężkie uszkodzenia wątroby, owrzodzenie, krwawienie z jelit oraz działa drażniąco na błony śluzowe i skórę. Dzielne narażenie na NDMA w diecie kształtuje się różnie w poszczególnych krajach (tab. 4). Przeciętne spożycie NDMA wynosi od 0,1 do 1,1 µg/dzień [30]. W Kanadzie po przebadaniu 121 prób mięsa, NDMA wykryto we wszystkich próbach, w ilości od 0,1 do 17,2 µg/kg [24]. We Francji (w latach 1987-1992) po przebadaniu 556 próbek pożywienia i 75 napojów stwierdzono, że dzienne spożycie NDMA, którą wykryto w 68 % prób, wyno-

siło 0,19 µg. Inne dane wykazują, że spożycie NDMA wraz z pokarmem wynosi 0,03 µg/kg masy ciała dziennie, a wraz z wodą pitną 0,24 pg/L dziennie, palacz dodatkowo narażony jest na dawkę 5,6 µg NDMA dziennie [38].


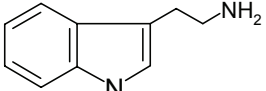
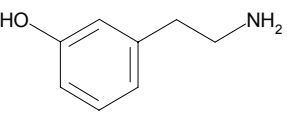
Tabela 2

Aminy i ich pochodne ulegające nitrozowaniu występujące w produktach spożywczych.  
Amines and their nitrosable derivatives present in some food products.

Nazwa aminy lub pochodnej Name of amine or its derivative	Wzór chemiczny Chemical formula	Występowanie Occurrence
Dimetyloamina Dimethylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	czerwona kapusta, kalafior, rzodkiewka, kukurydza, marynowane ogórki, śledź, liofilizowana kawa, jarmuż, wieprzowina, seler, sałata, marynowana cebula, jęczmień, chmiel, sardynki w oleju, łosoś, makrela, ciemny chleb red cabbage, cauliflower, radish, corn, pickled cucumbers, herring, lyophilised coffee, kale, pork, celeriac, salad, pickled onion, barley, chops, sardines in oil, salmon, shiner, wholemeal bread
Dietyloamina Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	szpinak, marynowane ogórki, śledź, wołowina, jabłka, marynowana cebula, chmiel, ikra dorsza spinach, pickled cucumbers, herring, beef, apples, pickled onion, chops, cod roe
Dipropyloamina Diprophylamine	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	marynowane ogórki, papryka, seler, cebula, sery dojrzewające, mleko, ciemny chleb pickled cucumbers, paprika, celeriac, onion, ripening cheeses, milk, wholemeal bread
Dibutyloamina Dibutylamine	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	sery dojrzewające, ciemny chleb, marynowane ogórki, olej sojowy ripening cheeses, wholemeal bread, pickled cucumbers, soy oil
Piperydyna Piperidine		jarmuż, marynowana papryka i seler, kakao, jęczmień, wołowina, liofilizowana kawa, chmiel, pieprz kale, pickled paprika and celeriac, cacao, barley, beef, lyophilised coffee, chops, pepper
Putrescyna Putrescine	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	sery dojrzewające, sos sojowy, wieprzowina, bekon, kapusta kiszona ripening cheeses, soy sauce, pork, bacon, sauerkraut
Kadaweryna Cadaverine	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	sery dojrzewające, groch, wędzona wieprzowina, kiełbasa, sos sojowy, kapusta kiszona ripening cheeses, peas, smoked pork, sausage, soy sauce, sauerkraut



c.d. Tab. 2

Pirolidyna Pyrolidine		szpinak, kukurydza, marynowane papryka, seler, ogórki i cebula, sery dojrzewające, chmiel, słód, rzodkiewka spinach, corn, pickled paprika, celeriac, cucumbers and onion, ripening cheeses, hops, malt, radish,
Tryptamina Tryptamine		pomidor, wieprzowina, bekon, sery dojrzewające, kiełbasa, szynka tomato, pork, bacon, ripening cheeses, sausage, ham
Tyramina Tyramine		sery dojrzewające, pomidor, ryba wędzona i marynowana, mleko, kapusta kiszona, maliny, szynka, banan, piwo, mięso ośmiornicy, kiełbasa, wino, awokado, wieprzowina ripening cheeses, tomato, smoked and pickled fish, milk, sauerkraut, raspberries, ham, banana, beer, octopus meat, sausage, wine, avocado, pork

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [7, 17, 25] / the authors' own study on the basis of [7, 17, 25].

Na podstawie obszernych badań monitoringowych stwierdzono, że przeciętny mieszkaniec UE pobiera wraz z dietą dziennie od 0,3 do 1,0  $\mu\text{g}$  tych związków, głównie NDMA, NPYR i NPIP, gdyż inne nitrozoaminy występują sporadycznie [30].

Badania przeprowadzone w Polsce w latach 90. XX w. wykazały obecność NDMA, w stężeniach 0,1 - 0,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w 71 % wędzonych i 61 % pasteryzowanych szyniek. Natomiast badania prowadzone w latach 1998 - 2000 wykazały, że stężenie NDMA może być wyższe i wynosić średnio do 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w 63 % analizowanych przetworów drobiowych oraz do 1,4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w 67 % wędlin podrobowych. W 46 % konserw mięsnych stwierdzono NDMA średnio w stężeniu 0,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , w 67 % surowych kiełbas średnio 0,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  oraz w 72 % wyrobów garmazeryjnych zawartość NDMA wynosiła średnio 1,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [4].

Spośród wszystkich związków N-nitrozowych, nitrozoaminy są odpowiedzialne za indukcję nowotworów w różnych organach, najczęściej wątroby, jelita grubego, płuc, trzustki, żołądka, nerek, pęcherza moczowego, przełyku i języka [16, 17]. Wszystkie nitrozoaminy wykazują właściwości genotoksyczne, mutagenne, teratogenne i karcynogenne, powodując, m.in. alkilowanie DNA [7].

Tabela 3

Zawartość nitrozoamin w produktach spożywczych.  
Content of some nitrosamines in food products.

Nitrozoamina Nitrosamine	Stężenie [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] Concentration [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Źródło pochodzenia Source of origin
NDMA, NDEA (N-nitrozodietanoloamina, N-nitrosodiethanolamine), NDBA (N-nitrozodibutyloamina, N-nitrosodibutylamine), NPYR (N-nitrozopirolidyna, N-nitrosopyrolidine), NPIP (N-nitrozopiperidyna, N-nitrosopiperidine), NPRO (N-nitrozoprolina, N-nitrosoproline), NSAR (N-nitrososarkozyna, N-nitrososarcosine)	0,4 - 440,0	wędzone kiełbasy, salami, bekon, szynka, konina, wołowina, frank- furterki, hamburgery smoked sausages, salami, bacon, ham, horsemeat, beef, frankfurters, hamburgers
NDMA, NDEA	0,5 - 40,0	ryby świeże, solone i wędzone, przetwory rybne fresh, salted and smoked fish
NDMA, NDEA	1,0 - 10,0	ser, mleko, mąka cheese, milk, flour
NDMA, NDEA, NPIP, NDBA, NDPA (N-nitrozodipropyloamina, N-nitrosodiprophylamine), NMEA (N-nitrozometyloetyloamina, N-nitrosomethylethylamine), NEBA (N-nitrozoetylobutyloamina, N-nitrosoethylbutylamine)	10,0 - 21,0	wino, spirytus, jabłecznik destylo- wany wine, spirit, distilled cider
NDMA	300,0	olej sojowy soy oil

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [3, 4] / the authors' own study on the basis of [3, 4].

Tabela 4

Dzienne spożycie NDMA.  
Daily intake of NDMA.

Kraj Country	Ilość pobranej NDMA [ $\mu\text{g}/\text{dzień}$ ] Intake of NDMA [ $\mu\text{g}/\text{day}$ ]	Główne źródło narażenia Main source of exposure
Wielka Brytania Great Britain	0,53	przetwory mięsne meat products
Holandia The Netherlands	0,38	piwo beer
Niemcy Germany	0,53	przetwory mięsne / meat products
Japonia Japan	1,80	suszone ryby dried fish
Szwecja Sweden	0,29	przetwory mięsne meat products
Finlandia Finland	0,08	wędzone ryby smoked fish

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [30] / the authors' own study on the basis of [30].

### Heterocykliczne aminy aromatyczne (HCA)

HCA (*heterocyclic aromatic amines*) to grupa związków będących produktami pirolizy aminokwasów i białek, które powstają podczas termicznej obróbki żywności (gotowanie, smażenie, pieczenie, grillowanie), głównie mięsa czerwonego oraz ryb. W wysokiej temperaturze ( $150 \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) aminokwasy budujące białka mięsa ulegają reakcji z kreatyną i sacharydami występującymi w mięśniach (reakcja Maillarda), tworząc w ten sposób HCA [29]. Powstają więc głównie na powierzchni mięsa i ryb pieczonych nad otwartym ogniem. W temperaturze niższej ( $150 - 200^\circ\text{C}$ ) na powierzchni smażonego mięsa, jak również w wywarze mięsny, powstają produkty pochodne, tj. chinoliny, chinoksaliny i pirydyny, równie niebezpieczne, jak HCA.

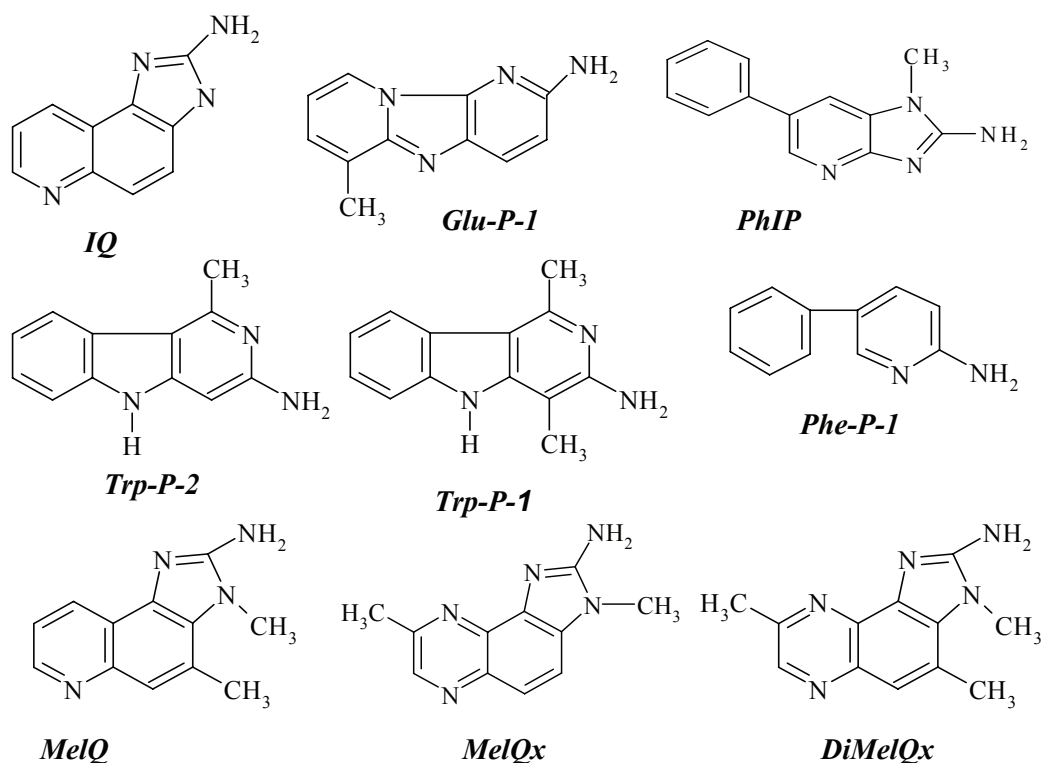
- HCA można podzielić na 2 grupy [5]:
- polarne, do których należą imidazochinoliny (IQ), imidazochinoksaliny (IQx) oraz imidazopirydyny; powstające z aminokwasów, sacharydów i kreatyny;
- niepolarne, takie jak: piroindole i dipiroimidazole.

Heterocykliczne aminy aromatyczne zbudowane są z pierścieni aromatycznych oraz grupy aminowej i metylowej ułożonych w różnych pozycjach.

Do najpopularniejszych HCA należą (rys. 1):

- 2-amino-3-metylo-3*H*-imidazo[4,5-*f*]chinolina (IQ);
- 2-amino-3,4-dimetylo-3*H*-imidazo[4,5-*f*]chinolina (MeIQ);
- 2-amino-3,8-dimetylo-3*H*-imidazo[4,5-*f*]chinoksalina (MeIQx);

- 2-amino-1-metylo-6-fenyl-1*H*-imidazo[4,5-*b*]pirydyna (PhIP);
- 3-amino-1,4-dimetylo-5*H*-pirydo[4,3-*b*]indol (Trp-P-1);
- 3-amino-1-metylo-5*H*-pirydo[3,4-*b*]indol (Trp-P-2).



Rys. 1. Wzory strukturalne niektórych heterocyklicznych amin aromatycznych.

Fig. 1. Structural formulas of some heterocyclic aromatic amines.

HCA są tworzone w wyniku obróbki termicznej produktów spożywczych zawierających białka, tj.: ryb, wołowiny, drobiu, wieprzowiny itp. [29]. Zawartość HCA w żywności jest zróżnicowana i wynosi od kilku do kilkuset ng/g żywności (tab. 5). Pomimo że związki te znajdują się w pożywieniu w śladowych ilościach, ich obecność jest bardzo istotna, biorąc pod uwagę silne właściwości mutagenne i karcynogenne [31, 34].

Ilość HCA powstałych podczas obróbki termicznej mięsa nie jest stała i zależy od [14, 15]:

- czasu i temperatury - ilość powstałych HCA jest wprost proporcjonalna do czasu i temperatury termicznej obróbki mięsa;

- rodzaju mięsa - najczęściej HCA znajduje się w dobrze wysmażonym, czerwonym mięsie;
- sposobu przygotowania - mięso poddane procesowi marynowania, smażenia lub grillowania zawiera więcej HCA niż mięso niepeklowane lub gotowane.

IQ po raz pierwszy wyizolowano z pieczonych sardynek, częściej jednak jest spotykana w czerwonym mięsie, jak również w smażonych jajach, (około 0,1 ppb). MeIQ wykryto w pieczonej kiełbasie i hamburgerach [6]. IQ, MeIQ i PhIP to najistotniejsze mutageny w smażonych rybach, a PhIP w pieczonym drobiu. MelQx i PhIP najobficiej występują w ugotowanej wołowinie, odpowiednio w stężeniu 1 - 2 ng/g i 1 - 50 ng/g. HCA są obecne nie tylko w mięsie, ale także w pochodzącym z niego tłuszczu oraz w przypieczonej skórcie [19].

Tabela 5

Zawartość HCA w smażonych produktach żywnościowych.  
Content of HCA in fried food products.

HCA [ng/g mięsa] HCA [ng/g of meat]						Produkt The product
IQ	MeIQ	MelQx	PhIP	Trp-P-1	Trp-P-2	
0,3-2	nd*	3-12	23,5-48,5	nd	nd	befszyk pieczony 5 - 15 min w temp. 190 - 275 °C beafsteak roasted for 5 - 15 min at temp. of 190 - 275 °C
0,19	nd	2,11	15,7	0,21	0,25	pieczona wołowina roasted beef
nd	nd	2,33	38,1	0,12	0,18	pieczone kurczę roasted chicken
nd	nd	1,01	42,5	nd	0,15	pieczona baranina roasted mutton
0,04	0,02	0,8-8,5	1,7-91	nd	nd	pieczona wieprzowina roasted pork
0,16-20	0,03-20	0,8-8,5	1,7-91	13,0	13,0	smażona ryba fried fish

\*nd – niewykrywalne / not detectable;

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [6, 14, 19, 26, 27] / the authors' own study on the basis of [6, 14, 19, 26, 27].

Całkowite stężenie HCA w przetworzonym termicznie mięsie może wynosić od 1 do 500 ng/g, z reguły jednak nie przekracza 100 ng/g. W największej ilości występują PhIP (do 450 ng/g), IQ (do 240 ng/g) oraz MelQx (do 89 ng/g), podczas gdy stężenie

MelQ wynosi około 0,03 ng/g, a Trp-P-2 od 0,3 do 13 ng/g. Dzielne spożycie wszystkich HCA przez dorosłą osobę waha się od 1 do 17 ng/kg masy ciała, natomiast samej PhIP może sięgać do 865 ng (średnio 72 ng), zależnie od diety. Należy pamiętać, że HCA wykryto również w winie, piwie, dymie papierosowym oraz w dymie powstającym podczas obróbki mięsa, tak więc ekspozycja na te związki dotyczy także drogi inhalacyjnej. Tą drogą pobierana jest głównie PhIP, która jest obecna także w spalinach samochodowych, w popiele pochodzącym ze spalarni śmieci oraz w powietrzu [14].

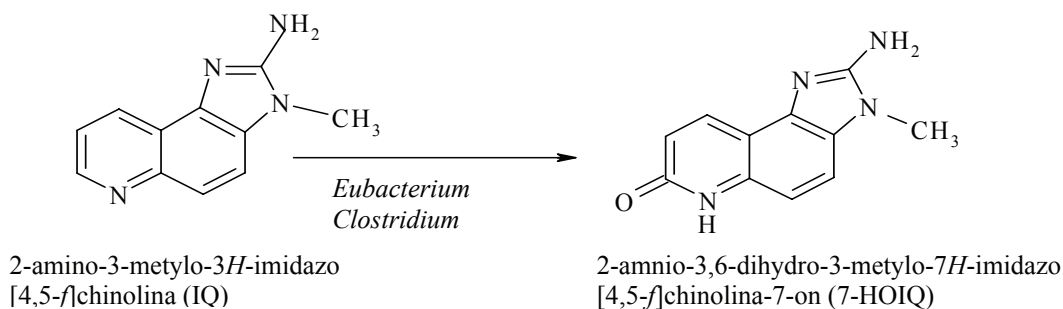
HCA wykazują działanie mutagenne [2, 29, 31]. Wchłanianie niewielkich ilości HCA (głównie PhIP i MeIQx w ilości od 0,1 do 12 mg/dobę) może powodować uszkodzenia DNA [21]. Istnieją dowody wskazujące, że HCA uszkadzają komórki mięśnia sercowego, a zatem przyczyniają się do chorób tego organu. Jednakże HCA działają przede wszystkim na geny, których mutacje mają istotne znaczenie w powstawaniu nowotworów jelit, a także piersi. Stwierdzono, że HCA indukują wymiany siostrzanych chromatyd, aberracje chromosomowe, niekontrolowane syntezy DNA oraz formowanie reaktywnych adduktów DNA [5, 31]. Najczęstszą mutacją genową prowadzącą do rozwoju raka jelita grubego jest substytucja, podczas gdy HCA najczęściej powodują mutacje typu zmiany ramki odczytu [2]. Ilość HCA pobranych wraz z pokarmem jest zbyt mała, aby wywołać nowotwór. Konieczne są sprzyjające czynniki środowiskowe, np. podatność na choroby jelit. Mechanizmy naprawcze w organizmie ludzkim usuwają większość mutacji genowych i tylko niektóre z nich mogą dać początek rozwojowi komórek rakowych. HCA w większości ulegają detoksyfikacji w reakcji sprzęgania z kwasem glukuronidowym w wątrobie (1 - 4 % HCA wykrywanych jest w moczu w niezmienionej postaci) [5].

Mutagenność HCA udowodniono także w teście Ames. IQ okazała się wysoce mutagenna po aktywacji metabolicznej frakcją S9 (wyciąg enzymów wątrobowych szczura). PhIP wykazuje stosunkowo słabe właściwości mutagenne w teście Ames i w porównaniu z IQ i MeIQx wykazuje większą mutagenność w komórkach ssaków. Jest to informacja bardzo istotna, ponieważ PhIP występuje w przetworzonym termicznie mięsie i rybach w największych ilościach [34]. W teście kometkowym *in vitro* z zastosowaniem linii komórek promielocytów białaczkowych HL60 wykazano wysoką genotoksyczność HCA (IQ, MeIQx oraz PhIP w stężeniach 25 µg/ml) [22].

Występujące w żywności HCA to mutageny i karcynogeny mające negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Badania nad karcynogennością mięsa przygotowywanego w wysokiej temperaturze trwają od 1939 roku, kiedy to szwedzki chemik Widmark odkrył, że ekstrakt mięsny powoduje nowotwory skóry u myszy [20]. Badania *in vivo* wykazały, że HCA indukują nowotwory u myszy i szczurów głównie w wątrobie, jelicie grubym, płucach i innych tkankach (naczynia krwionośne, skóra, jelito cienkie, jama ustna, prostata, dolna część przełyku, węzły chłonne). Podawanie myszom po-

karmu, w którym stężenie HCA wynosiło 50 - 800 ppm powodowało nowotwory płuc, żołądka, jelita grubego i cienkiego [21].

Mikroorganizmy jelitowe mają zdolność przemiany heterocyklicznych amin aromatycznych do mutagenów bezpośrednich [5]. Po inkubacji IQ z zawiesiną treści jelitowej człowieka, związek przy udziale bakterii beztlenowych z rodzajów *Bacteroides* (*B. thetaiotaomicron*), *Clostridium* (*C. clostridiiforme* i *C. perfringens*), *Eubacterium* (głównie *E. moniliforme*) oraz *Escherichia coli* ulegał przekształceniu do 7-hydroksy metabolitu (7-OHIQ) (rys. 2). 7-hydroksy-IQ wykazuje wysoką mutagenność w teście Ames, a także indukuje uszkodzenia DNA w kolonocytach *in vitro* [33]. Mikroorganizmy jelitowe wpływają na genotoksyczność HCA. Woda fekalna, uzyskana po karmieniu szczurów IQ z konwencjonalnym składem mikroorganizmów jelitowych, wykazywała o wiele większą genotoksyczność w teście kometkowym niż szczurów gnotobiotycznych, co świadczy o tym że bakterie jelitowe aktywują IQ do mutagenu bezpośredniego. Również w badaniach *in vivo* na szczurach wykazano, że mikroorganizmy jelitowe wegetarian w mniejszym stopniu przyczyniają się do aktywacji IQ niż mikroflora konwencjonalna, gdyż stopień uszkodzenia DNA, co także wykazano w teście kometkowym, był kilkakrotnie niższy niż stopień uszkodzenia DNA w grupie odżywiającej się mięsem [13]. Dowiedziono, że inne podobne metabolity mogą powstawać ze strukturalnie podobnych heterocyklicznych amin. Głównymi metabolitami MelQ i MelQx powstałymi podczas inkubacji z zawiesiną mikroorganizmów fekalnych człowieka w warunkach beztlenowych są karbonylowe formy tych związków, a więc odpowiednio: 2-amino-3,6-dihydro-3,4-dimetyloimidazo[4,5-*f*]chinolino-7-on i 2-amino-3,6-dihydro-3,8-dimetyloimidazo[4,5-*f*]chinoksalino-7-on [5]. Oba są mutagenami bezpośrednimi.



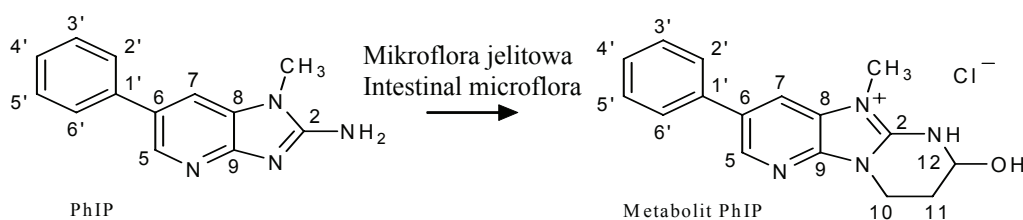
Rys. 2. Przemiana IQ do 7-HOIQ.

Fig. 2. Transformation of IQ to 7-OHIQ.

W badaniach nad metabolizmem PhIP przez mikroorganizmy jelitowe próbki kału od 6 ochotników poddano beztlenowej inkubacji przez 72 h i stwierdzono, że mikroor-

ganizmy jelitowe aktywnie przetwarzają od 55 do 95 % PhIP. Metodami ESI-MS/MS, NMR i IC potwierdzono obecność głównego metabolitu PhIP, którym był 7-hydroksy-5-metylo-3-fenyl-6,7,8,9-tetrahydropirydo[3',2:4,5]imidazo[1,2 $\alpha$ ]pirymidyno-5-chlorek (rys. 3). Nic nie wiadomo o aktywności biologicznej nowo wykrytego związku. Nie wiadomo, czy jest on bardziej, czy mniej mutagenny od swojego prekursora, a więc czy mikroflora jelitowa bierze udział w jego aktywacji, czy detoksyfikacji. Metabolit ten został wykryty nie tylko w badaniach *in vitro*, ale także *in vivo*, w moczu i w kale [32].

Głównym sposobem detoksyfikacji i usuwania HCA z organizmu człowieka jest reakcja sprzężania z kwasem glukuronidowym w wątrobie, po czym metabolit jest transportowany wraz z żółcią do jelit. Mikroorganizmy jelitowe mogą hydrolizować sprzężone glukuronidy wątrobowe, co prowadzi do uwolnienia toksyn w jelicie [31]. Około 40-80 % PhIP nie ulega wchłonięciu i wchodzi w kontakt z mikroorganizmami jelitowymi [32].



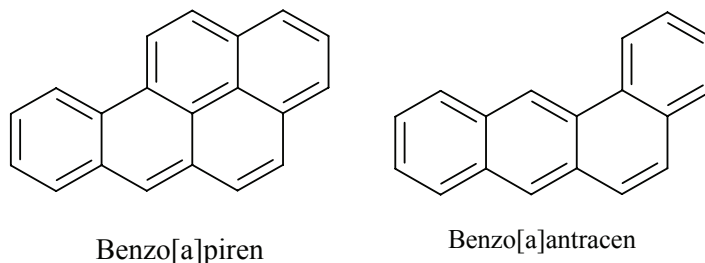
Rys. 3. Przemiana PhIP przez mikroorganizmy jelitowe.  
Fig. 3. Transformation of PhIP by intestinal microbiota.

### Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Policykliczne węglowodory aromatyczne (*polycyclic aromatic hydrocarbons* - PAH) to związki występujące w dymie papierosowym, grillowanym i wędzonym mięsie, zanieczyszczonym miejskim powietrzu, spalinach oraz liściach herbaty [1, 5]. Wykryto je także w przetworach mlecznych, owocach, warzywach, olejach oraz zbożach [28]. Do WWA zalicza się około 250 substancji, z których 16 jest szczególnie niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska, a 6 z nich (głównie benzo[a]piren - B[a]P oraz 1,2,5,6-dibenzoantracen) (rys. 4) wykazuje właściwości karcynogenne. Powszechnie występujące w środowisku WWA to: benzo[a]antracen, dibenzo[a]antracen, piren, antracen i chryzyna [23]. WWA to produkty niepełnego spalania substancji organicznych. Występują w mięsie, rybach grillowanych oraz wędzonych. WWA powstają w efekcie pirolizy tłuszczu podczas smażenia i pieczenia, zwłaszcza nad otwartym ogniem. Przetworzona termicznie żywność szczególnie obfituje w te karcynogeny. WWA wykryto w wędzonych rybach i mięsie w ilości 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , w pieczonym mięsie



w ilości 130  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , podczas, gdy w surowej żywności występują w stężeniach od 0,01 do 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [37].



Rys. 4. Wzory strukturalne niektórych policyklicznych węglowodorów aromatycznych wykrytych w żywności.

Fig. 4. Structural formulas of some polycyclic aromatic hydrocarbons detected in food.

Zależnie od stylu życia dawka WWA, na którą narażony jest człowiek, wynosi średnio 3  $\mu\text{g}/\text{dzień}$  w przypadku osób niepalących. Palacze są dodatkowo narażeni na 2-5  $\mu\text{g}/\text{dzień}$  (jedna paczka papierosów) lub nawet do 15  $\mu\text{g}/\text{dzień}$  (3 paczki papierosów dziennie). Znaczącym zagrożeniem są oleje roślinne, margaryna, a także kawa i herbata, ze względu na proces palenia ziaren oraz suszenia liści. Szczególnie dużo tych związków, bo aż 2-5  $\text{mg}/\text{kg}$ , wykryto blisko autostrad w powietrzu, glebie, liściach i florze glebowej, podczas gdy w czystym środowisku WWA występują w zakresie 5-100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [23]. W organizmie człowieka związki te mogą być przekształcane przez nitroreduktazę mikroorganizmów jelitowych do amin aromatycznych, poprzez zamianę grupy nitrowej na aminową, z wytworzeniem N-hydroksy produktów pośrednich. Właściwość tę wykazują głównie bakterie z rodzajów *Clostridium* oraz *Eubacterium*. Stwierdzono, że u gnotobiotycznych szczurów poziom redukcji grupy nitrowej w kwasie p-nitrobenzoesowym był o wiele niższy niż u zwierząt o naturalnym składzie mikroorganizmów przewodu pokarmowego. Redukcja tego kwasu do kwasu 4-aminobenzoesowego powodowała generowanie szeregu wolnych rodników o właściwościach genotoksycznych. Wykryto, iż 1-nitropiren to związek powstający w reakcji tlenków azotu z pirenem, powszechnie występujący w spalinach samochodowych. Stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka, gdyż odznacza się silną mutagennością oraz wysoką karcynogennością. Mikroorganizmy jelitowe odpowiadają za aktywację metaboliczną 1-nitropirenu do 1-aminopirenu, czego dowodem jest fakt, że w moczu gnotobiotycznych szczurów nie wykrywa się 1-aminopirenu [1]. Wykazano również, że mikroorganizmy jelitowe przyczyniają się do przekształcania WWA do ich bardziej aktywnych pochodnych estrogenowych. WWA są wysoce genotoksyczne i w znacznym stopniu odpowiedzialne za indukcję nowotworów jelita grubego [28].

## Podsumowanie

Stwierdzono, że 30-40 % nowotworów można byłoby uniknąć poprzez prowadzenie aktywnego stylu życia, utrzymanie właściwej masy ciała oraz odpowiednią dietę. Konsumpcja czerwonego mięsa (zwłaszcza grillowanego), otyłość oraz niska podaż błonnika, przyczyniają się do zwiększonego ryzyka występowania nowotworów przewodu pokarmowego. Karcynogeny takie, jak: nitrozoaminy, heterocykliczne aminy aromatyczne i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują powszechnie nie tylko w pożywieniu, ale także w dymie papierosowym, spalinach samochodowych i kosmetykach. Pobór nawet niewielkich ilości tych związków może powodować uszkodzenia DNA, co w efekcie może prowadzić do karcynogenezy.

## Literatura

- [1] Abnet C.C.: Carcinogenic food contaminants. *Cancer. Invest.*, 2007, **25**, 189-196.
- [2] Cross A.J., Ward M.H., Schenk M.J., Kulldorf M., Cozen W., Davis S., Colt J.S., Hartge P., Cerhan J.R., Sinha R.: Meat and meat-mutagen intake and risk of non-Hodgkin lymphoma results from a NCI-SEER case-control study. *Carcinogenesis*, 2006, **27**, 293-297.
- [3] Domański W., Makles Z.: Niebezpieczne nitrozoaminy, CIOP-PIB, Warszawa 2002.
- [4] Domańska K.: Występowanie rakotwórczych nitrozoamin w krajowych przetworach mięsnych. Praca doktorska, Państwowy Instytut Weterynaryjny, Puławy 2003.
- [5] de Kok T.M.C.M., van Maanen J.M.S.: Evaluation of fecal mutagenicity and colorectal cancer risk. *Mutat. Res.*, 2000, **463**, 53-101.
- [6] Eisenbrand G., Tang W.: Food-borne heterocyclic amines. Chemistry, formation, occurrence and biological activities. A literature review. *Toxicol.*, 1993, **84**, 1-82.
- [7] Gangolli S.D., van den Brandt P.A., Feron V.J., Janzowsky, C., Koeman, J.H., Speijers G.J., Spiegelhalter B., Walker R., Wisnok J.S.: Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *Eur. J. Pharmacol.*, 1994, **292**, 1-38.
- [8] Hughes R., Magee E.A.M., Bingham S.: Protein degradation in the large intestine: relevance to colorectal cancer. *Curr. Issues Intest. Microbiol.*, 2000, **1**, 51-58.
- [9] Hughes R., Rowland I.R.: Metabolic activities of the gut microflora in relation to cancer. *Microb. Ecol. Health Dis.*, 2000, **12**, 179-185.
- [10] Hughes R., Cross A.J., Pollock J.R.A., Bingham S.: Dose - dependent effect of dietary meat and endogenous colonic N-nitrosation. *Carcinogenesis*, 2001, **22** (1), 199-202.
- [11] Humbolt C., Combourieu B., Väisänen M.L., Furet J.P., Delort A.M., Rabot S.: <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy-based studies of the metabolism of food-borne carcinogen 2-amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline by human intestinal microbiota. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2005, **71**, 5116-5123.
- [12] Jakszyn P., González C.A.: Nitrosamine and related food intake and gastric and oesophageal cancer risk: A systematic review of the epidemiological evidence. *World J. Gastroenterol.*, 2006, **12**, 4296-4303.
- [13] Kassie F., Rabot S., Kundi M., Chabicovsky M., Qin H.M., Knasümler S.: Intestinal microflora plays a crucial role in the genotoxicity of the cooked food mutagen 2-amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline (IQ). *Carcinogenesis*, 2001, **22**, 1721-1725.

- [14] Keating G.A., Layton D.W., Felton J.: Factors determining dietary intakes of heterocyclic aromatic amines in cooked foods. *Mutat. Res.*, 1999, **443**, 149-156.
- [15] Knize M.G., Kulp G.S., Salmon C.P., Keating G.A., Felton J.S.: Factors affecting human heterocyclic amine intake and the metabolism of PhIP. *Mut. Res.*, 2002, **506-507**, 153-162.
- [16] Krul C.A.M., Zeilmaier M.J., Schothorst R.C., Havenaar R.: Intra-gastric formation and modulation of N-nitrosodimethylamine in a dynamic in vitro gastrointestinal model under human physiological conditions. *Food Chem. Toxicol.*, 2004, **42**, 51-63.
- [17] Lijinsky W.: N-nitroso compounds in the diet. *Mutat. Res.*, 1999, **443**, 129-138.
- [18] Lunn J.C., Kuhnle G., Mai V., Frankenfeld C., Shuker D.E.G., Glen R.C., Goodman J.M., Pollock J.R.A., Bingham S.A.: The effect of haem in red and processed meat on the endogenous formation of N-nitroso compounds in the upper gastrointestinal tract. *Carcinogenesis*, 2007, **28**, 685-690.
- [19] Lynch A.M., Murray S., Gooderham N.J., Bobis A.R.: Exposure to and activation of dietary heterocyclic amines in human. *Critical Rev. Oncol. Hematol.*, 1995, **21**, 19-31.
- [20] Murkovic M.: Analysis of heterocyclic aromatic amines. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, In press: DOI: 10.1007/s00216-007-1306-z.
- [21] Nagao M.: A new approach to risk estimation of food-borne carcinogens - heterocyclic amines - based on molecular information. *Mutat. Res.*, 1999, **431**, 3-12.
- [22] Nowak A.: Rozkład karcynogennych metabolitów przez jelitowe bakterie z rodzaju *Lactobacillus*. Praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź 2008.
- [23] Phillips D.H.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat. Res.*, 1999, **443**, 139-147.
- [24] Sen N.P., Seaman S., McPherson M.: Further studies on the occurrence of volatile and non-volatile nitrosamines in foods. IARC scientific publications, 1980, **31**, 457-465.
- [25] Shephard S.E., Schlatter Ch., Lutz W.K.: Assessment of the risk of formation of carcinogenic N-nitroso compounds from dietary precursors in the stomach. *Food Chem. Toxicol.*, 1987, **25 (1)**, 91-108.
- [26] Sinha R., Rothman N., Salmon C.P., Knize M.G., Brown E.D., Swanson C. A., Rhodes D., Rossi S., Felton J.S., Levander O.A.: Heterocyclic amines content in beef cooked by different methods to varying degrees of doneness and gravy made from meat drippings. *Food Chem. Toxicol.*, 1998a, **36**, 279-287.
- [27] Sinha R., Knize M.G., Salmon C.P., Brown E.D., Rhodes D., Felton J.S., Levander O.A., Rothman N.: Heterocyclic amine content of pork products cooked by different methods and to varying degrees of doneness. *Food Chem. Toxicol.*, 1998b, **36**, 289-297.
- [28] Tfouni S.A.V., Toledo M.C.F.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cane sugar. *Food Cont.*, 2007, **18**, 948-952.
- [29] Toribio F., Busquets R., Puignou L., Galceran M.T.: Heterocyclic aromatic amines in griddled beef steak analyzed using a single extract clean-up procedure. *Food Chem. Toxicol.*, 2007, **45**, 667-675.
- [30] Tricker A.R., Preussmann R.: Carcinogenic N-nitrosamines in the diet: occurrence, formation, mechanism and carcinogenic potential. *Mutat. Res.*, 1991, **259**, 277-289.
- [31] Turesky R.J.: Formation and biochemistry of carcinogenic heterocyclic aromatic amines in cooked meats. *Toxicol. Lett.*, 2007, **168**, 219-227.
- [32] Vanhaecke L., Verstraete W., Van de Wiele T.: Metabolism of the food associated carcinogen 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine by human intestinal microbiota. *Reprod. Nutr. Dev.*, 2006, **46 (1S)**, S1-S138.
- [33] Van Tassell R.L., Kingston D.G.I., Wilkins T.D.: Metabolism of dietary genotoxins by the human colonic microflora: the fecapentaenes and heterocyclic amines. *Mutat. Res.*, 1990, **238**, 209-221.
- [34] Wu K., Giovannucci E., Byrne C., Platz E.A., Fuchs C., Willett W.C., Sinha R.: Meat mutagens and risk of distal colon adenoma in cohort of U.S. Men. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, 2006, **15**, 1120-1125.

- [35] Yurchenko S., Mölder U.: Volatile N-nitrosamines in various fish products. *Food Chem.*, 2006, **96**, 325-333.
- [36] Yurchenko S., Mölder U.: The occurrence of volatile N-nitrosamines in Estonian meat products. *Food Chem.*, 2007, **100**, 1713-1721.
- [37] Food Safety - from the Farm to the Fork, [http://ec.europa.eu/food/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/index_en.htm)
- [38] INCHEM – Chemical safety information, <http://inchem.org/>

## CARCINOGENS IN HUMAN GASTROINTESTINAL TRACT

### S u m m a r y

Diet rich in meat proteins can contribute to colon cancer. Nitrosamines, heterocyclic aromatic amines (HCA), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are compounds exhibiting the documented mutagenic and carcinogenic activity. They commonly appear both in the human environment and in the food products, which are grilled, corned, smoked, and preserved with nitrogen salts. Those carcinogens can also be formed from their precursors present in the diet or transformed in human colon by intestinal microbiota to their equally harmful derivatives.

**Key words:** diet, nitrosamines, heterocyclic aromatic amines (HCA), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), colon carcinogens ☒

DANUTA JAWORSKA, LESZEK HEJDUK

## INSTRUMENTALNA METODA OCENY GŁADKOŚCI JOGURTU NATURALNEGO

### Streszczenie

Celem pracy było określenie możliwości zastosowania instrumentalnego pomiaru granulometrycznego do kontroli gładkości jogurtu naturalnego. Materiał do badań stanowiły próbki jogurtów naturalnych zakupionych w sieci handlu detalicznego, pochodzących od różnych producentów. Badania ogólnej jakości sensorycznej, w tym cech tekstury jogurtów, przeprowadzono z wykorzystaniem metody ilościowej analizy opisowej. Do pomiaru rozkładu wielkości cząstek stałych w badanych układach emulsyjnych zastosowano urządzenie Mastersizer MicroPlus. Na podstawie wstępnych wyników badań potwierdzono przydatność tego urządzenia do oceny gładkości jogurtów.

**Słowa kluczowe:** jogurt, cechy tekstury, rozkład granulometryczny

### Wprowadzenie

Cechy sensoryczne żywności (smakowitość i tekstura) decydują w dużym stopniu o jej jakości i jednocześnie odgrywają wiodącą rolę w wyborze produktu przez konsumenta [1]. Kontrola poszczególnych elementów składowych jakości oraz możliwość jej precyzyjnego określania jest przedmiotem zainteresowania producentów żywności ze względu na rosnące wymagania konsumentów i dużą konkurencję na rynku [3, 4]. Jedną z cech tekstury charakteryzujących produkty o konsystencji płynnej i półpłynnej jest gładkość. Gładkość produktu, skorelowana z kremowością i gęstością, jest cechą o wysokim stopniu pożądanłości sensorycznej, najważniejszą cechą tekstury produktów o charakterze emulsji, w tym produktów mlecznych, takich jak jogurty czy serki homogenizowane [7, 8].

Również Kilcast i Clegg [13] oraz Szcześniak [20] podkreślają, że gładkość i kremowość są ważnymi i „lubianymi” cechami żywności półstałej. Według Guinard i Mazzucchelli [7], gładkość układu emulsji zmniejsza się przy wzrastającym rozmiarze

---

*Dr inż. D. Jaworska, Katedra Techniki i Technologii Gastronomicznej, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, dr inż. L. Hejduk, Katedra Inżynierii Wodnej i Rekultywacji Środowiska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02- 776 Warszawa*

rze cząsteczek tłuszczu i przy wzrastających odległościach pomiędzy nimi (większym stopniu rozproszenia cząsteczek stałych). Dane literaturowe na ten temat są jednak fragmentaryczne i niejednoznaczne. Nieliczne są również doniesienia dotyczące zależności pomiędzy oceną tekstury uzyskaną metodami instrumentalnymi a sensoryczną oceną tych cech. Szcześniak podkreśla [20], że gładkość i kremowość są to cechy, które są najtrudniejsze do pomiarów metodami instrumentalnymi. Dotychczas badania instrumentalne charakteryzujące teksturę żywności półstałej typu emulsji ograniczały się do pomiarów lepkości i jej pochodnych [10, 18, 21]. W praktyce, w celu uzyskania pełnego obrazu tekstury, wskazane byłoby uzupełnienie badań sensorycznych badaniami instrumentalnymi dotyczącymi tych cech żywności, które mają istotny udział w jakości sensorycznej produktu [5]. Tekstura jogurtu, w tym jego gładkość, jest cechą niewątpliwie wpływającą na postrzeganie atrakcyjności sensorycznej tego produktu. Jest to więc cecha, która obok smakowitości produktu i jego wyglądu ogólnego współtworzy jakość sensoryczną żywności, współdecydując również o jej wyborze przez konsumenta. Ustalenie roli tekstury w percepcji ogólnej jakości żywności ma także inny aspekt – jest nim ewentualna możliwość zastąpienia sensorycznych ocen tekstury pomiarami instrumentalnymi, co jest ważne do celów kontroli i zapewnienia jakości [19].

Celem pracy było określenie możliwości zastosowania instrumentalnego pomiaru granulometrycznego do kontroli gładkości jogurtu naturalnego.

### **Materiał i metody badań**

Materiał do badań stanowiło siedem jogurtów naturalnych pochodzących od różnych producentów, każdy z trzech różnych partii produkcyjnych, zakupionych w sieci handlu detalicznego.

Badania sensoryczne prowadzono z wykorzystaniem metody ilościowej analizy opisowej (QDA) [9], stosując skale liniowe (0-10 jednostek umownych – j.u.) z dokładnie sprecyzowanymi określeniami brzegowymi. Na etapie wyboru, dyskusji, a następnie weryfikacji, do oceny jogurtów naturalnych wybrano 14 wyróżników jakościowych, w tym dwa wyróżniki tekstury: gęstość i gładkość. Na podstawie ww. wyróżników i ich wzajemnego zharmonizowania określano ogólną jakość sensoryczną próbek każdego produktu. W badaniach wziął udział 10-osobowy zespół przeszkolony w stosowanych metodach. Wyniki badań sensorycznych uzyskano z 2 niezależnie przeprowadzonych sesji ocen, czyli na każdy wynik średni składało się 20 wyników jednostkowych. Do zaplanowania doświadczenia i zbierania wyników sensorycznych wykorzystano komputerowy program ANALSENS. Oceny przeprowadzono w Pracowni Analizy Sensorycznej Wydziału Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW, spełniającej wymagania PN-ISO [17].

Instrumentalną ocenę gładkości jogurtów wykonywano poprzez pomiar ich rozkładów granulometrycznych. Do badań zastosowano urządzenie Mastersizer MicroPlus (firmy Malvern Instruments Ltd, Wielka Brytania) działające na zasadzie metody dyfrakcji laserowej, zwanej także metodą małokątowego rozpraszania światła laserowego (ang. LALLS: Low Angle Laser Light Scattering) i bazującej na zjawisku rozpraszania światła. Cząstki o określonej wielkości oświetlone światłem laserowym powodują jego rozproszenie przy czym odchylenie (kąt załamania ang. scattering angle) światła jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości cząstek. Wiązka monochromatycznego i równoległego światła jest przepuszczana przez zawiesinę, w której znajdują się cząstki, a rozproszone światło kierowane jest na wieloelementowy detektor o kolistym kształcie. Detektor ten mierzy natężenie rozszczepionego światła w zależności od kąta rozszczepienia. Zakres pomiarowy wynosił 0,05 - 550 mikrometrów, (laser He-Ne długość fali 633 nm, sterowanie komputerowe). W badaniu mierzono średnicę zastępczą (pod względem objętości) cząstek zawieszonych w emulsji w celu określenia ich rozkładów granulometrycznych oraz procentowego udziału w zależności od wielkości.

Badania instrumentalne i sensoryczne powtórzono w trzech różnych partiach produktów.

Wyniki profilowania jakości sensorycznej opracowano stosując analizę składowych głównych (PCA) [2]. Do wyznaczenia istotności różnic między wartościami średnimi zastosowano analizę wariancji oraz obliczono współczynniki korelacji prostej pomiędzy mierzonymi cechami. Istotność różnic szacowano testem t- Studenta na poziomie istotności  $p < 0,05$ .

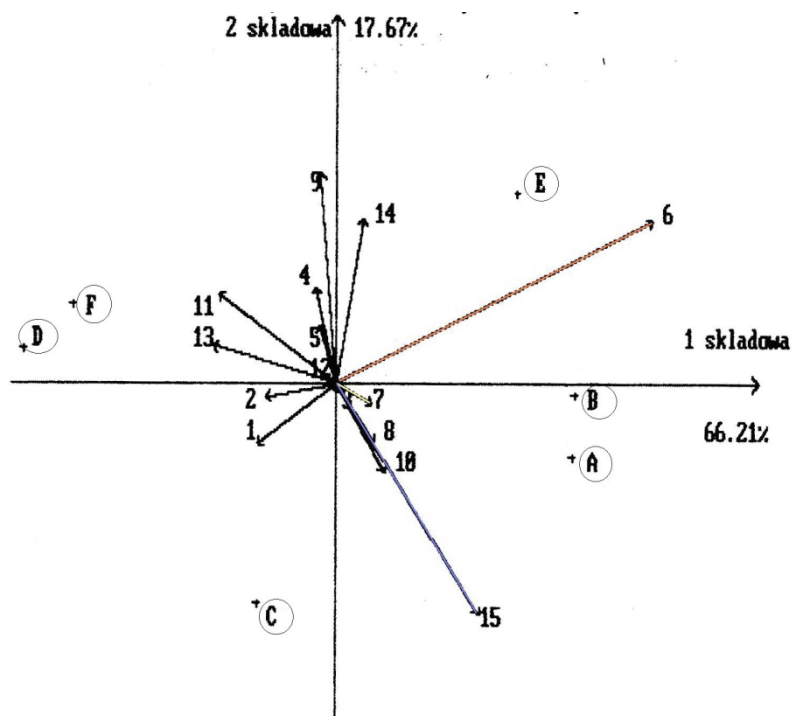
## Wyniki i dyskusja

Wykazano, że cechy tekstury jogurtów naturalnych wyznaczone w badaniu laboratoryjnym były związane z ich ogólną jakością sensoryczną (rys. 1). Bliskie położenie wektora 7 (gładkość) w stosunku do wektora 15 (ogólna jakość sensoryczna) świadczy o dużym udziale tej cechy w ogólnej jakości sensorycznej jogurtów, natomiast prostopadłe położenie wektora 6 (gęstość) w stosunku do wektora 15 (ogólna jakość sensoryczna) świadczy o niskim udziale tej cechy w badanej jakości (rys. 1).

Na rys. 2. przedstawiono średnie wyniki oceny gładkości badanych jogurtów. Wykazano, że próbka oznaczona kodem F cechowała się istotnie niższym poziomem gładkości w porównaniu z pozostałymi. Pozostałe próbki nie różniły się statystycznie istotnie w zakresie omawianej cechy.

Zdaniem Pijanowskiego i Zmarlickiego [16], na gładkość jogurtu może mieć wpływ jakość dodawanego mleka w proszku, głównie jego rozpuszczalność. Wpływ na tę cechę ma także zastosowana technologia produkcji jogurtu związana ze zwiększaniem suchej masy produktu poprzez dodatek mleka w proszku lub odparowanie wody przy użyciu urządzeń wyparnych [15]. W celu uzyskania jogurtu o bardzo dobrych

cechach sensorycznych, m.in. produktu o wysokim stopniu gładkości, stosowany jest odtłuszczony proszek mleczny, który powinien odznaczać się szczególnie wysoką jakością i bardzo dobrą rozpuszczalnością. Prawdopodobnie mniejsza rozpuszczalność zastosowanego do produkcji jogurtów mleka w proszku, w przypadku niektórych jogurtów, mogła wpłynąć na intensywniejszą percepcję „piaszczystości”. Wg Tyle [22],



Objaśnienia: / Explanatory notes:

1 – zapach charakterystyczny dla jogurtu, 2 – zapach kwaśny 3 – zapach słodki 4 – zapach nieczysty 5 – zapach drażniący 6 – gęstość 7 – gładkość 8 – charakterystyczny smak jogurtu 9 – smak kwaśny, 10 – smak słodki 11 – smak gorzki 12 – smak słony 13 – smak odtuszczonego mleka, 14 – smak sterylizacyjny, 15 – jakość ogólna;

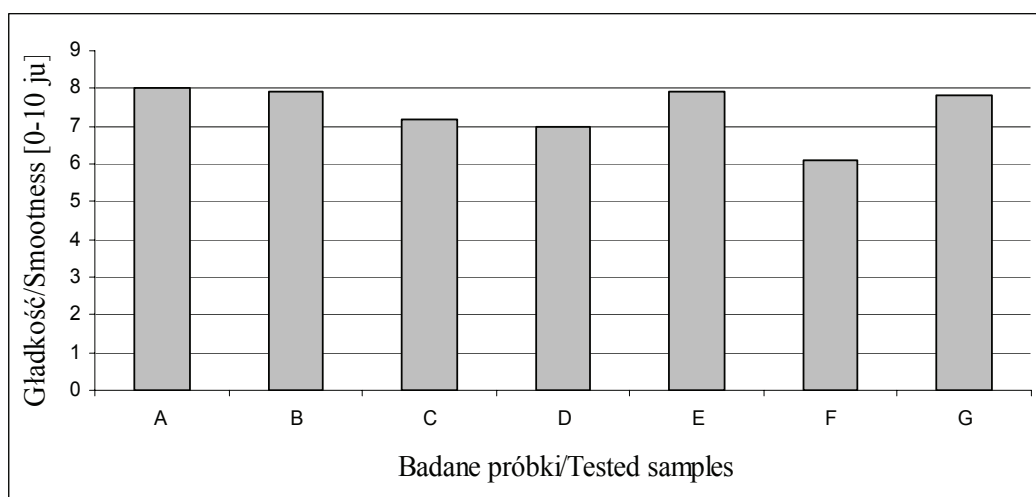
1 – yoghurt smell; 2 – sour smell; 3 – sweet smell; 4 – off-flavour; 5 – harsh smell; 6 – thickness; 7 – smoothness; 8 – specific yoghurt flavour; 9 – sour flavour; 10 – sweet flavour; 11 – bitter flavour; 12 – salty flavour; 13 – skimmed milk-like flavour; 14 – overheated flavour; 15 – general quality.

Rys. 1. Graficzna prezentacja składowych głównych (PCA) wyników profilowania jakości sensorycznej jogurtów naturalnych (A- F badane próbki jogurtów).

Fig. 1. The biplot graphic display of Principal Components of the results obtained while profiling sensory quality of natural yoghurts (A- F tested samples of yoghurts).



„szorstkość” czy „gładkość” emulsji zależą w dużym stopniu od wielkości, twardości i kształtu cząstek fazy rozproszonej. Jeśli cząstki stałe są nieregularnego kształtu, to wrażenie piaszczystości zauważane jest, gdy mają wielkość od 11 do 22  $\mu\text{m}$ , natomiast, jeśli cząstki są wyrównane i regularne, to podobne wrażenie obserwowane jest dopiero przy około 80  $\mu\text{m}$ . Dodatkowo indywidualne predyspozycje i uwarunkowania oceniających w sensorycznej percepcji wielkości kuleczek może mieć wpływ na wynik oceny [7, 14]. We wspomnianych pracach zauważono, że zdolność percepcji przez mechanoreceptory w jamie ustnej jest możliwa w przypadku bardzo małych globulek o rozmiarach 5 - 25  $\mu\text{m}$  (zależy to od produktu), a stopień ich rozproszenia (odległości między kuleczkami) wynosi 0,5 - 3,0  $\mu\text{m}$  i jest zdolnością różniącą indywidualnie oceniających.

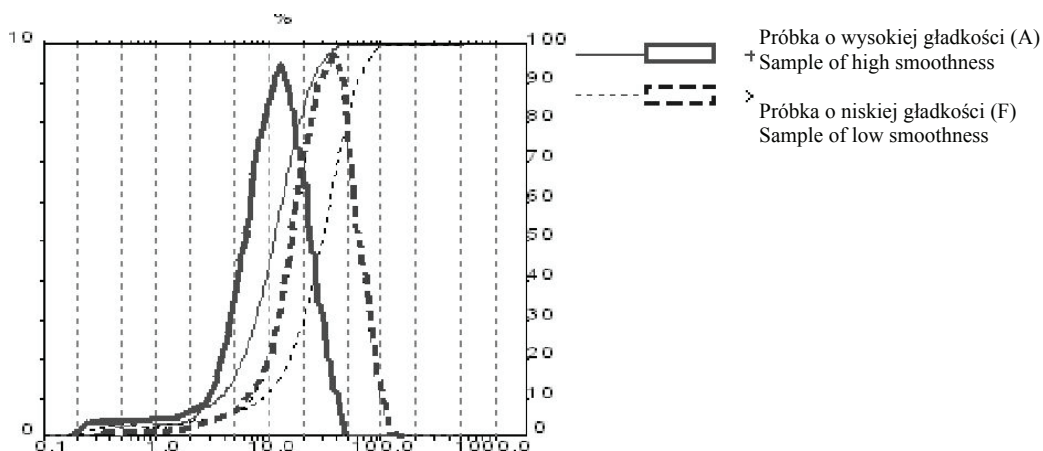


Rys. 2. Gładkość badanych jogurtów naturalnych oceniona sensorycznie (0-10 j.u.).

Fig. 2. Sensorily assessed smoothness of natural yoghurts investigated (0-10 c.u.).

Specjaliści w zakresie badania tekstury żywności analizowali korelację pomiędzy oceną sensoryczną piaszczystości/gładkości badanych produktów o charakterze emulsji a ich obrazem mikroskopowym [6, 12, 14]. Na tej podstawie stwierdzili, że widoczne w obrazie większe skupiska (np. białka) mogą powodować określone wrażenia sensoryczne.

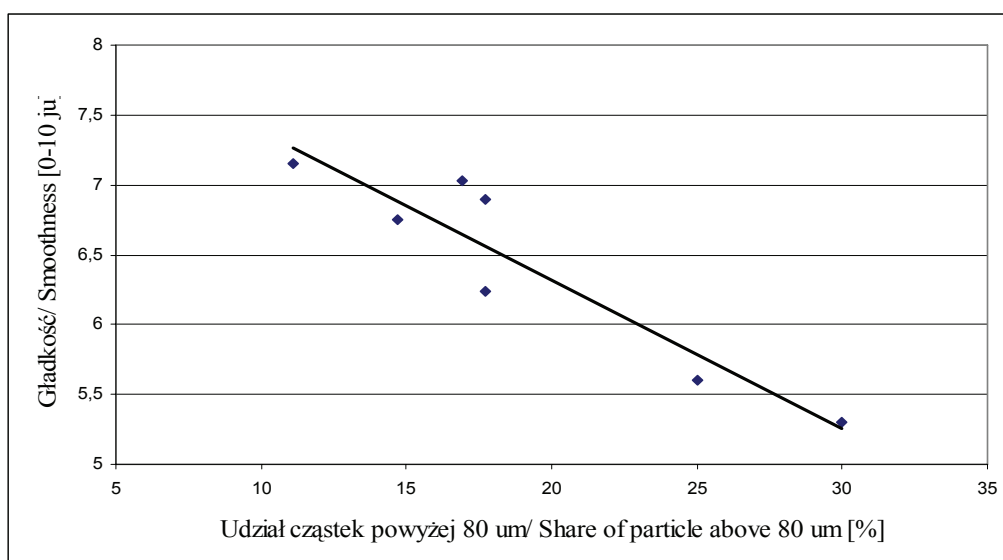
Wykonane wstępne badania rozkładów granulometrycznych w jogurtach wskazują na możliwość określenia ich gładkości lub „piaszczystości”. Na rys. 3. przedstawiono przykładowy rozkład granulometryczny dwóch próbek różniących się istotnie pod względem gładkości (próbki A i F).



Rys. 3. Przykładowy rozkład granulometryczny wybranych 2 próbek jogurtów naturalnych (A i F).

Fig. 3. Model granulometric distribution of 2 samples of natural yoghurts (A and F).

Z kolei na rys. 4. przedstawiono zależność gładkości ocenianej sensorycznie z instrumentalnie wyznaczoną wielkością opisującą procentowy udział cząstek o wymiarach powyżej 80  $\mu\text{m}$ . Jak wskazują dane literaturowe [7, 14], cząsteczki o takiej wielkości powinny być dobrze postrzegane przez oceniających. Otrzymany współczynnik korelacji  $r = -0,747$  w przypadku zależności przedstawionej na rys. 4. wskazuje na możliwość zastosowania urządzenia Mastersizer MicroPlus do oceny gładkości jogurtów.



Rys. 4. Zależność gładkości jogurtu od udziału cząstek o wielkości powyżej 80  $\mu\text{m}$  ( $r = -0,747$ ).

Fig. 4. Dependency between the smoothness of yoghurts and the quantity of particles having sizes above 80  $\mu\text{m}$  ( $r = -0.747$ ).

Dodatkowo doświadczenia współautora pracy (dane niepublikowane) wskazują na wysoką korelację wyników instrumentalnych z sensoryczną oceną gładkości czekolad mlecznych, w przypadku których cecha piaszczystości jest w wysokim stopniu niepożądana w ocenie konsumentów.

Oceniając jogurty stwierdzono ponadto, że cecha gładkości wykazywała znaczne zróżnicowanie w zależności od pobranej do badań partii produktów. Znaczne wahania wielkości tej cechy nie dotyczyły jednak jogurtów o stabilnych markach na polskim rynku [11].

Metoda z wykorzystaniem urządzenia Mastersizer MicroPlus, pozwala uzyskać szybką odpowiedź w zakresie oceny gładkości produktów typu emulsje, co ma kluczowe znaczenie w przypadku producenta i konsumenta tego typu żywności.

W badaniach własnych stwierdzono wysoką zależność lepkości jogurtów od ich gęstości. Jednak z uwagi na to, że gęstość była w niewielkim stopniu powiązana z ogólną jakością sensoryczną (rys. 1.), ten parametr nie może mieć wartości prognostycznej ze względu na niską współzależność ocen. Lepkość lub gęstość może mieć duże znaczenie w technologii wytwarzania produktu, w warunkach przemysłowych, o powtarzalnej, standardowej gęstości produktu.

Przydatność urządzenia Mastersizer MicroPlus do kontroli jakości rozpuszczalności proszku mlecznego w celu otrzymania jogurtu o wysokim stopniu gładkości, czyli produktu o wyższych walorach sensorycznych, zostało potwierdzone w niniejszych badaniach.

## **Wnioski**

1. Metoda pomiaru granulometrycznego, z wykorzystaniem urządzenia Mastersizer MicroPlus, pozwala uzyskać szybką odpowiedź w zakresie oceny gładkości jogurtów naturalnych, cecha ta ma istotny udział w ogólnej ocenie sensorycznej tego typu produktów.
2. Gęstość/lepkość jogurtów mająca znaczenie w technologii wytwarzania produktu o powtarzalnych, standardowych cechach, ma ograniczony udział w ogólnej jakości sensorycznej jogurtów. Wykazano niską współzależność tej cechy z wynikami ogólnej jakości sensorycznej.
3. Na podstawie wstępnych wyników badań potwierdzono przydatność urządzenia Mastersizer MicroPlus do oceny gładkości jogurtów. Zastosowanie ww. metody może być wykorzystane do kontroli jakości rozpuszczalności proszku mlecznego w produkcji jogurtu oraz innych środków spożywczych z udziałem mleka w proszku, w celu otrzymania gotowego wyrobu o wysokim stopniu gładkości.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Baryłko-Pikielna N., Kostyra E.: Rola wrażeń smakowo-zapachowych w percepcji i akceptacji żywności. *Przem. Spoż.*, 2004, **58**, 3-10, 31.
- [2] Borgognone M. G., Bussi J., Hough G.: Principal component analysis in sensory analysis: covariance or correlation matrix? *Food Qual. Prefer.*, 2001, **12**, 233- 235.
- [3] Borowski J., Gawel J., Staniewski B.: Jakość wyrobów mleczarskich - postęp i konkurencyjność. *Przeł. Mlecz.*, 2002, **12**, 567-568.
- [4] Bourne M. C.: *Food texture and viscosity: Concept and measurement*. Academic Press, London 2002.
- [5] Conference Report: Food Texture: Perception and Measurement. Report of an international workshop held at conference center. The Netherlands - 1999. In: *Food Qual. Prefer.*, 2002, **13**, 237- 255.
- [6] Frost M. B., Janhøj T., Qvist K. B.: Low Fat Dairy Products: Microstructure – Sensory Properties and Consumer Perception. 3rd NIZO Dairy Conference, Papendal, Netherlands, 2003, 11-13.VI.
- [7] Guinard J. X., Mazzucchelli R.: The sensory perception of texture and mouthfeel. *Trends Food Sci. Techn.*, 1996, **7**, 213-219.
- [8] Guinard J. X., Mazzucchelli R.: Effects of sugar and fat on the sensory properties of milk chocolate: descriptive analysis and instrumental measurements. *J. Sci. Food Agric.*, 1999, **79**, 1331-1339.
- [9] ISO 13299:2003. Sensory analysis. Methodology. General guidance for establishing a sensory profile.
- [10] Jack F. R., Paterson A., Piggott J. R.: Perceived texture. Direct and indirect methods for use in product development. *Int. J Food Sci. Technol.*, 1995, **30**, 1 – 12.
- [11] Jaworska D.: Wpływ cech tekstury na ogólną jakość sensoryczną i akceptację wybranych produktów spożywczych. Praca doktorska, SGGW, Warszawa 2004.
- [12] Kannig M. W., Wiertjes R. H.: Texture Properties of Soy Milk Yoghurt. 3rd NIZO Dairy Conference, Papendal, Netherlands, 2003, 11-13 VI.
- [13] Kilcast D., Clegg S.: Sensory perception of creaminess and its relationship with food structure, 2002. [www.vls.icm.edu.sciserv.pl](http://www.vls.icm.edu.sciserv.pl).
- [14] Langton M., Astrom A., Hermansson A. M.: Texture as a reflection of microstructure. *Food Qual. Prefer.*, 1996, **7**, 3/ 4, 185- 191.
- [15] Pijanowski E.: *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*, t.I, PWRiL, Warszawa 1984.
- [16] Pijanowski E., Zmarlicki S.: *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*, t. II, PWRiL, Warszawa 1985.
- [17] PN- ISO-8589:1998. Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne projektowania pracowni analizy sensorycznej.
- [18] Schramm G.: *Practical approach to rheology and reometry*, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe 1994.
- [19] Smewing J.: W jaki sposób analiza tekstury poprawia jakość. *Przem. Spoż.*, 2000, **7**, 38 – 39.
- [20] Szcześniak A. S.: Texture is a sensory property. *Food Qual. Prefer.*, 2002, **13**, 215- 225.
- [21] Tespra M., Janssen A. M., Gemert L. J.: Texture of Custard Desserts: Relations Between Physical Properties and Sensory Attributes. 3rd NIZO Dairy Conference, Papendal, Netherlands, 2003, 11-13 VI.
- [22] Tyle P.: Effects of size, shape, and hardness of particles in suspension on oral texture and palability. *Acta Psychology*, 1993, **84**, 111-118.

**INSTRUMENTAL METHOD OF CONTROLLING SMOOTHNESS OF NATURAL YOGHURT****S u m m a r y**

The objective of this study was to determine the possibility of using instrumental granulometric measurement method to control the smoothness of natural yoghurt. The investigated materials were samples of natural yoghurts purchased in the chain of retail stores and manufactured by various producers. The general sensory analysis, including texture parameters of the yoghurts investigated, was performed using a quantity descriptive method. A Mastersizer MicroPlus apparatus was applied to measure the size distribution of the solid particles in the emulsion samples under investigation. On the basis of the initial results of the investigation accomplished, the usefulness of this apparatus to control the smoothness of yoghurts was confirmed.

**Key words:** yoghurt, texture parameters, granulometric distribution ☒

ELWIRA WOROBIEJ, ANETA WUJKOWSKA, BEATA DRUŻYŃSKA,  
RAFAŁ WOŁOSIAK

## AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA HANDLOWYCH PREPARATÓW BIAŁEK SERWATKOWYCH

### Streszczenie

W pracy badano właściwości przeciwutleniające handlowych preparatów białek serwatkowych różniących się zawartością białka i laktozy. Aktywność przeciwutleniającą preparatów określano wobec kationorodników ABTS<sup>•+</sup> i nadtlenu w emulsji kwasu linolowego.

Oznaczenia przeprowadzone w celu scharakteryzowania białek preparatów serwatkowych wykazały, że preparat WPI 95 cechował się zarówno największą powierzchnią hydrofobowość aromatyczną, jak i największą zawartością dostępnych grup tiolowych i lizyny. Wszystkie preparaty charakteryzowały się dobrą aktywnością przeciwrodnikową wobec syntetycznych kationorodników ABTS<sup>•+</sup>. Najskuteczniejszą dezaktywację rodników ABTS<sup>•+</sup> wykazały preparaty WPC 60 i WPC 80 (ok. 76 %), a najmniejszą preparat WPI 95 (ok. 65 %). Spośród badanych preparatów największą aktywność przeciwutleniającą wobec emulsji kwasu linolowego stwierdzono w przypadku WPC 34 i WPC 60, w których oprócz białek występuje w znacznych ilościach laktoza. Może to świadczyć o interakcji tych składników i ich wzmożonym wpływie na aktywność przeciwutleniającą.

**Słowa kluczowe:** białka serwatkowe, przeciwutleniacze, utlenianie kwasu linolowego

### Wprowadzenie

Jakość produktów spożywczych zależy nie tylko od podstawowych surowców, ale i od dodatków. Wysoką wartość żywnościową, a także doskonałe właściwości funkcjonalne wykazują preparaty białek serwatkowych [3]. Białka serwatkowe stosuje się głównie jako substancje modyfikujące cechy fizykochemiczne produktów spożywczych m.in. poprzez żelowanie, emulgowanie, a także poprawiające ich smak i zapach. Preparaty białek serwatkowych znalazły zastosowanie jako dodatki do żywności w przemyśle mleczarskim (jogurty, sery), mięsnym (produkty strukturyzowane), piekarskim, cukierniczym (wafle, ciasta) i koncentratów spożywczych (zupy w proszku).

---

*Dr inż. E. Worobiej, mgr inż. A. Wujkowska, dr inż. B. Drużyńska, dr inż. R. Wołosia, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

Obecnie postrzegane są one również jako wartościowe składniki odżywcze w żywności dietetycznej czy składniki biologicznie aktywne w żywności funkcjonalnej. Wyniki ostatnich badań wykazały, że dodatkową funkcją białek, dotychczas niewykorzystywaną, może być przedłużenie trwałości żywności przez zapobieganie procesom oksydacyjnym [10, 16, 17].

Celem pracy było porównanie właściwości przeciwutleniających preparatów białek serwatkowych o różnej zawartości białka i laktozy.

### **Material i metody badań**

Badania przeprowadzono na czterech handlowych preparatach białek serwatkowych różniących się zawartością białka i laktozy. Koncentraty i izolaty białek serwatkowych oznaczono skrótami podanymi przez ich producentów i dystrybutorów, wynikającymi z zawartości białka: WPC 34, WPC 60 (PPHU Laktopol), WPC 80 (MSM Ostrowia), WPI 95 (Lacma).

W celu scharakteryzowania preparatów oznaczano: zawartość białka ogółem i rozpuszczalnego (metodą Kjeldahla), powierzchnię hydrofobowość aromatyczną białek (metodą spektrofluorymetryczną z kwasem 8-anilino-1-naftalenosulfonowym; ANSA) [4], zawartość dostępnych grup tiolowych w reakcji z 2,2'-ditiobis (5-nitropyrydyną) (DTNP) [9, 14] i lizyny (metodą spektrofluorymetryczną) [1], zdolność do chelatowania jonów żelaza(II) metodą spektrofotometryczną z ferrozyną [7], a także przeprowadzono rozdział elektroforetyczny frakcji (SDS-PAGE) [6].

Aktywność przeciwrodnikową preparatów białek serwatkowych (przy zastosowanym dodatku 100 mg% białka) oznaczano wobec kationorodników ABTS<sup>•+</sup>, które uzyskiwano z kwasu 2,2'-azynobis-3-etylobenzotiazolino-6-sulfonowego (Sigma) w reakcji z nadtlenosiarczanem potasu [13]. Ponadto określano zdolność badanych preparatów do inhibicji utleniania emulsji kwasu linolowego w reakcji katalizowanej nieenzymatycznie (hemoglobina) [5].

Do oznaczeń stosowano 0,1 % ekstrakty białek w buforze fosforanowym o pH 7,0, które uzyskiwano w wyniku wytrząsania próbek przez 60 min i odwirowania (10 000 obr./min przez 10 min).

### **Wyniki i dyskusja**

Uzyskane wyniki wskazują, że wszystkie badane preparaty zawierały nieznacznie więcej białka ogółem od minimalnej wartości deklarowanej przez producenta (tab. 1). Największą zawartością laktozy charakteryzował się preparat WPC 34 (50%), natomiast w preparacie WPI 95 laktoza nie występowała lub była obecna w ilościach śladowych.

Tabela 1

Zawartość białka i laktozy w preparatach serwatkowych.  
Content of protein and lactose contained in the whey protein preparations.

Preparaty Preparations	Zawartość białka ogółem [% s.m.] Content of total protein [% d.m.]	Zawartość białka rozpuszczalnego [%] Content of soluble protein [%]	Zawartość laktozy* [%] Content of lactose [%]
WPC 34	39,2 ± 0,5	32,4 ± 0,2	50
WPC 60	64,4 ± 0,4	57,0 ± 0,3	20
WPC 80	85,3 ± 0,3	70,0 ± 0,6	6
WPI 95	97,4 ± 1,1	89,0 ± 0,3	-

\* - wartości deklarowane przez producenta / values as declared by the manufacturer

Powierzchniowa hydrofobowość aromatyczna białek ma istotny wpływ na ich właściwości funkcjonalne, gdyż decyduje o zdolności białka do wchodzenia w reakcje ze związkami niepolarnymi (lipidami). Białka mleka wykazują stosunkowo niską hydrofobowość w stanie natywnym, ponieważ hydrofobowe fragmenty ukryte są wewnątrz cząsteczek białkowych [12]. Na podstawie wyników badań (tab. 2) stwierdzono, że największą powierzchniową hydrofobowość aromatyczną (460 j.u. FI/g białka) wykazały białka preparatu WPI 95, a najmniejszą białka preparatu WPC 34 (388 j.u. FI/g białka). W przypadku pozostałych oznaczeń wykonanych w ramach charakterystyki białek stwierdzono, że największa zawartość dostępnych grup sulfhydrylowych (ok. 15  $\mu$ M -SH/g białka) i lizyny (151 j.u. FI) występowała także w białkach preparatu WPI 95, a najmniejsza w preparatach WPC 34 i WPC 60. Ilość dostępnych grup sulfhydrylowych i reszt lizyny w cząsteczkach białka ma wpływ na ich działanie przeciwutleniające, które związane jest z redukcją wolnych rodników poprzez oddanie labilnego atomu wodoru [11].

W zastosowanych warunkach oznaczenia badane preparaty białek serwatkowych nie wykazywały zdolności wiązania jonów żelaza – katalizatorów reakcji utleniania, mimo że rozdziały elektroforetyczne (rys. 1) preparatu WPI 95 wskazują na obecność laktoferyny, dobrego chelatora tych jonów.

Rozdziały elektroforetyczne białek (rys. 1) wykazały, że wszystkie preparaty cechował podobny udział głównych frakcji -  $\beta$ -laktoglobuliny ( $18 \cdot 10^3$  Da) i jej dimeru ( $37 \cdot 10^3$  Da) oraz albuminy surowicy wołowej ( $66 \cdot 10^3$  Da), ponadto w większości preparatów stwierdzono obecność frakcji o m. cz.  $24 \cdot 10^3$  i  $32 \cdot 10^3$  Da.

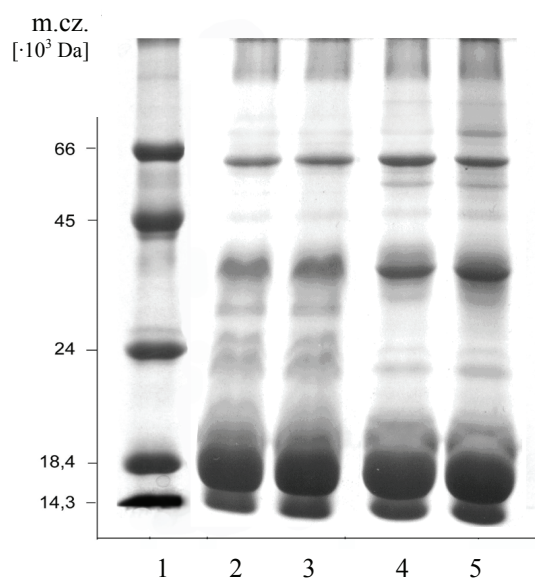


Tabela 2

Charakterystyka białek preparatów serwatkowych.  
Profile of proteins of whey preparations.

Preparaty Preparations	Powierzchniowa hydrofobowość aromatyczna Surface aromatic hydrophobicity [j.u. FI/g białka ]	Zawartość dostępnych grup tiolowych Content of available thiol groups [ $\mu\text{mol -SH/g białka /}$ protein]	Intensywność fluorescencji lizyny Fluorescence intensity [j.u. FI]
WPC 34	$387,72 \pm 8,7$	nw*	$103,86 \pm 5,23$
WPC 60	$397,99 \pm 7,1$	$5,45 \pm 0,32$	$90,11 \pm 9,25$
WPC 80	$403,44 \pm 9,1$	$11,12 \pm 0,28$	$129,75 \pm 6,37$
WPI 95	$460,46 \pm 10,1$	$15,16 \pm 1,07$	$150,84 \pm 8,22$

nw\* - nie wykazano / not detected



1 – marker; 2 – WPC 34; 3 – WPC 60; 4 – WPC 80; 5 – WPI 95.

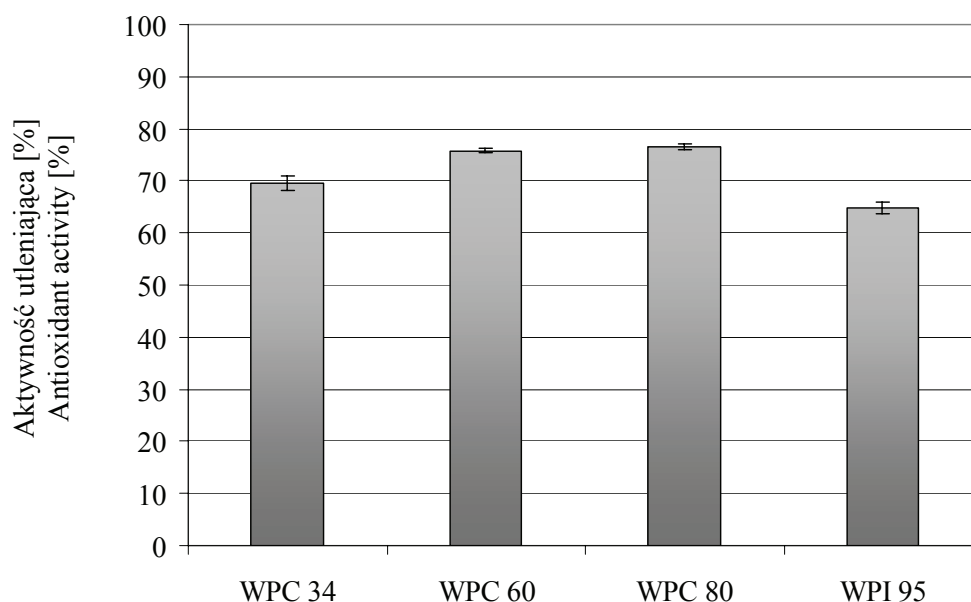
Rys. 1. Elektroforetyczny rozdział preparatów białek serwatkowych.

Fig. 1. Gel electrophoresis patterns of whey protein preparations.

Badane preparaty zawierały również frakcje wysokocząsteczkowe (m.in. immunoglobuliny), widoczne w górnej części żelu. Natomiast jedynie na elektroforogramie

preparatu WPI 95 zaobserwowano niewielką frakcję o m. cz. ok.  $80 \cdot 10^3$  Da, którą zidentyfikowano jako laktoferynę [2].

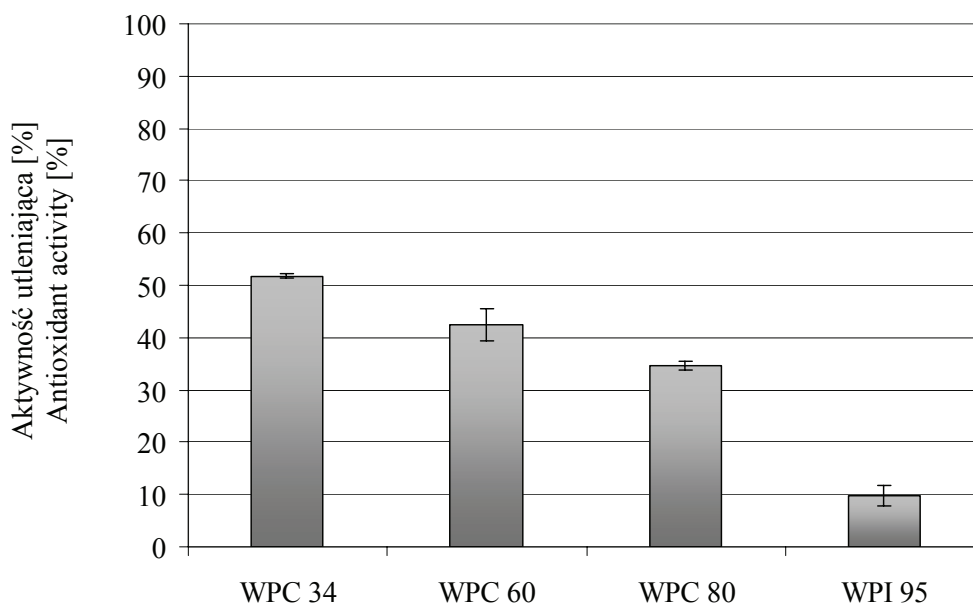
Wszystkie preparaty charakteryzowały się dobrą aktywnością przeciwutleniającą wobec syntetycznych kationorodników  $ABTS^{\bullet+}$  (rys. 2). Najwyższa aktywność cechowała preparaty WPC 60 i WPC 80 - ok. 76%, co może wynikać z obecności w nich laktozy i jej wpływu na zmiany konformacyjne w białku [8], przyczyniające się do poprawy skuteczności dezaktywacji rodników. Słabsza aktywność preparatu WPI 95 (ok. 65%), pomimo większej zawartości dostępnych grup tiolowych, może świadczyć o tym, że grupy te są jedynie częściowo odpowiedzialne za działanie przeciwutleniające białek serwatkowych [15].



Rys. 2. Aktywność przeciwutleniająca preparatów białek serwatkowych wobec kationorodników  $ABTS^{\bullet+}$ .  
Fig. 2. Antioxidant activity of whey protein preparations towards  $ABTS^{\bullet+}$ .

Aktywność przeciwutleniającą preparatów białek serwatkowych wobec nadtlenków kwasu linolowego przedstawiono na rys. 3. Najsłabsze działanie wobec nadtlenków kwasu linolowego podczas autooksydacji wykazał wysokobiałkowy preparat (WPI 95) - ok. 10%, w przypadku którego stwierdzono najwyższą powierzchniową hydrofobowość aromatyczną, mającą istotne znaczenie dla zahamowania tego procesu. Najlepszą zdolność do inhibicji reakcji utleniania emulsji kwasu linolowego wykazały natomiast preparaty - WPC 34 (52 %) i WPC 60 (42 %), które zawierały znacznie więcej laktozy od pozostałych, co może świadczyć o wpływie na działanie przeciwu-

tleniające również interakcji białek z sacharydami. Modyfikacja sacharydami głównego białka serwatkowego ( $\beta$ -laktoglobuliny) przyczynia się bowiem do poprawy jego właściwości emulgujących (mimo zmniejszenia się hydrofobowości cząsteczki), wynikających ze zwiększenia stabilności warstwy hydratacyjnej na granicy międzyfazowej [8].



Rys. 3. Aktywność przeciwutleniająca preparatów białek serwatkowych wobec nadtlenu kwasu linolowego.

Fig. 3. Antioxidant activity of whey protein preparations towards the linoleic acid peroxides.

### Wnioski

1. Preparaty białek serwatkowych wykazują dobre właściwości przeciwutleniające wobec kationorodników ABTS<sup>•+</sup> oraz słabsze wobec nadtlenu w emulsji kwasu linolowego.
2. Najlepszą aktywność przeciwutleniającą spośród badanych preparatów stwierdzono w przypadku WPC 34 i WPC 60, w których oprócz białek występuje w znacznych ilościach laktoza, co może świadczyć o wpływie na działanie przeciwutleniające również interakcji tych składników.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Boehlen, P., Stein, S., Dairman, W., Udenfriend, S.: Fluorometric assay of proteins in the nanogram range. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1973, **155**, 213-220.
- [2] Carbonaro M., Bonomi F., Iametti S., Cappelloni M., Carnovale E.: Aggregation of proteins in whey from raw and heat-processed milk: formation of soluble macro-aggregates and nutritional consequences. *Lebensm-Wiss.u.-Technol.*, 1998, **31**, 522–529.
- [3] Grabiński K., Przedpełski M.: Białka serwatkowe – zdrowie i funkcjonalność. *Przem. Spoż.*, 2004, **5**, 32.
- [4] Hayakawa S., Nakai S.: Relationships of hydrophobicity and net charge to the solubility of milk and soy proteins. *J. Food Sci.*, 1985, **50**, 486-491.
- [5] Kuo J.M., Yeh D.B., SunPan B.: Rapid photometric assay evaluating activity in edible plant material, *J. Agric. Food Chemistry*, 1999, **47**, 3206-3209.
- [6] Laemmli U.K.: Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 1970, **227**, 680-685.
- [7] Lai, L.-S., Chou, S.-T., Chao, W.-W.: Studies on the antioxidative activities of hsian-tiao (*Mesona procumbens Hemsl*) leaf gum. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 963-968.
- [8] Leman J.: Struktura białka i jego właściwości funkcjonalne. *Przem. Spoż.*, 1988, **10**, 285-288.
- [9] Martinaud A., Mercier Y., Marinova P., Tassy C., Gatellier P., Renere M.: Comparison of oxidative processes on myofibrillar proteins from beef during maturation and by different model oxidation systems. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 2481-2487.
- [10] McCarthy T. L., Kerry J. P., Kerry J. F., Lynch P. B., Buckley D. J.: Evaluation of the antioxidant potential of natural food/plant extracts as compared with synthetic antioxidants and vitamin E in raw and cooked pork patties. *Meat Sci.*, 2001, **57**, 45–52.
- [11] Okada Y., Okada M.: Scavenging effect of water soluble proteins in broad beans on free radicals and active oxygen species. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46(2)**, 401–406.
- [12] Pagliarini E., Iametti S., Peri C., Bonomi F.: An analytical approach to the evaluation of heat damage in commercial milks. *J. Dairy Sci.*, 1990, **73 (1)**, 41–44.
- [13] Re R., Pellergrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Rad. Biol. Med.*, 1999, **26**, 1231–1237.
- [14] Soyer, A., Hultin, H.O.: Kinetics of oxidation of the lipids and proteins of cod sarcoplasmic reticulum. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 2127-2134.
- [15] Tong L.M., Sasaki S., McClements D.J., Decker E.A.: Mechanisms of the antioxidant activity of a high molecular weight fraction of whey, *J. Agric. Food Chemistry*, 2000, **48**, 1473-1478.
- [16] Ulu H.: Effect of wheat flour, whey protein concentrate and soya protein isolate on oxidative processes and textural properties of cooked meatballs. *Food Chem.*, 2004, **87**, 523-529.
- [17] Yamamoto Y., Kataoka A., Kitora M.: Enhancing effect of  $\beta$ -lactoglobulin on the antioxidative activity of  $\alpha$ -tocopherol in an emulsion of linoleic acid. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1998, **62 (10)**, 1912–1916.

**ANTIOXIDANT ACTIVITY OF COMMERCIAL PREPARATIONS OF WHEY PROTEINS****S u m m a r y**

In the study, the antioxidant properties were investigated of commercial preparations of whey proteins that varied in the contents of protein and lactose. Antioxidant activity of those preparations was determined towards the ABTS radical cations and the peroxides in the linoleic acid emulsion.

The determinations performed to characterize the proteins contained in the commercial preparations of whey proteins proved that the WPI 95 preparation was characterized by both the highest aromatic surface hydrophobicity and the highest contents of available groups of thiol and of lysine. All the preparations exhibited a high antiradical activity towards ABTS. The WPC 60 and WPC 80 preparations showed the most effective deactivation of the ABTS radicals (approx. 76 %), whereas the lowest – the WPI 95 preparation (approx. 65 %). Among the preparations investigated, the highest antioxidant activity towards the linoleic acid emulsion was found in the case of WPC 34 and WPC 60, in which, except for proteins, the lactose was present in high amounts. This may suggest the interaction of those components and their increased impact on antioxidant activity.

**Key words:** whey proteins, antioxidants, linoleic acid oxidation ☒

WIESŁAW PRZYBYLSKI, DANUTA JAWORSKA,  
EWA CZARNIECKA-SKUBINA, KATARZYNA KAJAK-SIEMASZKO

**OCENA MOŻLIWOŚCI WYODRĘBNIANIA MIĘSA KULINARNEGO  
O WYSOKIEJ JAKOŚCI Z UWZGLĘDNIEM MIĘSNOŚCI  
TUCZNIKÓW, POMIARU BARWY I pH Z ZASTOSOWANIEM  
ANALIZY SKUPIEŃ**

Streszczenie

Celem pracy była ocena możliwości wyboru mięsa kulinarnego o wysokiej jakości i spełniającego oczekiwania konsumentów na podstawie oceny mięsności tuczników oraz instrumentalny pomiar parametrów barwy i pH mięsa. Badania przeprowadzono na materiale 90 tuczników pochodzących z krzyżowania loch mieszańców ras Polskiej Białej Zwisłouchej i Wielkiej Białej Polskiej i loch linii Naïma z kneurami hybrydami P76-PenArLan. W tuszach określono mięsność, grubość słoniny, grubość schabu, zmierzono pH po 1, 3, 24 i 48 h post mortem, zmierzono parametry barwy mięsa (w systemie CIE L\*a\*b\*), wyciek naturalny oraz wydajność mięsa w gotowaniu. Określono także jakość sensoryczną mięsa po obróbce cieplnej (tj. zapach, ton barwy, kruchość, soczystość i intensywność smaku gotowanego mięsa). Wyniki opracowano statystycznie obliczając współczynniki korelacji prostej, wielorakiej i kanonicznej celem oszacowania zależności pomiędzy zmierzonymi parametrami i badanymi cechami. Mięso kulinarne wysokiej jakości wyodrębniono stosując analizę skupień – metodą k-średnich. Obliczenia wykonano stosując program Statistica Pl 6.0. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania wyników oceny mięsności tuczników prowadzonej w zakładach mięsnych i parametrów barwy (L i a) oraz pomiaru pH<sub>48</sub>, w celu wyodrębnienia na etapie produkcji, mięsa kulinarnego charakteryzującego się bardzo dobrą jakością w zakresie cech sensorycznych, takich jak kruchość, soczystość i smakowitość oraz niewielkim wyciekami i odpowiednią wydajnością w obróbce cieplnej. Wykazano także, że wymienione cechy charakteryzujące jakość mięsa kulinarnego były determinowane w około 70 % przez mięsność tuszy oraz zastosowane do diagnozowania parametry barwy i pH końcowe mięsa.

**Słowa kluczowe:** wieprzowina, mięso kulinarne, jakość, barwa, analiza skupień

## Wprowadzenie

Wieprzowina stanowi w Polsce ponad 60 % mięsa spożywanego ogółem, z czego około połowę stanowi mięso kulinarne. W sytuacji pełnej dostępności rynkowej, szerokiego asortymentu produktów i dużej podaży mięsa, bardzo istotnym zagadnieniem jest produkcja mięsa o wysokiej jakości, spełniającego oczekiwania zarówno konsumentów, jak i przetwórców. Zagadnienie to nabiera znaczenia w sytuacji ciągłego dążenia do poprawy mięsności tuczników. Wyniki dotyczące pogłowia masowego wykazują, że w okresie od 1998 do 2004 r. mięsność świń w Polsce zwiększyła się z 46,7 % do około 53 % [12, 22]. Prace wielu autorów wskazują, że selekcja prowadzona w kierunku zwiększenia tempa wzrostu i zawartości mięsa w tuszy wiązała się często ze zmniejszeniem masy ubojowej tuczników [6, 11] i pogorszeniem jakości mięsa, a w szczególności jego jakości sensorycznej [19]. Wynikało to zarówno z częstego występowania w nim odchyleń jakościowych, jak również ze zmniejszenia zawartości i zmian składu tłuszczu śródmięśniowego [3, 7, 8, 9, 15, 22, 23].

Celem pracy była ocena możliwości wyboru, w warunkach produkcyjnych, mięsa kulinarnego o wysokiej jakości na podstawie oceny mięsności tuczników oraz instrumentalny pomiar parametrów barwy i pH mięsa.

## Material i metody badań

Badania przeprowadzono w laboratorium Zakładu Technologii Gastronomicznej i Higieny Żywności, Wydziału Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW oraz bezpośrednio po uboju w zakładach mięsnych. Materiał doświadczalny pozyskiwano z tusz 90 tuczników pochodzących z krzyżowania loch mieszańców ras Polskiej Białej Zwisłouchej i Wielkiej Białej Polskiej i loch linii Naïma z wysoko mięsnymi knurami hybrydowymi P76-PenArLan. Tuczniaki były utrzymywane w jednakowych warunkach środowiskowych i żywione jednakową mieszanką pełnoporcjową. Po zakończeniu tuczu zwierzęta były ubijane w rzeźni ZM Mróz w Borzęcizkach według obowiązującej tam technologii. Na linii technologicznej, na ciepłych, wiszących tuszach określano zawartość mięsa w tuszy aparatem CGM, dokonując pomiarów grubości słoniny i mięśnia najdłuższego grzbietu na wysokości ostatniego żebra 7 cm w bok od linii środkowej tuszy [1]. Wartość pH mierzono bezpośrednio w tkance mięśniowej w tuszy za pomocą pH-metru WTW 330i po 1, 3, 24 i 48 h *post mortem*. Mięso do badań pobierano z mięśnia *longissimus dorsi* za ostatnim żebrzem (LD). W pobranych próbach mięśnia LD oznaczano: wyciek naturalny wg metody Prange i wsp. [18], parametry barwy w systemie CIE L\*a\*b\*, za pomocą aparatu Minolta CR310 po 48 h od uboju, wydajność mięsa w gotowaniu poprzez gotowanie około 600 g porcji mięsa w osolonej wodzie (0,8 %), aż do osiągnięcia temp. 72 °C w centrum geometrycznym próby.

Jakość sensoryczną mięsa po obróbce cieplnej (zapach, ton barwy, kruchość, soczystość, i intensywność smaku mięsa gotowanego) określano po 96 h *post mortem* metodą skalowania sensorycznego przy zastosowaniu skali liniowych (0 - 10 j.u.- jednostek umownych) z dokładnie sprecyzowanymi określeniami brzegowymi [14, 17]. W badaniach sensorycznych brał udział 10-osobowy zespół przeszkolony w zakresie wykonywanych ocen.

Wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu Statistica PL 6.0. Celem oszacowania zależności pomiędzy zmierzonymi parametrami i badanymi cechami obliczono współczynniki korelacji prostej, wielorakiej i kanonicznej. Mięso kulinarne wysokiej jakości wyodrębniono stosując analizę skupień – metodą k-średnich.

### Wyniki i dyskusja

Analiza uzyskanych prostych zależności pomiędzy badanymi cechami wykazała, że najsilniejsze i najszersze oddziaływanie na cechy charakteryzujące jakość mięsa kulinarnego (jakość sensoryczną, wyciek naturalny i wydajność w gotowaniu) ma mięsność tuczników, pH końcowe oraz jasność barwy mięsa (L) i intensywność barwy czerwonej (a) (tab. 1). Należy przy tym zaznaczyć silniejsze i szersze powiązanie pH mierzonego po 48 h od uboju w porównaniu z pomiarem po 24 h *post mortem*. Wskazuje to na dłuższe trwanie przemian zachodzących w tkance mięśniowej po uboju, istotnych z punktu widzenia jakości mięsa kulinarnego oraz na małą przydatność do celu diagnozowania tej jakości pomiaru pH po 24 h *post mortem*. W badaniach Jaworskiej i wsp. [9] na tucznikach pochodzących z analogicznych wariantów krzyżowania wykazano, że stosunkowo dobrą jakość sensoryczną mięsa po obróbce cieplnej uzyskiwano po 4 dniach od uboju. Podobnie w wielu innych pracach wykazano, że mięso od tuczników o bardzo wysokiej mięsności, pomimo dużej akceptowalności, charakteryzowało się niższą jakością sensoryczną [5, 9, 20]. Analiza łącznego i jednoczesnego oddziaływania cech charakteryzujących jakość technologiczną mięsa na jakość mięsa kulinarnego była możliwa dzięki zastosowaniu analizy kanonicznej, która umożliwia szacowanie zależności pomiędzy zbiorami cech.

Wykazano, że wymienione cechy charakteryzujące jakość mięsa kulinarnego były w wysokim stopniu powiązane ( $r = 0,83^{**}$ ) i determinowane (w około 70 %) przez mięsność tuszy oraz parametry barwy ( $L_{48}$  i  $a_{48}$ ) i  $pH_{48}$  końcowe mięsa (tab. 2). Wyniki te wskazują więc na możliwość wykorzystania wyników oceny mięsności tuczników prowadzonej w zakładach mięsnych i parametrów barwy (L i a) oraz pomiaru  $pH_{48}$ , w celu wyodrębnienia (w warunkach produkcyjnych) mięsa kulinarnego charakteryzującego się bardzo dobrą jakością w zakresie cech sensorycznych, takich jak: kruchość, soczystość i smakowitość oraz niewielkim wyciekami i odpowiednią wydajnością w obróbce cieplnej. Podobne zależności określili również inni autorzy. Na dobrą korelację końcowego pH i wartości parametru barwy  $L^*$  z wieloma cechami charakteryzu-



jącymi jakością mięsa wskazują Schilling i wsp. [21] oraz Koćwin-Podsiadła i wsp. [10]. Podobnie Ovilo i wsp. [16] podają wysoką przydatność do diagnozowania jakości mięsa parametrów barwy:  $L^*$  i  $a^*$ . Z kolei Brewer i wsp. [2] podkreślają, że instrumentalny pomiar jasności barwy ( $L^*$ ) jest najlepszym wskaźnikiem wadliwego mięsa wieprzowego PSE i/lub DFD. Natomiast Mancini i Hunt [13] ocenili, że intensywność barwy czerwonej ( $a^*$ ) jest pewniejszym wskaźnikiem do oceny barwy mięsa niż jasność barwy ( $L^*$ ).

Tabela 1

Współczynniki korelacji pomiędzy badanymi cechami.  
Correlation coefficient between characters.

Zmienne Variables	Zapach Aroma	Barwa Colour	Kruchość Tenderness	Soczystość Juiciness	Smakowitość Flavour	Wyciek naturalny Natural drip loss	Wyd. w got. Cooking yield
MTC Hot carcass weight	0,40*	0,07	-0,20	0,00	-0,02	-0,30*	0,01
Mięsność Meatiness	0,02	0,08	-0,23*	-0,25*	-0,25*	-0,07	-0,07
pH <sub>1</sub>	0,08	0,19	0,08	-0,06	0,06	-0,20	0,06
pH <sub>3</sub>	0,05	0,28*	0,12	-0,10	0,01	-0,08	0,03
pH <sub>24</sub>	0,19	0,24*	0,09	0,20	0,26*	-0,43*	0,25*
pH <sub>48</sub>	0,40*	0,21*	0,24*	0,40*	0,45*	-0,54*	0,34*
L <sub>48</sub>	-0,21*	0,07	0,02	-0,16	-0,23*	0,36*	-0,21*
a <sub>48</sub>	-0,15	0,36*	-0,20	-0,54*	-0,49*	0,21*	-0,28*
b <sub>48</sub>	0,00	-0,24*	0,03	0,12	0,05	-0,05	-0,01

\* współczynnik statystycznie istotny przy  $p \leq 0,05$ , \* - coefficient appearing statistically significant at  $p \leq 0,05$

Biorąc pod uwagę powyższe zależności zastosowano analizę skupień (metodą k-średnich) celem wyodrębnienia z badanej grupy tuczników klas mięsa o zróżnicowanej jakości. Za pomocy analizy skupień z uwzględnieniem mięsności tuczników, pH<sub>48</sub>, parametrów barwy mięsa (L i a) oraz cech określających jakość mięsa kulinarnego (wyciek naturalny, wydajność w gotowaniu, jakość sensoryczna po obróbce mięsnej) wyróżniono trzy klasy mięsa (tab. 3.).

Klasę 1. stanowiło mięso kulinarne o najwyższej jakości. W grupie tej (o średniej mięsności tusz około 57 %) stwierdzono istotnie wyższe pH końcowe (mierzone zarówno po 24, jak i 48 h *post mortem*), mniejszy wyciek naturalny i największą wydajność w gotowaniu (tab. 3). Mięso to różniło się również od pozostałych jasnością

Tabela 2

Współczynniki korelacji wielorakiej i kanonicznej analizowanych zależności.

Coefficients of multiple and canonical correlations for the dependences under analysis.

Cechy / Characteristics		Współczynniki / Coefficients	
zależne (objaśniane) dependent (being explained)	niezależne (objaśniające) independent (explaining)	korelacji of correlation	determinacji [%] of determination
Barwa / Colour	pH <sub>3</sub> , pH <sub>48</sub> , a <sub>48</sub> , b <sub>48</sub>	0,41**	17,06
Soczystość / Juiciness	Mięsność, a <sub>48</sub> Meatiness, a <sub>48</sub>	0,58**	34,19
Smakowitość / Flavour	Mięsność, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub> Meatiness, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub>	0,68**	46,06
Wyciek naturalny Natural drip loss	MTC, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub> Hot carcass weight, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub>	0,57**	33,21
Wyd. w gotowaniu Cooking yield	pH <sub>24</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub>	0,43**	18,83
Jakość sensoryczna Sensory quality	Mięsność, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub> Meatiness, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub>	0,82**	66,70
Jakość sensoryczna, wyciek naturalny, wydajność w gotowaniu / Sensory quality, natural drip loss, cooking yield	Mięsność, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub> Meatiness, pH <sub>48</sub> , L <sub>48</sub> , a <sub>48</sub>	0,83**	69,73

\*\* - współczynnik statystycznie istotny przy  $p \leq 0,01$ , \*\* - coefficient statistically significant at  $p \leq 0,01$

i intensywnością barwy czerwonej. Wspomniane wyżej różnice znalazły swoje odzwierciedlenie w jakości sensorycznej mięsa po obróbce cieplnej. W grupie tej bowiem stwierdzono, że mięso to było bardziej kruche, soczyste i charakteryzujące się wyższą smakowitością (tab. 3). Mięso tuczników z klasy 2. można by określić jako mięso podobne do „kwaśnego” bowiem charakteryzowało się najniższą wartością pH<sub>48</sub>, jasną barwą i małą wydajnością w gotowaniu, co znalazło swoje odzwierciedlenie również w niższej jakości sensorycznej. Z kolei grupa 3. pomimo stosunkowo korzystnej wartości pH<sub>24</sub> i wycieku naturalnego oraz barwy charakteryzowała się niższą jakością sensoryczną.

Wynik ten jest najprawdopodobniej efektem bardzo wysokiej mięsności (prawie 60 % mięsa w tuszy) i niewielkiej zawartości poziomu tłuszczu śródmięśniowego. Jego niski poziom w mięsie tuczników wysokomięsnych i oddziaływanie na jakość sensoryczną na podobnym materiale zostało wykazane w pracy Czarnieckiej-Skubiny i wsp. [4], Jaworskiej i wsp. [9] oraz Rybarczyk i wsp. [20]. Analiza rozkładu badanych cech w poszczególnych grupach wykazała, że mięso kulinarne wysokiej jakości sensorycznej zawierało się w następujących przedziałach: pH<sub>24</sub> i pH<sub>48</sub> powyżej 5,50, do 5,80

Tabela 3

Charakterystyka mięsa kulinarnego wysokiej jakości wyodrębnionego metodą k-średnich za pomocą analizy skupień z uwzględnieniem: zawartości mięsa w tuszy, pH końcowego, parametrów barwy mięsa oraz cech określających jakość mięsa kulinarnego (wyciek naturalny, wydajność mięsa w gotowaniu, jakość sensoryczna po obróbce cieplnej)

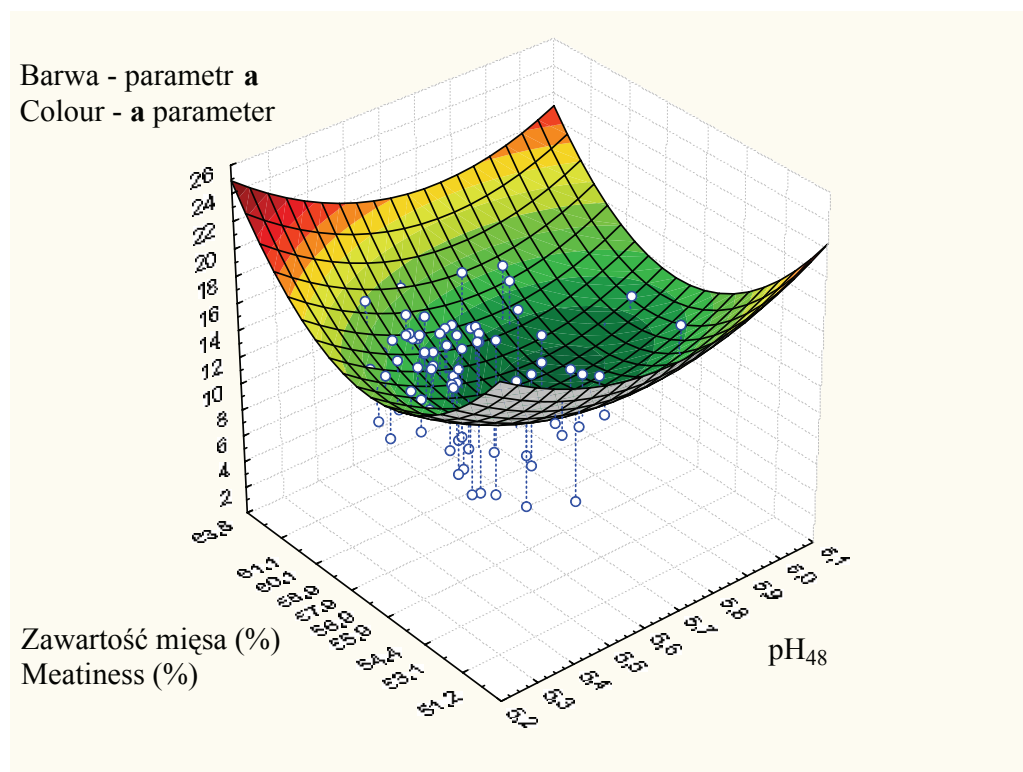
Profile of high quality culinary meat, isolated using a k- average method supported by cluster analysis, on the basis of: meatiness, pH<sub>48</sub>, meat colour parameters, and characteristics determining the quality of culinary meat (natural drip loss, cooking yield, sensory quality after the thermal treatment accomplished).

Cecha Characteristic	Klasa jakości / Quality class		
	1	2	3
Liczba zwierząt / Number of animals	28	28	34
Masa tuszy ciepłej / Hot carcass weight [kg]	89,57 ± 8,33	85,08 ± 7,95	89,10 ± 9,32
Zawartość mięsa w tuszy/ Meatiness [%]	A 56,94 ± 2,12	A 55,87 ± 2,29	B 59,58 ± 1,43
pH <sub>1</sub>	6,39 ± 0,27	6,31 ± 0,27	6,39 ± 0,25
pH <sub>3</sub>	6,19 ± 0,26	6,10 ± 0,34	6,19 ± 0,24
pH <sub>24</sub>	A 5,62 ± 0,17	B 5,48 ± 0,11	A 5,5 ± 0,11
pH <sub>48</sub>	a 5,59 ± 0,15	b 5,44 ± 0,07	b 5,51 ± 0,11
Parametry barwy mierzone po 48 h: Colour parameters measured after 48 h:			
L	A 53,69 ± 3,07	B 56,99 ± 2,48	A 54,83 ± 1,64
a	A 11,23 ± 4,26	A 12,91 ± 3,67	B 14,71 ± 2,22
b	6,81 ± 2,55	7,53 ± 2,66	6,56 ± 2,38
Wyciek naturalny 48 godz. Natural drip loss 48 hours [%]	a 3,61 ± 2,04	b 5,37 ± 1,67	a 4,08 ± 1,71
Wydajność mięsa w gotowaniu Cooking yield [%]	A 78,23 ± 2,65	B 71,15 ± 1,70	B 71,98 ± 2,01
Zapach [j.u.] / Aroma [c.u.]	7,18 ± 1,64	7,24 ± 1,51	7,25 ± 0,67
Barwa [j.u.] / Colour [c.u.]	a 7,42 ± 1,05	ab 7,78 ± 0,84	b 7,96 ± 0,65
Kruchość [j.u.] / Tenderness [c.u.]	a 7,72 ± 1,20	b 6,95 ± 0,81	c 6,06 ± 1,12
Soczystość [j.u.] / Juiciness [c.u.]	a 7,18 ± 0,80	b 5,56 ± 1,21	c 4,71 ± 0,92
Smakowitość [j.u.] / Flavour [c.u.]	a 7,54 ± 0,85	b 7,00 ± 0,69	c 6,49 ± 0,68

A, B – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $p \leq 0,01$  / mean values denoted by various letters differ statistically significant at  $p \leq 0,01$ ; a, b – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $p \leq 0,05$  / mean values denoted by various letters differ statistically significant at  $\leq 0,05$ .

zawartość mięsa w tuszy w przedziale 55 - 58 %, jasność barwy (L) 52 - 55 oraz intensywność barwy czerwonej (a) 8 – 14 (rys. 1, tab. 3). Koćwin-Podsiadła i wsp. [10] podają następujące parametry mięsa normalnego dobrej jakości: jasność barwy w za-

kresie 52 – 58, RTN (wydajność mięsa w peklowaniu i gotowaniu) > 91 %, wyciek – 2 - 6 % oraz dobre cechy sensoryczne, takie jak kruchość i soczystość. Wyżej wspomniani autorzy do wyodrębniania mięsa kulinarnego wysokiej jakości proponują zastosowanie pomiarów przewodnictwa elektrycznego (EC) i  $pH_{24}$  z wartościami granicznymi  $EC \leq 4,5$  oraz  $pH_{24} 5,5-5,7$ .



Rys. 1. Rozkład wyników w badanej populacji tuczników z uwzględnieniem mięsności, wartości  $pH_{48}$  i intensywności barwy czerwonej mięsa ( $a^*$ ).

Fig. 1. Distribution of results referring to the analyzed population of fatteners on the basis of meatiness,  $pH_{48}$  values, and red colour intensity ( $a^*$ ) of meat.

## Wnioski

1. Zastosowanie analizy skupień umożliwiło wyodrębnienie mięsa o zróżnicowanej jakości, w tym mięsa charakteryzującego się cechami o korzystnych wartościach, dających podstawy do określenia go terminem mięsa kulinarnego wysokiej jakości. Mięso to bowiem charakteryzowało się korzystną wartością  $pH$  końcowego, niskim wyciekaniem naturalnym, wysoką wydajnością w gotowaniu oraz wysoką jakością sensoryczną po obróbce cieplnej.

2. Analiza wyników zmienności badanych cech uzyskanych w tej klasie mięsa pozwala zaproponować następujące wartości graniczne umożliwiające jego wybór: wartości pH<sub>24</sub> i pH<sub>48</sub> w zakresie od 5,50 do 5,80 zawartość mięsa w tuszy w przedziale 55 - 58 %, wartość parametru jasności barwy (L) od 52 do 55 oraz intensywność barwy czerwonej (a) w przedziale 8 - 14.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura


- [1] Borzuta K.: Badania nad przydatnością różnych metod szacowania mięsności do klasyfikacji tusz wieprzowych w systemie EUROP. Roczn. Inst. Przem. Mięś. Tłuszcz., 1998, **35**, 2, 1.
- [2] Brewer, M. S., Zhu, L. G., McKeith, F. K.: Marbling effects on quality characteristics of pork loin chops: consumer purchase intent visual and sensory characteristics. Meat Sci., 2001, **59**, 153-163.
- [3] Cameron N.D.: Selection for meat quality: objectives and criteria. Pig. News Inf., 1993, **14**, 161-168.
- [4] Czarniecka-Skubina E., Przybylski W., Jaworska D., Wachowicz I., Urbańska I., Niemyjski S.: Charakterystyka jakości mięsa wieprzowego o zróżnicowanej zawartości tłuszczu śródmięśniowego, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, **4** (59), w druku.
- [5] Daszkiewicz T., Bąk T., Denaburski J.: Quality of pork with different intramuscular fat (IMF) content. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2005, **14/55**, 1, 31-36.
- [6] Daszkiewicz T., Wajda S.: Jakość mięsa z tusz tuczników zaliczonych do klasy E, U, i R w systemie klasyfikacji EUROP. Prace i Materiały Zootechniczne, Zeszyt Specjalny, 2002, **13**, 31-35.
- [7] Hay V.W., Preston R.L.: Nutrition and feeding management to alter carcass composition of pig and cattle. In: Hafsm H.D., Zimbelman R.G.: Low-fat meat: Design strategies and human implications. London Academic Press 1994, pp. 13-34.
- [8] Hovenier R., Kanis E., Asseldonk T., Westerink N.: Genetic parameters of pig meat quality traits in a halothane negative population. Livest. Prod. Sci., 1992, **32**, 309-321.
- [9] Jaworska D., Przybylski W., Kołożyn-Krajewska D., Czarniecka-Skubina E., Wachowicz I., Trzaskowska M., Kajak K., Lech A., Niemyjski S.: The assesement of relationships between characteristics determining technological and sensory quality of pork. Anim. Sci. Pap. Rep., 2006, **24** / **2**, 121-135.
- [10] Koćwin-Podsiadła M., Krzęcio E., Przybylski W.: Pork quality and methods of its evaluation – a review. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2006, **15** / **56**, 3, 241-248.
- [11] Kortz J., Rybarczyk A., Karamucki T., Gardzielewska J., Jakubowska M., Natalczyk-Szymkowska W.: Charakterystyka jakości mięsa wieprzowego pozyskiwanego z tusz klasyfikowanych w systemie EUROP na podstawie mięsności szacowanej aparatem ULTRA-FOM bądź metodą dysekcji. Prace i Materiały Zootechniczne, Zeszyt Specjalny, 2002, **13**, 77-83.
- [12] Lisiak D., Borzuta K.: Wyniki monitoringu mięsności tusz tuczników pogłowia masowego poddanych ubojowi w I kwartale 2003 r. Trzoda Chlewna, 2003, **8** – **9**, 50-53.
- [13] Mancini R.A., Hunt M.C.: Current research in meat color. Meat Science, 2005, **71**, 100-121.
- [14] Meilgaard M., Civille G.V., Carr B.T.: Sensory evaluation techniques (3rd .ed.). Boca Raton, CRC Press, 1999.
- [15] Morrissey P.A., Sheeny P.J., Galvin K., Kerry J.P., Buckley D.J.: Lipid stability in meat and meat products. Meat Sci., 1998, **49** (1), S73-S86.
- [16] Ovilo C., Clop A., Noguera J., Oliver M.A., Barragan C, Rodriguez C.: Quantitative trait locus mapping for pig meat quality traits in an Iberianx Landrace F2 pig population. J. Anim. Sci., 2002, **80** (11), 2801-2808.

- [17] PN-ISO 4121:1998. Analiza sensoryczna. Ocena produktów spożywczych przy użyciu metod skalowania.
- [18] Prange H., Juggert L., Scharner E.: Untersuchungen zur Muskel fleischqualitaet beim Schwein. Arch. of Experim. in Veterinary Medizin, 1977, **30**, 2, 235-248.
- [19] Przybylski W., Jaworska D., Czarniecka-Skubina E., Półtorak A.: Analysis of conditionality of sensory quality *Longissimus lumborum* muscle after heat treatment. Elect. J. Polish Agric. Univer., Food Sci. Technol., 2007, **10**, 4.
- [20] Rybarczyk A., Kortz J., Szaruga R., Natalczyk-Szymkowska W.: Jakość mięsa tusz tuczników hybridowych PEN AR LAN sklasyfikowanych w klasach systemu EUROP z uwzględnieniem płci Rocz. Inst. Przem. Mięś. Tłuszcz. 2004, **11**, 75-83.
- [21] Schilling M.W., Marriott N.G., Wang H.: The relationship between CIE L\* and pH at 1 day *post mortem* in porcine semimembranosus muscles harvested from national pork development hogs. ICoMST, 50<sup>th</sup> International Congress of Meat Science and Technology, Helsinki 2004.
- [22] Wajda S., Daszkiewicz T., Winarski R., Borzuta K.: Współzależności między zawartością tłuszczu śródmięśniowego a składem tkankowym tusz wieprzowych. Rocz. Instyt. Przem. Mięś. i Tłuszcz., 2004, **XLI**, 119-129.
- [23] Walstra P., Dijksterhuis G.B., Merks J.W.M., Kanis E.: Intramuscular fat and consumers perception of pork. 47<sup>th</sup> International Congress of Meat Science and Technology. August 26<sup>th</sup> – 31<sup>st</sup>, Kraków, Poland, 2001, vol. **II**, pp. 228-229.

#### ESTIMATING THE POSSIBILITY OF ISOLATING HIGH QUALITY CULINARY MEAT ON THE BASIS OF FATTENER MEATINESS AND COLOUR & pH MEASUREMENTS USING CLUSTER ANALYSIS

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

The objectives of the research were to estimate the possibility of choosing the high quality culinary meat that meets the consumer expectations, on the basis of fattener meatiness, and to instrumentally measure the meat parameters: colour and pH. The study was conducted on a group of 90 fatteners descending from crossing sows of the Polish Landrace and the Polish Large White and Naïma lines with P76-PenArLan boars-hybrids. In the carcasses under analysis: meatiness, backfat thickness, and LD muscle thickness were determined, the pH level after 1, 3, 24 and 48 hours post mortem was measured, as were the following parameters: colour indicators (under the CIE L\*a\*b system), natural drip loss, and meat cooking yield. Furthermore, sensory quality of thermally processed meat (i.e. aroma, tone of the colour, tenderness, juiciness, and intensity of cooked meat flavour) were assessed. The results were statistically analyzed by computing simple, multivariate, and canonical correlation coefficients for the purpose of evaluating the dependencies among the parameters measured and meat characteristics analyzed. High quality culinary meat samples were isolated using a cluster analysis under the k-average method. Statistical computations were performed using a Statistica Pl 6.0 software. The results obtained prove that it is possible to apply outcomes of the assessment, conducted in meat plants, of fattener meatiness, as well as of the parameters of colour (L\* and a\*), and of pH48 measurements for the purpose of isolating culinary meat, as early as during the stage of producing it. The isolated meat should be characterized by a very good quality of its sensory characteristics, such as: tenderness, juiciness, and flavour, further: by a low drip loss, and a proper cooking yield being thermally treated. It was also proved that about 70% of the meat features characterizing culinary meat were determined by the carcass meatiness, colour parameters & final pH value used to assess meat.

**Key words:** pork, culinary meat, quality, colour, cluster analysis 

KRZYSZTOF DASIEWICZ, ANDRZEJ PISULA, MIROŚLAW SŁOWIŃSKI,  
ADAM NOGA

## ZASTOSOWANIE KOMPUTEROWEJ ANALIZY OBRAZU DO SZACOWANIA JAKOŚCI PEKLOWANEGO DROBNEGO MIĘSA WIEPRZOWEGO KLASY II

### Streszczenie

Celem pracy było określenie możliwości zastosowania komputerowej analizy obrazu do szacowania zawartości tłuszczu oraz jakości technologicznej peklowanego drobnego mięsa wieprzowego kl. II. Parametry wyznaczone metodą komputerowej analizy obrazu (tj. składowe barwy R, G, B mięsa, tłuszczu i całego obrazu oraz udział pól białych i czerwonych) skorelowano z wyróżnikami jakości mięsa. Na podstawie badań, w których analizowano mięso peklowane przez 24 h stwierdzono, że najwyższe statystycznie istotne wartości współczynników korelacji i dyskryminacji występują pomiędzy zawartością tłuszczu oznaczoną metodą Soxhleta a ilością pól białych określoną metodą komputerowej analizy obrazu, wyznaczoną na zdjęciach wykonanych przy oświetleniu jarzeniowym na tle zielonym, co wskazuje na możliwość wykorzystania takich warunków pomiaru do szacowania zawartości tłuszczu w tym rodzaju mięsa.

**Słowa kluczowe:** zawartość tłuszczu, drobne mięso wieprzowe, komputerowa analiza obrazu, peklowanie

### Wprowadzenie

Konkurencja na rynku mięsa, coraz bardziej wymagający konsument oraz nowelizacja przepisów związanych z obecnością Polski w Unii Europejskiej zmuszają producentów do podjęcia działań w kierunku standaryzacji gotowego wyrobu. Wynika to zarówno z dążeń do uzyskania ściśle określonych efektów ekonomicznych, jak też z oczekiwania przez konsumentów produktów o wyrównanej jakości. Zmiany przepisów dotyczących zawartości tłuszczu w przetworach mięsnych, a także tendencje żywieniowe zmierzające do zmniejszenia zawartości tego składnika w diecie, obligują producentów do ścisłej kontroli składu surowcowego przetworów mięsnych [5, 8].

---

*Dr inż. K. Dasiewicz, prof. dr hab. A. Pisula, dr hab. M. Słowiński prof. SGGW, mgr inż. A. Noga, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa*



Z tego powodu wzrosło zapotrzebowanie na szybkie i obiektywne metody oceny jakości mięsa, w tym także określania zawartości tłuszczu. Postęp techniczny i wymóg dokładności analiz przyczynia się do poszukiwania szybkich metod oceny zawartości tego składnika. W opracowywanych metodach stosuje się automatyzację i modyfikację klasycznych metod ekstrakcyjnych. Wykorzystują one różnice właściwości fizykochemicznych lub zawartości składników mineralnych w tłuszczu w porównaniu z fazą wodno-białkową tkanki mięśniowej [4, 13, 28].

Metody referencyjne z reguły nie znajdują zastosowania w laboratoriach zakładowych. Dostarczają one najbardziej wiarygodnych wyników, jednak przeprowadzenie analiz zgodnie z tymi metodami nie jest ani proste, ani szybkie. W przemyśle pożądane są natomiast takie metody, które odznaczają się wystarczającą wiarygodnością (dokładnością), a przy tym są łatwe do wykonania i pozwalają na szybkie uzyskanie wyników [2]. Jednym ze skutecznych rozwiązań umożliwiających analizę cech jakościowych okazało się zastosowanie systemów wizyjnych.

Możliwości zastosowania metody komputerowej analizy obrazu w technologii żywności są bardzo szerokie. Jak podają liczni autorzy, może ona być wykorzystywana w badaniu jakości mięsa wieprzowego [9, 17, 20, 22], wołowego [1, 6, 10, 14, 16, 29, 30, 31], baraniny [11] czy mięsa drobiowego [21, 27]. Prowadzone dotychczas badania dotyczyły oceny mięsności i klasyfikacji tusz dużych zwierząt rzeźnych i tuszek drobiowych, określenia barwy mięsa, jego marmurkowatości, oceny jakości farszów, jak i gotowych przetworów, a także monitoringu procesu produkcyjnego. Komputerowa analiza obrazu umożliwia zastąpienie oka ludzkiego kamerą oraz techniką komputerową. Zaletą systemu analizy obrazu jest szybkość, powtarzalność oraz nieinwazyjność [3, 15, 18, 19, 32].

Celem niniejszych badań była ocena możliwości użycia komputerowej analizy obrazu do oceny jakości i zawartości tłuszczu w drobnym, peklowanym mięsie wieprzowym kl. II, a więc surowcu bardzo często wykorzystywanym w przetwórstwie.

### **Materiał i metody badań**

Materiał do badań stanowiło drobne mięso wieprzowe kl. II, pochodzące z wykrawania wieprzowych elementów zasadniczych w warunkach przemysłowych. Badania przeprowadzono w 20 powtórzeniach, w których każdorazowo analizie poddawano próbki mięsa o masie około 3 kg. Mięso rozdrabniano w wilku laboratoryjnym przy użyciu szarpaka, a następnie peklowano w warunkach chłodniczych, stosując 2 % dodatek standardowej mieszanki peklującej (99,4 % NaCl i 0,6 % NaNO<sub>2</sub>). W pierwszej części doświadczenia zdjęcia wykonywano po 1 i 24 h peklowania. Każdą partię surowca umieszczano w stanowisku pomiarowym w celu wykonania serii zdjęć aparatem cyfrowym. Zdjęcia wykonywano w standardowych warunkach z wykorzystaniem oświetlenia halogenowego, żarowego, jarzeniowego i tła niebieskiego, zielonego



i czarnego. Próbkę mięsa fotografowano z wykorzystaniem wszystkich kombinacji użytego oświetlenia i barwy tła. Po wykonaniu zdjęć (po 24 h peklowania) pobierano reprezentatywną próbkę mięsa wielkości ok. 0,5 kg do oceny laboratoryjnej. Przed wykonaniem oznaczeń fizykochemicznych mięso rozdrabniano dwukrotnie w wilku laboratoryjnym przy użyciu siatki o średnicy otworów 3 mm i dokładnie mieszano. Zawartość podstawowych składników chemicznych w badanym mięsie oznaczano metodami odwoławczymi: tłuszczu metodą Soxhleta [25], białka metodą Kjeldahla [23] oraz wody metodą suszenia [24]. W badanym mięsie oznaczano także wybrane wyróżniki właściwości technologicznych: pH [26], ilość wycieku po obróbce termicznej ogrzewając około 30 g mięsa w łaźni wodnej w temp. 70 °C przez 30 min oraz określano zawartość barwników ogółem i nitrozylobarwników oraz wyliczano stopień ich przereagowania [12]. Na podstawie wykonanych zdjęć określano udział pól białych i czerwonych oraz przeprowadzano analizę składowych barwy R, G, B (mięsa, tłuszczu i całego obrazu). Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej wykorzystując program Statgraphics 4.1. W statystycznej analizie otrzymanych wyników obliczono średnie arytmetyczne, odchylenie standardowe, wartości najmniejsze i największe otrzymanych wyników podstawowego składu chemicznego, wybranych właściwości technologicznych oraz parametrów wyznaczonych metodą komputerowej analizy obrazu. Stosując jednoczynnikową analizę wariancji określono istotność różnic średnich wartości mierzonych parametrów. Obliczono również współczynniki korelacji między parametrami wyznaczonymi przy użyciu metody komputerowej analizy obrazu a podstawowym składem chemicznym oraz wybranymi właściwościami technologicznymi badanego mięsa.

### **Wyniki i dyskusja**

Wartości średnie zawartości podstawowych składników chemicznych oraz wybranych wyróżników określających właściwości technologiczne drobnego mięsa wieprzowego kl. II (tab. 1), kształtowały się na poziomie podawanym w literaturze. Należy jedynie zaznaczyć, że poszczególne partie badanego mięsa różniły się pod względem zawartości tłuszczu, co wpłynęło na zróżnicowanie jego właściwości technologicznych.

Na podstawie wykonanych zdjęć, a następnie przeprowadzonej komputerowej analizy obrazu stwierdzono istotny wpływ rodzaju oświetlenia na składowe barwy R, G, B (mięsa, tłuszczu, całego obrazu) oraz udział pól białych w przypadku mięsa peklowanego przez 1 i 24 h. Niższe średnie wartości składowej barwy R oznaczono stosując oświetlenie jarzeniowe. Tendencje takie zostały zaobserwowane niezależnie od czasu peklowania mięsa. Wartości składowych barwy R (mięsa, tłuszczu, całego obrazu) stwierdzone na zdjęciach wykonanych przy oświetleniu halogenowym i żarowym nie były istotnie zróżnicowane. Natomiast w przypadku składowych G i B (mięsa,

tłuszczu, całego obrazu) zarówno w przypadku mięsa peklowanego przez 1, jak i 24 h tendencją do najwyższych średnich ich wartości zaobserwowano przy zastosowaniu oświetlenia jarzeniowego, przy czym nie różniły się one istotnie od stwierdzonych na zdjęciach wykonanych przy użyciu oświetlenia halogenowego.

Tabela 1

Zawartość podstawowych składników chemicznych w drobnym mięsie wieprzowym kl. II, peklowanym przez 24 h oraz wybrane właściwości technologiczne i składowe barwy a\*, b\*, L\* badanego mięsa.

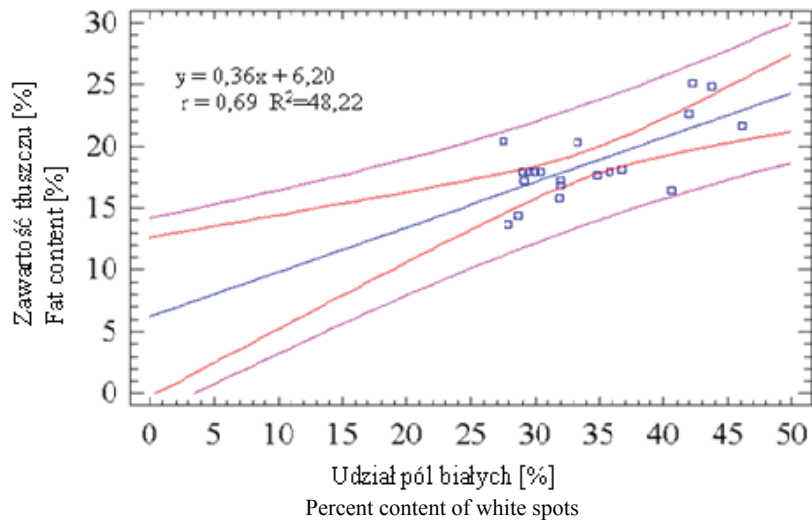
Content of basic chemical components in the pork trimmings of Class II, cured for 24 h, and some selected technological properties and colour values a\*, b\*, L\* colour components of the meat analyzed.

Wyróżnik Characteristics	Zawartość wody Water content [%]	Zawartość białka Protein content [%]	Zawartość tłuszczu Fat content [%]	Zawartość barwników hemowych Heme pigment content [ppm heminy]	Zawartość nitrozylobarwników Nitrosyl heme pigment content [ppm]
x	61,8 ± 2,9	17,6 ± 1,6	18,6 ± 3,1	83,8 ± 13,5	35,2 ± 8,2
Min	56,5	14,3	13,7	61,2	24,1
Max	66,7	21,2	25,1	107,4	48,1
Wyróżnik Characteristic	Ilość wycieku po obróbce termicznej Cooking loss [%]	pH	Składowe barwy / Colour components		
			a*	b*	L*
X	10,2 ± 5,6	6,0 ± 0,2	11,4 ± 2,5	7,5 ± 2,0	58,5 ± 5,5
min	3,1	5,8	6,6	3,0	41,4
max	19,3	6,3	15,3	10,1	66,6

x - wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; min - wartość minimalna / minimal value; max - wartość maksymalna / maximum value.

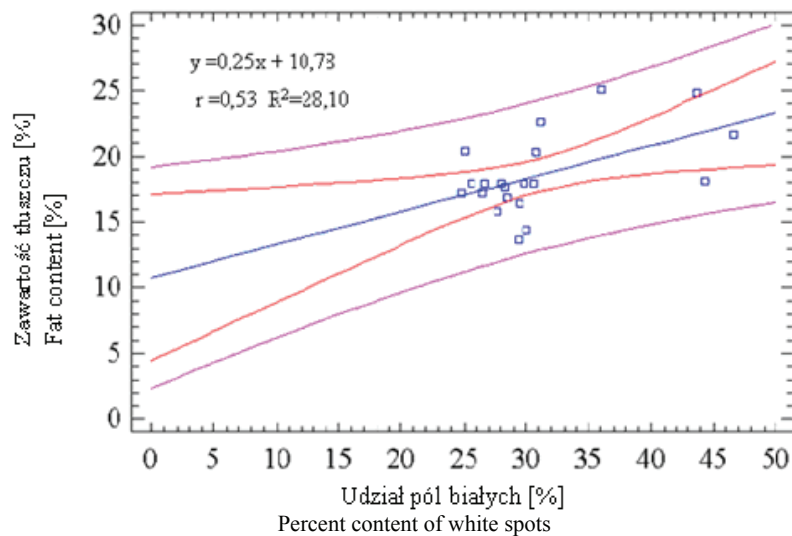
Niezależnie od czasu peklowania barwa tła istotnie różnicowała zarówno udział pól białych i czerwonych, jak i wartości składowych barwy R, G, B mięsa i tłuszczu. Nie stwierdzono natomiast istotnych różnic średnich wartości R, G, B całego obrazu.

W celu określenia optymalnych warunków wykonywania zdjęć wykorzystywanych do szacowania zawartości tłuszczu w zapeklowanym drobnym mięsie wieprzowym kl. II przeprowadzono analizę korelacji między udziałem pól białych wyznaczonych metodą KAO a zawartością tłuszczu oznaczoną metodą Soxhleta. W przypadku mięsa peklowanego przez 1 godzinę najwyższe współczynniki korelacji i dyskryminacji ( $r = 0,83$ ;  $R^2 = 69,00\%$ ) wyliczono w przypadku KAO przeprowadzonej na zdjęciach wykonanych przy oświetleniu halogenowym na tle zielonym. Stwierdzona zależność



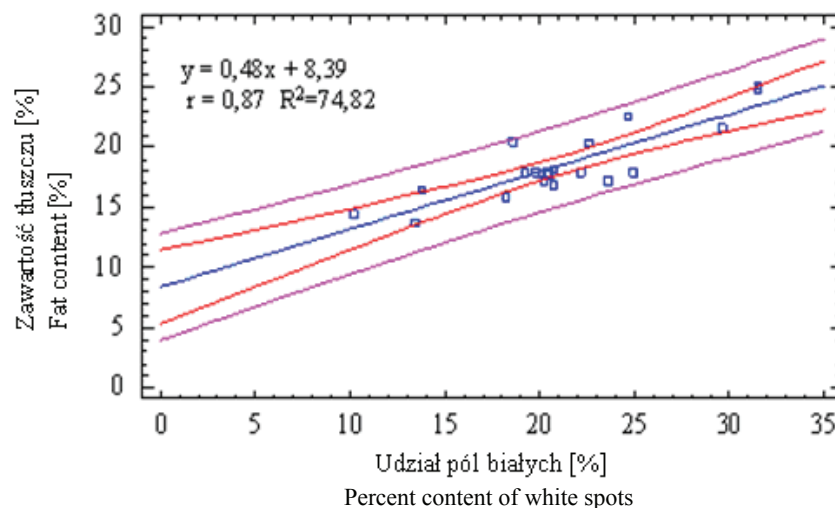
Rys. 1. Krzywa regresji pomiędzy udziałem pól białych wyznaczonych metodą KAO a zawartością tłuszczu oznaczoną metodą Soxhleta w badanym mięsie wieprzowym kl. II peklowanym przez 24 h (oświetlenie jarzeniowe, tło niebieskie).

Fig. 1. Regression curve of the content of white fields determined using VIA methods and fat content determined using a Soxhlet method in the analyzed pork trimmings of class II cured for 24 hours (fluorescent light, blue background).



Rys. 2. Krzywa regresji pomiędzy udziałem pól białych wyznaczonych metodą KAO a zawartością tłuszczu oznaczoną metodą Soxhleta w badanym mięsie wieprzowym kl. II peklowanym przez 24 h (oświetlenie jarzeniowe, tło czarne).

Fig. 2. Regression curve of the content of white fields determined using VIA methods and fat content determined using a Soxhlet method in the analyzed pork trimmings of class II cured for 24 hours (fluorescent light, black background).



Rys. 3. Krzywa korelacji pomiędzy udziałem pól białych wyznaczonych metodą KAO a zawartością tłuszczu oznaczoną metodą Soxhleta w badanym mięsie wieprzowym kl. II peklowanym przez 24 h (oświetlenie jarzeniowe, tło zielone).

Fig. 3. Regression curve of the content of white fields determined using VIA methods and fat content determined using a Soxhlet method in the analyzed pork trimmings of class II cured for 24 hours (fluorescent light, green background).

jest zgodna z wynikami prowadzonych wcześniej prac związanych z zastosowaniem komputerowej analizy obrazu do szacowania jakości niepeklowanego drobnego mięsa wieprzowego kl. II. W pracach tych wykazano, że optymalne warunki do szacowania zawartości tłuszczu metodą KAO w drobnym mięsie wieprzowym kl. II to właśnie oświetlenie halogenowe i tło zielone [7, 8]. Zgodność ta może wynikać także z faktu, że 1 h peklowania to zbyt krótki czas na to, aby z mioglobiny powstała nitrozyloglobina.

W przypadku mięsa peklowanego przez 24 h statystycznie istotne współczynniki korelacji i dyskryminacji między udziałem pól białych i zawartością tłuszczu wyliczono prowadząc analizę zdjęć wykonanych przy zastosowaniu oświetlenia jarzeniowego i wszystkich trzech barwach tła. Wyliczone współczynniki korelacji i dyskryminacji pomiędzy udziałem pól białych a zawartością tłuszczu wyniosły:  $r = 0,69$  i  $R^2 = 48,22$  % w przypadku tła niebieskiego,  $r = 0,53$  i  $R^2 = 28,10$  % czarnego oraz  $r = 0,87$  i  $R^2 = 74,82$  % zielonego (rys. 1, 2 i 3). Wyliczone współczynniki dyskryminacji wskazują, że zastosowanie w KAO tła zielonego i oświetlenia jarzeniowego pozwala najdokładniej oszacować zawartość tłuszczu w peklowanym drobnym mięsie wieprzowym kl. II, gdyż w tym przypadku zawartość tłuszczu w 74,82 % objaśniana jest przez udział pól białych określonych na zdjęciu mięsa. W przypadku pozostałych badanych kombinacji

rodzajów oświetlenia i barw tła wartość ta była znacznie niższa, więc niecelowe jest ich zastosowanie w praktyce.

Niezależnie od rodzaju oświetlenia, barwy tła oraz czasu peklowania stwierdzono istotne zależności pomiędzy składowymi barwy R, G, B tłuszczu a zawartością w mięsie wody oznaczoną metodą odwoławczą. Współczynniki korelacji i dyskryminacji kształtowały się odpowiednio na poziomie od 0,46 do 0,86 i 21,20 do 74,01 %.

W zależności od zastosowanych warunków pomiarowych stwierdzono istotne korelacje pomiędzy składowymi barwy R, G, B (mięsa, tłuszczu i całego obrazu) a poszczególnymi wyróżnikami jakości technologicznej i składowymi barwy  $a^*$ ,  $b^*$   $L^*$ . Przy oświetleniu halogenowym i żarowym, niezależnie od barwy tła, wyliczono najwięcej istotnych zależności między składowymi R, G, B a ilością wycieku po obróbce termicznej oraz składową barwy  $a^*$ . Jednak wyliczone współczynniki korelacji nie wskazują jednoznacznych tendencji. Zastosowane rodzaje oświetlenia i barwy tła pozwalają oszacować wybrane wyróżniki jakości technologicznej i składowe barwy  $a^*$ ,  $b^*$   $L^*$ , niemożliwe jest jednak zastosowanie jednego ich zestawu do określenia wszystkich badanych cech jakościowych mięsa peklowanego.

## Wnioski

1. W przypadku drobnego mięsa wieprzowego kl. II peklowanego przez 1 h stwierdzono istotną korelację pomiędzy zawartością tłuszczu oznaczonego odwoławczą metodą Soxhleta a udziałem pól białych wyznaczonych metodą komputerowej analizy obrazu przy zastosowaniu tła zielonego i oświetlenia halogenowego. Zbyt krótki czas peklowania nie powodował zmiany barwy mięsa, dlatego też optymalne wydaje się stosowanie warunków pomiarowych, jak w przypadku mięsa wychłodzonego niepeklowanego.
2. W przypadku drobnego mięsa wieprzowego kl. II peklowanego przez 24 h najwyższe istotne wartości współczynników korelacji i dyskryminacji ( $R^2 = 74,82\%$ ) stwierdzono pomiędzy zawartością tłuszczu oznaczonego metodą Soxhleta a ilością pól białych określoną metodą komputerowej analizy obrazu, stosując oświetlenie jarzeniowe i tło zielone, co wskazuje na możliwość wykorzystania takich warunków pomiaru do szacowania zawartości tłuszczu w mięsie tego rodzaju.
3. Zastosowane rodzaje oświetlenia i barwy tła pozwalają oszacować wybrane wyróżniki jakości technologicznej i składowe barwy  $a^*$ ,  $b^*$   $L^*$ , niemożliwe jest jednak zastosowanie jednego ich zestawu do określenia wszystkich badanych cech jakości mięsa peklowanego.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura


- [1] Albrecht E., Wegner J., Ender K.: Eine neue Methode zur objektiven Bewertung der Marmorierung von Rindfleisch. *Fleischwirtsch.*, 1996, **76**, 1, 95.
- [2] Arneth W.: Chemische Grundlagen der Umrötung. *Fleischwirtsch.*, 1998, **78**, 868-874.
- [3] Brosnan T., Sun D.: Improving quality inspection of food products by computer vision – a review. *J. Food Eng.*, 2004, **61**, 3-16.
- [4] Caban A.: Wpływ procesu mieszania na szacowanie zawartości tłuszczu metodą Komputerowej Analizy Obrazu w drobnym mięsie wieprzowym kl. II. Praca magisterska, Zakład Technologii Mięsa, SGGW, Warszawa 2005.
- [5] Cierach M. Szaciło K.: Przetwory mięsne o zmniejszonej zawartości tłuszczu. *Gosp. Mięś.*, 2004, **56**, 9, 30-36.
- [6] Dasiewicz K.: Badania nad zastosowaniem Komputerowej Analizy Obrazu do oceny jakości mięsa wołowego. Praca doktorska. Wydział Technologii Żywności, Katedra Technologii i Oceny Żywności, SGGW, Warszawa 2001.
- [7] Dasiewicz K., Mierzwińska I.: The use of a computer digital analysis for evaluating the quality of pork trimming. *Acta Sci. Pol.*, 2006, **5**, 2, 85-91.
- [8] Dasiewicz K., Szymański P.: Optymalizacja warunków szacowania (metodą komputerowej analizy obrazu) tłuszczu w drobnym mięsie wieprzowym klasy II. *Post. Techn. Przetw. Spoż.*, 2005, **2**, 44-58.
- [9] Faucitano L., Huff P., Teuscher F., Garipey C., Wegner J.: Application of computer image analysis to measure pork marbling characteristics. *Meat Sci.*, 2005, **69**, 537-543.
- [10] Gerrard D.E., Gao X., Tan J.: Beef marbling and color score determination by image processing. *J. Food Sci.*, 1996, **61**, 1, 145.
- [11] Hopkins D.L., Safari E., Thompson J.M., Smith C.R.: Video image analysis in the Australian meat industry – precision and accuracy of predicting lean meat yield in lamb carcasses. *Meat Sci.*, 2004, **67**, 269-274.
- [12] Horsney M.C.: The colour of cooked pork. *J. Sci. Food Agric.*, 1956, **7**, 9, 534.
- [13] Kopeć W.: Szybkie analizy składu chemicznego mięsa i przetworów mięsnych. *Gosp. Mięś.*, 1998, **50**, 9, 70-73.
- [14] Kuchida K., Yamaki T., Mizuma Y.: Evaluation of meat quality in Japanese beef cattle by computer image analysis. *Anim. Sci. Technol.*, 1992, **63**, 2, 121.
- [15] Lewicki P.: Zastosowanie komputerowej analizy obrazu w technologii żywności. *Przem. Spoż.*, 1995, **47**, 5, 155-157.
- [16] Li J., Tan J., Shatadal P.: Classification of tough and tender beef by image texture analysis. *Meat Sci.* 2001, **57**, 341-346.
- [17] Lu, J., Tan, J., Shatadal, P., & Gerrard, D. E.: Evaluation of pork color by using computer vision. *Meat Sci.*, 2000, **56**, 57-60.
- [18] Makala H.: Komputerowa analiza obrazu żywności w technologii żywności ze szczególnym uwzględnieniem technologii mięsa. *Przem. Spoż.*, 1995, **49**, 9, 24-29.
- [19] Newman P. B.: The use of video image analysis for quantitative measurement of visible fat and lean in meat. Part 4 – Application of image analysis measurement techniques to minced meats. *Meat Sci.*, 1987, **19**, 139-150.
- [20] O'Sullivan, M. G., Byrne, D. V., Martens, H., Gidskehaug, L. H., Andersen, H. J., Martens, M.: Evaluation of pork color: prediction of visual sensory quality of meat from instrumental and computer vision methods of color analysis. *Meat Sci.*, 2003, **65**, 909-918.

- [21] Park, B., Lawrence, K. C., Windham, W. R., Chen, Y. R., Chao, K.: Discriminant analysis of dual-wavelength spectral images for classifying poultry carcasses. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2002, **33**, 219-231.
- [22] Pisula A., Dasiewicz K., Flis A.: Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do standaryzacji składu chemicznego drobnego mięsa wieprzowego kl. 2 w ciągłych liniach rozbiorowych. *Post. Techn. Przetw. Spoż.*, 2004, **1**, 8-13.
- [23] PN-75/A-04018. Oznaczenie zawartości azotu metodą Kjeldahla i przeliczenie na białko.
- [24] PN-ISO 1442: 2000. Oznaczenie zawartości wody.
- [25] PN-ISO 1444: 2000. Oznaczenie zawartości tłuszczu wolnego.
- [26] PN-ISO 2917: 2001. Oznaczenie zawartości pH.
- [27] Słowiński M.: Badania nad zastosowaniem szybkich, pośrednich metod do oceny jakości tuszek i mięsa drobiowego. Rozpr. habil. Wydz. Technologii Żywności, SGGW, Warszawa 2005.
- [28] Strączyński G.: Nowoczesne metody analizy białka i tłuszczu. XXX Sesja Naukowa KTiChŻ PAN, Kraków 1999, s. 272.
- [29] Szorc J.: Ocena zawartości tkanki tłuszczowej w półtuszkach wieprzowych. *Gosp. Mięś.*, 2004, **56**, 3, 28-32.
- [30] Tan J.: Meat quality evaluation by computer vision. *J. Food Eng.*, 2004, **61**, 27-35.
- [31] Unklesbay, K., Unklesbay, N., Keller, J.: Determination of internal color of beef ribeye steaks using digital image analysis. *Food Microstructure*, 1986, **5**, 231-277.
- [32] Wajdzik J.: Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do oceny zmian w mięsie szynki. *Gosp. Mięś.*, 2004, **56**, 6, 18-21.

## THE USE OF VIDEO IMAGE ANALYSIS TO ESTIMATE QUALITY OF CURED PORK TRIMMINGS OF CLASS II

### S u m m a r y

The main objective of this study was to evaluate the possibility of applying a Video Image Analysis to estimate fat content and technological quality of cured pork trimmings of Class II. The parameters determined using the Video Image Analysis, (i.e. the R, G, and B components of the colour of meat, fat, and of the whole picture, as well as the content of white and red spots), were correlated with other characteristics of meat quality. Based on the analysis performed (the trimmings, cured for 24 hours, were analysed), it was found that the highest, statistically significant values of the correlation and discrimination coefficients were between the fat content levels determined by a Soxhlet method and the number of white spots recorded by the Video Image Analysis with the use of luminescent light and green background. According to this conclusion, there is an option to use these specific measurement conditions to estimate fat content in meat of this type.

**Key words:** fat content, pork trimmings, Video Image Analysis, curing 



MIROŚŁAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK, WŁODZIMIERZ DOLATA,  
MICHAŁ PIĄTEK, KRYSZTOF MICHAŁSKI

## WPLYW WYMIANY TŁUSZCZU ZWIERZĘCEGO TŁUSZCZEM ROŚLINNYM I BŁONNIKIEM POKARMOWYM NA JAKOŚĆ FARSZÓW I KIELBAS DROBNO ROZDROBNIONYCH

### Streszczenie

Badano wpływ wymiany tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym Akoroma OM i preparatem błonnika pszennego Vitacel WF 400 LC na jakość drobno rozdrobnionych farszów mięsnych i wyprodukowanych z nich kielbas. Tłuszcz zwierzęcy wymieniano Akoromą OM w ilości 20 % (w postaci stałej i w postaci emulsji) z dodatkiem aromatu mięsa. W farszach oznaczono lepkość pozorną, ilość wycieku cieplnego i zawartość wody wolnej. W wyprodukowanych kielbasach oznaczono podstawowy skład chemiczny (białko, tłuszcz, woda) i poddano je sensorycznej ocenie pożądalności. Najlepsze jakościowo kielbasy uzyskano z farszu wyprodukowanego z wymianą tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym w postaci emulsji i z dodatkiem aromatu mięsa.

**Słowa kluczowe:** drobno rozdrobniony farsz mięsny, błonnik pszenny, tłuszcz roślinny

### Wprowadzenie

Tłuszcz jako jeden z podstawowych składników farszu odgrywa szczególną rolę w kształtowaniu reologicznej charakterystyki kutowanych farszów mięsnych i tekstury gotowego produktu oraz jego smakowitości i soczystości [2, 3, 7, 14]. Ze wzrostem udziału tłuszczu twardego w farszu zwiększają się wartości parametrów reologicznych, które charakteryzują lepkosprężyste właściwości układu [4]. Istotne zmniejszenie zawartości tłuszczu powoduje, że produkt staje się „pusty” smakowo, jego tekstura staje się bardziej sztywna, gumowata i mączysta. Jednocześnie stwierdza się większy wyciek podczas obróbki termicznej oraz obniża się wydajność produktu [9, 12]. Tłuszcz roślinny, w porównaniu z tłuszczem zwierzęcym, zawiera dużą ilość nienasyconych kwasów tłuszczowych. Wśród wielu badań wykazano, że zastąpienie kwasów tłuszcz-

---

*Dr inż. M. Krzywdzińska-Bartkowiak, prof. dr hab. W. Dolata, mgr inż. M. Piątek, mgr K. Michalski,  
Instytut Technologii Mięsa, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,  
ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*



czowych nasyconych przez jednonienasycone powoduje obniżenie stężenia cholesterolu całkowitego oraz cholesterolu LD w surowicy krwi. Ponadto, kwasy jednonienasycone nie obniżają poziomu cholesterolu HDL i nie wpływają na poziom triacylogliceroli we krwi [10]. Postęp w technologii żywności uwydatnia możliwość modelowania określonych funkcji fizjologicznych w organizmie poprzez dietę, która ma znaczący wpływ na ludzkie zdrowie. Kiełbasy drobno rozdrobnione zawierają znaczne ilości tłuszczu zwierzęcego, który z kolei zawiera niewielką ilość nienasyconych kwasów tłuszczowych [11]. Tłuszcze roślinne są coraz powszechniej używanymi zamiennikami tłuszczu zwierzęcego. Dodatek olejów roślinnych m.in. do wyrobów mięsnych spełnia postulat żywieniowy dotyczący wzbogacania tego typu produktów w nienasycone kwasy tłuszczowe. Jednak produkty takie są bardziej podatne na utlenianie [17].

Obecnie coraz częściej w przemyśle spożywczym wykorzystuje się preparaty błonnikowe ze względu na ich korzystny wpływ na teksturę i konsystencję, tworzenie emulsji, a także wiązanie wody. Preparaty zawierające włókno pokarmowe znajdują zastosowanie w produkcji przetworów mięsnych, takich jak: produkty z mięsa mielonego, kiełbasy parzone, wędliny drobiowe, wędzonki parzone itp. [5, 6, 7, 8, 15, 16].

Celem pracy była ocena wpływu wymiany tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym Akoroma OM oraz błonnikiem pszennym Vitacel VL 400 LC na właściwości reologiczne farszów oraz na sensoryczne wyróżniki jakościowe wędlin drobno rozdrobnionych.

### **Materiał i metody badań**

Materiałem badawczym była kiełbasa drobno rozdrobniona typu parówkowa, wyprodukowana w Przetwórni Doświadczalnej Instytutu Technologii Mięsa Akademii Rolniczej w Poznaniu, o składzie recepturowym: mięso drobne kl. III – 25 %, tłuszcz drobny – 25 %, podgardle – 12,5 %, emulsja ze skórek – 12,5 %, woda z lodem – 22 %, mączka ziemniaczana, sól, białko, pieprz, gałka muskatołowa – 3 %. W kiełbasach doświadczalnych 20 % tłuszczu drobnego wymieniano tłuszczem roślinnym o nazwie handlowej Akoroma OM (patent szwedzkiej firmy Karlshamns) w różnych postaciach (stałej lub emulsji) oraz 2 % tłuszczu drobnego wymieniano preparatem błonnika pszenneho Vitacel VL 400 LC, uwadniając go w stosunku 1:5. W 100 g Akoromy OM zawarte są następujące rodzaje tłuszczów: nasycone – 41 g, jednonienasycone – 44 g, wielonienasycone – 15 g, cholesterol < 5 mg i kwasów tłuszczowych trans < 1 g. Surowiec mięsny i tłuszczowy rozdrabniano w wilku, przez siatkę o średnicy otworów 3 mm. Mięso peklowano przez 24 h z dodatkiem mieszanki peklującej w temp. 4 – 6 °C i kutrowano, podając do misy kutra kolejno: mięso, wodę z lodem oraz tłuszcz. Czas trwania procesu kutrowania wynosił 8 min. Końcowa temperatura farszu w procesie kutrowania nie przekroczyła 12 °C. Otrzymano następujące próby: K – próba kontrolna, KF- próba kontrolna z dodatkiem fosforanów, TS –wymiana

20 % tłuszczu zwierzęcego Akoromą OM w postaci stałej, TSA - wymiana 20 % tłuszczu zwierzęcego Akoromą OM w postaci stałej z dodatkiem aromatu mięsa, TE - wymiana 20 % tłuszczu zwierzęcego Akoromą OM w postaci emulsji, TEA - wymiana 20 % tłuszczu zwierzęcego Akoromą OM w postaci emulsji z dodatkiem aromatu mięsa. Wyprodukowane farsze nadziewano w osłonki naturalne o średnicy 28 – 30 mm, poduszano w temp. 35 °C przez 30 min, wędzono w temp. 60 °C, a następnie parzono w 75 °C w komorze wędzarniczo-parzelniczej do uzyskania temp. 70°C w centrum geometrycznym batonu. Kielbasy schładzano i przechowywano przez 24 h w chłodni, w temp. 4 – 6 °C.

Farsze badano w dniu, w którym prowadzono proces kutrowania. W farszach oznaczano: zawartość wody wolnej metodą opracowaną przez Wołowińską i Kelmana [19], wyciek cieplny - na podstawie ilości wydzielonego roztworu wodnego i tłuszczu podczas ogrzewania [13], lepkość pozorną - za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Rheotest 2 typ RV, stosując prędkość ścinania  $D = 1s^{-1}$  [2].

W wyprodukowanych kielbasach oznaczano podstawowy skład chemiczny: zawartość wody [22], zawartość białka [20] oraz zawartość tłuszczu [21]. Badane kielbasy poddano ocenie sensorycznej metodą skalowania liniowego, którą przeprowadził przeszkolony 5-osobowy zespół. Osoby oceniające przedstawiały swoje noty na oddzielnych skalach liniowych niestrukturowanych o długości 100 mm z oznaczeniami brzegowymi: odpowiada – nie odpowiada. Ocenie poddano następujące wyróżniki: konsystencja, soczystość, związanie, smak, barwa na przekroju i ogólna pożądalność. Uzyskanym wynikiem przyporządkowano odpowiednie wartości liczbowe, mierząc odległość od początku skali do zaznaczonego punktu [1].

Wyniki badań uzyskane z trzech serii produkcyjnych poddano analizie statystycznej za pomocą programu Statistica 6.0. Przeprowadzono analizę wariancji, a istotność różnic między wartościami średnimi analizowano testem Fishera. Wszystkie próby testowano na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Analizując skład podstawowy wyprodukowanych kielbas można stwierdzić, że zawartość białka, tłuszczu i wody nie różniła się statystycznie istotnie pomiędzy poszczególnymi wariantami (tab. 1).

Największą lepkością pozorną charakteryzował się farsz wyprodukowany z 20 % wymianą tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym w postaci emulsji (TE) oraz farsz wyprodukowany z 20 % wymianą tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym w postaci emulsji z dodatkiem aromatu mięsa (TEA). Próby te różniły się statystycznie istotnie od pozostałych wariantów. Najmniejszą lepkość odnotowano w farszu, w którym w miejsce tłuszczu zwierzęcego wprowadzono tłuszcz roślinny w postaci stałej zarówno w próbie bez dodatku aromatu mięsa (TS), jak i z jego obecnością (TSA) (tab. 1).

Najmniejszą zawartość wody wolnej i wycieku ciepłego stwierdzono w farszu próby kontrolnej (K) oraz z dodatkiem fosforanów (KF). Wartości te różniły się statystycznie istotnie od uzyskanych w pozostałych próbach (TS, TSA, TE, TEA) (tab. 1).

Tabela 1

Podstawowy skład oraz właściwości fizykochemiczne farszu.

Basic chemical composition and physical & chemical properties of meat batters.

Rodzaj próby Type of sample	Lepkość pozorna Apparent viscosity [Pa·s]	Wyciek ciepły Cooking loss [%]	Woda wolna Free water [%]	Białko Protein [%]	Tłuszcz Fat [%]	Woda Water [%]
K	458,5 <sup>a</sup>	7,44 <sup>a</sup>	10,1 <sup>a</sup>	10,1 <sup>a</sup>	25,6 <sup>a</sup>	60,4 <sup>a</sup>
KF	440,2 <sup>b</sup>	7,11 <sup>a</sup>	9,2 <sup>a</sup>	10,1 <sup>a</sup>	26,2 <sup>a</sup>	60,2 <sup>a</sup>
TS	434,6 <sup>b</sup>	15,1 <sup>b</sup>	12,4 <sup>b</sup>	10,2 <sup>a</sup>	25,9 <sup>a</sup>	60,4 <sup>a</sup>
TSA	439,7 <sup>b</sup>	15,1 <sup>b</sup>	11,9 <sup>b</sup>	10,3 <sup>a</sup>	25,9 <sup>a</sup>	60,4 <sup>a</sup>
TE	561,9 <sup>c</sup>	14,7 <sup>b</sup>	12,0 <sup>b</sup>	10,2 <sup>a</sup>	25,8 <sup>a</sup>	59,9 <sup>a</sup>
TEA	565,1 <sup>c</sup>	14,71 <sup>b</sup>	12,4 <sup>b</sup>	10,2 <sup>a</sup>	25,8 <sup>a</sup>	59,9 <sup>a</sup>

a,b,c - wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ),

a,b,c – mean values denoted by various letters and placed in the columns differ statistically significantly at  $p \leq 0.05$

Tabela 2

Wyniki oceny sensorycznej kielbas wyprodukowanych z udziałem tłuszczu roślinnego Akoroma OM (20 % wymiana tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym).

Sensory analysis of sausages produced using “Akoroma OM” vegetable fat (20% of animal fat was replaced with vegetable fat).

Rodzaj próby Type of sample	Wyróżniki sensoryczne / Sensory characteristics						
	konsystencja consistency	soczystość juiciness	związanie binding	smak taste	zapach aroma	barwa colour	pożądalność general desirability
K	6,2 <sup>a</sup>	6,1 <sup>a</sup>	5,8 <sup>a</sup>	6,7 <sup>a</sup>	5,6 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>	6,6 <sup>a</sup>
KF	7,1 <sup>a</sup>	6,3 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>	6,7 <sup>a</sup>	5,6 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>	6,9 <sup>a</sup>
TS	3,8 <sup>b</sup>	3,8 <sup>b</sup>	5,7 <sup>a</sup>	2,3 <sup>b</sup>	4,7 <sup>a</sup>	5,6 <sup>a</sup>	4,4 <sup>b</sup>
TSA	5,9 <sup>a</sup>	5,6 <sup>a</sup>	5,7 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>	5,6 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>	5,9 <sup>ab</sup>
TE	3,9 <sup>b</sup>	3,9 <sup>b</sup>	5,7 <sup>a</sup>	2,3 <sup>b</sup>	4,7 <sup>a</sup>	5,6 <sup>a</sup>	4,4 <sup>b</sup>
TEA	6,0 <sup>a</sup>	5,9 <sup>a</sup>	5,8 <sup>a</sup>	6,5 <sup>a</sup>	5,6 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>

a,b,c – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ),

a,b,c – mean values denoted by various letters and placed in the columns differ statistically significantly at  $p \leq 0.05$ .

Przeprowadzona ocena sensoryczna miała na celu określenie pożądalności wyprodukowanych wędlin (tab. 2). Wymiana tłuszczu zwierzęcego tłuszczem roślinnym „Akoroma OM”, zarówno w postaci stałej, jak i w postaci emulsji, wpłynęła na obniżenie not przyznanych wyrobom wyprodukowanym z udziałem tego tłuszczu w stosunku do wędliny kontrolnej. Jednak dodatek aromatu mięsa do wyżej wymienionych wariantów wpłynął na uzyskanie wartości nieróżniących się statystycznie istotnie od wyrobu kontrolnego. Pod względem konsystencji, soczystości i smaku można zauważyć wzrost wartości bezwzględnych w ocenie tych prób, w których w miejsce tłuszczu zwierzęcego wprowadzono tłuszcz roślinny oraz aromat mięsa wieprzowego. Najwyższe noty w ocenie pożądalności uzyskał wyrób wyprodukowany z udziałem tłuszczu roślinnego dodawanego w postaci emulsji oraz z dodatkiem aromatu mięsa wieprzowego. Wartości te różniły się statystycznie istotnie od wyrobów, w których tłuszcz roślinny wprowadzany był w postaci stałej i bez dodatku aromatu mięsa. Świadczy to o tym, że dodatek tłuszczu roślinnego, mimo prozdrowotnych przesłanek, w pewnym stopniu wpływa na pogorszenie walorów sensorycznych kielbasy. W badaniach przeprowadzonych przez Pyrcza i wsp. [7] tłuszcz zwierzęcy wymieniano olejem rzepakowym, słonecznikowym i margaryną „Rama”. Stwierdzono, że kielbasy wyprodukowane z zawartością olejów roślinnych cechowały się niższą jakością sensoryczną niż kielbasy wyprodukowane bez wymiany tłuszczu zwierzęcego [17]. Z kolei Vural [18] dowiódł, że częściowo wprowadzenie w miejsce tłuszczu zwierzęcego przeestryfikowanych olejów roślinnych przygotowanych z palmy, nasion bawełny, oliwy z oliwek oraz błonnika buraczanego nie powoduje znaczących zmian w wyglądzie, barwie, teksturze czy ogólnej pożądalności parówek.

## Wnioski

1. Wymiana tłuszczu zwierzęcego w ilości 20 % tłuszczem roślinnym Akoroma OM w postaci emulsji i 2 % preparatem błonnika pszennego wpłynęła na wzrost wartości lepkości pozornej drobno rozdrobnionych parzonych kielbas typu parówkowa.
2. Ocena sensoryczna badanych kielbas wykazała, że wędlina z 20 % wymianą tłuszczu zwierzęcego na tłuszcz roślinny w postaci emulsji oraz z dodatkiem aromatu mięsa wieprzowego jest smakowo zbliżona do wędliny kontrolnej oraz bardziej akceptowana niż kielbasa z dodatkiem tłuszczu roślinnego stałego z dodatkiem aromatu mięsa wieprzowego.

Wyniki oceny sensorycznej tego wariantu nie różniły się w sposób statystycznie istotny od próby kontrolnej.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Baryłko-Pikielna N.: Sensoryczna analiza profilowa i ocena konsumentcka w opracowywaniu nowych produktów żywnościowych. *Mat. Konf. Food Produkt Development*. AR, Poznań 1995, s. 207-220.
- [2] Claus J.R., Hunt M.C.: Low fat, high added-water bologna formulated with texture- modifying ingredients. *J. Food Sci.*, 1991, **56**, 643-647, 652.
- [3] Dolata W.: Wpływ dodatku tłuszczu i czasu kutowania na teksturę i ocenę organoleptyczną kielbas parzonych drobno rozdrobnionych. *Gosp. Mięś.*, 1992, 9: 20-24.
- [4] Dolata W.: Wpływ warunków kutowania surowców mięsnych i tłuszczowych na jakość farszów i wędlin. *Mięso i Wędliny*, 2001, **3**, 26-30.
- [5] Dolata W., Baranowska H., Piotrowska E., Chlebowska M., Krzywdzińska-Bartkowiak M.: The effect of the method and form in which wheat fiber is added on the water state in finely comminuted batters. XII Seminarium - Properties of water in foods. Warszawa 2001, pp. 178-183.
- [6] Dolata W., Piotrowska E., Chlebowska M.: Significant effect on texture and quality. The texture and quality of finely comminuted sausages produced with the addition of potato fibre. *Fleischwirt. Int.*, 2004, **1**, 62-65.
- [7] Dolata W., Piotrowska E., Makoła H., Krzywdzińska-Bartkowiak M., Olkiewicz M.: Wpływ częściowego zastąpienia tłuszczu błonnikiem ziemniaczanym na kształtowanie jakości farszów i drobno rozdrobnionych produktów mięsnych. *Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria*, 2002, **1 (2)**, 5-12.
- [8] Fernandez-Gines J.M., Fernandez-Lopez J., Sayas-Barbera E., Sendra E., Perez-Alvarez J.A.: Effect of storage conditions on quality characteristics of bologna sausages made with citrus fiber. *J. Food Sci.*, 2003, **2 (68)**, 710-715.
- [9] Huffman D.L.: The development of low-fat ground products. 39 ICoMST, 1-6, August 1993, Calgary, Abstracts and Review Papers, session 7, pp. 293-303.
- [10] Gawęcki J.: *Prawda o tłuszczach*. Wyd. Instytut Danone Fundacja Promocji Zdrowego Żywnienia. 1997.
- [11] Jiménez-Colmenero F.: Healthier lipid formulation approaches in meat-based functional foods. Technological option for replacement of meat fats by non-meat fats. *Trends Food Sci. Technol.*, 2007, **18**, 567-578.
- [12] Keeton J.: Low-fat products – technological problems with processing. *Meat Sci.*, 1994, **36, 2**, 261-276.
- [13] Kijowski J., Niewiarowicz A.: Emulsifying properties of proteins and meat from broiler breast muscles as affected by their initial pH values. *J. Food Technol.*, 1978, **13**, 451.
- [14] Krzywdzińska-Bartkowiak M., Dolata W., Piątek M.: Komputerowa analiza obrazu mikrostruktury drobno rozdrobnionych farszów mięsnych i wędlin z różnym udziałem tłuszczu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **3 (44) Supl.**, 131-139.
- [15] Mendoza E., Garcya M.L., Casas C., Selgas M.D.: Inulin as fat substitute in low fat dry fermented sausages. *Meat Sci.*, 2001, **57**, 387-393.
- [16] Piotrowska E., Dolata W., Baranowska H.M., Rezler R.: Quality assessment of finely comminuted sausages produced with the addition of different forms of modified starch. *Acta Agrophysica*, 2004, **4 (1)**, 129-139.
- [17] Pycz J., Kowalski R., Danyluk B.: Jakość kutowanych kielbas parzonych produkowanych z udziałem tłuszczów roślinnych. *Medycyna Wet.*, 2007, **1 (63)**, 118-122.

- [18] Vural H., Javidipour I., Ozbas O.O.: Effects of interesterified vegetable oils and sugarbeet fiber on the quality of frankfurters. *Meat Sci.*, 2004, **67**, 65-72.
- [19] Wolowińska V., Kelman B.: Razrabotka metodov opredelenija vlagopogłashhaemosti mjasa. Tr. VNIIMP, 1961, **2**, 128-134.
- [20] PN-75/A-04018. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- [21] PN-ISO 1444:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu wolnego.
- [22] PN-ISO 1444:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości wody (metoda odwoławcza).

#### **EFFECT OF REPLACING ANIMAL FAT WITH VEGETABLE FAT & WITH WHEAT FIBRE ON THE QUALITY OF BATTERS AND FINELY COMMUNUTED SAUSAGES**

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

Under the study presented, the effect was investigated of replacing animal fat with the “Akoroma OM” vegetable fat and with „Vitacel WF 400 LC” wheat fibre on the quality of finely comminuted meat batters and sausages manufactured from them. The amount of 20% of fat was replaced with a vegetable fat (both in the solid state and the emulsion form) with the addition of pork meat aroma.

In the batters, the apparent viscosity, drip loss, and free water content were determined. The basic chemical composition of the manufactured sausages was analyzed (protein, fat, water), and their general desirability was sensorily assessed. The best quality sausages were obtained from the batters produced using, instead of animal fat, vegetable fat in the form of emulsion and the addition of pork meat aroma.

**Key words:** finely comminuted meat batter, wheat fibre, vegetable fat ☒

DOROTA DEREWIAKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, KATARZYNA ROBAK

## ZAWARTOŚĆ TŁUSZCZU, CHOLESTEROLU ORAZ PRODUKTÓW UTLENIANIA CHOLESTEROLU W FARSZU PIEROGÓW MIĘSNYCH PODCZAS PRZECHOWYWANIA CHŁODNICZEGO I ZAMRAŻALNICZEGO

### Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu przechowywania farszu pierogów mięsnych w warunkach chłodniczych oraz zamrażalniczych na zawartość tłuszczu, cholesterolu oraz produktów utleniania cholesterolu. Analizie poddano farsz pierogów mrożonych oraz świeżych.

Po 14 dniach przechowywania pierogów zawartość tłuszczu w farszu pierogów mrożonych zmniejszyła się, natomiast w farszu pierogów świeżych nie uległa istotnym zmianom.

Przechowywanie przez dwa tygodnie świeżych pierogów z farszem mięsnym w warunkach chłodniczych prowadziło do większego ubytku zawartości cholesterolu niż w przypadku przechowywania pierogów mięsnych w warunkach zamrażalniczych. Zaobserwowano większy przyrost sumarycznej zawartości produktów utleniania cholesterolu podczas przechowywania pierogów w warunkach zamrażalniczych niż miało to miejsce podczas ich przechowywania w warunkach chłodniczych.

**Słowa kluczowe:** pierogi z farszem mięsnym, zawartość tłuszczu, cholesterol, produkty utleniania cholesterolu

### Wprowadzenie

Na rynku artykułów spożywczych poszerza się oferta żywności wygodnej, która cieszy się popytem wśród konsumentów ze względu na możliwość łatwego oraz szybkiego przyrządzenia posiłków. Jednak nie zawsze produkty te cechują się wysokimi walorami odżywczymi, co więcej mogą być one źródłem substancji biorących udział w powstawaniu rozmaitych jednostek chorobowych, przykładem są m.in. produkty utleniania cholesterolu.

---

*Mgr inż. D. Derewiaka, prof. dr hab. M. Obiedziński, mgr inż. K. Robak, Katedra Mikrobiologii, Biotechnologii i Oceny Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*



Cholesterol obecny w produktach pochodzenia zwierzęcego podczas przetwarzania oraz przechowywania żywności ulega niekorzystnym przemianom, w wyniku których degradowuje i utlenia się, tworząc produkty utleniania cholesterolu [1]. Jest to grupa związków, która przyczynia się m.in. do rozwoju miażdżycy i nowotworów [6, 11]. Badania dowodzą, że ilość powstających produktów utleniania cholesterolu podczas przetwarzania produktów żywnościowych oraz przechowywania może sięgać nawet 10% całkowitej zawartości cholesterolu [7].

Ze względów zdrowotnych korzystne jest zastosowanie procesów technologicznych oraz sposobu przechowywania żywności, które ograniczyłyby zawartość produktów utleniania cholesterolu w żywności. Zahamowanie powstawania produktów utleniania cholesterolu [PUC] może zostać osiągnięte poprzez stosowanie niskich zakresów temperatury podczas procesu przetwarzania żywności, pakowanie produktów spożywczych w sposób zabezpieczający przed dostępem tlenu, jak również przechowywanie w warunkach ograniczonego dostępu tlenu oraz w niskiej temperaturze [2, 3, 7, 16, 19].

Celem pracy było określenie zawartości tłuszczu, cholesterolu oraz produktów utleniania cholesterolu w farszu pierogów z mięsem podczas przechowywania przez 14 dni w warunkach chłodniczych (temp.  $5 \pm 2$  °C) i zamrażalniczych (temp. poniżej  $-18 \pm 2$  °C).

### **Material i metody badań**

Materiałem do badań były pierogi mięsne świeże oraz mrożone zakupione na rynku warszawskim w okresie od marca do czerwca 2007 roku. Pierogi mięsne mrożone-data produkcji: 20.12.2006, data przydatności do spożycia: 20.12.2007, opakowanie – torebka foliowa hermetycznie zamknięta. Pierogi mrożone przechowywano przez 14 dni w warunkach określonych przez producenta, czyli w zamrażarce w temp. poniżej  $-18$  °C. Pierogi mięsne świeże – data produkcji: 5.05.2007, data przydatności do spożycia: 11.05.2007, opakowanie – tacka polistyrenowa owinięta folią spożywczą. Pierogi świeże przechowywano przez 14 dni w warunkach określonych przez producenta, czyli w chłodziarce w temp.  $0 - 4$  °C.

Badane próbki pochodziły z dwóch różnych partii produkcyjnych, a analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

Zawartość tłuszczu oznaczano metodą grawimetryczną, polegającą na zważeniu ilości wyekstrahowanego tłuszczu z próbki [13].

Badania jakościowe i ilościowe cholesterolu oraz produktów utleniania cholesterolu wykonano przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym. Cholesterol oraz produkty utleniania cholesterolu wyodrębniano z tłuszczu na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi (metanol : chloroform, 1 : 2), a następnie poddawano transestryfikacji, stosując roztwór 2 M KOH w metanolu oraz



derywatacji przy użyciu mieszaniny sililującej (BSTFA + TMCS, 99:1). Analizy jakościowej cholesterolu oraz produktów utleniania cholesterolu dokonywano poprzez porównanie czasu retencji ich wzorców zakupionych w firmie Sigma oraz widm w bibliotekach NIST 147 oraz Wiley 175. Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach [8, 17, 18].

### Wyniki i dyskusja

Zawartość tłuszczu w farszu pierogów mrożonych zmniejszyła się podczas przechowywania przez dwa tygodnie (w temp. - 18°C) z 17,4 do 14,5 g/100 g. W farszu pierogów świeżych podczas przechowywania (temp. 0 – 4 °C) zaobserwowano niewielką tendencję spadkową, zawartość tłuszczu zmniejszyła się z 22,8 do 20,7 mg/100 g (tab. 1). Zbliżone wyniki zmniejszenia się zawartości tłuszczu podczas przechowywania mięsa bawolego oraz baraniego zaobserwowali Kowale i wsp. [9] oraz Rao i wsp. [15].

Tabela 1

Zawartość tłuszczu, cholesterolu oraz produktów utleniania cholesterolu w farszu pierogów świeżych i mrożonych, przechowywanych w warunkach chłodniczych i zamrażalniczych.

Content of fat, cholesterol, and cholesterol oxidation products in stuffing of the fresh and frozen meat dumplings stored in cooling and freezing conditions.

Oznaczany parametr Parameter being determined	Farsz pierogów świeżych Stuffing of fresh meat dumplings		Farsz pierogów mrożonych Stuffing of frozen meat dumplings	
	W dniu zakupu On the day of purchase	Po 2 tygodniach przechowywania After 2 weeks of storage	W dniu zakupu On the day of purchase	Po 2 tygodniach przechowywania After 2 weeks of storage
Zawartość tłuszczu [g/100 g] Fat content [g/100 g]	22,8 ± 2,5	20,7 ± 1,2	17,5 ± 0,5	14,5 ± 0,9
Zawartość cholesterolu [mg/100g] Cholesterol content [mg/100 g]	70,6 ± 8,2	60,9 ± 6,9	55,2 ± 6,2	51,5 ± 1,6
Zawartość sumy produktów utleniania cholesterolu [mg/100 g] Content of total cholesterol oxidation products [mg/100 g]	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	2,3 ± 0,3

We wszystkich badanych próbkach farszu zauważono tendencję zmniejszania się zawartości cholesterolu podczas przechowywania pierogów. W świeżych pierogach mięsnych przechowywanych w ciągu 2 tygodni (temp. 0 – 4 °C) zawartość cholesterolu zmniejszyła się średnio z 70,6 do 60,9 mg/100 g produktu, co stanowiło 13 % ubytek początkowej zawartości cholesterolu. W mrożonych pierogach przechowywanych przez 14 dni w (temp. – 18 °C) zawartość cholesterolu zmniejszała się z 55,2 do 51,5 mg/100 g, stanowiąc 6 % ubytek początkowej zawartości cholesterolu (tab. 1). Badania innych autorów [3, 9, 20] dowodzą, że podczas przechowywania produktów mięsnych następuje zmniejszenie zawartości cholesterolu sięgające nawet kilkunastu procent początkowej jego zawartości. Ubytek cholesterolu może być następstwem takich przemian tłuszczu, jak: polimeryzacja, degradacja lub oksydacja [1, 14].

W badanych próbkach farszu mięsnego stwierdzono obecność następujących produktów utleniania cholesterolu: 7 $\beta$ -hydroksycholesterol, 5,6 $\alpha$ -epoksycholesterol, 5,6 $\beta$ -epoksycholesterol, 25-hydroksycholesterol, 7-ketocholesterol. W świeżych pierogach mięsnych przechowywanych przez 2 tygodnie w warunkach chłodniczych sumaryczna zawartość produktów utleniania cholesterolu zwiększyła się z 0,4 do 1,4 mg/100 g produktu, natomiast w farszu pierogów mrożonych przechowywanych w warunkach zamrażalniczych łączna zawartość tych produktów uległa zwiększeniu z 0,3 do 2,3 mg/100 g (tab. 1). Wysoki wzrost zawartości produktów utleniania cholesterolu w próbkach nadzienia mięsnego pierogów mrożonych przechowywanych w warunkach zamrażalniczych, jak również pierogów świeżych przechowywanych w warunkach chłodniczych był wynikiem zmian autooksydacyjnych tłuszczu. Wyniki zawartości produktów utleniania cholesterolu uzyskane w niniejszym eksperymencie są zbliżone do zawartości produktów utleniania cholesterolu opisanych przez Larkensona i wsp. [10]. Sumaryczna zawartość produktów utleniania cholesterolu w surowych pulpetach wieprzowo - wołowych w dniu zakupu wynosiła 0,33 mg/100 g, natomiast po usmażeniu oraz przechowywaniu w warunkach chłodniczych przez 2 tygodnie zwiększyła się do 1,08 mg/100 g [10]. W badaniach prowadzonych przez Nam i wsp. [12] zaobserwowano, że łączna zawartość produktów utleniania cholesterolu w mięsie wieprzowym pakowanym w atmosferze tlenu była na poziomie 3,07 mg/100 g, następnie po 2 tygodniach przechowywania zwiększyła się do 5,56 mg/100 g. Ahn i wsp. [2] dowiedli, że pakowanie mięsa w sposób ograniczający dostęp tlenu skutecznie zabezpiecza produkty mięsne przed powstawaniem szkodliwych pod względem żywieniowym produktów utleniania cholesterolu. Mięso wołowe pakowane bez dostępu tlenu po tygodniu przechowywania zawierało 1,4 mg sumarycznej zawartości produktów utleniania cholesterolu w przeliczeniu na 100 g tłuszczu, natomiast pakowanie w sposób nieograniczający dostępu tlenu prowadziło do powstania 25,5 mg łącznej zawartości produktów utleniania cholesterolu w 100 g tłuszczu [2]. Z innych badań wynika, że przechowywanie mięsa indyczego w warunkach chłodniczych prowadzi do znacznego zwiększenia cał-

kowej zawartości produktów utleniania cholesterolu tj. z 2,3 mg/100 g tłuszczu w próbce wyjściowej do 6 mg/100 g w ciągu 3 dni przechowywania [5].

### Wnioski

1. Podczas przechowywania mrożonych pierogów mięsnych w warunkach zamrażalniczych przez okres dwóch tygodni zawartość tłuszczu w badanym farszu zmniejszyła się, natomiast zawartość tłuszczu w farszu pierogów świeżych przechowywanych w warunkach chłodniczych nie uległa istotnym zmianom.
2. Przechowywanie świeżych oraz mrożonych pierogów z mięsem w warunkach chłodniczych przez okres dwóch tygodni prowadziło do nieznacznego zmniejszenia zawartości cholesterolu oraz wyraźnego zwiększenia się łącznej zawartości produktów utleniania cholesterolu.
3. Przechowywanie mrożonych pierogów mięsnych w warunkach zamrażalniczych spowodowało znacznie większy wzrost sumarycznej zawartości produktów utleniania cholesterolu w porównaniu z farszem pierogów świeżych przechowywanych w warunkach chłodniczych.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Adcox C., Boyd L., Oerhl L., Allen J, Fenner G.: Comparative effects of phytosterol oxides and cholesterol oxides in cultured macrophage-derived cell lines. *J. Agric. Food. Chem.*, 2001, **49**, 2090-2095.
- [2] Ahn D.U., Nam K.C., Du M., Jo C.: Effect of irradiation and packaging conditions after cooling on the formation of cholesterol and lipid oxidation products in meats during storage. *Meat Sci.*, 2001, **57**, 413-418.
- [3] Angulo A.J., Romera J.M., Ramirez M., Gil. A.: Determination of cholesterol oxides in dairy products. Effect of storage conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 4318-4323.
- [4] Baggio S.R., Bragagnolo N.: The effect of heat treatment on the cholesterol oxides, cholesterol, total lipid and fatty acid contents of processed meat products. *Food Chem.* 2006, **95**, 611-619.
- [5] Boselli E. Caboni M.F., Frega N.G., Lercker G.: Cholesterol oxidation in pasta produced with eggs of different origin. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004, **218**, 410 – 414.
- [6] Guardiola F. Codony R., Addis P.B., Refecas M., Boatella J.: Biological effects of oxysterols: current status. *Food Chem. Toxic.*, 1996, **2**, 193-211.
- [7] Hur S.J., Park G.B., Joo S.T.: Formation of cholesterol oxidation products (COPs) in animal products. *Food Control*, 2007, **18**, 939–947.
- [8] Johnsson L., Dutta P.C.: Determination of phytosterol oxides in some food products by using an optimized transesterification method. *Food Chem.*, 2006, **97**, 606-613.
- [9] Kowale B.N., Rao V.K., Babu N.P., Sharma N., Bisht G.S.: Lipid oxidation and cholesterol oxidation in mutton during cooking and storage. *Meat Sci.*, 1996, **43**, 2, 195-202.

- [10] Larkenson B., Dutta P.C., Hansson I: Effects of frying and storage on cholesterol oxidation in minced meat products. *JAOAC*, 2000, **77**, 6, 675-680.
- [11] Lercker G., Rodrigues – Estrada M.T.: Cholesterol oxidation: presence of 7-ketocholesterol in different food products. *J. Food Comp. Anal.*, 2000, **13**, 625-631.
- [12] Nam K.C., Du M., Jo C., Ahn D.U.: Cholesterol oxidation products in irradiated raw meat with different packaging and storage time. *Meat Sci.*, 2001, **58**, 431-435.
- [13] Phillips K.M., Tarragó-Trani M.T., Grove T.M., Grün I., Lugogo R., Harris R.F., Stewart K.K.: Simplified gravimetric determination of total fat in food composites after chloroform-methanol extraction. *JAOCs*, 1997, **74**, 2, 137-142.
- [14] Ramírez M.R., Morcuende D., Mario Estévez, Cava R.: Effects of the type of frying with culinary fat and refrigerated storage on lipid oxidation and colour of fried pork loin chops. *Food Chem.*, 2004, **88**, 85-94.
- [15] Rao V.K., Kowale B.N., Babu N.P., Bisht G.S.: Effect of cooking and storage on lipid oxidation and development of cholesterol oxidation in water buffalo meat. *Meat Sci.*, 1996, **43**, 2, 179-185.
- [16] Rudzinska M., Flaczyk E., Amarowicz R., Wąsowicz E., Korczak J.: Antioxidative effect of crackling hydrolysates during frozen storage of cooked pork meatballs. *Eur. Food Res. Technol.*, 2007, **224**, 293-299.
- [17] Santos R., Limas E, Sousa M., da Conceição Castilho M, Ramos F., Noronha da Silveira M. I.: Optimization of analytical procedures for GC-MS determination of phytosterols and phytostanols in enriched milk and yoghurt. *Food Chem.*, 2007, **102**, 113-117.
- [18] Schmarr H-G, Gross H.B., Shibamoto T.: Analysis of polar cholesterol oxidation products: evaluation of a new method involving transesterification, solid phase extraction, and gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 512-517.
- [19] Thurner K., Razzazi-Fazeli E., Wagner K-H., Elmadfa I, Luf W.: Determination of cholesterol oxidation products in raw and processed beef and pork preparations. *Eur. Food Res. Technol.*, 2007, **224**, 797-800.
- [20] Wilczak J., Kulasek G.: Produkty utleniania cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego – wpływ na zdrowie zwierząt i ludzi. *Życie Wet.*, 2004, **79**, 9, 1-11.


#### CONTENT OF FAT, CHOLESTEROL AND CHOLESTEROL OXIDATION PRODUCTS IN MEAT DUMPLING STUFFING DURING STORAGE IN COOLING AND FREEZING CONDITIONS

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

The objective of the study was to examine the effect of storing meat dumplings in cooling and freezing conditions on the content of fat, cholesterol, and cholesterol oxidation products. The stuffing of fresh and frozen meat dumplings was analyzed.

The content of fat in the stuffing of frozen meat dumplings decreased during their 14 day storage, but it did not significantly change in the stuffing of fresh dumplings.

Two week storage of fresh meat dumplings with meat stuffing in cooling conditions led to a higher decrease in the cholesterol value than in the samples of meat dumplings after their storage in freezing conditions. A higher increase was found in the total cholesterol oxidation products contained in the meat stuffing of the dumplings stored in freezing conditions compared to the stuffing of dumplings stored in cooling conditions.

**Key words:** meat dumplings, fat content, cholesterol, cholesterol oxidation products 

JOLANTA KOWALSKA, ANNA BZDUCHA, DOROTA DEREWIAKA,  
KATARZYNA KOPAŃSKA, ANETA NITEK

## OCENA AUTENTYCZNOŚCI WYBRANYCH CZEKOLAD

### Streszczenie

Zgodnie z dyrektywą 2000/36/WE do wyrobów czekoladowych można stosować dodatek tłuszczu innego niż kakaowy w ilości do 5% ogólnej zawartości masy kakaowej.

Celem pracy była analiza tłuszczów obecnych w wybranych czekoladach gorzkich dostępnych na rynku. Na podstawie jakościowej i ilościowej analizy tłuszczów w badanych produktach podjęto również próbę oceny ich autentyczności.

Analiza składu kwasów tłuszczowych oraz steroli, a przede wszystkim udział podstawowych kwasów palmitynowego, stearynowego, linolowego i oleinowego, stanowiły podstawę do potwierdzenia lub zaniegowania autentyczności badanych produktów. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że cztery spośród badanych czekolad istotnie różniły się od pozostałych produktów. W większości czekolad proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego wskazywała na zastosowanie zamienników tłuszczu kakaowego lub tłuszczów roślinnych.

**Słowa kluczowe:** autentyczność, czekolada, tłuszcz kakaowy, alternatywy tłuszczu kakaowego

### Wprowadzenie

Produkt autentyczny to taki, którego deklaracja producenta dotycząca składników, naturalnych komponentów, produkcji technologicznej, geograficznego i botanicznego pochodzenia, roku produkcji, genetycznej identyfikacji i zastosowanych zamienników jest zgodna ze stanem faktycznym [5].

Zgodnie z dyrektywą 2000/36/WE [2] do wyrobów czekoladowych można stosować dodatek tłuszczu innego niż kakaowy w ilości do 5 % ogólnej zawartości masy kakaowej. Zastosowanie tłuszczu innego niż kakaowy, lub jego zamienników, nakłada na producenta obowiązek umieszczenia odpowiedniej informacji na opakowaniu wyrobu gotowego [2, 3].

---

*Dr inż. J. Kowalska, mgr inż. A. Bzducha, mgr inż. D. Derewiaka, mgr inż. K. Kopańska, mgr inż. A. Nitek, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

Charakterystyczny dla tłuszczu kakaowego jest jego skład acyloglicerolowy (tab. 1).

Tabela 1

Udział procentowy podstawowych kwasów tłuszczowych w maśle kakaowym.  
Per cent portions of the basic fats contained in the cocoa butter.

Kwasy tłuszczowe / Fatty acids	Zawartość [%] Content
Kwas palmitynowy / Palmitic acid - C 16:0	26,20
Kwas stearynowy / Stearic acid – C 18:0	34,40
Kwas oleinowy / Oleic acid – C 18:1	37,30
Kwas linolowy / Linoleic acid – C 18:2	2,10

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [7, 8] / The authors' own study based on [7, 8]

Masło kakaowe zawiera 98 % triacylogliceroli, około 1 % wolnych kwasów tłuszczowych, 0,3 - 0,5 % diacylogliceroli i 0,1% monogliceroli. Tłuszcz zawiera również około 0,2 % steroli, 0,13 - 5 % fosfolipidów i 150 - 250 mg/kg tokoferoli [6].

Celem pracy była analiza tłuszczów obecnych w wybranych czekoladach gorzkich dostępnych na rynku. Zakres pracy obejmował jakościową i ilościową ocenę składu kwasów tłuszczowych i steroli w badanych produktach.

### Material i metody badań

Material do badań stanowiły czekolady gorzkie różnych producentów, dostępne na rynku, które do celów badawczych podzielono na 3 grupy:

- trzy czekolady niezawierające na opakowaniu deklarację o zastosowaniu do ich produkcji tłuszczów roślinnych – oznaczone jako 1, 2, 3;
- trzy czekolady zawierające na opakowaniu deklarację o zastosowaniu do ich produkcji tłuszczów roślinnych – oznaczone jako 4, 5, 6;
- cztery czekolady marek własnych sieci handlowych, zawierające na opakowaniu deklarację o zastosowaniu do ich produkcji tłuszczów roślinnych – oznaczone jako 7, 8, 9, 10.

Wszystkie produkty były przechowywane w oryginalnych opakowaniach, w temperaturze około 15 °C i wilgotności względnej powietrza około 70 %, bez dostępu światła. W badanych czekoladach oznaczano zawartość kwasów tłuszczowych i steroli, wykorzystując technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (chromatograf gazowy GCMS-QP2010 firmy Shimadzu z spektrometrem masowym) [7]. Do oznaczeń zastosowano kolumnę ZB\_WAX, faza stacjonarna - polarna, glikol polietylenowy, temp. 20 °C - 250/260 °C, długość: 30,00 m, gęstość: 0,25 µm, średnica: 0,25 µm. W chromatografii gazowej zastosowano temp. nastrzyku 240 °C, gaz

nośny - He, ciśnienie gazu – 74 kPa, przepływ przez kolumnę - 1,25 ml/min. Natomiast w przypadku detektora w spektrometrze masowym temp. źródła jonów wynosiła 190 °C, a interfejsu - 200 °C. Zasada metody polegała na przekształceniu, wcześniej rozpuszczonych w heksanie, triacylogliceroli zawartych w produkcie do estrów metylo- wych poprzez transestryfikację w reakcji z metanolanem potasowym, a następnie oznaczeniu składu kwasów tłuszczowych za pomocą GCMS. Oznaczenie zawartości steroli polegało na przygotowaniu próbki poprzez dodanie 50 µl  $\alpha$ -cholestanu i 2 ml heksanu, a następnie 2 M KOH w metanolu. Po wymieszaniu całość pozostawiano na 1 h, a następnie pobierano roztwór z górnej warstwy do analizy za pomocą GCMS.

### Wyniki i dyskusja

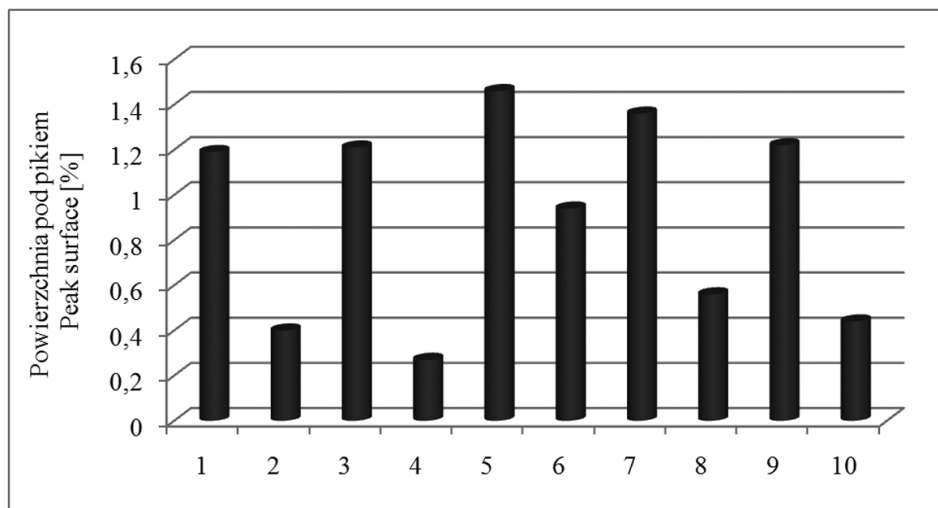
W badanych próbkach stwierdzono obecność dwudziestu różnych kwasów tłuszczowych, zarówno nasyconych, jak i nienasyconych. We wszystkich próbkach zaobserwowano występowanie trzech kwasów tłuszczowych (palmitynowego P, stearynowego S i oleinowego O) wchodzących w skład triacylogliceroli – SOS, POP, POS, POO, SOO, z których zbudowana jest faza tłuszczowa czekolad [1]. Stwierdzono również obecność kwasu linolowego (L), który tworzy triacyloglicerole, takie jak: PLP, PLS. Porównanie jakościowe nie wskazało jednoznacznie na takie kwasy tłuszczowe, które mogłyby świadczyć o zafałszowaniu czekolad. Konieczna była również analiza ilościowa. Badano te kwasy, które występowały we wszystkich rodzajach czekolad i są charakterystyczne dla tłuszczu kakaowego według danych literaturowych. Istotne znaczenie przy określaniu autentyczności czekolad odgrywa proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego (rys. 1). W tłuszczu kakaowym zawartość kwasu palmitynowego wynosi około 26 %, natomiast kwasu stearynowego około 34 % [4]. W zamiennikach tłuszczu kakaowego zawartość wyżej wymienionych kwasów jest odwrotna, w związku z czym również udział kwasu stearynowego do palmitynowego jest mniejszy od 1. Największą proporcję kwasu stearynowego do palmitynowego miała czekolada oznaczona numerem 5, natomiast istotnie niższe wartości wykazały produkty oznaczone numerami 2, 4, 8 i 10.

Istotne znaczenie odgrywa również zawartość kwasu oleinowego i linolowego (rys. 2). Podobnie, jak w przypadku kwasów stearynowego i palmitynowego, między próbkami nr 2, 4, 8 i 10 a pozostałymi czekoladami wystąpiły istotne różnice.

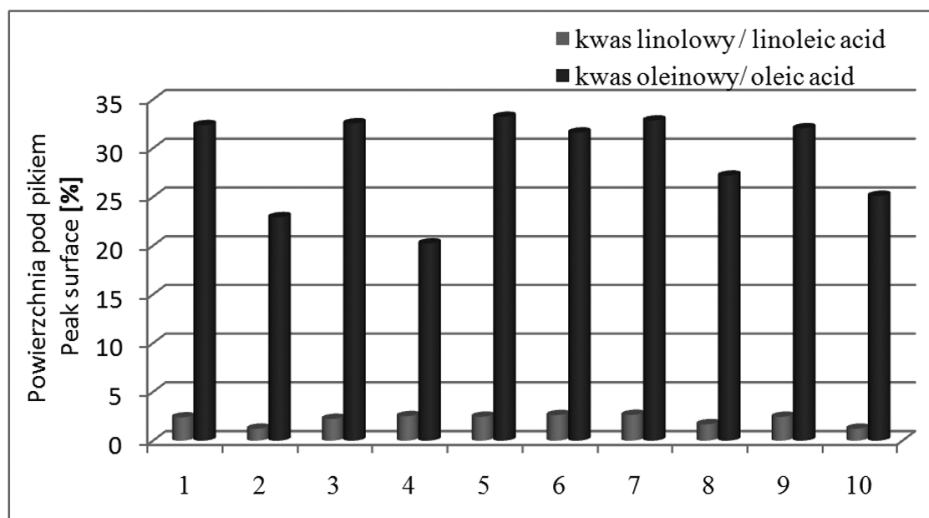
Jednym ze wskaźników wykorzystywanych do analizy rodzaju tłuszczu zawartego w wyrobach czekoladowych jest skład steroli. W badanych produktach oznaczono 6 różnych steroli, istotnych przy ocenie czekolad (tab. 2).

Cholesterol jest sterolem charakterystycznym dla tłuszczów zwierzęcych, ale jego niewielka ilość w wyrobie może wynikać z zastosowania oleju palmowego do produkcji badanych czekolad. Jego obecność stwierdzono w czekoladach oznaczonych numerami 2, 4 i 8, w ilościach odpowiednio: 4,30; 5,67 oraz 5,60 %. Pozostałe sterole nie





Rys. 1. Proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego w badanych czekoladach.  
Fig. 1. Ratio of stearic to palmitic acid in studied chocolates.



Rys. 2. Zawartość kwasu linolowego i oleinowego w badanych produktach.  
Fig. 2. Content of linoleic and oleic acids in the products studied.

dają jednoznaczny obraz przy ocenie tłuszczu zawartego w badanych czekoladach. Natomiast na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że większość z badanych czekolad zawiera dodatek tłuszczu innego niż kakaowy. Na etykiecie czekolady nr 7 była umieszczona informacja o zastosowaniu do produkcji tłuszczu roślinnego. Jednak dopuszczony zgodnie z dyrektywą [2] 5 % dodatek tłuszczów ściśle



określonych w tym dokumencie, nie powodowałyby tak istotnych różnic w składzie kwasów tłuszczowych. Otrzymane wyniki sugerują więc zastosowanie do produkcji badanych wyrobów tłuszczów innych niż kakaowy, w ilościach przekraczających poziom dopuszczalny, co w świetle prawa jest zafałszowaniem produktu.

Tabela 2

Udział wybranych steroli w badanych produktach [%].  
Per cent portions of sterols contained in the products investigated.

Nazwa sterolu Name of sterol	Numer próbki / Number of sample									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cholesterol	0,0	4,3	0	5,67	0	0	0	5,6	0	0
Kampesterol	8,5	8,6	8,3	8,52	8,5	7,7	8,3	7,5	8,5	6,9
Stigmasterol	23,8	25,5	24,2	25,7	25,5	26,6	26,8	25,3	27,0	25,6
$\beta$ -sitosterol	57,3	57,0	59,8	54,7	62,3	57,9	62,5	56,4	60,1	60,0
$\gamma$ -tokoferol	7,2	4,6	4,5	5,48	3,7	3,7	2,4	5,1	1,5	7,5
$\alpha$ -tokoferol	3,2	0,0	3,2	0	0	4,0	0	0,0	2,9	0

### Wnioski

- 1 Największe różnice w porównaniu z danymi literaturowymi i pozostałymi badanymi produktami otrzymano w przypadku próbek 2, 4, 8 i 10. Różnice dotyczyły zarówno składu kwasów tłuszczowych, udziału kwasu stearynowego do palmitynowego oraz zawartości kwasów linolowego i oleinowego.
- 2 Analiza steroli wykazała różnice zawartości kampesterolu, beta-sitosterolu i cholesterolu pomiędzy badanymi produktami, co może wskazywać na zafałszowanie czekolad oznaczonych jako 4 i 10.
- 3 Na podstawie uzyskanych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić rodzaju zastosowanych tłuszczów do produkcji badanych czekolad. Wskazane jest przeprowadzenie analizy frakcji triacylogliceroli, które dając dodatkowe wyniki pozwoliłyby na wnikliwszą ocenę i charakterystykę tłuszczu w badanych czekoladach gorzkich. Należy zwrócić uwagę na fakt, że żaden z producentów badanych wyrobów nie zamieścił na opakowaniu informacji, że oferowany produkt jest wyrobem czekoladopodobnym, co na podstawie uzyskanych wyników pozwoliłoby potwierdzić autentyczność badanych czekolad.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Adamczak M.: Enzymatyczna modyfikacja naturalnych triacylogliceroli. *Biotechnologia*, 2005, **1 (68)**, 131-151.
- [2] Dyrektywa 2000/36/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.06.2000 r. w sprawie wyrobów kakaowych i czekoladowych przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Dz. Urz. WE L 197/19
- [3] Gunneral J.: Perspektywy rynku czekolady. *Przeł. Piek. Cuk.*, 2000, **48 (10)**, 56.
- [4] Lipp, M., Simoneau C, Ulbreth F., Anklam E., Crews C., Brereton P., de Greyt W., Schwack W., Wiedmaier C.: Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. *J. Food Comp. Anal.*, 2001, **14**, 399-408.
- [5] Kamm W., Dionisi F., Hischenhuber C., Karl-Heinz Engel K. H.: Authenticity assessment of fats and oils. *Food Rev. Int.*, 2001, **17 (3)**, 249-290.
- [6] Krygier K., Ratusz K.: Alternatywy tłuszczu kakaowego w produkcji cukierniczej cz. I - Ekwiwalenty i polepszacze tłuszczu kakaowego. *Przeł. Piek. Cuk.*, 1996, **8 (44)**, 30.
- [7] PN-EN ISO 5509:2001. Oznaczenie składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [8] Ziemiański Ś: *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa 1991, s. 42.


### ASSESSING THE AUTHENTICITY OF SOME SELECTED CHOCOLATES

#### S u m m a r y

Pursuant to Directive 2000/36/EC, it is possible to add a fat other than cocoa fat to chocolate products; its addition can amount to 5 % of the general content of cocoa mass.

The main objective of this paper was the analysis of fats in some selected dark chocolates available on the Polish market. After the qualitative and quantitative analysis of fats in the products investigated, it was also attempted to assess their authenticity.

The analysis of the composition of fatty acids and sterols, especially of the content of basic acids, i.e. of palmitic, stearic, linoleic, and oleic acids, constituted the basis for either confirming or negating the authenticity of the products under investigation. Based on the investigations performed, it was proved that four from among all the chocolates examined significantly differed from other products. In the majority of the chocolates, the content ratio between the palmitic and stearic acids proved the fact that substitutes were applied instead of cacao or plant fats.

**Key words:** authenticity, chocolate, cocoa fat, cocoa fat equivalents 

MAŁGORZATA WRONIAK, MAŁGORZATA ŁUBIAN

**OCENA STABILNOŚCI OKSYDATYWNEJ OLEJÓW  
RZEPAKOWEGO I SŁONECZNIKOWEGO TŁOCZONYCH  
NA ZIMNO Z DODATKIEM EKSTRAKTU Z OREGANO W TEŚCIE  
RANCIMAT I TERMOSTATOWYM**

Streszczenie

Celem pracy była ocena stabilności oksydacyjnej olejów rzepakowego i słonecznikowego tłoczonych na zimno z dodatkiem ekstraktu z oregano, w teście Rancimat i termostatowym. Materiałem badawczym były świeże oleje: rzepakowy i słonecznikowy tłoczone na zimno. Oleje stabilizowano dodając naturalny przeciwutleniacz w postaci ekstraktu oregano - preparat handlowy Origanox - w dawkach 500, 1000, 1500 mg/kg. Zbadano ogólną jakość olejów (liczba kwasowa, nadtlenkowa, anizydynowa, jodowa). Stabilność oksydacyjną olejów z przeciwutleniaczem oznaczono w teście Rancimat w temp. 120 °C i jednocześnie prowadzono test termostatowy w temp. 63 °C.

Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu oregano zależała od zastosowanej dawki preparatu. Im wyższa dawka, tym dłuższy był czas indukcji w przypadku oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. W oleju tłoczonym na zimno najefektywniejsza była dawka 1500 mg/kg. W oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno zaobserwowano działanie prooksydacyjne zastosowanego ekstraktu, zarówno w teście Rancimat, jak i termostatowym.

**Słowa kluczowe:** oleje tłoczone na zimno, stabilność oksydacyjna, test Rancimat, test termostatowy, olej rzepakowy, olej słonecznikowy

## Wprowadzenie

Wzrost świadomości żywieniowej konsumentów sprawia, że oleje roślinne tłoczone stają się coraz bardziej popularne. Przyczyną tej tendencji jest pogląd, że oleje tłoczone na zimno mają większą wartość odżywczą niż oleje rafinowane i otrzymywane są w sposób ekologiczny, naturalny [3, 6, 7, 8]. Jak wszystkie tłuszcze, oleje tłoczone na zimno również ulegają niekorzystnym przemianom prowadzącym do powstawania szkodliwych dla zdrowia związków m.in. pierwotnych i wtórnych produktów utle-

nienia [20]. Procesy te zachodzą zarówno podczas produkcji oleju, jak i w trakcie jego przechowywania pod wpływem tlenu, światła i temperatury [4, 5, 17, 18].

W Polsce najpopularniejszymi olejami jadalnymi są oleje: rzepakowy i słonecznikowy, również wśród olejów tłoczonych na zimno. Biorąc pod uwagę problemy z uzyskaniem stałej, wysokiej jakości olejów tłoczonych na zimno, a także z krótkim okresem ich przydatności do spożycia, celowym wydaje się badanie jakości i podejmowanie prób podwyższenia stabilności oksydacyjnej olejów tłoczonych na zimno np. przez dodatek naturalnych przeciwutleniaczy [15]. Ze względu na duży potencjał przeciwutleniający i dostępność, szerokie zastosowanie znalazły ekstrakty z ziół [1, 9, 16, 19]. Oregano to grupa aromatycznych ziół rodziny *Labiatae*, różnych gatunków bogatych w związki fenolowe (kwasy fenolowe np. rozmarynowy, kawowy, flawonoidy, tokoferole oraz olejki eteryczne: karwakrol i tymol) [16, 19]. Dobre właściwości przeciwutleniające oregano – ziół, jak i ich ekstraktów, stwierdzono stosując je do podwyższenia stabilności olejów m. in. słonecznikowego, emulsji typu o/w oraz smalcu [1, 9, 16, 19].

Stosowanie przyspieszonych testów badania stabilności oksydacyjnej (m.in. testu Rancimat), jest obecnie najbardziej powszechnym sposobem badania aktywności przeciwutleniającej naturalnych ekstraktów ziół i przypraw w olejach rafinowanych [17].

Celem pracy była ocena stabilności oksydacyjnej olejów: rzepakowego i słonecznikowego tłoczonych na zimno z dodatkiem ekstraktu z oregano w teście Rancimat i termostatowym.

### **Material i metody badań**

Materiałem badawczym były świeże, dostarczone przez producenta (firma „Primus”) oleje: rzepakowy i słonecznikowy tłoczone na zimno, w opakowaniach 1l PET, w początkowym okresie przydatności do spożycia. Określono ogólną jakość olejów poprzez oznaczenie: liczby kwasowej (LK) [13], liczby nadtlenkowej (LOO) [11], liczby anizydynowej (LA), wyliczenie wskaźnika TOTOX [9] i liczby jodowej (LJ) [12]. Oznaczono wyjściową stabilność oksydacyjną olejów w testach: Rancimat i termostatowym. Test Rancimat prowadzono w temp. 120 °C [14] w aparacie typ 679 (Metrohm), przepływ oczyszczonego powietrza wynosił 20 l/h, masa badanego oleju 2,5 g, a ilość wody w naczyniach 60 ml. Test termostatowy prowadzono w temp. 63 °C bez dostępu światła. Kontrolne i stabilizowane próbki olejów (40 g) przechowywano w termostacie w zlewkach szklanych o pojemności 50 ml. Okresowo oznaczano w nich liczbę nadtlenkową i anizydynową. Wykreślono krzywe utleniania. Stosowano preparat przeciwutleniający o nazwie handlowej Origanox OS (naturalny olejowy ekstrakt z ziół rodziny *Labiatae* m. in. *Origanum vulgare*, o standaryzowanej aktywności przeciwutleniającej, o żółtawej barwie i delikatnym ziołowym smaku i zapachu, stabilny w temp. 180 – 200 °C), który dodawano do olejów w dawkach 500, 1000, 1500 mg/kg

oleju. Wyliczono współczynniki ochronne olejów, odnosząc różnicę w czasie indukcji oleju z dodatkiem i bez przeciwutleniacza do czasu indukcji próby kontrolnej, czyli bez przeciwutleniacza. Doświadczenia przeprowadzono w dwóch seriach, a wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Do statystycznego opracowania wyników użyto programu Statgraphics Plus wersja 4.1. Do porównania danych wykorzystano jednoczynnikową analizę wariancji przy  $\alpha=0,05$  (test Duncana).

### Wyniki i dyskusja

Oleje tłoczone na zimno spełniały wymagania norm pod względem wartości liczby kwasowej (LK < 4 mg KOH/g) i nadtlenkowej (LOO < 15 meq/kg) (tab. 1) [2]. Olej słonecznikowy charakteryzował się zdecydowanie wyższym stopniem utlenienia lipidów w stosunku do oleju rzepakowego. Ilość wtórnych produktów utlenienia obydwu olejów, mierzona liczbą anizydynową (LA), była niska. Liczba jodowa była wyższa w oleju słonecznikowym, zawierał on więcej polienowych kwasów tłuszczowych w stosunku do oleju rzepakowego, co z założenia powoduje wyższą jego podatność na zmiany oksydacyjne w trakcie otrzymywania i przechowywania.

Tabela 1

Charakterystyka olejów.  
Profile of the oils examined.

Oleje Oils	LK Acid value [mg KOH/g]	LOO Peroxide value [meq O <sub>2</sub> /kg]	LA Anisidine value	Totox index [2 LOO+LA]	LJ Iodine value [g jodu/100 g]
Rzepakowy Rapeseed oil	1,60a	2,82a	0,76a	6,4a	108,57a
Słonecznikowy Sunflower oil	2,89b	6,44b	1,07b	14,0b	123,27b

Wartości w wierszach oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha = 0,05$ .

The values denoted by the same letter and placed in the lines do not differ statistically significantly at  $\alpha = 0,05$ .

W teście Rancimat wykazano, że stabilność oksydacyjna oleju rzepakowego była prawie dwukrotnie wyższa niż oleju słonecznikowego (tab. 2). Zastosowany preparat oregano charakteryzował się niską aktywnością przeciwutleniającą w stosunku do obu badanych olejów. Każda z zastosowanych dawek preparatu Origanox OS spowodowała zwiększenie stabilności oksydacyjnej oleju rzepakowego tłoczonego na zimno poprzez wydłużenie okresu indukcyjnego (o 1,1 – 16,5 % odpowiednio do zastosowanej dawki, w stosunku do próby kontrolnej bez przeciwutleniacza). Natomiast w oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno przeciwutleniacz nie wydłużył czasu indukcji w teście

Rancimat, z wyjątkiem najwyższej użytej dawki (tab. 2). Zaobserwowane działanie prooksydacyjne preparatu prawdopodobnie spowodowane było tym, że badany olej słonecznikowy miał zbyt wysoki początkowy stopień utlenienia. Prawdopodobnie lepsze efekty można by uzyskać, dodając przeciwutleniacz do świeżego oleju, tuż po procesie wydobywania (tłoczenia) [17].

Tabela 2

Czas indukcji w teście Rancimat olejów tłoczonych na zimno.

Induction time of cold pressed oils obtained using a Rancimat test.

Oleje/dawka przeciwutleniacza Oils/antioxidant dose [mg/kg]	Czas indukcji Test Rancimat [h] Induction time acc. to Rancimat test	Współczynnik ochronny Protection factor [%]
Rzepakowy / Rapeseed oil		
-	3,76a ± 0,26	-
500	3,80ab ± 0,30	1,1
1000	4,10b ± 0,21	9,0
1500	4,38c ± 0,20	16,5
Słonecznikowy / Sunflower oil		
-	1,71a ± 0,20	-
500	1,59a ± 0,15	-7,0
1000	1,69ab ± 0,31	-1,2
1500	1,79b ± 0,19	4,7

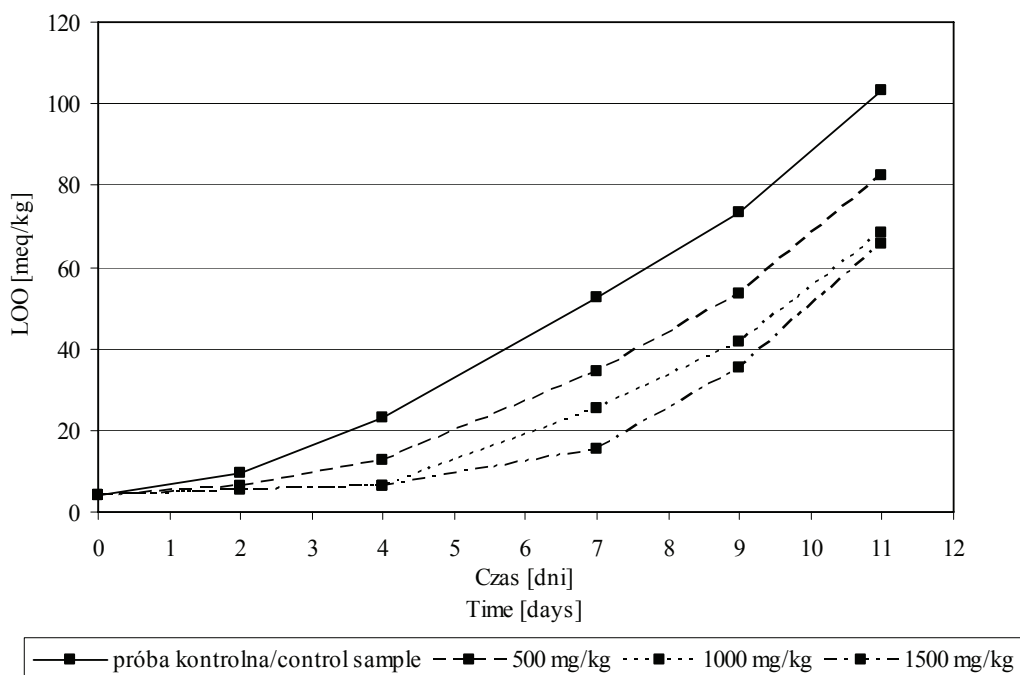
Wartości w wierszach oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha = 0,05$ .

The values denoted by the same letter and placed in the lines do not differ statistically significantly at  $\alpha = 0,05$ .

Test Rancimat okazał się niezbyt odpowiednim testem do badania stabilności oksydacyjnej olejów tłoczonych na zimno z dodatkiem naturalnego przeciwutleniacza. Z powodu wysokiej zawartości naturalnych, lotnych związków (produktów utlenienia, produktów rozpadu barwników, czy związków siarkowych z rzepaku) w analizowanych olejach zakłócony był przebieg krzywych utleniania w wysokiej temperaturze tego testu, a to utrudniało precyzyjne wyznaczenie czasu indukcji przez aparat Rancimat (tab. 2).

W oleju rzepakowym tłoczonym na zimno zaobserwowano najskuteczniejsze działanie preparatu przy największej zastosowanej dawce (tj. 1500 mg/kg), zarówno w teście Rancimat (tab. 2), jak i termostatowym (rys. 1 i 2). Dawka ta opóźniła przekroczenie dozwolonego poziomu LOO = 15 o 4,5 dnia w teście termostatowym (rys. 1). Ogólny stopień utlenienia (wskaźnik Totox) w ostatnim dniu testu termostatowego był niższy o 36 % w stosunku do próby kontrolnej (rys. 3). Gwałtowny przyrost produktów utlenia-

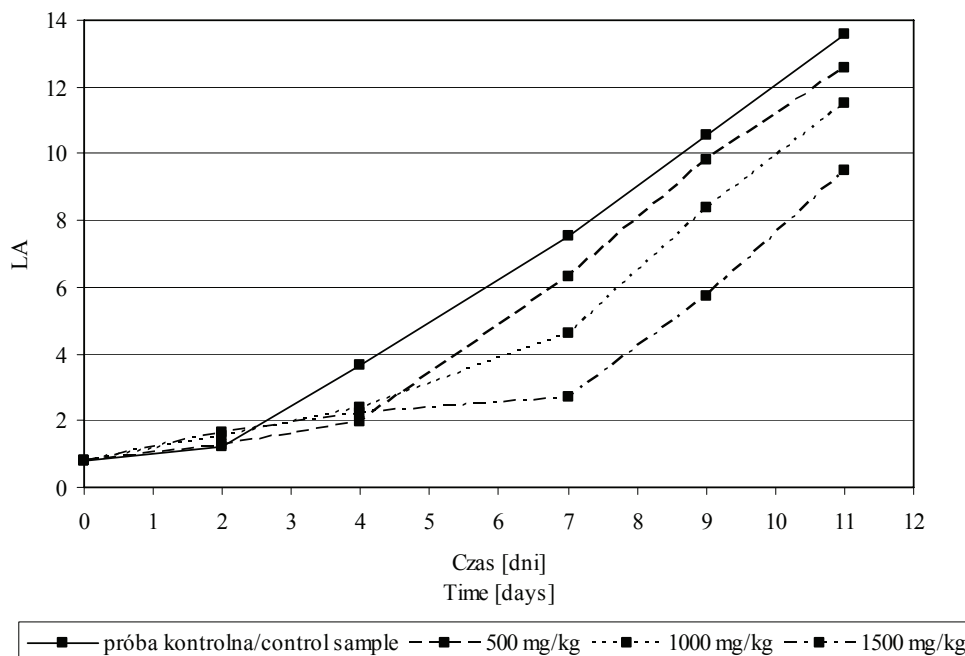
nia nastąpił w próbie kontrolnej w drugim dniu testu, a w próbach z preparatem oregano około piątego dnia testu. Krzywe utleniania miały w teście termostatowym wyraźnie zaznaczony okres indukcji, który nie występował w krzywej próby kontrolnej. Dodanie 500 mg/kg preparatu spowodowało zwolnienie tempa utleniania na koniec testu o 20 %, 1000 mg/kg – 34 % a 1500 mg/kg – 37 %. Ratusz i Krygier [1997] stwierdzili, że dodatek preparatu rozmarynu i szałwii do oleju rzepakowego tłoczonego na zimno powodował zwolnienie tempa oksydacji o 20 - 40 % [15].



Rys. 1. Zmiany liczby nadtlenkowej (LOO) w oleju rzepakowym tłoczonym na zimno w teście termostatowym.

Fig. 1. Changes in the peroxide value (PV) of the cold pressed rapeseed oil acc. to the Schaal Oven test.

W przypadku oleju słonecznikowego w teście termostatowym, podobnie, jak w teście Rancimat, zaobserwowano działanie prooksydatywne zastosowanego preparatu oregano. Przyrost, szczególnie pierwotnych, produktów utlenienia (nadtlenków) w próbach z dodanym preparatem od drugiego dnia testu, był szybszy niż w próbie kontrolnej, w przypadku wszystkich zastosowanych dawek (rys. 4). Jednocześnie stwierdzono spowolnienie wzrostu wtórnych produktów utlenienia (liczba anizydynowa) do 7 dnia testu, potem nastąpił również ich dynamiczny przyrost, przekraczający wzrost wartości LA w próbie kontrolnej (rys. 5). W sumie, w ostatnim dniu testu termostatowego uzyskano wyższy ogólny stopień utlenienia w próbach z dodatkiem preparatu oregano niż czystego oleju słonecznikowego (rys. 6).



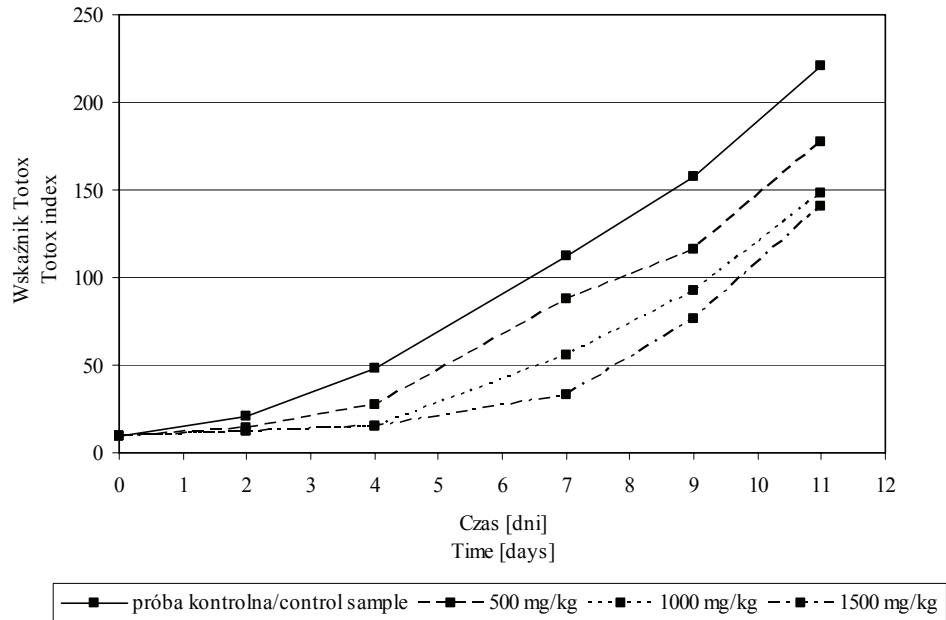
Rys. 2. Zmiany liczby anizydynowej (LA) w oleju rzepakowym tłoczonym na zimno w teście termostatowym.

Fig. 2. Changes in the anisidine value (AV) of the cold pressed rapessed oil acc. to the Schaal Oven test.

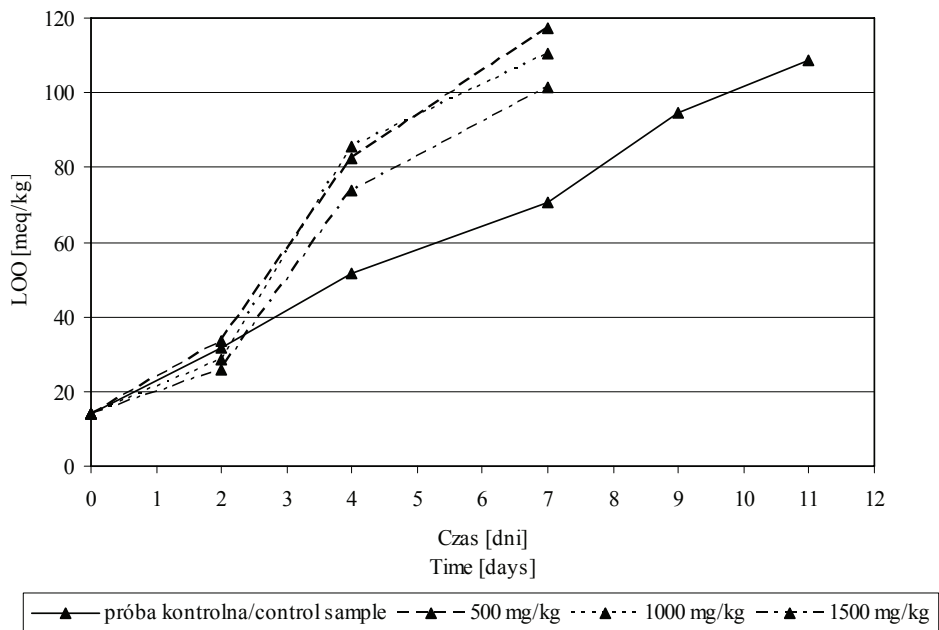
Skuteczne działanie przeciwutleniające ekstraktów z ziół oregano, stwierdzano w badaniach, zarówno w układach modelowych, jak i w konkretnych produktach spożywczych [16, 19]. Abdalla i Roozen [1] obserwowali znaczne spowolnienie reakcji utleniania oleju słonecznikowego, a w mniejszym stopniu jego emulsji, po dodaniu ekstraktu oregano w ilości 600 i 1200 mg/kg. Oceniano przyrost sprzężonych dienów i związków lotnych podczas przechowywania oleju i emulsji bez dostępu światła w temp. 60 °C [1]. Natomiast brak wpływu na stabilność oksydacyjną naturalnego oleju słonecznikowego, różnych ekstraktów oregano, stwierdziły w swoich badaniach Marinowa i Yanishlieva [9], stosując dawki 0,1 i 0,5 % [9].

Zaobserwowana niska aktywność przeciwutleniająca zastosowanego w pracy preparatu wynikała prawdopodobnie z faktu, że były to oleje naturalne, nierafinowane, zawierające związki towarzyszące (nieobecne lub występujące w mniejszej ilości w olejach rafinowanych) tj.: pierwotne i wtórne produkty utlenienia, wolne kwasy tłuszczowe, barwniki, metale, niepełne triacyloglicerole, ale również tokoferole i sterole. Związki te wpływają na stabilność oksydacyjną olejów i mogą zakłócać przeciwutleniające działanie dodanego preparatu [9].

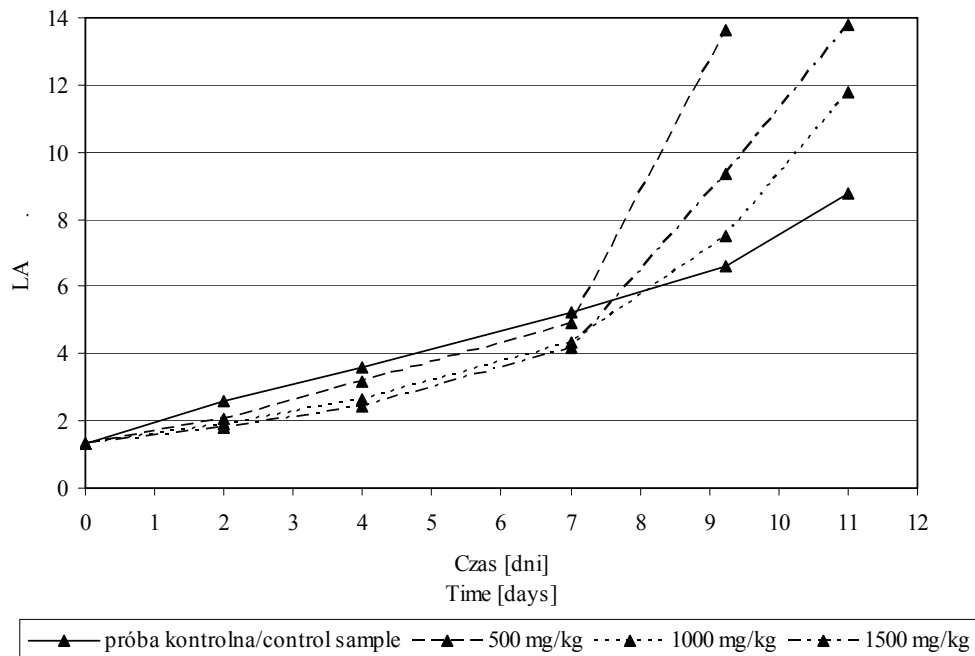




Rys. 3. Zmiany wskaźnika Totox w oleju rzepakowym tłoczonym na zimno w teście termostatowym.  
 Fig. 3. Changes in the Totox index of the cold pressed rapeseed oil acc. to the Schaal Oven test.

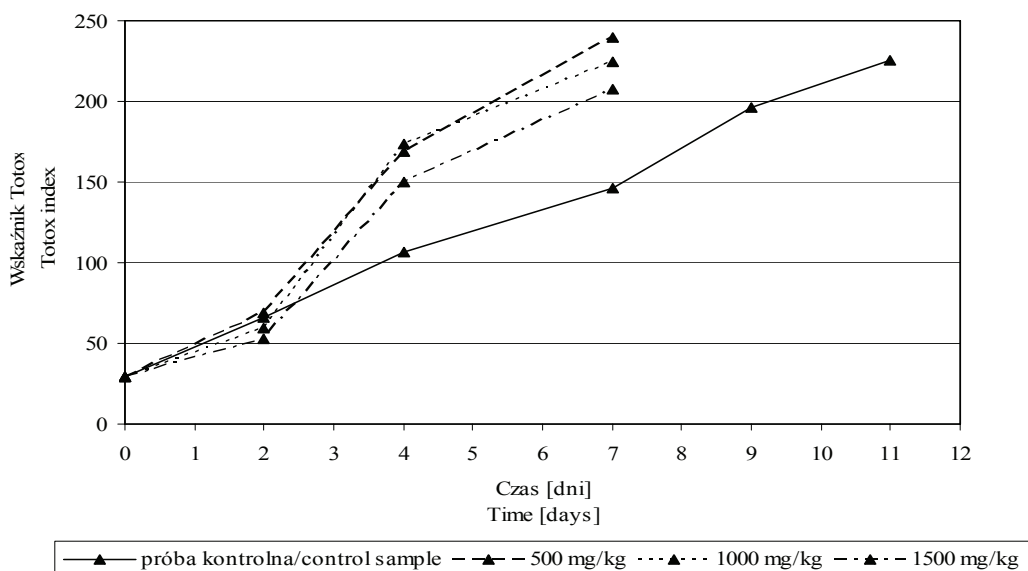


Rys. 4. Zmiany liczby nadtlenkowej (LOO) w oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno w teście termostatowym.  
 Fig. 4. Changes in the peroxide value (PV) of the cold pressed sunflower oil acc. to the Schaal Oven test.



Rys. 5. Zmiany liczby anizydynowej (LA) w oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno w teście termostatowym.

Fig. 5. Changes in the anisidine value (AV) of the cold pressed sunflower oil acc. to the Schaal Oven test.



Rys. 6. Zmiany wskaźnika Totox w oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno w teście termostatowym.

Fig. 6. Changes in the Totox index of the cold pressed sunflower oil acc. to the Schaal Oven test.

## Wnioski

1. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z oregano była niska i zależała od gatunku oleju, stopnia utlenienia oleju, zastosowanej dawki oraz użytego do porównania testu stabilności oksydacyjnej. Im wyższa dawka, tym dłuższy był czas indukcji w przypadku oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. W oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno zaobserwowano działanie prooksydacyjne zastosowanego ekstraktu, zarówno w teście Rancimat, jak i termostatowym.
2. Napotkano na problemy z powtarzalnością wyników w teście Rancimat w przypadku olejów tłoczonych na zimno z dodatkiem przeciwutleniacza. Przebieg ich krzywych utleniania był nietypowy, bez wyraźnego okresu indukcji, a to utrudniało precyzyjne wyznaczenie czasu indukcji przez aparat Rancimat. Prawdopodobnie typowy obraz autooksydacji, szczególnie w wysokiej temperaturze tego testu, był zakłócany przez lotne związki zawarte w olejach tłoczonych na zimno i dodatkowo w naturalnym ekstrakcie oregano, a które to związki nie występują w olejach rafinowanych.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

## Literatura

- [1] Abdala A. E., Roozen J. P.: Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. *Food Chemistry*, 1999, **64**, 323-329.
- [2] Codex Alimentarius: Codex Standard for Named Vegetable Oils. Codex – Stan 210, 2005.
- [3] De Panfilis F., Toschi G.T., Lercker G.: Quality control for cold - pressed oils. *INFORM*, 1998, **9**, 212-221.
- [4] Drozdowski B.: Lipidy. W: Chemiczne i funkcjonalne składniki żywności, pod red. Z. Sikorskiego, WNT, Warszawa 1994, s. 167-233.
- [5] Gogolewski M., Nogala-Kałużka M., Kupczyk B.: Wpływ warunków przechowywania olejów na trwałość i przydatność konsumpcyjną. *Roczniki AR w Poznaniu*, 1993, CCXLVIII, 1- 15.
- [6] Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wähälä K., Heinonen M.: Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. *Eur. Food Res. Technol.*, 2002, **214**, 294-298.
- [7] Krygier K., Domian K., Drąka D.: Porównanie jakości i trwałości olejów rzepakowych: tłoczonego na zimno i na gorąco oraz rafinowanego. *Rośliny Oleiste*, 1995, **16**, 301-306.
- [8] Krygier K., Wroniak M., Dobczyński K., Kiełt I., Grzeškiewicz S., Obiedziński M.: Charakterystyka wybranych rynkowych olejów roślinnych tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 1998, **19**, 573-582.
- [9] Marinova E. M., Yanishlieva N.V. :Antioxidative activity of extracts from selected species of the family *Lamiaceae* in sunflower oil, *Food Chemistry*, 1996, **58**, 245-248.
- [10] PN-EN ISO 6885:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [11] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenczkowej.
- [12] PN-ISO 3961:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby jodowej.

- [13] PN-ISO 660:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [14] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydatywnej. Test przyspieszonego utleniania.
- [15] Ratusz K., Krygier K.: Wpływ temperatury i dodatku przeciwutleniacza naturalnego na zmiany oksydacyjne oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. *Rośliny Oleiste*, 1997, **18**, 467-475.
- [16] Suhaj M.: Spice antioxidants isolation and their antiradical activity: a review. *J. Food Comp. and Analysis*, 2006, **19**, 531-537.
- [17] Szukalska E.: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, 42-61.
- [18] Tańska M., Rotkiewicz D.: Stopień przemiany lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych. *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, 147-155.
- [19] Yanishlieva N.V., Marinova E., Pokorny J.: Natural antioxidants from herbs and spices. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 776-793.
- [20] Ziemiański S., Budzyńska-Topolowska J.: *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa 1991, s. 171-173.

**ASSESSING THE OXIDATIVE STABILITY OF COLD PRESSED RAPESEED AND  
SUNFLOWER OILS WITH OREGANO EXTRACT ADDED USING THE RANCIMAT  
& SCHAAL OVEN TESTS**

S u m m a r y

The objective of this paper was to assess the oxidative stability of cold pressed rapeseed and sunflower oils with the addition of natural antioxidant, oregano extract, using the Rancimat and Schaal Oven tests. Fresh, cold pressed rapeseed and sunflower oils were the investigation material. The oils were stabilized by adding the oregano extract, a natural antioxidant in the form of an 'Origanox' commercial preparation, in the doses of 500, 1000, and 1500 mg/kg. The general quality of oils was estimated (acid value, peroxide value, anisidine value, Totox index, and iodine value). The oxidative stability of oils containing the antioxidant applied was determined using a Rancimat test at a temperature of 120°C, and, at the same time, a Schaal Oven test was performed at a temperature of 63 °C.

The antioxidant activity of the oregano extract depended on the quantity of its dose applied. As for the cold pressed rapeseed oil, the bigger this dose was, the longer was its induction time. The 1500 mg/kg dose of oregano extract proved to have the highest efficiency in the cold pressed rapeseed oil. As for the cold pressed sunflower oil, a pro-oxidative effect of the extract added was found using both the Rancimat and the Schaal Oven tests.

**Key words:** : cold pressed oils, oxidative stability, Rancimat test, Schaal oven test, rapeseed oil, sunflower oil ☒

ANNA ŻBIKOWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA

## SKŁAD KWASÓW TŁUSZCZOWYCH A JAKOŚĆ I PRZYDATNOŚĆ TECHNOLOGICZNA TŁUSZCZÓW DO PIECZENIA

### Streszczenie

Celem pracy było sprawdzenie możliwości określania jakości i ustalania przeznaczenia tłuszczów do pieczenia w zależności od składu ich kwasów tłuszczowych.

Zakres pracy obejmował ocenę składu kwasów tłuszczowych sześciu roślinnych tłuszczów piekarskich, masła i smalcu. Wyznaczono także czas indukcji każdego tłuszczu w aparacie Rancimat w temp. 150 °C.

Badane tłuszcze różniły się znacząco składem kwasów tłuszczowych. Cechowały się zawartością SFA od 20,6 do 69,7 %, TFA od 0,2 do 55,9 %, MUFA cis od 22,4 do 46,0 % i NNKT od 1,0 do 10,0 %. Czas indukcji wynosił od 1,23 do 3,26 h.

Stwierdzono, że na podstawie składu kwasów tłuszczowych, oznaczonych metodą GC, można określić jakość i przeznaczenie tłuszczów oraz ustalić warunki obróbki termicznej. Tłuszcze o wysokiej łącznej zawartości SFA i TFA cechowały się dłuższym czasem indukcji. Natomiast większa zawartość NNKT w tłuszczach powodowała ich niższą stabilność oksydacyjną.

**Słowa kluczowe:** tłuszcze piekarskie, stabilność oksydacyjna, skład kwasów tłuszczowych, test Rancimat

### Wprowadzenie

Tłuszcze piekarskie znajdują szerokie zastosowanie do produkcji wyrobów ciastkarskich i różnego rodzaju pieczywa. Rodzaj tłuszczu ma istotny wpływ nie tylko na właściwości fizyczne i sensoryczne produktów wysokotłuszczowych, ale także na ich właściwości zdrowotne. Tłuszcze piekarskie i produkty wytwarzane z ich udziałem mogą stanowić istotne źródło nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) i izomerów trans kwasów tłuszczowych (TFA). Wymienione grupy kwasów tłuszczowych (KT) są niepożądane w diecie ze względów żywieniowych [9, 16]. Poza tym niewłaściwie dobrane tłuszcze mogą ulegać niekorzystnym zmianom, zwłaszcza w trakcie pieczenia, kiedy ciasto surowe, a więc i tłuszcz w nim zawarty, poddawane są działaniu wysokiej

---

*Dr inż. A. Żbikowska, Zakład Technologii Tłuszczów i Koncentratów Spożywczych, Wydz. Technologii Żywności, dr inż. J. Rutkowska, Zakład Analizy i Oceny Jakości Żywności Wydz. Żywności Człowieka i Konsumpcji, SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C 02-776 Warszawa*

temperatury. Wysoka temperatura to jeden z czynników przyspieszających powstawanie niekorzystnych zmian w tłuszczach, głównie takich, jak procesy utleniania, polimeryzacji i cyklizacji nienasyconych kwasów tłuszczowych [6].

Podatność tłuszczów na utlenianie jest zależna od ich składu chemicznego. Dlatego ustalenie składu KT oprócz określenia jakości tłuszczów może być pomocne przy wskazaniu możliwości ich wykorzystania.

Celem pracy było sprawdzenie możliwości określania jakości i ustalania przeznaczenia tłuszczów do pieczenia, w zależności od składu ich kwasów tłuszczowych.

### **Material i metody badań**

Zakres pracy obejmował porównanie składu kwasowego sześciu roślinnych, 100-procentowych tłuszczów piekarskich o konsystencji stałej, masła (M-1) i smalcu (S-1). Były to tłuszcze wytwarzane w skali przemysłowej, pochodzące z krajowych zakładów (T-1, T-2, T-3, T-6) oraz tłuszcze importowane (T-4, T-5).

W tłuszczach oznaczano ilościowo i jakościowo skład KT metodą chromatografii gazowej (GC), przy użyciu chromatografu gazowego HP 6890. Estry metylowe przygotowywano, a następnie rozdzielano zgodnie z PN ISO [11, 12] w kolumnie kapilarnej o długości 100 m, pokrytej fazą stacjonarną CPO Sil 88 FAME (Chromapac, Anchem), o średnicy wewnętrznej 0,25  $\mu\text{m}$ . Gaz nośny stanowił hel, przepływający z prędkością 20 m/s, temp. dozownika wynosiła 250 °C, a całkowity czas analizy 64 min. Interpretację jakościową KT dokonano porównując czas retencji poszczególnych estrów metylowych KT badanych próbek z czasem retencji estrów wzorcowych. StABILNOŚĆ oksydacyjną tłuszczów badano przy użyciu aparatu Rancimat w temp. 150 °C zgodnie z zaleceniami PN-ISO [13].

Ocenę istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi wykonano testem Dun-cana ( $p < 0,05$ ) używając programu komputerowego Statgraphics plus 4.1.

### **Wyniki i dyskusja**

Analiza składu KT badanego materiału wykazała dużą różnorodność tłuszczów pod tym względem. Stwierdzono, że badane, krajowe tłuszcze przeznaczone do pieczenia odznaczają się nadal bardzo wysoką zawartością TFA, nawet powyżej 50 % (T-3), ale są również takie, które tych form nie zawierają prawie wcale (0,2 %) – tab. 1. Zgodnie z zaleceniami zawartymi w Raport of Joint WHO/FAO [14] izomery trans KT należy ograniczyć i powinny one dostarczać poniżej 1 % energii z diety. Takie same zalecenia ogłosiło American Heart Association [1].

Tabela 1

Zawartość głównych grup kwasów tłuszczowych w badanych tłuszczach [%].  
Content of main fatty acid groups in fats under investigation [%].

Tłuszcz Fat	Główne grupy kwasów tłuszczowych / Main groups of fatty acids				
	TFA	SFA	SFA + TFA	NNKT / EFA	MUFA cis
T-1	7,4	44,5	51,9	7,4	40,7
T-2	0,2	45,3	45,5	10,0	44,4
T-3	55,9	20,6	76,2	1,0	22,4
T-4	16,2	37,1	53,3	3,9	45,8
T-5	25,0	29,3	54,3	2,8	45,7
T-6	24,3	26,3	50,6	9,0	40,4
M-1	2,5	69,7	72,2	2,8	24,9
S-1	0,1	44,0	44,1	9,7	46,0

Objaśnienia: / Explanatory notes:

TFA – izomery trans kwasów tłuszczowych / Trans Fatty Acids; SFA – nasycone kwasy tłuszczowe / Saturated Fatty Acids; NNKT – niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe / EFA - Essential Fatty Acids; MUFA - jednonienasycone kwasy tłuszczowe / Monounsaturated Fatty Acids.

Zarówno tłuszcze o dużej zawartości TFA, jak i wyroby powstałe z ich udziałem, mogą stanowić istotne źródło tych izomerów. Wysoka zawartość TFA w roślinnych tłuszczach piekarskich świadczy o tym, że zostały one otrzymane na drodze uwodornienia. Tłuszcze pochodzenia zwierzęcego cechowały się zawartością TFA od 0,1 do 2,5 %, co jest typowe dla tych produktów [4, 7].

Biorąc pod uwagę negatywny wpływ izomerów trans na organizm człowieka [3, 9, 16], zdecydowanie najlepsza, pod tym względem, była próbka T-1. Z drugiej strony TFA pełnią ważną rolę technologiczną przy wytwarzaniu ciast wysokotłuszczowych [10, 17, 18]. To właśnie one, obok SFA, są odpowiedzialne za wysoką temperaturę topnienia tłuszczów. Efektem zastosowania takich tłuszczów są ciasta biszkoptowo-tłuszczowe o większej objętości, lepszej porowatości i delikatniejszej strukturze [2], a w przypadku ciast kruchych i francuskich stała konsystencja tłuszczu jest konieczna do uzyskania właściwej tekstury.

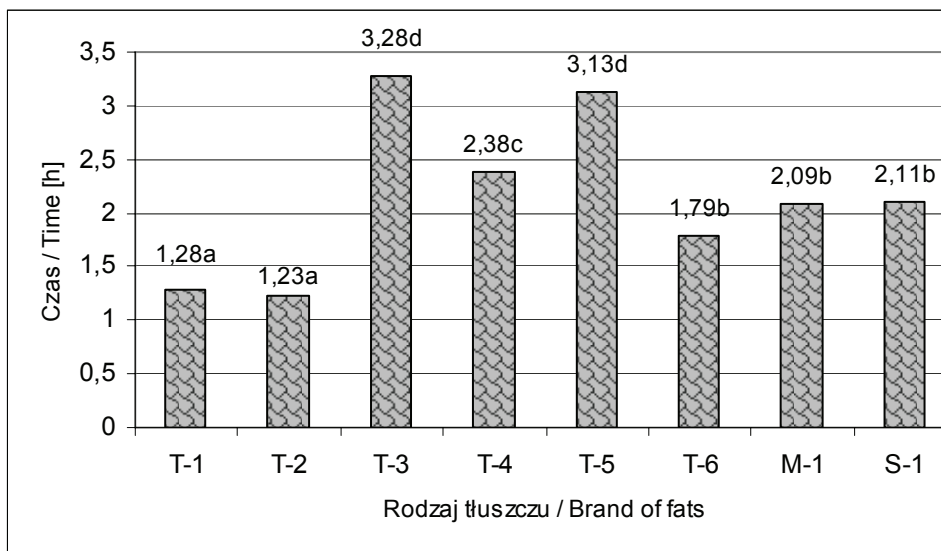
Badane tłuszcze różniły się znacząco pod względem zawartości SFA. Stwierdzono, że sumaryczna zawartość SFA w badanych tłuszczach wahała się od 26,3 do 45,3 % w tłuszczach roślinnych, a w maśle wynosiła 69,7 %.

Przemiany tłuszczów spowodowane utlenianiem są główną przyczyną niepożądanych zmian w żywności. W wyniku utleniania tłuszczu zmniejsza się ich wartość odżywcza, przede wszystkim zmniejsza się zawartość NNKT oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach. Tworzą się nieprzyswajalne przez organizm kompleksy lipidowo-

białkowe, a także wzrasta zawartość składników toksycznych, m.in. o właściwościach rakotwórczych i mutagennych. Są to głównie monomery, dimery i wyższe polimery oraz związki cykliczne – ich ilości są szczególnie duże, gdy utlenianie przebiega w wysokiej temperaturze. Produkty utleniania wpływają także na właściwości sensoryczne tłuszczu – jego smak, zapach i barwę [5].

Większość tłuszczów roślinnych używanych do pieczenia zawiera pewne ilości NNKT (kw. linolowy i linolenowy), które stanowią ośrodek reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem wysokiej temp. i tlenu atmosferycznego [8, 15]. Badane tłuszcze cechowały się zawartością NNKT od 1,0 do 10,0 % (tab. 1). Tłuszcz T-2 cechował się największą zawartością NNKT.

Wspólną cechą większości badanych tłuszczów była wysoka zawartość kwasów monoenowych z grupy C18. Wśród izomerów trans był to głównie kwas elaidynowy, a wśród izomerów cis kwas oleinowy.



a,b,c - wartości średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się statystycznie istotnie ( $p > 0,05$ ), NIR=0,44;

a,b,c -mean values designated by the same letters do not differ statistically significantly ( $p > 0,05$ ), LSD=0,44.

Rys. 1. Czas indukcji tłuszczów (Rancimat 150 °C).

Fig. 1. Induction time of fats (Rancimat 150 °C).

Test przyspieszonego utleniania tłuszczu przeprowadzono w aparacie Rancimat (150 °C), w którym wyznaczono czas indukcji badanych tłuszczów. Czas indukcji jest miarą szybkości zmian oksydacyjnych. Na jego podstawie można wnioskować o stabilności oksydacyjnej tłuszczów, która jest ważnym wskaźnikiem jakościowym. Śred-



nie wartości czasu indukcji badanych tłuszczów wahały się od 1,23 w przypadku T-2 do 3,28 h w odniesieniu do T-3 (rys. 1). Oznacza to, że tłuszcz T-2, który zawierał najwięcej NNKT, ulegał utlenianiu najszybciej i dlatego charakteryzował się najmniejszą trwałością, natomiast tłuszcz T-3 (o największej łącznej zawartości TFA i SFA i najmniejszej NNKT) wykazywał największą odporność na procesy oksydacyjne, co jest cechą pożądaną w przypadku tłuszczów przeznaczonych do wyrobów wypiekanych w wysokiej temperaturze.

### Wnioski

1. Stwierdzono, że skład kwasów tłuszczowych, wyznaczony za pomocą chromatografii gazowej, jest bardzo pomocny w określaniu przydatności technologicznej i jakości tłuszczów.
2. Na podstawie składu kwasowego tłuszczów można wnioskować o ich stabilności oksydacyjnej.
3. Badane tłuszcze o wysokiej łącznej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych i izomerów trans cechowały się dłuższym czasem indukcji i na tej podstawie można wnioskować, że nadają się one do stosowania w wysokiej temperaturze. Natomiast tłuszcze zawierające korzystne żywieniowo NNKT (ok. 10%) cechowały się krótszym czasem indukcji i dlatego powinny być użytkowane tylko w niższej temperaturze.
4. Biorąc pod uwagę względy zdrowotne i zalecenia organizacji żywieniowych należy maksymalnie ograniczać zawartość izomerów trans również w tłuszczach przeznaczonych do pieczenia.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] American Heart Association, 2006, [www.americanheart.org/presenter.jhtml?identifier=3046430#trans\\_worse\\_than\\_sut](http://www.americanheart.org/presenter.jhtml?identifier=3046430#trans_worse_than_sut).
- [2] Autio K., Laurikainen T.: Relationships between flour/dough microstructure and dough handling and baking properties. *Trends Foods Sci. Technol.*, 1997, **6 (8)**, 181-185.
- [3] Bartnikowska E., Obiedziński M.: Unsaturated trans fatty acids - nutritional problem? *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1997, **6 (47)**, 1-20.
- [4] Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzyński J.: Charakterystyka składu kwasów tłuszczowych wybranych tłuszczów mieszanych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1999, **32 (2)**, 149.
- [5] Drozdowski B., Szukalska E.: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Mat. XI Międzyn. Konf. Naukowej. Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego. "Postępy w technologii tłuszczów roślinnych"*, Krasnobród/k Zamościa 2003, s. 55-58.
- [6] Frankel E.N: *Progress in lipid research*. ed. Holman R. F. vol 19 Pergamon Press, Oxford 1982.

- [7] Górecka D.: Konsekwencje spożywania utwardzonych tłuszczów roślinnych. *Przegl. Mlecz.*, 1996, **44 (7)**, 207.
- [8] Hammond E., Fehr W.R., Snyder H.E. Improving soybean quality by plant breeding. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1972, **49**, 33-35.
- [9] Juttelstad A.: The marketing of trans fat- free foods. *Food Technol.*, 2004, **1 (58)**, 20.
- [10] Krygier K., Żbikowska A.: Wpływ tłuszczu na wybrane cechy ciasta biszkoptowo-tłuszczowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **3 (32)**, 47-57.
- [11] PN-ISO 5509:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów.
- [12] PN-EN ISO 5508:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [13] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (Test Rancimat).
- [14] Raport of Joint WHO/FAO, [www.who.int/hpr/NPH/docs/who\\_fao\\_expert\\_repo\\_rtf.pdf](http://www.who.int/hpr/NPH/docs/who_fao_expert_repo_rtf.pdf). Geneva 2003.
- [15] Thro A.,M. Frey K.J., Hammond E.G.: Inheritance of palmitic, oleic, linoleic, linolenic fatty acids in groat oil of oats. *Crop Sci.*, 1985, **25**, 40-44.
- [16] Verschuren P.M., Zevenbergen J.L.: Safety evaluation of hydrogenated oils. *Food Chem. Toxicol.*, 1990, **11 (28)**, 755-757.
- [17] Żbikowska A., Krygier K.: Wpływ zawartości izomerów trans w tłuszczach na jakość ciast wysokotłuszczowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, **2 (35) Supl.**, 207-216.
- [18] Żbikowska A., Rutkowska J., Krygier K.: Effects of trans-isomer content in fats on the quality of puff-pastry cakes. In: *Culinary Arts and Science V. Global and National Perspectives*. Ed J.S.A. Edwards, B. Kowrygo, K. Rejman, Bournemouth University and Warsaw Agricultural University (SGGW) 2005, pp. 279-291.

## COMPOSITION OF FATTY ACIDS AGAINST QUALITY & TECHNOLOGICAL USEFULNESS OF FATS IN THE BAKING PROCESS


### S u m m a r y

The objective of the study was to prove the possibilities of determining the quality and usefulness of fats in the baking process depending on the composition of fatty acids contained in them.

The scope of the study involved the evaluation of the composition of fatty acids contained in six vegetable shortenings, as well as in butter and lard. Additionally, the induction time of each fat was determined using a Rancimat apparatus at a temperature of 150 °C.

The fats investigated significantly differed in the composition of their fatty acids. They were characterized by the following amounts of their fatty acids: SFA: from 20.6 to 69.7 %; trans fat acids (TFA): from 0.2 to 55.9 %; MUFA cis from 22.4 to 46.0; and EFA: from 1.0 to 10.0 %. The induction time ranged from 1.23 to 3.26 h .

It has been found that it is possible, using the composition of fatty acids determined by a GC method, to determine the quality and usefulness of fats, and to define thermal treatment conditions. Fats containing a high total amount of SFA and TFA were characterized by a longer induction time. However, a higher amount of NNKT in fats caused the oxidative stability to lower.

**Key words:** shortenings, oxidative stability, composition of fatty acids, Rancimat test 

KATARZYNA RATUSZ, MAGDALENA WIRKOWSKA

## UDZIAŁ IZOMERÓW TRANS KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W WYBRANYCH WYROBACH CIASTKARSKICH I CHIPSACH ZIEMNIACZANYCH

### Streszczenie

Celem pracy była ocena jakości frakcji lipidowej, ze szczególnym uwzględnieniem udziału izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych, w tłuszczu 15 wyrobów cukierniczych i 5 rodzajów chipsów ziemniaczanych znajdujących się na rynku warszawskim. Udział grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu badanych wyrobów określono metodą chromatografii gazowej.

W tłuszczu wszystkich badanych produktów stwierdzono obecność izomerów trans. Ich udział kształtował się na poziomie od 0,1 do 12,1 % tłuszczu w wyrobach cukierniczych i od 1,1 do 1,8 % tłuszczu w chipsach ziemniaczanych. Udział kwasów nasyconych wynosił od 19,2 do 72,4 %.

**Słowa kluczowe:** kwasy tłuszczowe, izomery trans NKT, wyroby cukiernicze, chipsy

### Wprowadzenie

Tłuszcze są bardzo istotnym elementem diety, przy czym ważna jest zarówno ich ilość, jak i jakość. Zgodnie z zasadami prawidłowego żywienia tłuszcze powinny dostarczać 25 - 30 % całkowitej energii dziennej racji pokarmowej, w tym nasycone kwasy tłuszczowe powinny dostarczać nie więcej niż 10 %.

Istnieje udokumentowana zależność między wysokim spożyciem tłuszczu, szczególnie kwasów nasyconych, a rozwojem chorób cywilizacyjnych, takich jak: miażdżyca, otyłość, cukrzyca insulinoniezależna, nadciśnienie tętnicze, a także niektórych chorób nowotworowych. Coraz częściej uwzględnianym elementem w ocenie żywieniowej tłuszczów są izomery trans nienasyconych kwasów tłuszczowych, powstające głównie w wyniku przemysłowego uwodornienia olejów. Wykazano, że izomery trans, podobnie jak kwasy tłuszczowe nasycone, podnoszą w osoczu krwi stężenie cholesterolu całkowitego oraz frakcji cholesterolu LDL, a ponadto obniżają stężenie frakcji

HDL [6, 8]. Stwierdzono też, że niektóre izomery trans kwasów tłuszczowych mogą wywierać niekorzystne działanie na wiele procesów biochemicznych i fizjologicznych w organizmie człowieka, m.in. mogą zaburzać czynność układu immunologicznego [2, 4]. Dlatego należy stale monitorować poziom spożycia tłuszczów nasyconych oraz izomerów trans, a także dążyć do maksymalnego obniżenia ich zawartości w tłuszczach jadalnych przetworzonych przemysłowo m.in. przez modyfikację procesów technologicznych (np. zastępowanie uwodornienia przeestryfikowaniem), właściwy dobór surowców tłuszczowych, a w diecie preferować margaryny miękkie, które zawierają niewielkie ilości tych związków.

Istotnym źródłem izomerów trans w diecie są wyroby ciastkarskie i produkty przekąskowe, głównie smażone chipsy ziemniaczane. Ze względu na negatywną rolę w powstawaniu niektórych schorzeń i stanów patologicznych, a także wzrost udziału żywności przetworzonej na rynku, podjęto próbę oceny zawartości izomerów trans w tych wyrobach.

Celem niniejszej pracy była ocena udziału grup kwasów tłuszczowych oraz izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych we frakcji lipidowej 15 wyrobów cukierniczych i 5 rodzajach chipsów ziemniaczanych dostępnych na rynku warszawskim.

### **Material i metody badań**

Material do badań stanowiły wyroby ciastkarskie i chipsy ziemniaczane, podzielone na 4 grupy: wafelki nadziewane, batony, ciastka kruche i chipsy ziemniaczane. W obrębie każdej grupy analizowano 5 rodzajów produktów, które oznaczono cyframi od 1 do 5. Produkty zakupiono w okresie kwiecień - czerwiec 2007 w sklepach detalicznych na rynku warszawskim. Zawartość tłuszczu oznaczano metodą Soxhleta z wykorzystaniem aparatu Soxtec 2055. Z wydzielonego tłuszczu przygotowywano estry metylowe według PN-EN ISO 5509 [5]. Otrzymane estry metylowe kwasów tłuszczowych analizowano przy użyciu chromatografu gazowego Shimadzu GC 17A, wyposażonego w kolumnę kapilarną wypełnioną fazą stacjonarną BPX 70 o dł. 30 m, Ø wewnętrznej 0,22 mm i grubości filmu 0,25 µm; jako gaz nośny stosowano azot. Warunki rozdziału estrów metylowych kwasów tłuszczowych: temp. początkowa 60 °C przez 1 min; przyrost temp. od 60 do 170 °C w tempie 10 °C/min; przyrost temp. od 170 do 230 °C w tempie 3 °C/min; temp. końcowa 230 °C przez 15 min; temp. injektora 225 °C, temp. detektora 250 °C, całkowity czas analizy 47 min. Zawartość izomerów trans kwasów tłuszczowych podano jako sumę izomerów tych kwasów 18:1, 18:2, 18:3.

## Wyniki i dyskusja

Zawartość tłuszczu w poszczególnych grupach wyrobów była zróżnicowana (tab.1). Spośród badanych produktów najmniej tłuszczu zawierał jeden rodzaj ciastek kruchych – 11,2 %, a najwięcej jeden rodzaj chipsów – 40,1 %. W obrębie poszczególnych grup także stwierdzono duże zróżnicowanie. Nie mniej jednak wszystkie badane produkty były źródłem dużej ilości tłuszczu. Jego jakość, nie tylko fizykochemiczna, ale także wartość żywieniowa jest tym ważniejsza, że produkty te są chętnie spożywane przez dzieci. Dlatego też w dalszych etapach pracy zbadano skład kwasów tłuszczowych tych produktów.

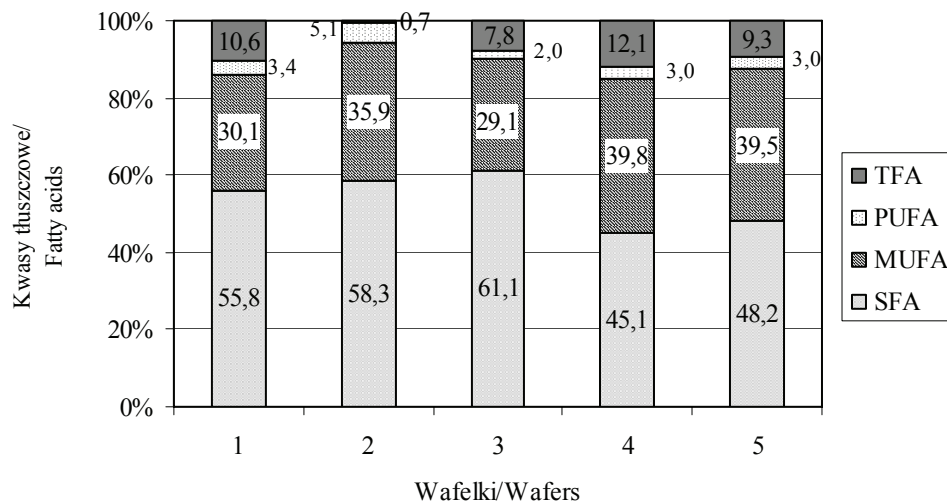
Tabela 1

Zawartość tłuszczu w analizowanych produktach.  
Fat content in the analyzed products.

Produkt / Product	Zawartość tłuszczu / Fat content [%]				
	1	2	3	4	5
Wafelki nadziewane / Wafers with fillings	30,5	28,3	30,1	32,3	34,1
Batoniki / Bars	23,5	28,1	30,1	24,3	24,1
Ciastka kruche / Crispy cakes	11,2	22,9	21,3	24,5	39,1
Chipsy / Chips	40,1	22,9	29,8	35,4	36,2

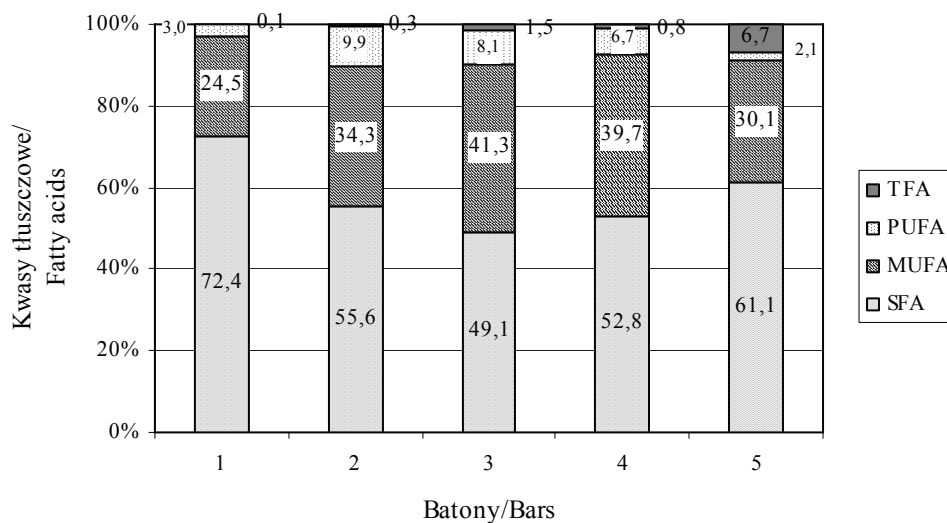
Udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu badanych wyrobów był bardzo zróżnicowany. Grupą o największym udziale kwasów nasyconych (SFA), od 45,1 do 61,1 % tłuszczu, były wafelki nadziewane (rys.1). Drugą grupę stanowiły kwasy monoenurowe (MUFA). Ich udział wahał się w granicach od 29,1 do 39,5 % tłuszczu. Najkorzystniejszych pod względem żywieniowym kwasów polienowych (PUFA) stwierdzono zaledwie od 2,0 do 5,1 % w tłuszczu. Udział nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji trans (TFA) w tłuszczu badanych wafelków nadziewanych był bardzo zróżnicowany i wynosił od 0,7 do 12,1 %. Jeszcze większe zróżnicowanie zawartości izomerów trans kwasów tłuszczowych w wyrobach ciastkarskich stwierdzili Daniewski i wsp. [1]. Stanowiły one od 0 do 57 % tłuszczu badanych przez nich wyrobów.

W grupie badanych batoników także stwierdzono duże zróżnicowanie składu frakcji lipidowej. Kwasy nasycone stanowiły od 49,1 do 72,4 % tłuszczu, monoenurowe od 24,5 do 41,3 % (rys. 2). Poziom izomerów trans był niższy niż w wafelkach. Tylko jeden rodzaj analizowanych wyrobów zawierał ich dużo więcej, bo aż 6,7 % tłuszczu. W badanych przez Świdarskiego i wsp. [7] batonach stwierdzono jeszcze wyższy poziom izomerów trans.



Rys. 1. Udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu wafelków.

Fig. 1. Content of individual groups of fatty acids in the fat in wafers.

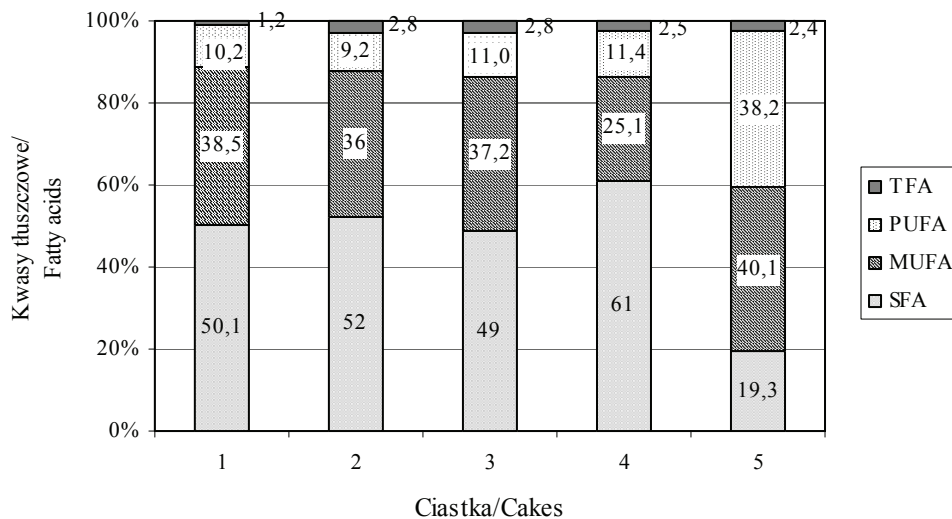


Rys. 2. Udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu batonów.

Fig. 2. Content of individual groups of fatty acids in the fat of the bars.

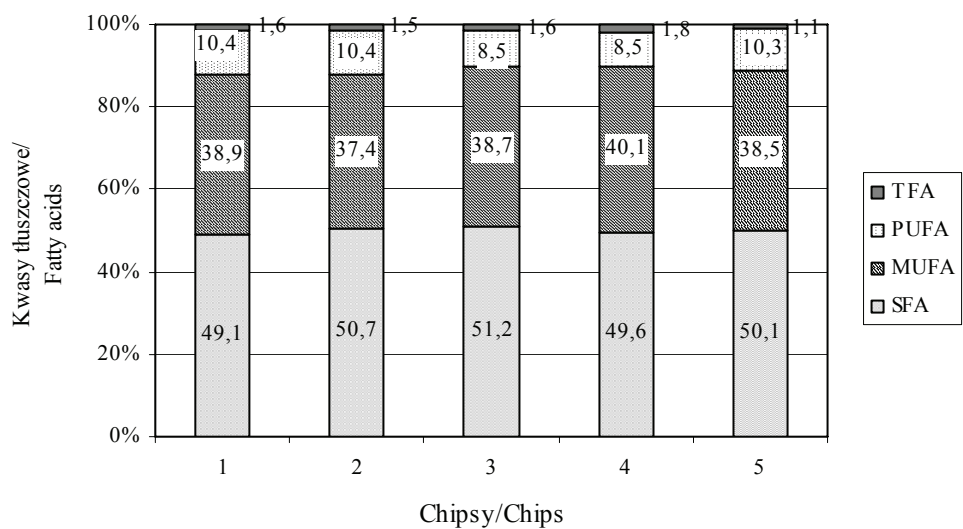
Skład frakcji tłuszczowej badanych ciastek kruchych był również zróżnicowany (rys. 3). Udział kwasów nasyconych wynosił od 19,3 do 61 %, monoenujących od 25,1

do 40,1 % i polienowych od 9,2 do aż 38,2 % tłuszczu. Poziom izomerów trans był wyrównany i wynosił od 1,2 do 2,8 % tłuszczu.



Rys. 3. Udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu ciastek.

Fig. 3. Content of individual groups of fatty acids in the fat of the cakes.



Rys. 4. Udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu chipsów.

Fig. 4. Content of individual groups of fatty acids in the fat of the chips.

Największy, bo około 50 %, udział fazy lipidowej chipsów ziemniaczanych stanowiły kwasy nasycone (rys. 4). Nieco mniejszy (od 37,4 do 40,1 %) kwasy mono-enowe. Udział kwasów polienowych był wyrównany i wynosił od 8,5 do 10,4 % tłuszczu. Zawartość izomerów trans wahała się w granicach od 1,1 do 1,8 % tłuszczu. Podobne wyniki uzyskali Świdorski i wsp. [7].

### Wnioski

1. Badane wyroby cukiernicze i chipsy ziemniaczane charakteryzowały się dużą zawartością tłuszczu oraz wysokim udziałem nasyconych kwasów tłuszczowych w tłuszczu, co z punktu widzenia żywieniowego nie jest korzystne.
2. Udział izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych w tłuszczu był zróżnicowany w zależności od rodzaju wyrobów i kształtował się na poziomie od 0,1 do 12,1 % w wyrobach ciastkarskich oraz od 1,1 do 1,8 % w chipsach ziemniaczanych.
3. Duże zróżnicowanie udziału izomerów trans w poszczególnych wyrobach może świadczyć o coraz powszechniejszym eliminowaniu tłuszczów częściowo uwodornionych (o wysokim udziale izomerów trans) ze względu na chęć podniesienia wartości żywieniowej produktu.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzyński B., Pawlicka M., Balas J., Filipek A., Górnicka M.: Kwasy tłuszczowe w produktach cukierniczych. Roczn. PZH, 2000, **51** (4), 361-377.
- [2] De Greyt W., Kelles M., Huyghebaert A.: Trans and poly unsaturated fatty acid content of some bakery fats. Lipid, 1996, **98** (4), 141.
- [3] Dlouhý P., Tvrzická E., Staňková B., Vecka M., Žak A., Straka Z., Fanta J., Páchl J., Kubisová D., Rambousková J., Bilková D., Anděl M.: Higher content of 18:1 trans fatty acids in subcutaneous fat of persons with coronographically documented atherosclerosis of the coronary arteries. Ann. Nutr. Metab., 2003, **47**(6), 302-305.
- [4] Lange E.: Dietoprofilaktyka i dietoterapia powikłań miażdżycy. W: Podstawy dietetyki. Wyd. SGGW, Warszawa 2006, s. 151-179.
- [5] PN-EN ISO 5509:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- [6] de Roos N.M., Schouten E.G., Katan M.B.: Consumption of a solid fat rich in lauric acids results in a more favourable serum lipid profile in healthy men and women than consumption of a solid fat rich in trans – fatty acids. Human Nutrition and Metabolism, the Journal of Nutrition, 2001, **131**(2), 242-245.




- [7] Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., Obiedziński M., Matias D.: Jakość rynkowych wyrobów cukierniczych z dużym udziałem tłuszczu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1(46) Supl.** 192-200.
- [8] Ziemiański Ś.: Tłuszcze. W: *Żywność człowieka. Podstawy nauki o żywieniu*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2003, s. 152-176.

#### CONTENT OF TRANS ISOMERS OF FATTY ACIDS IN SOME SELECTED CONFECTIONERY PRODUCTS AND POTATO CHIPS

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

The objective of this paper was to assess the quality of lipid fraction, especially of the trans isomers of unsaturated fatty acids content, in the fat of 15 confectionery products and of 5 potato chips available on the Warsaw market. The content of groups of fatty acids in the fat of the products investigated was determined by gas chromatography.

Trans isomers were found in the fat of all the samples. Their content levels ranged from 0.1 % to 12.1 % in the confectionery products, and from 1.1 % to 1.8 % in the total fat of potato chips. The content of saturated fatty acids was from 19.2 to 72.4 %.

**Key words:** fatty acids, trans isomers of unsaturated fatty acids, confectionery products, chips 

JACEK ANIOŁA, ELŻBIETA PIOTROWSKA, KATARZYNA WALCZAK,  
DANUTA GÓRECKA

## ZASTOSOWANIE MIKRONIZOWANYCH PREPARATÓW WYSOKOBŁONNIKOWYCH W WYROBACH CIASTKARSKICH

### Streszczenie

W pracy oceniono możliwość zastosowania mikronizowanych preparatów wysokobłonnikowych, tj. otrąb pszennych (PS), łuski kakaowej (KA), wysłodków z buraka cukrowego (BC), wyłoków jabłkowych (JA), wyłoków aroniowych (AR), wyłoków z czarnej porzeczki (CP) oraz rdzeni kolb kukurydzianych (KU) w wyrobach ciastkarskich. Preparaty te stosowano jako częściowy zamiennik mąki w półkruchych ciastkach na poziomie 10, 20 i 30 %. Ciastka bezpośrednio po wypieku poddano ocenie konsumenckiej metodą skalowania, a także oznaczono ich twardość metodą instrumentalną (Instron typ 1140). Oznaczono również podstawowy skład chemiczny ciastek półkruchych oraz obliczono w nich zawartość błonnika pokarmowego.

Najwyższą jakością sensoryczną cechowały się ciastka półkruche z zamianą mąki preparatem błonnikowym PS i KA na poziomie 20 %, a także preparatem JA i KU na poziomie 10 %, najniższą jakością natomiast ciastka, w których mąkę zastąpiono preparatem CP i BC na poziomie, odpowiednio 20 i 10 %. Twardość wszystkich ciastek, niezależnie od udziału mikronizowanego preparatu wysokobłonnikowego, była znacznie większa (od 34,75 N - preparat 10 % KU do 68,76 N - 20 % AR) w porównaniu z próbą kontrolną (29,07 N). Badane ciastka z udziałem mikronizowanych preparatów błonnikowych cechowały się zróżnicowanym składem chemicznym. Obliczona zawartość błonnika pokarmowego w ciastkach z udziałem preparatów błonnikowych była znacznie większa w porównaniu z próbą kontrolną (1,56 g/100 g wyrobu) i wahała się od 4,45 g/100 g - 10 % JA do 9,71 g/100 g wyrobu - 20 % AR.

**Słowa kluczowe:** mikronizowane preparaty wysokobłonnikowe, wyroby ciastkarskie, ocena konsumencka

### Wprowadzenie

Produkcja żywności o zwiększonej zawartości błonnika wykorzystuje rozwiązania technologiczne pozwalające na otrzymanie produktów o wysokiej jego koncentracji, przy jednoczesnym uzyskaniu stosunkowo korzystnych cech funkcjonalnych i sensorycznych, a także pozytywnego oddziaływania fizjologicznego. Najprostszą metodą

---

*Dr J. Anioła, Katedra Higieny Żywnienia Człowieka, mgr inż. E. Piotrowska, Instytut Technologii Mięsa, mgr inż. K. Walczak, dr hab. D. Górecka, Katedra Technologii Żywnienia Człowieka, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*

zwiększania zawartości błonnika w produktach spożywczych pochodzenia roślinnego jest:

- zastosowanie takich technologii wytwarzania, które nie pozbawiają tych produktów błonnika naturalnie występującego w surowcach, np. produkcja płatków śniadaniowych z całego ziarna,
- zamiennie zastosowanie surowców o większej zawartości błonnika, np. stosowanie mąki z roślin strączkowych w miejsce pszennej, dodawanie do pieczywa orzechów, nasion lnu, słonecznika lub soi,
- dodawanie preparatów o wysokiej zawartości błonnika do produktów spożywczych i potraw.

Dodatek substancji błonnikowych do żywności wiąże się wielokrotnie ze zmianą składu recepturowego produkowanej żywności. Na rynku znajdują się przede wszystkim produkty wysokobłonnikowe pochodzenia naturalnego (owies, groch, kukurydza, otręby zbożowe), które mogą być dodawane do żywności bez jej modyfikacji oraz takie, których wprowadzenie wymaga pewnej modyfikacji [4, 6, 19]. Zastosowanie odpadów przemysłowych do produkcji preparatów jest wygodne i opłacalne ze względu na dostępność surowca, niski jego koszt, a często także na zagospodarowywanie odpadów produkcyjnych.

W literaturze pojawiają się informacje o możliwości stosowania do celów spożywczych również innych oryginalnych i rzadko stosowanych źródeł błonnika pokarmowego, np. trocin drzewnych, grzybów jadalnych, nasion i łusek babki płesznika (*Plantago psyllium*), łupin orzeszków ziemnych oraz łuski kakaowej [15, 17, 18].

Wiele preparatów błonnikowych można stosować jako zamiennik mąki przy produkcji pieczywa, makaronów, ale także, w zależności od formy i rozpuszczalności preparatu, do zup, sosów, majonezów, napojów, przetworów mięsnych, deserów i serów [1, 8, 9, 15, 18, 20].

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania mikronizowanych preparatów wysokobłonnikowych, jako częściowego substytutu mąki w ciastkach półkruchych.

### **Material i metody badań**

W badaniach stosowano preparaty o dużej zawartości błonnika pokarmowego (tab. 1) i o zróżnicowanym składzie chemicznym: z otrąb pszennych (PS), łuski kakaowej (KA), wysłdków z buraka cukrowego (BC), wycieków jabłkowych (JA), wycieków aroniowych (AR) i wycieków z czarnej porzeczki (CP) otrzymane z firmy Microstructure, Spółka z o.o. z Warszawy oraz preparat z rdzeni kolb kukurydzianych (KU) pochodzący z Rolniczego Gospodarstwa Doświadczalnego AR w Swadzimiu. Stopień rozdrobnienia preparatów kształtował się na poziomie 10 - 20  $\mu\text{m}$ . Preparaty te stosowano do produkcji ciastek półkruchych, jako częściowy zamiennik mąki pszennej typu 550. Ciastka półkruche wykonano zgodnie z recepturami stosowanymi w ciastkarstwie

[2], z modyfikacją dotyczącą procentowej substytucji mąki preparatami błonnikowymi. Badania prowadzono w dwóch etapach. W I etapie badań, którego celem było ustalenie optymalnego poziomu zamiany mąki preparatami wysokobłonnikowymi, przeprowadzono wypiek ciastek z udziałem preparatów na poziomie 10, 20, 30, 40 i 50 [%]. Ze względu na niekorzystne cechy sensoryczne ciastek z 40 i 50 % udziałem preparatów błonnikowych, zrezygnowano z tak wysokiego poziomu zamiany mąki pszennej wspomnianymi preparatami i do II etapu badań przyjęto udział preparatów na poziomie 10, 20 i 30 [%].

Tabela 1

Charakterystyka surowców stosowanych w doświadczeniach [% s.m.].  
Profile of raw materials used in the experiments [% d.m.].

Surowiec Raw material	Popiół Ash	Białko* Protein	Tłuszcz Fat	Błonnik pokarmowy** Dietary fibre
Otręby pszenne / Wheat bran (PS)	3,39 ± 0,09	14,77 ± 0,39	2,49 ± 0,04	85,3 ± 0,6
Wytłoki z czarnej porzeczki Black currant pomace (CP)	5,58 ± 0,03	18,35 ± 0,24	4,91 ± 0,05	53,2 ± 1,5
Wytłoki aroniowe Black chokeberry (AR)	3,64 ± 0,02	11,27 ± 0,50	0,34 ± 0,05	79,8 ± 0,6
Wysłodki buraczane Sugar beet pulp (BC)	1,69 ± 0,04	3,57 ± 0,29	0,56 ± 0,03	89,5 ± 1,8
Łuska kakaowa / Cocoa husks (KA)	5,20 ± 0,05	12,50 ± 0,20	3,04 ± 0,03	84,7 ± 0,8
Rdzenie kolb kukurydzianych Corncoobs (KU)	1,66 ± 0,02	8,48 ± 0,29	1,66 ± 0,02	69,5 ± 1,7
Wytłoki jabłkowe Apple pomace (JA)	8,54 ± 0,02	18,81 ± 0,58	7,89 ± 0,11	71,9 ± 0,7
Mąka pszenna typu 550 Wheat flour, type 550	0,53 ± 0,05	12,8 ± 0,20	1,5 ± 0,02	4,4 ± 0,6

\* Mąka pszenna: N×5,7; Preparaty: N×6,25; \*\* - metoda Aspa / \* Wheat flour: N×5,7; Preparations: N×6,25; \*\* - Asp method

Kierując się ocenami ogólnej pożądalności wybierano, w przypadku każdego rodzaju preparatu, najkorzystniejszy poziom wymiany mąki danym preparatem. W dalszym etapie badań ciastka półkruche poddawano ponownej semi-konsumenckiej ocenie sensorycznej za pomocą liniowej skali niestrukturowanej [5]. Oceniano barwę, zapach, kruchość, smak oraz ogólną pożądalność. Zespół oceniający składał się z 30 osób. Dodatkowo, za pomocą aparatu Instron, typ 1140, określano teksturę wyrobów testem cięcia, wykorzystując element jednożowy (trzcien o średnicy 10 mm) przy przesuwie elementu roboczego 50 mm/min. Zawartość białka oznaczano metodą Kiej-

dahla [13] w automatycznym zestawie do destylacji Kjeltex firmy Tecator, tłuszczu [14] w aparacie Soxtec HT6 firmy Tecator, związków mineralnych w postaci popiołu według Rutkowskiej [16], zaś suchą masę metodą suszarkowo-wagową [11]. Obliczono również zawartość błonnika pokarmowego w badanych wyrobach na podstawie oznaczonej zawartości błonnika pokarmowego w mikronizowanych preparatach wysokobłonnikowych oraz w mące pszennej.

Uzyskane wyniki poddano weryfikacji statystycznej przy zastosowaniu oprogramowania komputerowego Statistics. Do wyznaczenia istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi posłużono się jednoczynnikową analizą wariancji przy zastosowaniu testu Scheffego na poziomie istotności  $p < 0,05$ .

### **Wyniki i dyskusja**

Wyniki oceny konsumenckiej przedstawiono w tab. 2. Najwyższą ogólną pożądalnością cechowały się ciastka z udziałem preparatu PS i KA na poziomie 20 %, odpowiednio 7,98 pkt i 7,03 pkt oraz z udziałem preparatu JA i KU na poziomie 10 %, odpowiednio 6,96 pkt i 6,81 pkt. W porównaniu z próbą kontrolną były to oceny niższe, jednak statystycznie nieistotne.

Badane ciastka charakteryzowały się zróżnicowanym składem chemicznym (tab. 3). Zawartość suchej masy kształtowała się na poziomie od 95,61 % (20 % CP) do 96,22 % (20 % AR i PS), a zawartość białka wahała się od 7,63 % (20 % AR) do 8,45 % (20 % PS). W odniesieniu do próby kontrolnej (8,80 %) nie były to różnice statystycznie istotne. Najwięcej tłuszczu zawierały ciastka z 10 % udziałem preparatu KU (18,92 %), najmniej zaś ciastka z 10 % zamianą mąki preparatem BC (16,99 %). Zawartość związków mineralnych, oznaczonych w postaci popiołu, kształtowała się od 1,21 % (10 % JA) do 2,06 % (20 % KA). Największą zawartością błonnika pokarmowego odznaczały się ciastka z 20 % udziałem preparatu AR i CP, odpowiednio 9,71 % i 9,03 %, najmniejszą zaś ciastka z 10 % udziałem preparatu JA i BC, odpowiednio 4,45 % i 4,95 %.

Na możliwość zastosowania preparatów wysokobłonnikowych, jako zamiennika mąki pszennej, zwracano uwagę w innych badaniach [3, 7, 9, 10, 12]. Podkreślano w nich wysoką jakość sensoryczną wyrobów ciastkarskich z udziałem preparatów błonnikowych.

Ze względu na dużą zawartość błonnika pokarmowego w ciastkach półkruchych z dodatkiem mikronizowanych preparatów wysokobłonnikowych można uznać je za produkty o charakterze prozdrowotnym.

Tabela 2

Wyniki konsumenckiej oceny pożądalności ciastek o najwyższej jakości sensorycznej oraz wyniki pomiaru twardości ciastek w aparacie Instron.

Consumer rating results of the desirability of cookies showing the best sensory quality, as well as the results of measuring their hardness by Instron apparatus.

Rodzaj wyrobu Kind of product	Poziom substytucji The level of substitution [%]	Barwa Colour	Zapach Smell	Kruchość Crumbliness	Smak Taste	Ogólna pożądalność General desirability	Twardość Hardness [N]
AR	20	3,05 ± 3,15 <sup>a</sup>	5,20 ± 2,80 <sup>ab</sup>	5,61 ± 2,54 <sup>ab</sup>	5,21 ± 2,54 <sup>ab</sup>	5,08 ± 2,37 <sup>ab</sup>	68,76 ± 4,06 <sup>f</sup>
PS	20	7,58 ± 2,50 <sup>d</sup>	7,65 ± 2,17 <sup>c</sup>	7,31 ± 2,36 <sup>b</sup>	7,78 ± 2,44 <sup>c</sup>	7,98 ± 2,22 <sup>c</sup>	39,30 ± 2,46 <sup>bc</sup>
BC	10	5,23 ± 2,74 <sup>bc</sup>	4,55 ± 2,52 <sup>a</sup>	5,28 ± 2,76 <sup>a</sup>	4,96 ± 2,75 <sup>ab</sup>	4,48 ± 2,72 <sup>a</sup>	66,96 ± 3,91 <sup>f</sup>
KU	10	7,35 ± 2,24 <sup>d</sup>	6,71 ± 2,51 <sup>bc</sup>	7,33 ± 1,91 <sup>b</sup>	7,41 ± 2,23 <sup>c</sup>	6,81 ± 2,39 <sup>bc</sup>	34,75 ± 3,14 <sup>ab</sup>
CP	20	3,68 ± 2,71 <sup>ab</sup>	3,73 ± 2,79 <sup>a</sup>	5,25 ± 2,56 <sup>a</sup>	4,36 ± 3,02 <sup>a</sup>	4,46 ± 2,44 <sup>a</sup>	59,71 ± 0,96 <sup>e</sup>
JA	10	7,63 ± 2,06 <sup>d</sup>	7,08 ± 2,38 <sup>bc</sup>	6,25 ± 2,02 <sup>ab</sup>	6,68 ± 2,11 <sup>bc</sup>	6,96 ± 1,83 <sup>c</sup>	35,77 ± 4,21 <sup>ab</sup>
KA	20	6,08 ± 2,55 <sup>cd</sup>	7,43 ± 2,14 <sup>c</sup>	6,86 ± 2,45 <sup>ab</sup>	7,16 ± 2,32 <sup>c</sup>	7,03 ± 2,29 <sup>c</sup>	49,43 ± 4,80 <sup>d</sup>
Próba kontrolna Control sample	0	7,28 ± 2,62 <sup>cd</sup>	8,38 ± 1,56 <sup>cd</sup>	7,53 ± 1,03 <sup>bc</sup>	7,63 ± 1,80 <sup>c</sup>	8,10 ± 1,84 <sup>cd</sup>	29,07 ± 4,01 <sup>a</sup>

Objaśnienia: / Explanatory notes:

AR - wyłoki aroniowe, PS - otręby pszenne, BC - wysłodki z buraka cukrowego, KU - rdzenie kolb kukurydzianych, CP - wyłoki z czarnej porzeczki, JA - wyłoki jabłkowe, KA - łuska kakaowa; a, b, c, d - wartości średnie (n=3) oznaczone różnymi literami w kolumnach różnią się w sposób statystycznie istotny (p≤0,05);

AR - black chokeberry pomace, PS - wheat bran, BC - sugar beet pulp, KU - corncobs, CP - black currant pomace, JA - apple pomace, KA - cocoa husks; mean values (n=3) in the columns and denoted by different letters differ statistically significantly (p≤0.05).

Tabela 3

Zawartość wybranych składników w ciastkach [%].  
Content of some selected components in the cookies [%].

Rodzaj wyrobu Kind of product	Poziom substytucji Substitution level	Sucha masa Dry matter	Białko Protein Nx5,7	Tłuszcz Fat	Popiół Ash	Błonnik* Dietary fibre
AR	20	96,22 ± 0,01 <sup>b</sup>	7,63 ± 0,19 <sup>a</sup>	18,37 ± 0,34 <sup>bc</sup>	1,33 ± 0,03 <sup>c</sup>	9,71
PS	20	96,22 ± 0,01 <sup>b</sup>	8,45 ± 0,09 <sup>cd</sup>	17,48 ± 0,46 <sup>ab</sup>	1,67 ± 0,01 <sup>e</sup>	5,89
BC	10	96,02 ± 0,03 <sup>c</sup>	8,31 ± 0,09 <sup>bc</sup>	16,99 ± 0,67 <sup>a</sup>	1,27 ± 0,01 <sup>b</sup>	4,95
KU	10	96,21 ± 0,03 <sup>ab</sup>	7,88 ± 0,07 <sup>ab</sup>	18,92 ± 0,26 <sup>c</sup>	1,24 ± 0,02 <sup>b</sup>	5,67
CP	20	95,61 ± 0,02 <sup>b</sup>	8,18 ± 0,10 <sup>bc</sup>	17,34 ± 0,35 <sup>ab</sup>	1,56 ± 0,03 <sup>d</sup>	9,03
JA	10	95,82 ± 0,01 <sup>b</sup>	8,19 ± 0,19 <sup>bc</sup>	18,40 ± 0,44 <sup>bc</sup>	1,21 ± 0,008 <sup>ab</sup>	4,45
KA	20	96,01 ± 0,05 <sup>ab</sup>	8,43 ± 0,17 <sup>cd</sup>	18,62 ± 0,75 <sup>bc</sup>	2,06 ± 0,02 <sup>f</sup>	8,30
Próba kontrolna Control sample	0	94,63 ± 0,08 <sup>a</sup>	8,80 ± 0,04 <sup>d</sup>	17,96 ± 0,24 <sup>abc</sup>	1,16 ± 0,03 <sup>a</sup>	1,56

Objaśnienia symboli jak pod tab. 2; a, b, c, d, e, f - wartości średnie (n=3) oznaczone różnymi literami w kolumnach różnią się w sposób statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ), \* obliczony/ - the explanations of symbols as under Table 2; mean values in the columns (n=3) and denoted by different letters differ statistically significantly ( $p \leq 0,05$ ); \* calculated

### Wnioski

1. Ciastka półkruche cechowały się zróżnicowaną kruchością, barwą i zapachem, w zależności od rodzaju zastosowanego preparatu błonnikowego i poziomu jego substytucji.
2. Spośród przebadanych wyrobów ciastkarskich, najwyższą jakością charakteryzowały się ciastka półkruche, w których mąkę zastąpiono preparatem błonnikowym z pszenicy i łusek kakaowych na poziomie 20 %, a także preparatem jabłkowym i kukurydzianym na poziomie 10 %, najniższą zaś ciastka z udziałem wytlóków z czarnej porzeczki na poziomie 20 % oraz wysłódków z buraka cukrowego na poziomie 10 %.
3. Ciastka półkruche z udziałem mikronizowanych preparatów błonnikowych charakteryzowały się dużą zawartością błonnika pokarmowego.

4. Mikronizowane preparaty wysokobłonnikowe stosowane w wyrobach ciastkarskich zwiększają różnorodność wyrobów, jednak ich zastosowanie jest limitowane smakiem i barwą.

*Praca, finansowana ze środków KBN, projekt badawczy nr 2 P06T 049 27, była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

#### Literatura

- [1] Adamczak L., Słowiński M., Ruciński M.: Wpływ dodatku κ karagenu, izolatu białka sojowego i błonnika pszennego na jakość technologiczną niskotłuszczowych kielbas drobno rozdrobnionych. *Acta Sci. Pol., Techn. Alim.*, 2003, **2** (2), 85-93.
- [2] Dojutrek Cz., Pietrzyk A.: *Ciastkarstwo*. Wyd. WSiP, Warszawa 2000.
- [3] Dziugan P., Dziedziczak K., Ambroziak W.: Błonnik w pieczywie. *Przegl. Piek. i Cuk.*, 2006, **5**, 60-62.
- [4] Figuerola F., Hurtado M.L., Estévez A.M., Chiffelle I., Asenjo F.: Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. *Food Chem.*, 2005, **91**, 395-401.
- [5] Gawęcka J., Jędryka T.: *Analiza sensoryczna: wybrane metody i przykłady zastosowań*. Wyd. AE, Poznań 2001, s. 49-50.
- [6] Górecka D., Anioła J.: Kierunki wykorzystania preparatów błonnikowych w przemyśle spożywczym. *Przem. Spoż.*, 1999, **9**, 46-49.
- [7] Grigelmo-Miguel N., Carreras-Boladeras E., Martin-Belloso O.: Development of high-fruit-dietary-fibre muffins. *Eur. Food Res. Technol.*, 1999, **2**, 210.
- [8] Hać-Szymańczuk E.: Wykorzystanie preparatów błonnikowych w przemyśle spożywczym. *Przem. Spoż.*, 2006, **10**, 34-36, 56.
- [9] Kawka A., Górecka D., Gąsiorowski H.: The effects of commercial barley flakes on dough characteristics and bread composition. *EJPAU, Food Sci. Techn.*, 1999, **2**, 1-8.
- [10] Kawka A.: Jęczmień i jego produkty. Charakterystyka, otrzymywanie i wykorzystanie w żywieniu człowieka. *Rozprawy naukowe. Roczniki AR 2004*, zeszyt **342**.
- [11] Krełowska-Kułas M.: *Badanie jakości produktów spożywczych*. Wyd. PWE, Warszawa 1993, s. 34-36.
- [12] Mielcarz M.: Cenny błonnik. *Przegl. Piek. i Cuk.*, 2006, **10**, 42-45.
- [13] PN-A-04018:1975. Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- [14] PN-A-79011-4:1998. Koncentraty spożywcze. Metody badań. Oznaczanie zawartości tłuszczu.
- [15] Pszczola D.: Oat – bran based ingredient blend replaces fat in ground beef and pork sausage. *Food Technol.*, 1991, **45**, **11**, 60-66.
- [16] Rutkowska U.: *Oznaczanie popiołu. Wybrane metody badania składu i wartości odżywczej żywności*. PZWL, Warszawa 1981, s. 194-195.
- [17] Sucharzewska D., Boruch M.: Produkcja preparatu błonnikowego 'Pectocel' z wysłoków buraczanych. *Gazeta Cukrownicza*, 1992, **7**, 123-126.
- [18] Świechowski Cz.: Pełnowartościowa substancja balastowa – proszek Canafa. *Przegl. Piek. Cuk.*, 1998, **8**, 29-31.
- [19] Thebaudin J.Y., Lefebvre A.C., Harrington M., Bourgeois C.M.: Dietary fibres: Nutritional and technological interest. *Trends Food Sci. Technol.*, 1997, **8**, **2**, 41-48.



- [20] Tood S.L., Cunningham F.E., Claus J.R., Schwenke J.R.: Effect of dietary fiber on the texture and cooking characteristics of restructured pork. *J. Food Sci.*, 1989, **54**, **5**, 1190-1192.

## APPLYING MICRONIZED HIGH-FIBRE PREPARATIONS IN COOKIES

### S u m m a r y

The possibility of applying micronized high-fibre preparations, e.g. wheat bran (PS), cocoa husks (KA), sugar beet pulp (BC), apple pomace (JA), black chokeberry (AR), black currant pomace (CP), and corncobs (KU) in cookies was estimated in the paper. Those preparations were used as partial flour substitutes in cookies at a level of 10 %, 20 %, and 30 %. Immediately upon baking, the cookies were evaluated using a scaling method for consumer rating, their hardness was assessed using an instrumental method (Instron 1140 apparatus). Furthermore, the chemical composition of cookies was determined, and the content of dietary fibre in them was calculated.

The best sensory quality showed semi short-pastry cookies in which flour was replaced with PS and KA fibre preparations at a level of 20 % and, also, with JA and KU preparations at a level of 10 %. The cookies in which flour was replaced with CP and BC preparations at a level of 20 % and 10 %, respectively, showed the worst quality. Irrespective of the per cent content of micronized preparations in the cookies, their hardness was much higher (from 34.75 N – 10 % of KU to 68.76 N – 20 % of AR) comparing to the control sample (29.09 N). The investigated cookies containing micronized fibre preparations were characterized by a varying chemical composition. The calculated content of dietary fibre in the cookies containing fibre preparations was much higher comparing to the control sample (1.56 g/100 g of product) and ranges from 4.45 g/100 g – 10 % of JA to 9.71 g/100 g of product – 20 % of AR).

**Key words:** microinized high-fibre preparations, cookies, consumer rating 

TERESA FORTUNA, IZABELA PRZETACZEK

## WPLYW SACHAROZY I JEJ ZAMIENNIKÓW NA WYBRANE REOLOGICZNE WŁAŚCIWOŚCI HANDLOWYCH SKROBI MODYFIKOWANYCH

### Streszczenie

Współczesne technologie produktów niskokalorycznych przewidują wykorzystanie skrobi modyfikowanych do celów spożywczych oraz zastąpienie sacharozy innymi substancjami słodzącymi. W związku z tym wydaje się konieczne prowadzenie badań modelowych preparatów skrobi modyfikowanych z sacharozą i jej zamiennikami.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu sacharozy i jej zamienników na wybrane właściwości reologiczne preparatów skrobiowych.

Materiał badawczy stanowiły handlowe modyfikowane skrobie ziemniaczane: skrobia utleniona żelująca (E 1404), fosforan diskrobiowy (E 1412), acetylowany fosforan diskrobiowy (E 1414) i acetylowany adypinian diskrobiowy (E 1422) produkowane przez Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu oraz sacharoza, sorbitol, acesulfam K, aspartam.

Wymienione skrobie przebadano pod względem zdolności wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 25 i 60 °C, wyznaczono również krzywe płynięcia przy użyciu reometru rotacyjnego Rheolab MC1.

Do wyznaczenia krzywych płynięcia przygotowano 5 % kleiki skrobiowe w wodzie, w roztworze sacharozy lub jej zamienników. Stężenie sacharozy było dobrane zgodnie ze stężeniem sugerowanym przez producentów budyniów spożywczych, natomiast pozostałe roztwory słodzików sporządzono tak, by stopień słodkości był porównywalny ze słodkością roztworu sacharozy. Kleiki bezpośrednio po przygotowaniu umieszczono w elemencie pomiarowym reometru rotacyjnego i wykonano pomiar w temperaturach 25 ± 0,5 °C, 40 ± 0,5 °C i 60 ± 0,5 °C. Wykreślono krzywe płynięcia, a do ich opisu zastosowano model Herschela-Bulkley'a.

**Słowa kluczowe:** skrobia modyfikowana, sacharoza, substancje słodzące

### Wprowadzenie

Skrobia stanowi najważniejsze źródło węglowodanów w pożywieniu ludzi i zwierząt. Jednak wykorzystanie tego polimeru w stanie nieprzetworzonym jest niewielkie,

dlatego też coraz powszechniej poddaje się go różnym modyfikacjom chemicznym, enzymatycznym, jak również fizycznym w celu polepszenia wybranych właściwości fizykochemicznych lub osiągnięcia nowych [9,13,18,19].

Ze względu na szerokie wykorzystanie preparatów skrobi w przemyśle spożywczym oraz coraz powszechniejsze stosowanie zamienników sacharozy wydaje się konieczne prowadzenie badań modelowych preparatów skrobi modyfikowanych handlowych z sacharozą i jej zamiennikami. Liczne badania obejmujące zagadnienia wpływu sacharydów w układach skrobia – woda – sacharyd na ich właściwości reologiczne dowodzą, że zarówno rodzaj skrobi, jak i cukru oraz ich stężenia mają decydujący wpływ na zmianę właściwości funkcjonalnych [1, 4, 5, 6, 10, 16]. Poznanie właściwości takich układów może być pomocne w wyznaczeniu nowych kierunków zastosowań tego polimeru z określonym sacharydem w produkcji żywności.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu sacharozy i jej zamienników na wybrane właściwości fizykochemicznych preparatów skrobiowych.

### **Material i metody badań**

Material badawczy stanowiły handlowe preparaty na bazie skrobi ziemniaczanej: skrobia utleniona żelująca (E 1404), fosforan diskrobiowy (E 1412), acetylowany fosforan diskrobiowy (E 1414) oraz acetylowany adypinian diskrobiowy (E 1422) produkowane i dostarczone przez Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu oraz sacharoza (Chempur, Piekary Śląskie), sorbitol (Dakart, Kielce), acesulfam K (Nutrinova, Niemcy), aspartam (Nutra Sweet, Szwajcaria).

Skrobie wyjściowe przebadano pod względem redukcijności [14], zdolności wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie w temp. 25 i 60 °C [15], wyznaczono również krzywe płynięcia przy użyciu reometru rotacyjnego Rheolab MC1 (Physica Messtechnik GmbH, Niemcy).

Do wyznaczenia krzywych płynięcia sporządzano 5 % kleiki w wodzie oraz w roztworze sacharozy lub jej zamienników. Stężenie sacharozy było dobrane zgodnie ze stężeniem sugerowanym przez producentów budyniów spożywczych (stosunek skrobi do sacharozy wynosił 1:1), natomiast pozostałe roztwory słodzików sporządzano tak, by stopień słodkości był porównywalny ze słodkością roztworu sacharozy (stosunek skrobi do sorbitolu wynosił 1:1,8; do acesulfamu K 1:0,0050, a do aspartamu 1:0,0056).

Próbki mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego z szybkością 300 obr./min przez 5 min w temp. pokojowej, a następnie ogrzewano w łaźni wodnej w temp.  $95 \pm 2$  °C przez 30 min przy ciągłym mieszaniu z szybkością 300 obr./min. Kleiki bezpośrednio po przygotowaniu umieszczano w elemencie pomiarowym reometru rotacyjnego, z układem współosiowych cylindrów jako systemu pomiarowego (średnica szczeliny – 2,12 mm) i termostatowano do temp. pomiaru wynoszącej  $25 \pm 0,5$  °C,  $40 \pm 0,5$  °C,  $60 \pm 0,5$  °C w ciągu 15 min. Wykreślono krzywe płynięcia przy

wzrastającej prędkości ścinania w zakresie 1- 100 s<sup>-1</sup> w ciągu 10 min. Do opisu krzywych płynięcia zastosowano model Herschela-Bulkley'a:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$$

gdzie:

$\tau$  - naprężenie ścinające [Pa],

$\tau_0$  - granica płynięcia [Pa],

$\dot{\gamma}$  - prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>],

$K$  - współczynnik konsystencji [Pa·s<sup>n</sup>],

$n$  - wskaźnik płynięcia, bezwymiarowy.

### Wyniki i dyskusja

Skrobie, w zależności od pochodzenia botanicznego, wykazują różną zdolność wiązania wody. Wg Leszczyńskiego [11, 12] oraz Fortuny i Juszcza [8] skrobia ziemniaczana charakteryzuje się wyższą wodochłonnością w porównaniu ze skrobiami zbożowymi, w których występują kompleksy lipidowo-białkowe utrudniające wiązanie wody. Na zdolność wiązania wody ma również wpływ struktura form krystalicznych ziarenek [12].

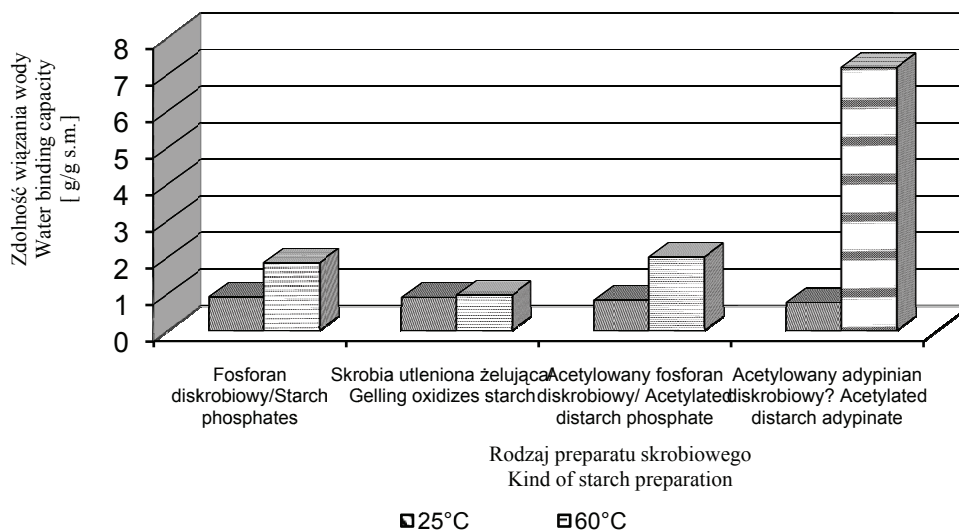
Średnie wartości zdolności wiązania wody skrobi handlowych w temp. 25 °C nie wykazały statystycznie istotnych różnic. Natomiast w przypadku fosforanu diskrobiowego, acetylowanego adypinianu diskrobiowego oraz acetylowanego fosforanu diskrobiowego zaobserwowano w 60 °C znaczny wzrost wartości tego parametru w stosunku do wartości oznaczonych w temp. 25 °C. Jedynie skrobia żelująca nie wykazała wzrostu zdolności wiązania wody wraz z podwyższeniem temperatury pomiaru (rys. 1).

Również rozpuszczalność wszystkich badanych skrobi nie wykazała statystycznie istotnych różnic w temp. 25 °C. Zaobserwowano natomiast znaczący wzrost wartości tego parametru wraz z podwyższeniem temperatury (rys. 2).

Zgodnie z danymi literaturowymi zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie skrobi rośnie wraz ze wzrostem temperatury [17].

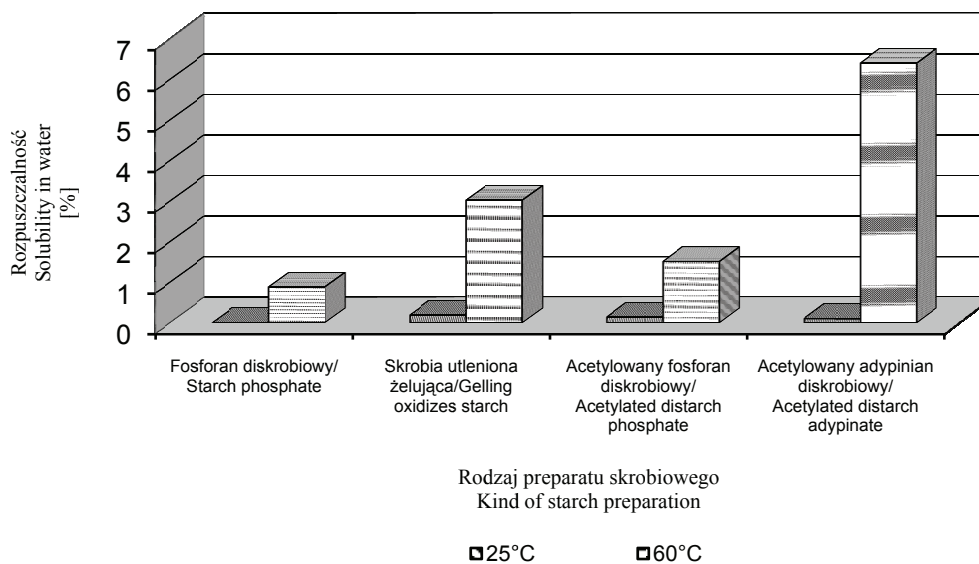
Na podstawie wyznaczonych krzywych płynięcia stwierdzono, że wszystkie kleiki charakteryzowały się nienewtonowskim przepływem, były rozrzedzane ścinaniem z tendencją do granicy płynięcia. Stwierdzono również, że kleiki wszystkich badanych skrobi wraz z dodatkiem sorbitolu wykazywały wyższe wartości naprężenia ścinającego zarówno w temp. 25 °C, jak również w 40 i 60 °C w porównaniu z układami skrobiowymi bez dodatku substancji słodzącej. Również obecność sacharozy w badanych układach wpłynęła na podwyższenie mierzonych wartości naprężenia ścinającego analizowanych kleików we wszystkich trzech zakresach temperatury. Zależność naprężenia ścinającego od prędkości ścinania przedstawiono na przykładzie

krzywych płynięcia uzyskanych z kleików fosforanu diskrobiowego z dodatkiem substancji słodzących oraz bez ich udziału (rys. 3, 4 i 5).



Rys. 1. Zdolność wiązania wody handlowych skrobi modyfikowanych w temp. 25 i 60°C.

Fig. 1. Water binding capacity for starches in temp. 25 °C and 60 °C.



Rys. 2. Rozpuszczalność handlowych skrobi modyfikowanych w temp. 25 i 60 °C.

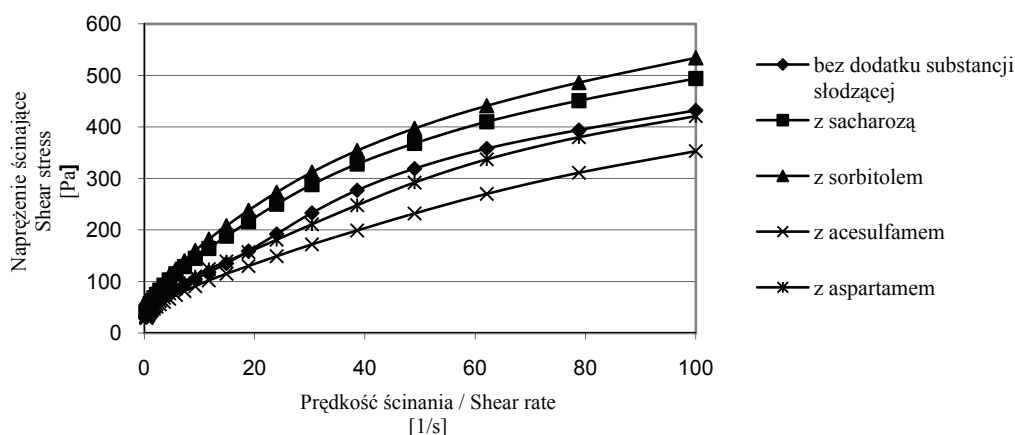
Fig. 2. Starch solubility at 25 °C and 60 °C.

Analiza kleików skrobiowych wraz z acesulfamu K wykazała, że krzywe wszystkich badanych skrobi charakteryzowały się niższą wartością naprężenia ścinającego w porównaniu z preparatami niezawierającymi zamienników sacharozy (rys. 3, 4 i 5).

Dodatek aspartamu do kleików skrobi żelującej spowodował podwyższenie wartości naprężenia ścinającego (rys. 6, 7 i 8) i obniżenie wartości tego parametru w kleikach otrzymanych z fosforanu diskrobiowego, acetylowanego adypinianu diskrobiowego oraz acetylowanego fosforanu diskrobiowego (rys. 3, 4 i 5).

We właściwościach reologicznych preparatów skrobiowych znaczącą rolę odgrywał proces penetrowania cząsteczek sacharozy i jej zamienników do wnętrza granул skrobiowych, co wpływa na dezorganizację ich struktur [5]. Zatem budowa strukturalna skrobi, sacharozy i jej zamienników determinują właściwości reologiczne otrzymanych preparatów.

W tab. 1., 2., 3. i 4. przedstawiono parametry do opisu krzywych płynięcia modelu Herschela-Bulkley'a. Wysokie wartości współczynnika determinacji  $R^2$  świadczą o tym, że powyższy model dobrze opisywał eksperymentalne krzywe płynięcia.

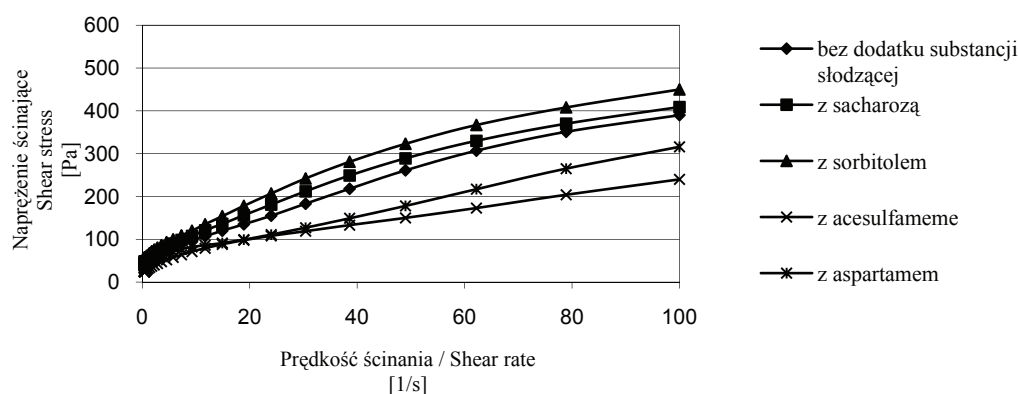


Rys. 3. Krzywe płynięcia 5 % kleików fosforanu diskrobiowego (E 1412) w temp. 25 °C, bez i z dodatkiem sacharozy i jej zamienników.

Fig. 3. Flow curves of 5 % distarch phosphate gels (E 1412) at 25 °C, without and with saccharose and its substitutes added.

Z porównania wartości granicy płynięcia ( $\tau_0$ ) badanych kleików skrobiowych wynika, że dodatek acesulfamu K do układów skrobi handlowych wpłynął na obniżenie wartości granicy płynięcia w stosunku do wartości tego parametru uzyskanego w kleikach bez dodatku substancji słodzącej. Zależność taką wykazały wszystkie skrobie będące materiałem badawczym w niniejszej pracy, we wszystkich zakresach temperatury (tab. 1, 2, 3 i 4). Sporządzone kleiki z fosforanu diskrobiowego, acetylowanego fosforanu diskrobiowego i acetylowanego adypinianu diskrobiowego z dodatkiem

aspartamu wykazywały we wszystkich trzech zakresach temperatury obniżenie wartości granicy płynięcia w porównaniu z układami skrobiowymi otrzymanymi z samej skrobi. Natomiast dodatek tego zamiennika do kleików ze skrobi żelującej wpłynął na wzrost wartości granicy płynięcia  $\tau_0$  w każdej z badanych temperatur (tab. 1, 2, 3 i 4). Wprowadzenie do układów skrobiowych sorbitolu, jako substancji słodzącej, wpłynęło na uzyskanie wyższych wartości granicy płynięcia we wszystkich preparatach w porównaniu z wartościami tego parametru, uzyskanymi w kleikach bez dodatku zamiennika sacharozy.

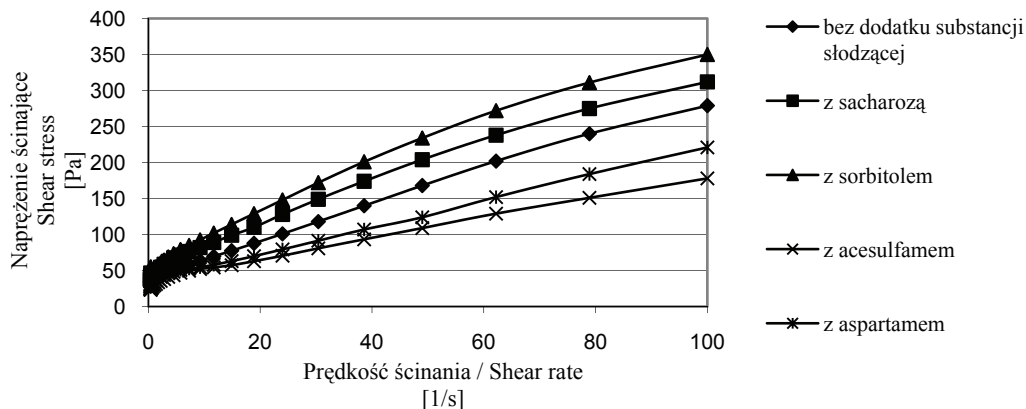


Rys. 4. Krzywe płynięcia 5 % kleików fosforanu diskrobiowego (E 1412) w temp. 40 °C, bez i z dodatkiem sacharozy i jej zamienników.

Fig. 4. Flow curves of 5 % distarch phosphate gels (E 1412) at 40 °C, without and with saccharose and its substitutes added.

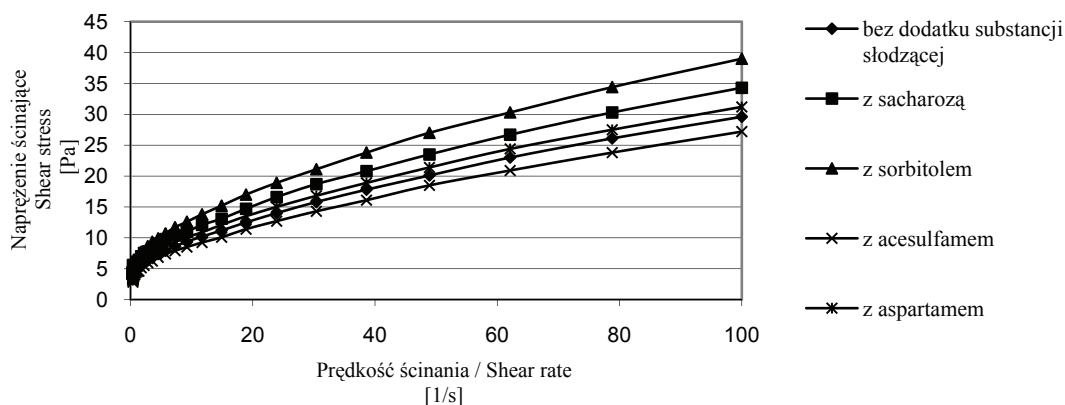
Zjawisko rozrzedzania ścinaniem kleików skrobiowych następuje na skutek niszczenia sieci cząsteczek polisacharydu. Szybkość rozrywania istniejących połączeń międzycząsteczkowych w trakcie ścinania próbki z coraz większą prędkością przewyższa tempo ich ponownego tworzenia, czego efektem jest zmniejszenie odporności skrobi na ścinanie i w rezultacie powoduje obniżenie wartości lepkości pozornej [20].

Sporządzenie kleików skrobi żelującej, acetylowanego adypinianu diksrobiowego i fosforanu diskrobiowego z pięcioprocentowym dodatkiem sacharozy powodowało zwiększenie stopnia rozrzedzania ścinaniem uzyskanych układów (tab. 1, 2, 3 i 4). Spostrzeżenie to potwierdzają także inni autorzy [3, 7, 10]. Równocześnie zaobserwowano, że obecność tego sacharydu spowodowała zmniejszenie stopnia rozrzedzania ścinaniem kleików uzyskanych z acetylowanego fosforanu diskrobiowego (tab. 1, 2, 3 i 4). Efekt taki, lecz dotyczący skrobi ryżowej, również wykazali w swoich badaniach Yoo i Yoo [20].



Rys. 5. Krzywe płynięcia 5 % kleików fosforanu diskrobiowego (E 1412) w temp. 60 °C, bez i z dodatkiem sacharozy i jej zamienników.

Fig. 5. Flow curves of 5 % starch distarch phosphate gels (E 1412) at 60 °C, without and with saccharose and its substitutes added.



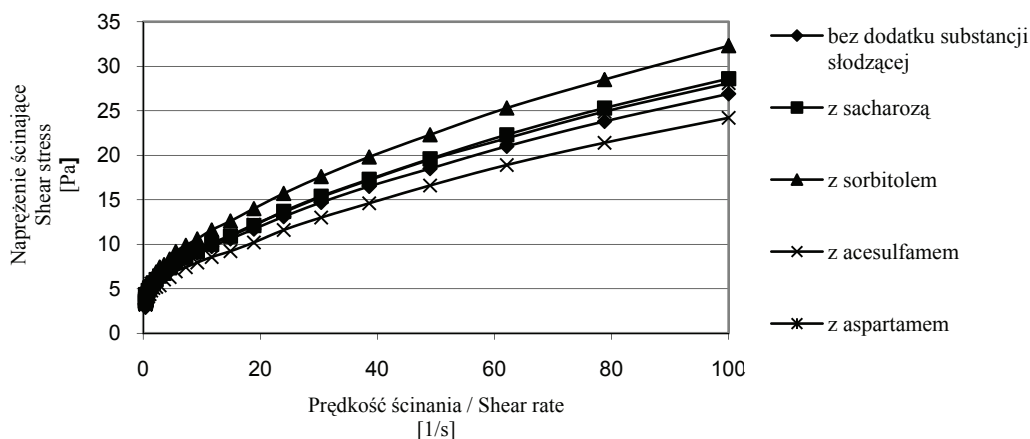
Rys. 6. Krzywe płynięcia 5 % kleików skrobi żelującej (E 1404) w temp. 25 °C, bez i z dodatkiem sacharozy i jej zamienników.

Fig. 6. Flow curves of 5 % gelating starch gels (E 1404) at 25 °C, without and with saccharose and its substitutes added.

Dodatek acesulfamu K do kleików uzyskanych ze skrobi żelującej i acetylowanego fosforanu diskrobiowego skutkowało zwiększeniem stopnia rozrzedzenia ścinaniem, natomiast acetylowany adypinian diskrobiowy wykazywał znacznie mniejszy stopień rozrzedzenia ścinaniem w obecności tego zamiennika sacharozy w porównaniu z wartością tego parametru uzyskanego w kleikach bez dodatku substancji słodzących. Wszystkie uzyskane i przebadane kleiki z dodatkiem aspartamu K wykazały znacznie

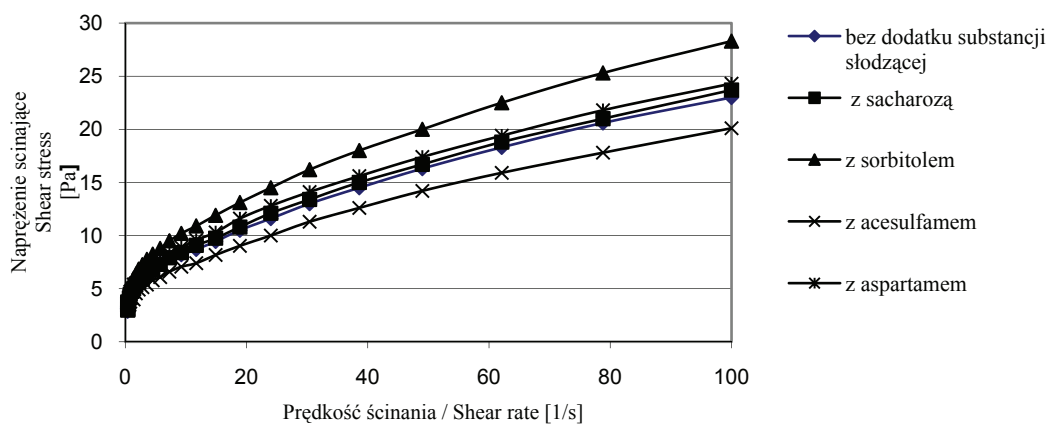


większy stopień rozrzedzania ścinaniem w porównaniu z preparatami bez zamiennika sacharozy (tab. 1, 2, 3 i 4).



Rys. 7. Krzywe płynięcia 5 % kleików skrobi żelującej (E 1404) w temp. 40 °C, bez i z dodatkiem sacharozy i jej zamienników.

Fig. 7. Flow curves of 5 % gelating starch gels (E 1404) at 40 °C, without and with saccharose and its substitutes added.



Rys. 8. Krzywe płynięcia 5 % kleików skrobi żelującej (E 1404) w temp. 60 °C, bez i z dodatkiem sacharozy i jej zamienników.

Fig. 8. Flow curves of 5 % gelating starch gels (E 1404) at 60 °C, without and with saccharose and its substitutes added.

Tabela 1

Wartości parametrów modelu Herschela-Bulkley'a 5 % kleików skrobi żelującej (E 1404).  
Parameter values of the Herschel-Bulkley model for 5 % starch gels (E 1404).

Kleiki skrobi żelującej Gelating starch gels	25 °C				40 °C				60 °C			
	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>
Skrobia żelująca Gelating oxidized starch	2,27	0,51	3,01	0,9964	4,19	0,50	3,86	0,9981	6,38	0,45	3,72	0,9959
z sacharozą with saccharose	1,67	0,50	4,20	0,9974	6,42	0,49	3,86	0,9961	4,21	0,34	7,97	0,9933
z sorbitolem with sorbitol	3,39	0,48	5,12	0,9972	4,92	0,50	4,87	0,9978	8,42	0,50	3,38	0,9968
z acesulfamem K with acesulfame K	1,22	0,41	5,68	0,9974	2,76	0,44	3,86	0,9968	5,07	0,33	5,83	0,9941
z aspartamem with aspartame	4,33	0,51	4,03	0,9950	4,20	0,34	8,59	0,9876	7,33	0,38	6,40	0,9926

Tabela 2

Wartości parametrów modelu Herschela-Bulkley'a 5 % kleików fosforanu diskrobiowego (E1412).  
Parameter values of the Herschel-Bulkley model for 5 % distarch phosphate gels (E 1412).

Kleiki fosforanu diskrobiowy Starch phosphate	25 °C				40 °C				60 °C			
	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>
Fosforan diskro- biowy Distarch phosphate	31,69	0,62	42,16	0,9954	39,02	0,66	17,94	0,9985	31,98	0,74	8,59	0,9989
z sacharozą with saccharose	27,65	0,57	40,47	0,9981	29,22	0,63	23,23	0,9986	59,95	0,74	10,31	0,9980
z sorbitolem with sorbitol	21,29	0,57	46,12	0,9977	34,03	0,57	36,63	0,9983	49,89	0,59	25,25	0,9992
z acesulfamem K with acesulfame K	18,28	0,61	21,28	0,9994	19,84	0,59	15,82	0,9968	30,57	0,81	3,88	0,9943
z aspartamem with aspartame	23,92	0,60	29,36	0,9977	25,27	0,64	18,07	0,9991	31,31	0,70	9,71	0,9970

Tabela 3

Wartości parametrów modelu Herschela-Bulkley'a 5 % kleików acetylowanego fosforanu diskrobiowego (E1414).

Parameter values of the Herschel-Bulkley model for 5 % acetylated distarch phosphate gels (E 1414).

Kleik acetylowanego fosforanu diskrobiowego Acetylated distarch phosphate gel	25 °C				40 °C				60 °C			
	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>
Acetylowany fosforan diskrobiowy Acetylated distarch phosphate	17,06	0,65	13,21	0,9974	16,45	0,60	12,95	0,9963	17,18	0,63	8,35	0,9949
z sacharozą with saccharose	18,96	0,70	10,87	0,9984	17,84	0,61	12,41	0,9947	10,19	0,65	8,11	0,9955
z sorbitolem with sorbitol	19,71	0,60	20,03	0,9990	21,06	0,64	13,02	0,9977	21,96	0,60	11,69	0,9947
z acesulfamem K with acesulfame K	13,65	0,59	10,51	0,9945	12,79	0,53	10,96	0,9904	14,22	0,62	5,86	0,9919
z aspartamem with aspartame	13,86	0,60	14,41	0,9961	16,44	0,60	9,69	0,9915	16,77	0,63	7,37	0,9933

Tabela 4

Wartości parametrów modelu Herschela-Bulkley'a 5 % kleików acetylowanego adypinianu diskrobiowego (E 1422).

Parameter values of the Herschel-Bulkley model for 5 % acetylated distarch adipate gels (E 1422).

Kleik acetylowanego adypinianu diskrobiowego Acetylated distarch adipate gel	25 °C				40 °C				60 °C			
	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ [Pa]	N [-]	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	R <sup>2</sup>
Acetylowany adypinian diskrobiowy Acetylated distarch adipate	6,36	0,52	24,69	0,9999	8,08	0,53	18,58	0,9999	10,07	0,53	15,12	0,9998
z sacharozą with saccharose	4,90	0,51	28,54	0,9999	8,50	0,53	22,58	0,9999	10,75	0,52	16,57	0,9999
z sorbitolem with sorbitol	5,12	0,51	32,51	0,9999	9,61	0,53	23,98	0,9999	10,68	0,53	16,01	0,9999
z acesulfamem K with acesulfame K	5,76	0,55	17,17	0,9999	7,43	0,55	13,52	0,9999	8,00	0,55	10,03	0,9999
z aspartamem with aspartame	4,25	0,51	28,75	0,9999	7,03	0,53	20,25	0,9999	9,73	0,53	15,00	0,9999

Z porównania wartości współczynnika konsystencji  $K$ , będącego miarą lepkości płynów, można wnioskować, że dodatek sacharozy do układów skrobi żelującej, acetylowanego adypinianu diskrobiowego oraz fosforanu diskrobiowego spowodował wzrost wartości współczynnika konsystencji otrzymanych kleików. Podobne zależności uzyskali Abu-Jdayil i wsp. [1] oraz Fortuna i Gałkowska [7]. Spowodowane to prawdopodobnie mogło być przez zwiększenie średnicy granul skrobiowych [2].

Wprowadzenie sorbitolu oraz aspartamu  $K$  do układów skrobi powodował na ogół wzrost wartości współczynnika  $K$  w porównaniu z kleikami bez dodatku zamienników sacharozy. Obecność acesulfamu w układach skrobi żelującej wpłynęła na podwyższenie wartości lepkości pozornej, natomiast w kleikach otrzymanych z pozostałych skrobi, przyczyniła się do obniżenia wartości współczynnika konsystencji.

### **Wnioski**

1. Na podstawie wyznaczonych krzywych płynięcia stwierdzono, że wszystkie kleiki charakteryzowały się nienewtonowskim przepływem, były rozrzedzane ścinaniem z tendencją do granicy płynięcia.
2. Dodatek sacharozy do kleików otrzymanych z fosforanu diskrobiowego, skrobi żelującej i acetylowanego adypinianu diskrobiowego nadał im charakter bardziej rozrzedzanych ścinaniem niż układy otrzymane bez dodatku sacharydu.
3. Kleiki z dodatkiem aspartamu wykazywały we wszystkich trzech zakresach temperatur mniejszy stopień rozrzedzenia ścinaniem w porównaniu z układami skrobiowymi sporządzonymi bez dodatku substancji słodzących.
4. Obecność każdej z badanych substancji słodzących w kleikach skrobi żelującej spowodowała podwyższenie wartości lepkości pozornej w porównaniu z układami bez dodatku substancji słodzącej.
5. Dodatek sorbitolu wpłynął na podwyższenie wartości granicy płynięcia wszystkich preparatów skrobiowych. Natomiast obecność acesulfamu  $K$  obniżyła wartość tego parametru.
6. Wartości zdolności wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 25 °C badanych skrobi nie wykazały różnic statystycznie istotnych. Natomiast fosforan diskrobiowy, acetylowany adypinian diskrobiowy oraz acetylowany fosforan diskrobiowy charakteryzowały się w temperaturze 60 °C znaczącym wzrostem wartości tego parametru w stosunku do pomiarów wykonanych w temperaturze 25 °C. Jedynie skrobia żelująca nie wykazała znaczącego wzrostu zdolności wiązania wody wraz ze wzrostem temperatury pomiaru.
7. Największą zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w temperaturze 60°C wykazał acetylowany adypinian diskrobiowy, natomiast najmniejszą zdolnością wiązania wody w tej temperaturze charakteryzowała się skrobia żelująca. Najmniejszą wartość rozpuszczalności w tej temperaturze wykazał fosforan diskrobiowy.

8. Obecność sacharozy w kleikach skrobiowych wpłynęła na podwyższenie wartości naprężenia ścinającego w porównaniu z wartościami tych parametrów uzyskanych w kleikach bez dodatku substancji słodzących. Naprężenia ścinające kleików z udziałem sacharozy uzyskały wartości niższe w porównaniu z kleikami z dodatkiem sorbitolu i znacznie wyższe od tych z udziałem acesulfamu K lub aspartamu.

*Badania były finansowane z grantu Ministra Nauki i Informatyzacji nr 2PO6T 087 27, a praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Abu-Jdayil B., Azzam M.O.J., Al-Malah K.I.M.: Effect of glucose and storage time on the viscosity of wheat starch dispersions. *Carboh. Polym.*, 2001, **46**, 207-215.
- [2] Abu-Jdayil B., Mohameed H., Eassa A.: Rheology of starch-milk-sugar systems: effect of starch concentration, sugar type and concentration, and milk fat content. *J. Food Eng.*, 2004, **64** (2), 207-212.
- [3] Acquarone V.M., Rao M.A.: Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carboh. Polym.*, 2003, **51** (4), 451-458.
- [4] Al-Malah K.I., Azzam M.O.J., Abu-Jdayil B.: Effect of glucose concentration on the rheological properties of wheat-starch dispersions. *Food Hydrocoll.*, 2000, **14**, 491-496.
- [5] Beak M.H., Yoo B., Lim S.-T.: Effects of sugars and sugar alcohols on thermal transition and cold stability of corn starch gel. *Food Hydrocoll.*, 2004, **18**, 133-142.
- [6] Chiotelli E., Rolée A., Le Maste M.: Effect of sucrose on the thermomechanical behavior of concentrated wheat and waxy corn starch-water preparations. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 1327-1339.
- [7] Fortuna T., Gałkowska D.: Wpływ dodatków sacharydów na właściwości reologiczne skrobi modyfikowanych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **4** (49), 5-17.
- [8] Fortuna T., Juszcak L.: Wybrane właściwości skrobi różnego pochodzenia. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 2000, **367**, 39-50.
- [9] Fortuna T., Juszcak L., Pałasinski M.: Fosforylacja skrobi ziemniaczanej rozsegregowanej pod względem wielkości ziaren. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **4** (25), 91-98.
- [10] Genovese D.B., Acquarone V.M., Youn K.-S., Rao M.A.: Influence of fructose and sucrose on small and large deformation rheological behaviour of heated amioca starch dispersions. *Food Sci. Technol. Int.*, 2004, **10**, 51-57.
- [11] Leszczyński W.: Zróżnicowane właściwości skrobi. *Przem. Spoż.*, 2001, **3** (55), 38-39.
- [12] Leszczyński W.: Zmiany właściwości skrobi wywołane działaniem czynników fizycznych. *Mat. IV Szkoły Skrobiowej, Zawoja 1992*, s. 63-74.
- [13] Nadison J.: Skrobia modyfikowana. Rodzaje, właściwości, zastosowanie produktu. *Przem. Spoż.*, 1995, **49**, 209-212.
- [14] PN 78/A-74701. Hydrolizaty skrobiowe (krochmalowe). *Metodyka badań*
- [15] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. VFB Fachbuchverlag, Leipzig 1968.
- [16] Sikora M.: Properties of starch-sugar-water systems studies by dynamic rheological measurements. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2000, **10/51**, 1, 9-15.

- [17] Swinkles J.J.M.: Composition and properties of commercial native starches. *Starch / Stärke*, 1985, **37**, 1-5.
- [18] Walkowski A., Lewandowicz G.: Właściwości użytkowe krajowych, spożywczych skrobi modyfikowanych. *Przem. Spoż.*, 1993, **5**, 127-129
- [19] Wurzburg O.B.: *Modified starches: properties and uses*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1988.
- [20] Yoo D., Yoo B.: Rheology of rice starch –sucrose composites. *Starch/Stärke*, 2005, **57 (6)**, 254-261.

### EFFECT OF SACCHAROSE AND ARTIFICIAL SWEETENERS ON THE SELECTED RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COMMERCIAL MODIFIED STARCHES

#### Summary

Under the contemporary technologies, modified starches will be used in food products, and saccharose will be replaced with other sweeteners. Thus, it seems indispensable to conduct model studies on preparations of modified starches containing saccharose and its substitutes.

The objective of this paper was to assess the effect of saccharose and its substitutes on some selected rheological properties of starch preparations.

The investigation materials were commercial, modified potato starches: oxidized gelating starch (E 1404), distarch phosphate (E1412), acetylated distarch phosphate (E1414), and acetylated distarch adipate (E1422) produced by the 'Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A.' Joint Stock Co. in Luboń, as well as saccharose, sorbitol, acesulfame K, and aspartame.

The above indicated starches were analyzed with regard to the water binding capacity and water solubility at 25 °C and 60 °C. Furthermore, flow curves were determined using a Rheolab MC1 rheometer. For the purpose of determining those flow curves, 5 % starch gels were prepared in water, saccharose solution, or in solutions of the saccharose substitutes. The saccharose concentration was chosen so as to comply with the concentration suggested by manufacturers of blancmanges, and the other solutions of sweeteners were prepared to make their sweetness comparable to the sweetness of the saccharose solution. The ready made gels were immediately placed in the measuring element of rotational rheometer and the measurements were taken at a temperature of  $25 \pm 0.5$  °C,  $40 \pm 0.5$  °C, and  $60 \pm 0.5$  °C. Flow curves were drawn up and described using a Herschel-Bulkley model.

**Key words:** modified starch, saccharose, sweeteners ☒

JOLANTA KRZYCZKOWSKA, IZABELA STOLARZEWICZ,  
EWA BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK

**BADANIE KATALITYCZNEGO DZIAŁANIA DROŹDŹY  
PIEKARSKICH *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* W REAKCJI  
HYDROLIZY ESTRÓW Z WYKORZYSTANIEM  
CHROMATOGRAFII GAZOWEJ**

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu długości alifatycznego łańcucha węglowego kwasów karboksylowych oraz procesu immobilizacji drożdży (w alginianie wapnia lub w poli(alkoholu winylowym) na szybkość i wydajność reakcji hydrolizy estrów fenylowych. Przebieg reakcji śledzono metodą chromatografii gazowej, z zastosowaniem kolumny kapilarnej BPX 70 i detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Stwierdzono, że katalityczny efekt drożdży piekarskich *Saccharomyces cerevisiae* zmniejsza się ze wzrostem długości łańcucha kwasu karboksylowego. Immobilizacja drożdży wprawdzie w nieznacznym stopniu zmniejsza szybkość hydrolizy, ale ułatwia wyizolowanie produktu oraz umożliwia wielokrotne wykorzystanie biokatalizatora.

**Słowa kluczowe:** biotransformacje, drożdże piekarskie, hydroliza, immobilizacja, alginian sodu, poli(alkohol winylowy)

**Wprowadzenie**

Biotransformacje są ważną i dynamicznie rozwijającą się dziedziną chemii i technologii żywności, w której przekształcenia substratu (także ksenobiotycznego) zachodzą przy udziale wolnych enzymów bądź zawierających je komórek czy tkanek [6]. Najdogodniejszym sposobem prowadzenia procesów biotransformacji jest zastosowanie czystych enzymów. Jest to jednak związane z dużymi kosztami, gdyż wymaga izolacji i oczyszczania odpowiedniej ilości enzymu oraz stałego dostępu do jego źródła. Dlatego też najczęściej stosowanymi biokatalizatorami w procesach biotransformacji są komórki mikroorganizmów.

---

*Mgr inż. J. Krzyczkowska, dr inż. I. Stolarzewicz, dr hab. E. Białecka-Florjańczyk prof. SGGW, Katedra Chemii, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

Większość wykorzystywanych w praktyce przekształceń enzymatycznych stanowią biotransformacje z udziałem hydrolaz. Enzymy te katalizują reakcje hydrolizy wiązań estrowych, amidowych i glikozydowych, a w środowisku o niskiej aktywności wody również reakcje, w których tworzą się wyżej wymienione wiązania. Źródłem hydrolaz (np. inwertazy [9], esteraz [4], a także lipaz [10]) są drożdże piekarskie *Saccharomyces cerevisiae*, które ze względu na swe właściwości i bezpieczeństwo w użyciu (znajdują się na liście GRAS) są jednymi z ważniejszych mikroorganizmów dla przemysłu spożywczego. Aktywność esteraz ma także decydujący wpływ na właściwości smakowo-zapachowe produktów żywnościowych poprzez regulację stanu równowagi pomiędzy stężeniem estrów i wolnych kwasów [12]. Dlatego też celowe wydawało się zbadanie zdolności hydrolitycznych drożdży w odniesieniu do różnych estrów. W dotychczasowych pracach [1] stwierdzono, że drożdże piekarskie katalizują wybiórczo reakcję hydrolizy estrów kwasów alifatycznych, podczas gdy estry kwasów aromatycznych nie reagują w tych warunkach.

Celem pracy było określenie wpływu długości łańcucha alifatycznych kwasów karboksylowych na przebieg reakcji hydrolizy estrów kwasów alifatycznych. Ponadto na przykładzie modelowej reakcji hydrolizy octanu fenylu porównano aktywność drożdży liofilizowanych oraz immobilizowanych w alginianie wapnia lub poli(alkoholu winylowym).

### Material i metody badań

Badania przeprowadzono z użyciem liofilizowanych drożdży piekarskich *Saccharomyces cerevisiae* produkowanych przez firmę S. I. Lesaffre. Komórki drożdży unieruchamiano wewnątrz żelu pochodzenia naturalnego (alginian wapnia) lub syntetycznego (poli(alkohol winylowy) PVA).

Procesy immobilizacji drożdży prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [2, 8]. Do kolb płaskodennych o objętości 50 cm<sup>3</sup> odważano 0,4 g alginianu sodu bądź 1,6 g alkoholu poliwinylowego i 0,12 g alginianu sodu. Naważki rozpuszczano w 10 cm<sup>3</sup> 1 % płynu Ringera, po czym wyjaławiano w autoklawie, w temp. 121 °C przez 20 min. Drożdże liofilizowane aktywowano w 0,85 % roztworze soli fizjologicznej i dodawano do roztworu alginianu w stosunku 1:1. W ten sposób końcowy roztwór zawierał 2 % alginianu sodu bądź 0,6 % alginianu sodu i 8 % PVA. Całość po dokładnym wymieszaniu była wkraplana do 0,2 M roztworu chlorku wapnia lub w przypadku PVA do 0,05 M chlorku wapnia w nasyconym roztworze kwasu borowego. W przypadku obu technik immobilizacji formowane kulki miały średnicę ok. 3 - 4 mm.

Reakcji hydrolizy poddawano estry fenylowe następujących kwasów alkanokarboksylowych: octowego, propanowego, heksanowego (kapronowego) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH, heptanowego CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH, oktanowego (kaprylowego)



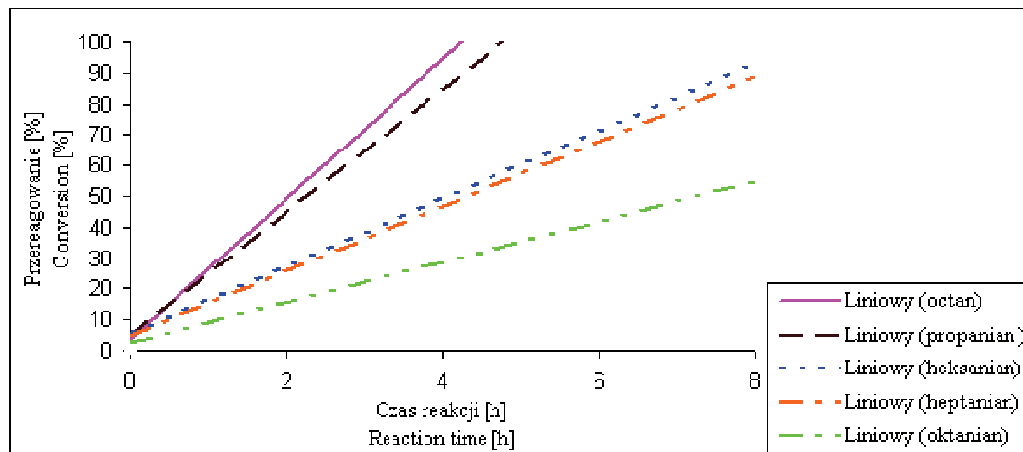
CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOH i dodekanowego (laurynowego) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH. Każdy wariant analizowano (drożdże liofilizowane lub immobilizowane) dwukrotnie.

Do kolby okrągłodennej naważano 3 g drożdży (w przypadku drożdży immobilizowanych uwzględniano zawartość drożdży w masie immobilizatu), 3 g sacharozy oraz dodawano 60 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po wymieszaniu dodawano 1,5 mmol odpowiedniego estru rozpuszczonego w niewielkiej ilości etanolu (0,5 cm<sup>3</sup>). Reakcję prowadzono na wytrząsarce posuwisto-zwrotnej SM-30 Control (Edmund Buhler, Niemcy) o częstotliwości drgań 320 cykli na min, w temp. pokojowej, przez 8 h. Próbkę do oznaczeń, w ilości 3 ml, pobierano w odstępach jednogodzinnych, za wyjątkiem pierwszej, którą pobierano już po 30 min. Z pobranych próbek ekstrahowano chloroformem ester oraz produkt jego hydrolizy - fenol. Próbkę mieszaniny reakcyjnej poddawano analizie przy użyciu chromatografu gazowego Shimadzu GC-171 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną wypełnioną fazą stacjonarną BPX 70 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,22 i grubości filmu 0,25 μm. Jako gaz nośny zastosowano azot. Korzystano z następującego profilu zmian temperatury: 60 °C przez 1 min, przyrost 10 °C/min do 200 °C, 5 min w 200 °C. Temp. injektora 225 °C, a detektora 250 °C. Objętość nastrzykiwanej próby wynosiła 1 μl. Rejestrację rozdziału chromatograficznego dokonywano z użyciem programu Chromax 2005.

## Wyniki i dyskusja

Analizując wyniki uzyskane w badaniach nad katalitycznym działaniem drożdży piekarskich w reakcji hydrolizy estrów: octanu, propanianu, heksanianu (kapronianu), heptanianu, oktanianu (kaprylanu) i dodeknanianu (laurynianu) fenylu stwierdzono, we wszystkich przypadkach, liniową zależność pomiędzy stężeniem produktu a czasem hydrolizy (rys. 1), co oznacza, że w badanym zakresie stężeń wystąpił zerowy rząd reakcji (szybkość reakcji jest stała). Ponadto zaistniał wyraźny związek szybkości reakcji hydrolizy i długości łańcucha węglowego. Szybkość prowadzonej reakcji malała wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego w takim stopniu, że w przypadku laurynianu fenylu po upływie 8 h praktycznie nie zaobserwowano postępu reakcji, chociaż octan przereagował całkowicie już po 4 h. Oznacza to, że w zastosowanych warunkach reakcji aktywnymi enzymami były przede wszystkim esterazy, ponieważ estry wyższych kwasów tłuszczowych (np. laurynianu), jako podatne na działanie enzymów lipolitycznych, nie ulegają hydrolizie.

Immobilizacja jest procesem wiązania biokatalizatora z wielkocząsteczkowym nośnikiem. Zarówno enzymy, jak i całe komórki, można immobilizować metodami chemicznymi lub fizycznymi. Od rodzaju matrycy i sposobu wiązania zależy ilość, aktywność, stabilność, optimum pH i temperatury działania immobilizowanego biokatalizatora [7].



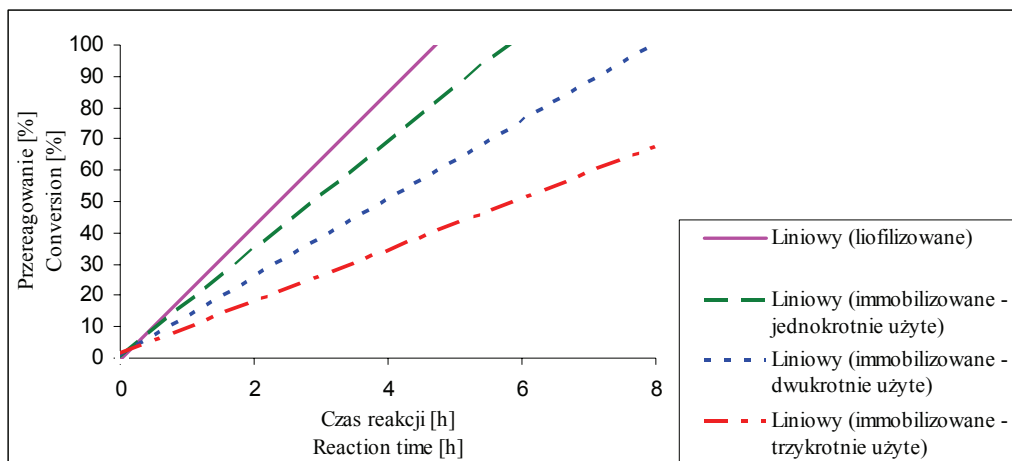
Objaśnienia: / Explanatory notes:

Liniowy (octan) / Linear (acetate); Liniowy (propanian) / Linear (propanoate); Liniowy (heksanian) / Linear (hexanoate); Liniowy (heptanian) / Linear (heptanoate); Liniowy (oktanian) / Linear (octanoate)

Rys. 1. Porównanie postępu reakcji hydrolizy estrów: octanu, propanianu, heksanianu, heptanianu i oktanianu fenylu przy użyciu drożdży liofilizowanych.

Fig. 1. Comparison of the hydrolysis reaction progresses of phenyl esters: acetate, propanoate, hexanoate, heptanoate, and octanoate using the lyophilized baker's yeast.

W porównaniu z tradycyjnymi metodami wykorzystującymi wolne komórki zastosowanie immobilizowanych biokatalizatorów wiąże się z technologicznymi i ekonomicznymi korzyściami. Immobilizacja pozwala na prowadzenie przemian w mniejszych objętościach, zwiększa stabilność termiczną enzymów i ich odporność na działanie odczynników organicznych, ogranicza występowanie zakażeń mikrobiologicznych oraz obniża pracochłonność i koszt procesu (wielokrotne wykorzystanie biokatalizatora) [7]. Ocena wpływu procesu immobilizacji w alginianie wapnia i PVA na aktywność katalityczną drożdży piekarskich wykonano na podstawie reakcji hydrolizy octanu fenylu. Wykorzystywany w immobilizacji alginian jest polisacharydem zbudowanym z reszt kwasu D-mannuronowego i L-guluronowego połączonych wiązaniami 1, 4. Otrzymuje się go z wodorostów lub niektórych szczepów bakteryjnych [5]. Cechą charakterystyczną alginianu jest jego pęcznienie, a z jonami dwu- i trójwartościowymi tworzenie żeli. Immobilizacja z użyciem alginianu zachodzi w łagodnych warunkach, jest łatwa do zrealizowania i tania. Jednak naturalne polimerowe żele, w porównaniu z syntetycznymi, wykazują większą wrażliwość na ścieranie i są niestabilne chemicznie. Stąd też często wykorzystuje się immobilizację w matrycach syntetycznych [9]. Poli(alkohol winylowy) w porównaniu z innymi syntetycznymi hydrożelami (np. akryloamidem) jest związkiem nietoksycznym, tanim, łatwo dostępnym i stabilnym chemicznie [3, 6].

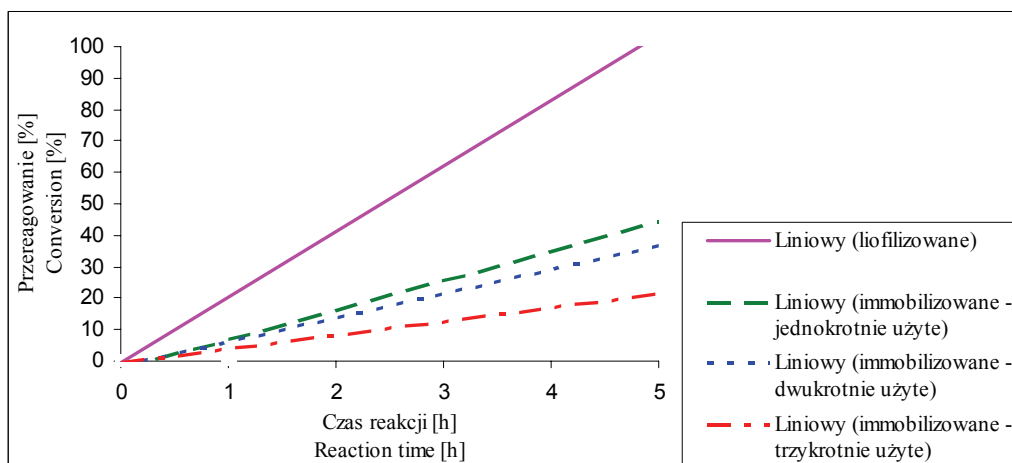


Objaśnienia: / Explanatory notes:

Liniowy (liofilizowane) / Linear (lyophilized yeast); Liniowy (immobilizowane – jednokrotnie użyte) / Linear (immobilized and one time applied yeast); Liniowy (immobilizowane – dwukrotnie użyte) / Linear (immobilized and two times applied yeast); Liniowy (immobilizowane – trzykrotnie użyte) / Linear (immobilized and two three times applied yeast)

Rys. 2. Porównanie postępu hydrolizy octanu fenylu przy użyciu drożdży liofilizowanych oraz immobilizowanych w alginianie wapnia użytych wielokrotnie.

Fig. 2. Comparison of the hydrolysis reaction progresses of phenyl acetate using the lyophilized yeast and the yeast immobilized in calcium alginate and multiply applied.



Objaśnienia jak na rys. 2. / Explanatory notes as in. Fig. 2.

Rys. 3. Porównanie postępu hydrolizy octanu fenylu przy użyciu drożdży liofilizowanych oraz immobilizowanych w poli(alkoholu winylowym) użytych wielokrotnie.

Fig. 3. Comparison of the hydrolysis progress of phenyl acetate using the lyophilized yeast and the yeast immobilized in poly(vinyl alcohol) (PVA) and multiply applied.

Porównując wyniki uzyskane przy użyciu drożdży immobilizowanych w alginianie wapnia oraz poli(alkoholu winylowym) z wartościami otrzymanymi z zastosowaniem wolnych komórek (rys. 2 i 3) można stwierdzić, że immobilizacja spowodowała niewielkie obniżenie aktywności katalitycznej. Na straty aktywności biokatalizatora w wyniku immobilizacji mogło złożyć się kilka czynników. Przede wszystkim unieruchomienie komórek drożdży wewnątrz matrycy spowodowało pojawienie się oporów ruchu masy związanych z dyfuzją substratu i produktów. W przypadku poli(alkoholu winylowego) (rys. 3) aktywność biokatalizatora była relatywnie niższa w porównaniu z immobilizacją w alginianie wapnia (rys. 2), a dodatkowo ujawnił się wpływ kwasu borowego. Immobilizacja mikroorganizmów w matrycy PVA sprowadza się bowiem do zastosowania w procesie żelowania silnie kwaśnego roztworu kwasu borowego, który w stężeniu nasycenia roztworu może działać toksycznie na immobilizowany biokatalizator [11]. Jednak immobilizacja upraszcza znacznie etap oddzielenia biokatalizatora od produktu oraz umożliwia wielokrotne jego użycie. Z wyników przedstawionych na wykresie zarówno w przypadku immobilizacji w alginianie wapnia, jak i poli(alkoholu winylowym), wynika, że jest to możliwe. Przy dwukrotnym lub trzykrotnym użyciu drożdży immobilizowanych obserwuje się jedynie niewielkie obniżenie ich aktywności.

### Wnioski

1. Efekt katalityczny drożdży piekarskich w reakcji hydrolizy estrów zmniejsza się w miarę wzrostu długości łańcucha kwasu alkanokarboksylowego wchodzącego w skład estru. Można zatem przyjąć, że w stosowanych warunkach reakcji aktywność katalityczna drożdży związana jest głównie z obecnością esteraz, ponieważ estry wyższych kwasów tłuszczowych podatne są przede wszystkim na działanie enzymów lipolitycznych.
2. Immobilizacja drożdży w niewielkim stopniu obniża ich aktywność katalityczną, (w większym stopniu w przypadku PVA), zawsze jednak znacznie ułatwia proces wyodrębnienia produktów z mieszaniny reakcyjnej oraz pozwala na wielokrotne użycie katalizatora.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Białecka-Florjańczyk E., Majewska E., Kapturowska A., Stobnicka A.: Chemoselektywna hydroliza wiązań estrowych z udziałem drożdży piekarskich *Saccharomyces cerevisiae*. Mat. III Kongresu Biotechnologii w Poznaniu, 9 - 12 wrzesień 2007.

- [2] Chang Ch., Tseng S.: Immobilization of *Alcaligenes eutrophus* using PVA crosslinked with sodium nitrate. *Biotechnol. Techn.*, 1998, **12** (12), 865-868.
- [3] Dave R., Madamwar D.: Esterification in organic solvents by lipase immobilized in polymer of PVA-alginate-boric acid. *Process Biochem.*, 2006, **41**, 951-955.
- [4] Degrassi G., Uotila L., Klima R., Venturi V.: Purification and properties of an esterase from the yeast *Saccharomyces cerevisiae* and identification of the encoding gene. *Appl. and Environ. Microbiology*, 1999, **65** (8), 3470-3472.
- [5] Draget K., Skjak-Braek G., Smidsrod O.: Alginate based new materials. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1997, **21**, 47-55.
- [6] Faber K.: *Biotransformations in organic chemistry*. Springer Verlag. Berlin 2000.
- [7] Kourkoutas Y.: Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production: a review. *Food Microbiol.*, 2004, **21**, 377-397.
- [8] Krzyczkowska J, Stolarzewicz I.: Wpływ immobilizacji na aktywność katalityczną drożdży piekarskich *Saccharomyces cerevisiae* *Zesz. Nauk. UR w Krakowie*. Artykuł w druku.
- [9] Milovanović A., Božić N., Vujčić Z.: Cell wall invertase immobilization in calcium alginate beads *Food Chem.*, 2007, **104** (1), 81-86.
- [10] Nurminen T., Oura E., Suomalainen H.: The enzymic composition of the isolated cell wall and plasma membrane of baker's yeast. *Bioch. J.* 1970, **116** (1), 61-69.
- [11] Parascandola P., Branduardi P., Alteriss E.: PVA-gel as an effective matrix for yeast strain immobilization aimed at heterologous protein production. *Enzyme and Microbial Technol.*, 2006, **38**, 184-189.
- [12] Varstrepren K.I.: Flavor-active esters: Adding fruitiness to beer. *J. Bios. Bioeng.*, 2003, **96** (2), 110-118.

#### **RESEARCH INTO THE CATALYTIC EFFECT OF SACCHAROMYCES CEREVISIAE BAKER'S YEAST ON THE HYDROLYSIS OF ESTERS USING GAS CHROMATOGRAPHY**

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

The objective of the research was to assess the effect of carbon chain length of carboxylic acids and of the immobilization process of yeast (running in the calcium alginate or in poly(vinyl alcohol) on the rate and yield of the hydrolysis reaction of phenyl esters. The course of this reaction was monitored using a gas chromatography method with a BPX 70 capillary column and a flame-ionization detector applied. It was found that the catalytic effect of the *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast decreased with the increasing carbon chain length of carboxylic acids. Although the immobilization of yeast caused a slight drop in the rate of hydrolysis, however, it also facilitated the isolation of product and made it possible to multiply use the biocatalyst.

**Key words:** biotransformation, baker's yeast, hydrolysis, immobilization, calcium alginate, poly(vinyl alcohol) ☒

KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MARTA SKRZYPACZ

## KONCENTRAT CHLEBA BEZGLUTENOWEGO Z DODATKIEM MĄKI Z SZARŁATU

### Streszczenie

Produkty bezglutenowe charakteryzują się znacznie niższą wartością odżywczą w porównaniu z produktami tradycyjnymi. Dotyczy to zwłaszcza zawartości składników mineralnych i białka. Dieta bezglutenowa wymaga więc szczególnie starannego doboru produktów i urozmaicenia potraw.

Celem badań było opracowanie receptury koncentratu chleba bezglutenowego z dodatkiem mąki z szarłatu do otrzymywania chleba o właściwościach fizykochemicznych i cechach sensorycznych zbliżonych do tradycyjnego pieczywa pszennego, ale o lepszych parametrach tekstury i wyższej wartości odżywczej niż dostępne na rynku pieczywo bezglutenowe.

Zakres pracy obejmował określenie wpływu wielkości dodatku mąki z szarłatu na parametry fizykochemiczne i cechy sensoryczne otrzymanego chleba. Zastosowano dodatek mąki z szarłatu (zastępując częściowo mąkę kukurydzianą) w ilości 2,5; 5; 7,5; 10 i 12,5 % w stosunku do całkowitej masy koncentratu. W chlebach oznaczono: masę, objętość, porowatość miękiszu, wilgotność, kwasowość. Przeprowadzono również ocenę sensoryczną oraz analizę tekstury za pomocą urządzenia Zwick 1120.

Wzbogacając koncentrat chlebowy w mąkę z szarłatu uzyskano polepszenie właściwości chleba bezglutenowego. Zastosowane dodatki mąki z szarłatu spowodowały zwiększenie objętości uzyskanych chlebów. Wilgotność otrzymanego pieczywa była doskonale zachowana podczas 48-godzinnej przechowywania. Na podstawie uzyskanych wyników tekstury stwierdzono zmniejszenie twardości, co wpłynęło na częściową eliminację zjawiska kruszenia się pieczywa. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując dodatek mąki z szarłatu w ilości do 10 % całkowitej masy koncentratu.

**Słowa kluczowe:** chleb bezglutenowy, szarłat, wzbogacanie wartości odżywczej

### Wstęp

Rosnąca liczba schorzeń, których przyczyną bardzo często jest nieodpowiedni sposób żywienia, determinuje wzrost popytu na żywność, która swoim składem lub sposobem wytwarzania różni się od tradycyjnych środków spożywczych. Do tej grupy żywności zalicza się produkty, takie jak pieczywo bezglutenowe, które stanowi podstawę diety eliminacyjnej, stosowanej w chorobach glutenezależnych. Celiakia (glute-

nozależna enteropatia) jest przewlekłą nietolerancją glutenu, którego spożywanie przez osoby nadwrażliwe prowadzi do zaniku kosmków jelita cienkiego, zaburzeń procesów trawienia i wchłaniania, a w konsekwencji do niedożywienia, osłabienia i zaburzenia prawidłowego rozwoju organizmu [6, 9, 10]. Szacuje się, że glutenezależna enteropatia jest obecnie jedną z najczęściej występujących alergii pokarmowych, dotyczącą średnio jednej na 300 osób w Europie i na 130 w Stanach Zjednoczonych. Dysproporcje pomiędzy liczbą chorych zdiagnozowanych a nieświadomych swojej choroby są bardzo duże również w krajach rozwiniętych [3]. W Polsce dane szacunkowe wskazują, że celiakia dotyczy co najmniej 30 tysięcy osób [7].

Głównym czynnikiem przyczynowym tej choroby są toksyczne prolaminy obecne w zbożach: pszenicy, życie, jęczmieniu i owsie, przy czym ich szkodliwy wpływ na organizm chorego jest zróżnicowany i pod tym względem zboża te można uszeregować od najbardziej do najmniej szkodliwego w następującej kolejności: pszenica, żyto, jęczmień, owies [12]. Dlatego też do produkcji żywności bezglutenowej nie wolno stosować zbóż zawierających gluten.

Żywność bezglutenowa są to produkty spożywcze do wytworzenia których wykorzystuje się:

- surowce naturalnie bezglutenowe, takie jak ryż, kukurydza, proso, soja,
- surowce naturalnie zawierające gluten, po wcześniejszym jego usunięciu np. skrobia pszenna bezglutenowa.

Zgodnie z aktualnymi propozycjami Komisji Kodeksu Żywnościowego za bezglutenowe można uznać produkty, w których maksymalny poziom zawartości glutenu wynosi 20 mg/kg (10 mg gliadyny/kg) [4, 6]. Obowiązujące w Polsce przepisy dopuszczają zawartość glutenu w produktach bezglutenowych na tym samym poziomie [7].

Produkty bezglutenowe charakteryzują się znacznie niższą wartością odżywczą w porównaniu z tradycyjnymi produktami, a w szczególności niższą zawartością soli mineralnych i białka [1, 10, 11]. Dieta bezglutenowa powinna być dlatego urozmaicona, z prawidłowo dobranymi surowcami. Może być ona wzbogacana w surowce pozbawione glutenu. Należą do nich między innymi mąka gryczana, mąka sojowa czy mąka z szarłatu [1, 8, 10, 11].

Szarłat jest cennym źródłem wielu składników mineralnych i białka. Jest też bogaty w białko pod względem jakości przewyższające białka mleka [14]. Białko to charakteryzuje się dużą zawartością lizyny, która jest potrzebna do prawidłowego rozwoju dzieci i młodzieży, ale również obecnością dużych ilości aminokwasów siarkowych (metioniny, cystyny i cysteiny). Aminokwasem ograniczającym jest w przypadku szarłatu leucyna, lecz można podnieść jej zawartość przez stworzenie mieszanki z mąką kukurydzianą, która ma nadmiar tego aminokwasu. Zawartość skrobi w nasionach wynosi 48-69 %, w zależności od gatunku. Jej ziarna są bardzo małe, średnica 1-3 mikronów, i składają się głównie z amylopektyny. Skrobia z szarłatu jest łatwiej tra-



wiona i przyswajana niż skrobia prosa, a skleikowana ma wysoką rozpuszczalność i niską siłę pęcznienia [13]. Ziarna szarłatu są bogate w składniki mineralne, takie jak: żelazo (pięć razy więcej niż w pszenicy), wapń, magnez, fosfor i potas [14]. Uwagę zwraca duża zawartość witaminy B<sub>6</sub> (0,52-0,60 mg/100 g s.m.) oraz kwasu foliowego (43,8 mg/100 g s.m.). Szarłat jest też dobrym źródłem ryboflawiny (0,19-0,23 mg/100 g s.m.), niacyny (1,00-1,45 mg/100 g s.m.), a także biotyny (42,3 mg/100 g s.m.) i witaminy C (4,5-4,9 mg/100 g s.m.). Tłuszcz zawarty w nasionach składa się głównie z nienasyconych kwasów tłuszczowych (oleinowego, linolowego,  $\alpha$ -linolenowego), ale ważniejsze od kwasów tłuszczowych są substancje rozpuszczone w tłuszczu: skwalen, tokoferole, tokotrienole. Substancje te są przeciwutleniaczami, a skwalen pełni w organizmie człowieka funkcję odtrutki, wiążąc niepolarne ksenobiotyki, takie jak pestycydy, przez co pozwala na ich wydalanie [13]. W codziennej diecie można wykorzystać mąkę, płatki, nasiona lub ekspandowane nasiona (popping) [14]. Celowe wydaje się więc włączenie do badań surowców naturalnie bezglutenowych, takich jak mąka z szarłatu, która mogłaby wpłynąć na poprawę wartości odżywczej chleba bezglutenowego.

Celem podjętych badań było opracowanie receptur koncentratu chleba bezglutenowego z dodatkiem mąki z szarłatu do otrzymywania chleba o właściwościach fizykochemicznych i cechach sensorycznych zbliżonych do tradycyjnego pieczywa pszennego, ale o lepszych parametrach tekstury i wyższej wartości odżywczej niż dostępne na rynku pieczywo bezglutenowe.

### **Materiał i metody badań**

Surowcami użytymi do otrzymania chlebów bezglutenowych były: mąka ryżowa, mąka kukurydziana, mąka sojowa, mąka ziemniaczana, mąka z szarłatu, skrobia pszenna, skrobia kukurydziana, cukier kryształ, sól spożywcza, drożdże suszone, jaja świeże, woda wodociągowa, mleko 3,2 % tłuszczu.

W pracy zastosowano dodatek mąki z szarłatu w ilości 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 % w stosunku do całkowitej masy koncentratu, jednak mąkę z szarłatu dodawano do mieszanki kosztem mąki kukurydzianej.

Każdą próbkę chleba poddawano badaniom na oznaczenie: objętości, masy, masy właściwej, porowatości miękiszu, wilgotności, kwasowości oraz tekstury i stopnia szcerstwienia, a w chlebach najwyżej ocenianych sensorycznie oznaczono zawartości białka i tłuszczu. Analizę sensoryczną przeprowadzono metodą profilową [2].

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, za pomocą pakietu statystycznego Statgraphics Plus. Wykonano analizę istotności różnic między wartościami średnimi. Każdorazowo badaniom poddano 4 próby.

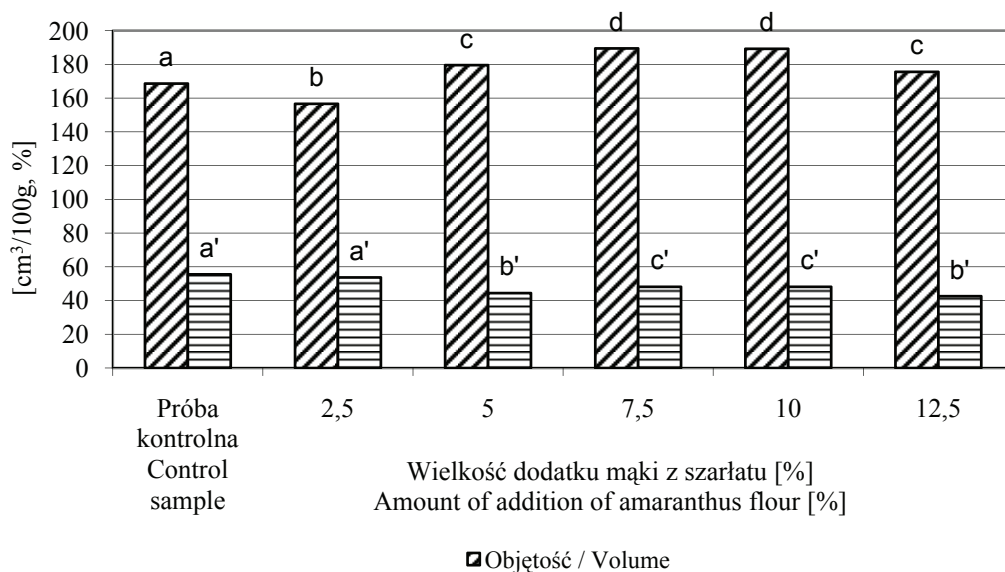


## Wyniki i dyskusja

Wszystkie chleby były dobrze wyrośnięte, przy czym chleby z mąką z szarłatu były lepiej wyrośnięte niż próba kontrolna (bez dodatku mąki z szarłatu). Zauważono, że chleby z dodatkiem mąki z szarłatu w ilości 5; 7,5 i 10 % wykazywały większą porowatość spośród wszystkich wykonanych w tej serii, a wyglądem miększu przypominały pieczywo razowe. Chleby z trzema największymi dodatkami mąki z szarłatu po 24 h od wypieku kruszyły się w niewielkim stopniu, a ich miększ był bardziej kleisty niż próba kontrolna.

Analiza statystyczna wykazała, że dodatek mąki z szarłatu miał statystycznie istotny wpływ na oznaczane parametry chleba.

Dodatek mąki z szarłatu wiązał się z częściową eliminacją mąki kukurydzianej. Objętość chlebów zawierających dodatek mąki z szarłatu w ilości 7,5 i 10 %, wartości omawianego parametru była bardzo zbliżona do 190 cm<sup>3</sup>. Analizując uzyskane wyniki objętości (rys. 1), stwierdzono, że optymalny udział mąki z szarłatu w recepturze koncentratu chleba bezglutenowego powinien wynosić około 7,5 - 10 %, co potwierdzają także dane literaturowe [5].

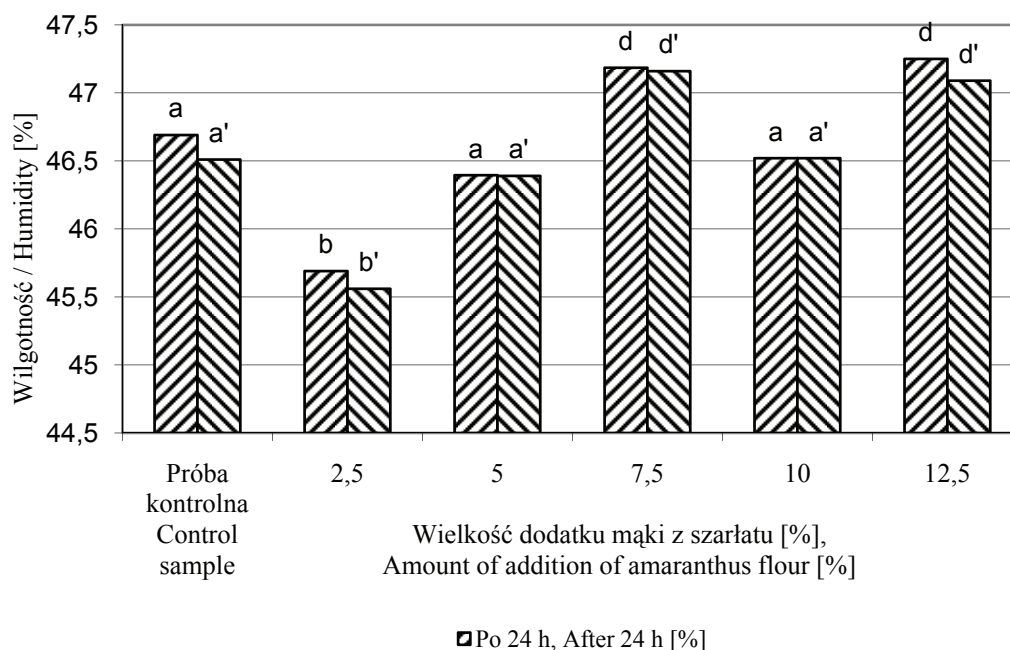


Rys. 1. Wpływ dodatku mąki z szarłatu na objętość i porowatość chleba bezglutenowego. Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha = 0,05$ .

Fig. 1. Effect of the addition of amaranthus flour on the volume and porosity of gluten-free bread. Values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at  $\alpha = 0.05$ .

Dodatek mąki z szarłatu w ilości większej niż 10 % lub mniejszej niż 7,5 % wpływał na obniżenie objętości chleba bezglutenowego. Mąka z szarłatu, dodana do

receptury w ilości 5 i 12,5 %, wyraźnie wpłynęła na zmniejszenie porowatości pieczywa bezglutenowego. Największą wilgotnością w tej serii badań charakteryzowały się chleby z mąką z szarłatu w ilości 12,5 oraz 7,5 %, największą zaś z 2,5 % jej dodatkiem (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ dodatku mąki z szarłatu na zmiany wilgotności chleba bezglutenowego w czasie przechowywania. Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha = 0,05$ .

Fig. 2. Effect of the addition of amaranthus flour on the humidity of gluten-free bread during storage. Values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at  $\alpha = 0.05$ .

Wszystkie chleby dobrze zachowywały wilgotność w czasie przechowywania, w ciągu 48 h zmiany wynosiły od 0 do 0,18 %. Kwasowość chlebów z dodatkiem mąki z szarłatu była niska i przyjmowała wartości w zakresie od 2 do 2,4 stopni.

Chleby przygotowane z mąką z szarłatu charakteryzowały się nieco mniejszą spoistością niż próba kontrolna (tab. 1). Wraz z upływem czasu, we wszystkich chlebach parametr ten obniżał swoją wartość, przy czym im większy był udział szarłatu w recepturze mąki, tym mniejsze były straty wartości spoistości. Największą sprężystością (0,93) odznaczały się próbki chleba z dodatkiem 5 % mąki z szarłatu, pozostałe chleby w pierwszym pomiarze zyskały podobne wyniki mieszczące się w zakresie od 0,82 do 0,85. Po upływie drugiej doby przechowywania wartość sprężystości nieznacznie wzrosła jedynie w przypadku chleba z największym dodatkiem mąki z szarłatu, w pozostałych chlebach wartość tego parametru zmalała. Dodatek mąki z szarłatu w ilości

7,5 i 10 % wyraźnie wpłynął na odwrócenie procesu twardnienia pieczywa bezglutenowego w czasie przechowywania (wyraźnie widoczny w próbie kontrolnej). W przypadku chlebów z wcześniej wspomnianymi wielkościami dodatku mąki z szarłatu zaobserwowano również znaczny spadek żujności w trakcie przechowywania.

Tabela 1

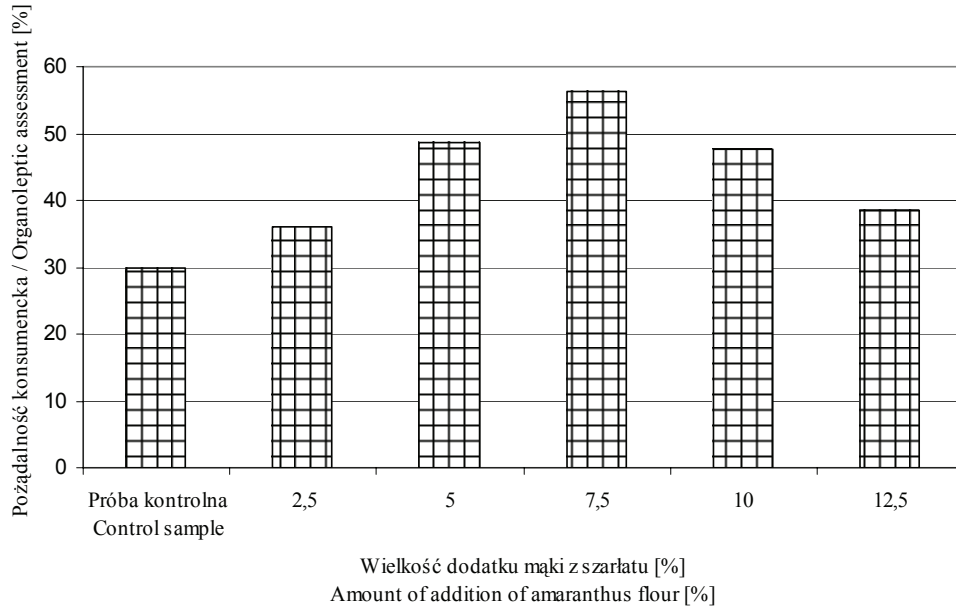
Średnie wyniki parametrów tekstury chlebów z dodatkiem mąki z szarłatu. Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha = 0,05$ .

Mean results of the texture parameters of breads with the addition of amaranthus flour. Values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at  $\alpha = 0.05$ .

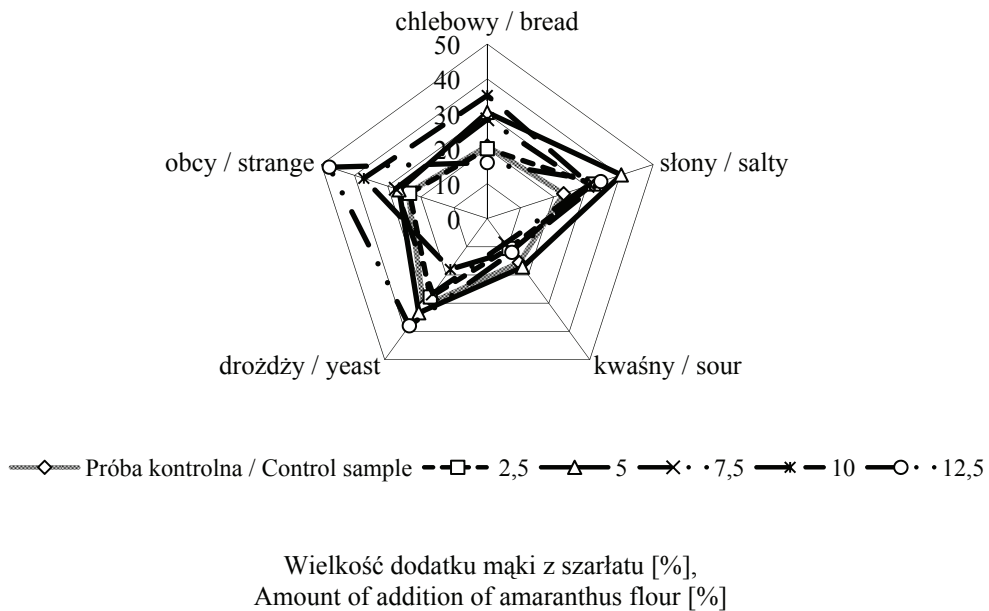
Dodatek Addition [%]	Spoistość Cohesion		Sprężystość Elasticity		Twardość [N] Hardness		Żujność [N] Chewiness	
	po 24 h after 24 h	po 48 h after 48 h	po 24 h after 24 h	po 48 h after 48 h	po 24 h after 24 h	po 48 h after 48 h	po 24 h after 24 h	po 48 h after 48 h
Próba kontrolna Control sample	0,558 <sup>a</sup>	0,435 <sup>a</sup>	0,839 <sup>a</sup>	0,810 <sup>a</sup>	11,910 <sup>a</sup>	15,433 <sup>a</sup>	5,525 <sup>a</sup>	5,421 <sup>a</sup>
2,5	0,551 <sup>a</sup>	0,404 <sup>b</sup>	0,846 <sup>a</sup>	0,793 <sup>b</sup>	16,279 <sup>b</sup>	12,239 <sup>b</sup>	7,584 <sup>c</sup>	3,920 <sup>c</sup>
5	0,535 <sup>b</sup>	0,443 <sup>a</sup>	0,930 <sup>b</sup>	0,802 <sup>b</sup>	10,854 <sup>c</sup>	15,091 <sup>a</sup>	5,491 <sup>b</sup>	5,402 <sup>a</sup>
7,5	0,519 <sup>c</sup>	0,455 <sup>c</sup>	0,851 <sup>a</sup>	0,812 <sup>a</sup>	11,840 <sup>a</sup>	8,989 <sup>c</sup>	5,220 <sup>a</sup>	3,320 <sup>c</sup>
10	0,539 <sup>b</sup>	0,472 <sup>d</sup>	0,839 <sup>a</sup>	0,768 <sup>c</sup>	11,833 <sup>a</sup>	9,201 <sup>c</sup>	5,350 <sup>a</sup>	3,321 <sup>c</sup>
12,5	0,545 <sup>b</sup>	0,525 <sup>e</sup>	0,821 <sup>a</sup>	0,828 <sup>d</sup>	12,468 <sup>d</sup>	13,386 <sup>d</sup>	5,577 <sup>b</sup>	5,803 <sup>b</sup>

Wszystkie chleby z dodatkiem mąki z szarłatu zostały ocenione przez zespół jako bardziej pożądane niż próba kontrolna. Największą pożądalnością odznaczał się chleb z 7,5 % udziałem mąki z szarłatu (rys. 3).

Ocena wszystkich badanych wyróżników sensorycznych, oprócz zapachu chlebowego, wszystkich chlebów w serii jedenastej, mieściła się w zakresie od 10 do 50 punktów. Intensywność odczucia: smaku kwaśnego, dodanych drożdży, zapachu dodanych drożdży oraz obcych zapachów była bardzo zbliżona dla wszystkich chlebów w tej serii (rys. 4 i 5). Na tej podstawie stwierdzono, że dodatek mąki z szarłatu nie wpłynął znacząco na odczuwalność wyżej wymienionych wyróżników smakowo-zapachowych. Smak i zapach chlebowy były najintensywniej wyczuwane w chlebie z 10 % dodatkiem mąki z szarłatu, zaś najslabiej przy jej 12,5 % dodatku. Analizując wyniki oceny sensorycznej zauważono, że zastąpienie mąki kukurydzianej mąką z szarłatu wpłynęło na zwiększenie odczuwalności smaku słonego chleba bezglutenowego. W chlebie z największym udziałem mąki z szarłatu zespół oceniający najintensywniej wyczuwał obce posmaki, najslabiej zaś przy dodatku tego surowca w ilości

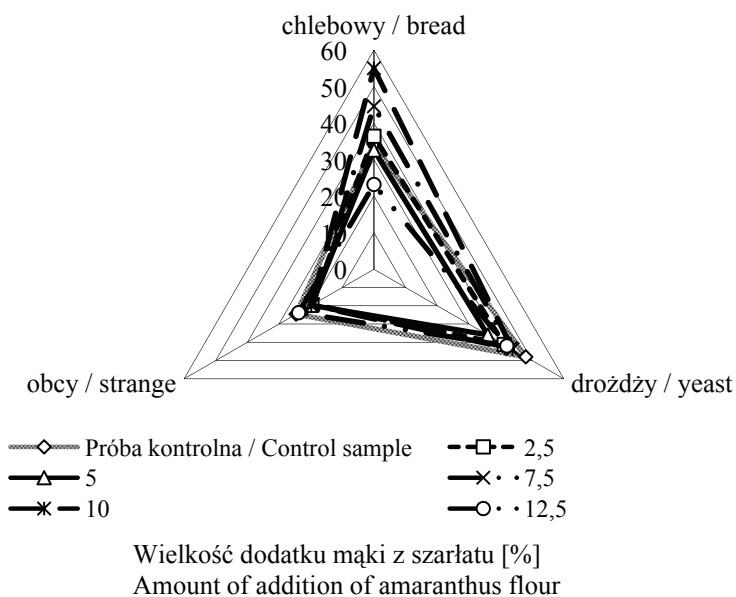


Rys. 3. Ocena pożądalności konsumenckiej chlebów bezglutenowych.  
 Fig. 3. Evaluation of the consumer desirability for gluten free breads.



Rys. 4. Sensoryczna analiza profilowa smaku chlebów bezglutenowych.  
 Fig. 4. Sensory analysis of taste of gluten-free breads

2,5 % i w próbie kontrolnej. Mogło być to spowodowane specyficznymi walorami smakowymi mąki z szarłatu, które przez zespół oceniający zostały zakwalifikowane jako obce posmaki.



Rys. 5. Sensoryczna analiza profilowa zapachu chlebów bezglutenowych.  
Fig. 5. Sensory profile analysis of the smell of gluten-free breads.

### Wnioski

1. Zastosowane dodatki mąki z szarłatu spowodowały zwiększenie objętości uzyskanych chlebów.
2. Wilgotność otrzymanego pieczywa była doskonale zachowana podczas 48-godzinne go przechowywania.
3. Na podstawie uzyskanych wyników tekstury stwierdzono zmniejszenie twardości, co wpłynęło na częściową eliminację zjawiska kruszenia się pieczywa.
4. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując dodatek mąki z szarłatu w ilości do 10 % całkowitej masy koncentratu.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Bartnik M.: Nietolerancja glutenu. *Przem. Spoż.*, 1999, **7 (53)**, 33-34.
- [2] Baryłko-Pikielna N.: *Zarys analizy sensorycznej żywności*. WNT, Warszawa 1975.
- [3] Diowksz. A.: Pieczywo hipoalergiczne – poszukiwanie nowych rozwiązań dla szybko rosnącego rynku produktów dietetycznych. *Przegl. Piek. Cuk.*, 2006, **8**, 2 - 4.
- [4] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Codex Alimentarius Commission. Proposed draft revised standard for gluten-free foods (step 5 of procedure). In: *Codex Alimentarius. Report of the Twentieth Session of the Codex Committee on Nutrition and Foods for Special Dietary Uses*. Bonn-Bad Godesberg, Germany. October 7-11, 1997, Rome:FAO, 5-6, pp. 33-41 (ALINORM 97/26)
- [5] Gambuś H., Gambuś F., Sabat R.: Próby poprawy jakości chleba bezglutenowego przez dodatek mąki z szarłatu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **2 (31)**, 99-112.
- [6] Gregorek H., Stolarczyk A., Kunachowicz H., Socha J., Madaliński K.: Ocena zawartości glutenu w produktach dietetycznych stosowanych w Polsce w leczeniu celiakii. *Żyw. Człow. Met.*, 1994, **3 (21)**, 233-241.
- [7] Hoffmann M., Jędrzejczyk H.: Żywność bezglutenowa – legislacja i aspekty technologiczne jej produkcji. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2007, **1**, 67-69.
- [8] Kłys W., Kunachowicz H.: Produkty bezglutenowe i ich rola w leczeniu celiakii. *Przegl. Piek. Cuk.*, 1996, **9 (44)**, 8-9 i 11.
- [9] Kłys W., Kunachowicz H.: Produkty bezglutenowe i ich rola w leczeniu celiakii. *Biuletyn informacyjny IŻŻ Żywność, Żywnienie a Zdrowie*, 1995, **1-4 (4)**, 7-12.
- [10] Kunachowicz H., Nadolna J., Iwanow K., Rutkowska U.: Ocena wartości odżywczej wybranych produktów bezglutenowych. *Żyw. Człow. Met.*, 1996, **23**, 99-108.
- [11] Pordąb Z., Radoła A., Nowak A.: Nowe chleby bezglutenowe. *Przem. Spoż.*, 1999, **1 (59)**, 10-12.
- [12] Rujner J., Socha J.: Postępowanie kliniczne w celiakii. W: *Wartość odżywcza produktów i potraw. Dieta bezglutenowa, co wybrać? – pod red. Kunachowicz H.*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2001, s. 14-25.
- [13] Rutkowska J.: Amaranthus – roślina przyjazna człowiekowi. *Przegl. Piek. Cuk.*, 2006, **1**, 6-10.
- [14] Stępień M.: Dla zdrowia i urody. *Cukiernictwo i Piekarstwo*, 2007, **3**, 58.

### GLUTEN-FREE BREAD CONCENTRATE WITH ADDITION OF AMARANTHUS FLOUR

#### Summary

Gluten-free products are characterized by an essentially lower nutritional value compared to traditional products. In particular, this refers to the contents of mineral components and proteins. This is why products for the gluten-free diet must be particularly carefully selected and dishes must be varied.

The objective of the study was to develop a gluten-free bread concentrate recipe with the addition of amaranthus flour. Based on this recipe, bread can be baked having physicochemical and sensory properties similar to properties of traditional wheat bread, however, its texture parameters are better and its nutritional value is higher if compared with the gluten free breads available on the market.

Under the scope of the study, it was determined what impact the addition of amaranthus flour had on the physicochemical and sensory parameters of the bread baked. The additions of amaranthus flour (that partially replaced the corn flour) applied were 2.5; 5; 7.5; 10; and 12.5% of the total mass of the bread concentrate. The following parameters of the breads baked were determined: mass, volume, porosity of

bread crumb, moisture, and acidity. The sensory assessment was performed as was the analysis of texture using a Zwick 1120 device. With the bread concentrate enriched with amaranthus flour, the baked gluten-free breads showed better properties. The addition of amaranthus flour caused the volumes of breads to increase. The moisture content in the breads baked was perfectly maintained during the 48-h storage. Based on the texture analysis results obtained, it was found that the hardness of bread decreased, thus, the phenomenon of bread crumbling could be partially eliminated. The best results were reported when the amount of amaranthus flour added was 10% of the total mass of bread concentrate.

**Key words:** gluten-free bread, amaranthus, enriching the nutritional value ☒

PRZEMYSŁAW KRAWCZYK, ALICJA CEGLIŃSKA, KAROLINA IZDEBSKA

## PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH CIASTA I JAKOŚCI PIECZYWA OTRZYMANEGO Z MĄKI ORKISZU I PSZENICY ZWYCZAJNEJ

### Streszczenie

W pracy oceniono wartość technologiczną rodów orkiszu w porównaniu z pszenicą zwyczajną. Badaniom poddano 6 rodów orkiszu oraz 1 handlową pszenicę zwyczajną, która stanowiła próbę kontrolną. Przemiał ziarna wykonano w laboratoryjnym młynie Quadrumat Senior. Ocena wartości technologicznej mąki uwzględniała: wyciąg mąki, zawartość białka ogółem, wydajność i jakość glutenu, wskaźnik sedimentacji, liczbę opadania oraz zawartość popiołu ogółem. Do określenia cech reologicznych ciasta wykorzystano alweograf Chopina i farinograf Brabendera. Stosowano metodę jednofazowego prowadzenia ciasta. Wypiek wykonano w elektrycznym piecu modułowym firmy Sveba Dahlen. Uzyskane pieczywo ważono w celu obliczenia całkowitej straty piecowej i wydajności. Zmierzono także objętość pieczywa i przeprowadzono punktową ocenę jakości.

Stwierdzono, że niektóre mąki orkiszowe charakteryzowały się większą zawartością białka ogółem oraz wydajnością glutenu mokrego niż mąka z pszenicy zwyczajnej. Mąki orkiszowe wykazywały średnią lub niską aktywność enzymów amylolitycznych. Ciasta z mąk orkiszowych miały dłuższy czas rozwoju i stałości, co powoduje, że powinny być dłużej mieszane niż ciasto z pszenicy zwyczajnej. W porównaniu z ciastem z pszenicy zwyczajnej były mniej sprężyste, ale bardziej rozciągliwe. Z niektórych mąk orkiszowych (ród STH 8, STH 12, STH 13, STH 24) można uzyskać pieczywo o jakości nieróżniącej się od pieczywa z pszenicy zwyczajnej.

**Słowa kluczowe:** orkisz, pszenica zwyczajna, właściwości reologiczne ciasta, jakość pieczywa

### Wprowadzenie

Orkisz (*Triticum spelta* L.) jest jednym z najstarszych podgatunków pszenicy zwyczajnej. Prawdopodobnie powstał przez naturalne skrzyżowanie gatunku ośca (*Aegilops quarrosa*) z gatunkiem pszenicy płaskurki (*Triticum dicoocum*) [10, 12, 16]. Odkrycia archeologiczne oraz badania genetyczne wskazują, że orkisz wywodzi się z rejo-



nu południowo-zachodniej Azji, a dokładniej z Iranu. W okresie neolitu stał się najważniejszym zbożem uprawianym w Północnej i Centralnej Europie, przede wszystkim w Niemczech, Szwajcarii, Austrii, a także Włoszech i Hiszpanii. Wykazuje on cechy zbliżone do pierwotnych form dziko rosnących pszenic, stąd jego wymagania glebowe i klimatyczne są niewielkie. Orkisz ze względu na niski potencjał plonowania, trudności podczas zbioru (krótka i łamliwa osadka kłosowa) oraz wymłacania ziarna (oplewione kłosa) był stopniowo wypierany przez nagoziarnową pszenicę zwyczajną [5, 17, 21, 35, 37].

Dążenie do zdrowego odżywiania się powoduje, że wzrasta zainteresowanie produktami o niskim stopniu przetworzenia, ale jednocześnie o wysokiej wartości odżywczej. Stąd coraz większą popularność zyskuje żywność pochodząca z gospodarstw ekologicznych, określana jako „ekologiczna” bądź „alternatywna”. Do produkcji tego typu żywności najbardziej przydatne są gatunki zbóż niewymagające stosowania intensywnego nawożenia i środków ochrony roślin. Do tej grupy zbóż można zatem zaliczyć orkisz [7, 35]. Jego większą odporność na czynniki zewnętrzne podczas wzrostu roślin oraz przechowywania ziarna przypisuje się plewkom, które otulają ściśle ziarniaki i stanowią naturalną barierę chroniącą przed chorobami zbożowymi, szkodnikami, zanieczyszczeniami metalami ciężkimi, pozostałością pestycydów, a także promieniowaniem radioaktywnym [4, 15, 30, 36].

Ziarno orkiszu jest bogatym źródłem składników odżywczych. Zawiera więcej białka o korzystniejszym niż pszenica zwyczajna składzie aminokwasowym (podwyższona zawartość aminokwasów egzogennych: lizyny, leucyny, izoleucyny) oraz o wyższej strawności [3, 38]. Wykazuje ono również większą zawartość tłuszczów ogółem i o większym udziale nienasyconych kwasów tłuszczowych, takich jak: oleinowy i linolowy. W porównaniu z pszenicą zwyczajną ziarno orkiszu zawiera więcej witamin rozpuszczalnych w tłuszczach oraz z grupy B. Duża ilość popiołu ogółem uzyskiwana z ziarna wskazuje, że orkisz jest bogaty w składniki mineralne. Stwierdzono, że zawartość m. in. żelaza, cynku, miedzi, magnezu, potasu, seleniu jest większa niż w ziarnie pszenicy zwyczajnej [1, 16, 31, 32].

Z przemiału ziarna orkiszu uzyskuje się jednak mniejsze wyciągi mąki niż z pszenicy zwyczajnej, co jest wskaźnikiem słabszych właściwości przemiałowych [2]. Wartość technologiczna mąki orkiszowej, podobnie jak mąki z pszenicy zwyczajnej, zależy od zawartości w niej białka ogółem oraz od uzyskanej wydajności glutenu. Więcej białka ogółem zawiera mąka orkiszowa, co przekłada się na uzyskiwanie większej wydajności glutenu. Jednak jego właściwości reologiczne sprawiają, że mąki orkiszowe wykazują mniejszą przydatność do wypieku pieczywa obecnie stosowanymi metodami. Gluten orkiszowy charakteryzuje się dużą rozplywalnością, a ciasto nadmiernie rozciągliwą strukturą niezdolną do zatrzymywania wytwarzanego podczas fermentacji dwutlenku węgla i prowadzącą do otrzymania niewyrośniętych bochenków

chleba [6, 19]. Właściwości reologiczne ciasta w dużej mierze zależą od struktury glutenu, który powstaje z połączenia gliadyny i gluteniny w odpowiednim stosunku. Ciasto z mąki orkiszowej wykazuje mniejszą stałość i elastyczność oraz większą rozciągliwość i lepkość w porównaniu z ciastem z mąki otrzymanej z pszenicy zwyczajnej [2, 33]. Chleb orkiszowy zwykle ma mniejszą objętość niż chleb z pszenicy zwyczajnej [7, 33], lecz różni się od niego smakiem i zapachem [8]. Z tego powodu jest poszukiwanym produktem przez konsumentów, którzy doceniają zarówno jego smakowitość jak i walory żywieniowe. W celu poprawienia właściwości wypiekowych mąki orkiszowej często praktykuje się mieszanie jej z mąką otrzymaną z pszenicy zwyczajnej [5].

Ostatnio prowadzone są także prace hodowlane nad stworzeniem odmian orkiszu będących kombinacją orkiszu z pszenicą zwyczajną, które łączyłyby korzystne cechy obu tych pszenic [8, 38, 39].

Celem niniejszej pracy była ocena wartości technologicznej rodów orkiszu w porównaniu z pszenicą zwyczajną.

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiło 6 rodów orkiszu (STH 8, STH 11, STH 12, STH 13, STH 24, STH 29) otrzymanych w wyniku skrzyżowania orkiszu z pszenicą zwyczajną oraz 1 handlowa pszenica zwyczajna (P). Próbki orkiszu pochodziły z Hodowli Roślin w Strzelcach, ze zbioru w 2006 roku.

Mąki otrzymano przemiałując w młynie Quadrumat Senior ziarno, uprzednio dowlżone jednostopniowo do uzyskania wilgotności 13,5 %. Ocena wartości technologicznej mąki uwzględniała: wyciąg mąki [13], zawartość białka ogółem [14], ilość i jakość glutenu [23], wskaźnik sedimentacji [25], liczbę opadania [27] oraz zawartość związków mineralnych w postaci popiołu ogółem [26]. Wszystkie oznaczenia wykonywano w 3 powtórzeniach. Do określenia cech reologicznych ciasta wykorzystano alweograf Chopina [28] i farinograf Brabendera [29].

Stosowano metodę jednofazowego prowadzenia ciasta. Z mąki, 3 % drożdży, 1,5 % soli (w stosunku do mąki) oraz wody przygotowywano ciasto o wydajności 167 %. Ciasto poddawano fermentacji trwającej 90 min w temp. 28 °C, z przebicciem po 60 min. Następnie dzielono je na kęsy o masie 250 g i umieszczano w foremkach. Czas uzyskania dojrzałości piecowej ciasta wynosił 50 min. Wypiek prowadzono w elektrycznym piecu modułowym firmy Sveba Dahlen w temp. 235 °C przez 30 min [13]. Uzyskane pieczywo ważono dwukrotnie: bezpośrednio po wyjęciu z pieca i po 24 h w celu obliczenia całkowitej straty piecowej i wydajności. Objętość pieczywa zmierzono wykorzystując pomiar objętości wypartych przez bochenek nasion rzepaku [13]. Przeprowadzono także punktową ocenę jakości pieczywa [24].

Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonano przy użyciu programu Statgraphics Plus 4.1. Ocena istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi określano za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ , a najmniejszą istotną różnicę wyznaczano testem Tukey'a.

## Wyniki i dyskusja

Wyciąg mąki jest podstawowym wyróżnikiem stosowanym do oceny wartości przemiałowej ziarna. Większy wyciąg mąki uzyskano z przemiału ziarna pszenicy zwyczajnej niż z orkiszu (tab. 1). Wyciągi mąk orkiszowych zawierały się w przedziale 68,5-76,7 %. Wielu autorów zajmujących się badaniem właściwości przemiałowych orkiszu uzyskało podobne wyciągi mąki, jak w niniejszej pracy [2, 9, 19].

Tabela 1

Skład chemiczny i wartość technologiczna mąki otrzymanej z wybranych rodów orkiszu i pszenicy zwyczajnej.

Chemical composition and technological value of flour obtained from some selected spelt and common wheat strains.

Cecha Characteristic	P	Ród pszenicy orkisz / Spelt wheat strain						NIR HSD
		STH 8	STH 11	STH 12	STH 13	STH 24	STH 29	
Wyciąg mąki Flour yield [%]	77,6	68,5	76,7	73,1	74,7	71,4	70,5	–
Zawartość popiołu ogółem Total ash content [%]	0,52 <sup>a</sup> ± 0,03	0,50 <sup>a</sup> ± 0,02	0,53 <sup>a</sup> ± 0,01	0,50 <sup>a</sup> 0,02	0,58 <sup>b</sup> ± 0,02	0,52 <sup>a</sup> ± 0,02	0,53 <sup>a</sup> ± 0,01	0,05
Zawartość białka ogółem Total protein content [%]	11,6 <sup>b</sup> ± 0,1	11,8 <sup>bc</sup> ± 0,1	12,9 <sup>d</sup> ± 0,2	12,2 <sup>c</sup> ± 0,1	14,8 <sup>e</sup> ± 0,1	11,4 <sup>ab</sup> ± 0,3	10,8 <sup>a</sup> ± 0,1	0,6
Gluten mokry Wet gluten [%]	28,5 <sup>b</sup> ± 0,2	30,0 <sup>c</sup> ± 0,2	32,8 <sup>d</sup> ± 0,2	33,6 <sup>d</sup> ± 0,6	38,8 <sup>e</sup> ± 0,1	30,6 <sup>c</sup> ± 0,1	26,9 <sup>a</sup> ± 0,3	1,2
Indeks glutenu Gluten index	62 <sup>a</sup> ± 9	76 <sup>ab</sup> ± 5	87 <sup>b</sup> ± 2	70 <sup>ab</sup> ± 3	72 <sup>ab</sup> ± 1	68 <sup>ab</sup> ± 6	78 <sup>ab</sup> ± 5	19
Wskaźnik sedymentacji Sedimentation value [cm <sup>3</sup> ]	22 <sup>a</sup> ± 1	22 <sup>a</sup> ± 1	28 <sup>b</sup> ± 2	19 <sup>a</sup> ± 1	31 <sup>b</sup> ± 1	21 <sup>a</sup> ± 1	19 <sup>a</sup> ± 1	5
Liczba opadania Falling number [s]	326 <sup>cd</sup> ± 5	339 <sup>de</sup> ± 6	285 <sup>b</sup> ± 1	311 <sup>c</sup> ± 6	260 <sup>a</sup> ± 0	345 <sup>e</sup> ± 6	341 <sup>de</sup> ± 1	17

Objaśnienia: / Explanatory notes:

P – pszenica zwyczajna / common wheat;

Tabela zawiera wartości średnie ± odchylenia standardowe / In Tab. 1 are mean values ± standard deviations;

a - e – wartości średnie w tym samym wierszu oznaczone tą samą literą w indeksie nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha = 0,05$ ) / mean values in the same line, and denoted by the same letter in superscript are not statistically significantly different ( $\alpha = 0.05$ );

NIR – najmniejsza istotna różnica / the least significant difference.

Mąki orkiszowe (wyjątek mąka z rodzaju STH 13) nie różniły się istotnie od mąki z pszenicy zwyczajnej pod względem zawartości związków mineralnych, uzyskanych w postaci popiołu. Na podobne ilości popiołu w ziarnie orkiszu wskazują badania Marquesa i wsp. [20] oraz Majewskiej i wsp. [18]. Natomiast Marconi i wsp. [19] uzyskali większe ilości popiołu z ziarna orkiszowego, od 0,50 do 0,62 %. W tym przedziale zawierała się też zawartość popiołu w mące z rodzaju orkiszowego STH 13.

Istotnym parametrem z punktu widzenia wartości wypiekowej mąki jest zawartość białka ogółem i wydajność glutenu. W przedstawionych badaniach zawartość białka ogółem w mąkach orkiszowych mieściła się w szerokim przedziale 10,8 - 14,8 % (tab. 1). W mące z rodzaju STH 13 zawartość białka ogółem była istotnie większa niż w mące z pszenicy zwyczajnej i pozostałych mąkach orkiszowych. W wielu pracach [2, 5, 19, 31, 40] wykazano, że zawartość białka w mące orkiszowej zawiera się w granicach 11,0 - 16,5 %, co jest zbliżone z wynikami uzyskanymi w naszych badaniach. Natomiast Piergiovanni i wsp. [22] otrzymali większą zawartość białka w mące orkiszowej (15,0 - 19,4 %). Wydajność glutenu mokrego w badanych mąkach orkiszowych była zróżnicowana i wynosiła od 26,9 do 38,8 %. Jedynie mąka orkiszowa z rodzaju STH 29 wykazywała istotnie mniejszą wydajność glutenu mokrego niż mąka z pszenicy zwyczajnej (tab. 1). Inni autorzy [6, 9, 34] uzyskali wydajność glutenu mokrego mieszczącą się także w szerokim zakresie, od 20 % do ponad 50 %. Jakość glutenu, wyrażona indeksem glutenu, nie różniła się statystycznie istotnie od jakości glutenu z mąki uzyskanej z pszenicy zwyczajnej, za wyjątkiem mąki z rodzaju STH 11. Indeks glutenu określano także w badaniach Ceglińskiej [9] oraz Marconiego i wsp. [19]. Wartości uzyskane przez wymienionych autorów były zbliżone i zawierały się w bardzo szerokim przedziale od 3 do 91, świadczy to o dużym zróżnicowaniu odmian i rodów orkiszowych pod względem jakości glutenu.

Wskaźnik sedymentacji Zeleny'ego, pozwalający na ocenę ilościowo-jakościową glutenu w mące [11], zawierał się w przedziale 19 - 31 cm<sup>3</sup>. Dwa spośród badanych rodów (STH 13 i STH 11) charakteryzowały się większym wskaźnikiem sedymentacji niż pszenica zwyczajna. Majewska i wsp. [18], Sulewska i wsp. [35] oraz Zanetti i wsp. [40] uzyskali podobne zakresy wartości wskaźnika sedymentacji orkiszowego, wynoszące odpowiednio 12 - 27 cm<sup>3</sup>; 15 - 31 cm<sup>3</sup> i 18 - 38 cm<sup>3</sup>.

Najlepsze do wypieku pieczywa są mąki o średniej aktywności amylopolitycznej, czyli o liczbie opadania zawierającej się w przedziale 200 - 280 s [11]. W naszych badaniach mąki orkiszowe z rodów STH 13 i STH 11 spełniały ten warunek. Pozostałe mąki orkiszowe charakteryzowały się niską aktywnością amylopolityczną, podobnie jak mąka uzyskana z pszenicy zwyczajnej. Mąki orkiszowe badane przez Ceglińską [9] oraz Achremowicza i wsp. [5] także wykazywały podobną aktywność amylopolityczną (liczba opadania powyżej 300 s). Wielu autorów [2, 6, 19] wskazuje na szczególnie

niską aktywność amylolityczną mąk orkiszowych, co potwierdzają liczbami opadania w zakresie 290 - 445 s.

Największą wodochłonnością charakteryzowała się mąka z pszenicy zwyczajnej (59,6 %). Najbardziej zbliżoną do niej wodochłonność wykazywała mąka orkiszowa z rodu STH 13, natomiast pozostałe mąki orkiszowe miały mniejszą zdolność chłonięcia wody, wynoszącą 56,0 - 58,3 %. Podobne wodochłonności mąk orkiszowych, jak w niniejszych badaniach, uzyskał Achremowicz i wsp. [5]. Na nieznacznie niższy poziom wodochłonności mąk orkiszowych (51,5 – 56,4 %) wskazują badania Marconiego i wsp. [19], natomiast Ceglińska [9] stwierdziła, że mąki orkiszowe mają dużą wodochłonność, wynoszącą nawet 65 %.

Tabela 2

Charakterystyka cech reologicznych ciasta otrzymanego z mąki wybranych rodów orkiszu i pszenicy zwyczajnej.

Rheological profile of dough made of flour of some selected spelt and common wheat strains.

Cecha Characteristic	P	Ród pszenicy orkisz / Spelt wheat strain					
		STH 8	STH 11	STH 12	STH 13	STH 24	STH 29
Właściwości farinograficzne / Farinographic properties							
Wodochłonność mąki Water absorption [%]	59,6	57,8	58,3	56,0	59,0	57,4	58,0
Czas rozwoju ciasta Dough development time [min]	2,2	6,0	4,9	3,8	5,8	4,7	2,0
Czas stałości ciasta Dough stability time [min]	1,9	10,1	6,5	3,3	8,7	6,2	12,5
Rozmiękczenie ciasta [j. Br] Dough softening [BU]	34	15	22	48	12	29	33
Właściwości alveograficzne / Alveographic properties							
Praca odkształcenia Deformation work W[10E-4 J]	114	102	218	54	110	78	77
Sprężystość ciasta Dough tenacity, P [mm]	70	62	58	35	63	53	51
Rozciągliwość ciasta Dough extensibility, L [mm]	80	97	133	105	135	111	97
Sprężystość / Rozciągliwość Tenacity / Extensibility, P/L	0,88	0,64	0,44	0,34	0,47	0,48	0,53
Wskaźnik rozdęcia ciasta Dough swelling index, G [cm <sup>3</sup> ]	19,9	21,9	25,7	22,8	25,9	23,4	21,9

Objaśnienia: / Explanatory notes:

P – pszenica zwyczajna / common wheat

Ciasta z badanych mąk orkiszowych (wyjątek ród STH 29) wykazywały znacznie dłuższy czas rozwoju niż z mąki uzyskanej z pszenicy zwyczajnej. Marconi i wsp. [19] uzyskali krótsze czasy rozwoju ciasta orkiszowego (1 - 3 min), które są zbliżone z wartością uzyskaną w przypadku rodu STH 29. Z mąk orkiszowych wszystkich badanych rodów uzyskano ciasto o znacznie dłuższych czasach stałości niż z mąki z pszenicy zwyczajnej. Marconi i wsp. [19] oraz Achremowicz i wsp. [5] badali mąki orkiszowe, które wykazywały krótsze czasy stałości. Nasze badania potwierdziły wyniki uzyskane przez Ceglińską [9], która wykazała, że mąki orkiszowe charakteryzują się długim czasem stałości (9,5 min). Suma czasu rozwoju i stałości wskazuje na oporność ciasta na mieszanie. Im jest ona większa, tym dłużej powinno być mieszane ciasto. Ciasta orkiszowe wymagają zatem dłuższego mieszania niż ciasta z mąki uzyskanej z pszenicy zwyczajnej. Rozmiękczenie ciast z badanych mąk orkiszowych nie różniło się od ciasta z mąki uzyskanej z pszenicy zwyczajnej. Zbliżone wartości rozmiękczenia ciasta orkiszowego uzyskał Achremowicz i wsp. [5], natomiast Ceglińska [9] oraz Marconi i wsp. [19] wskazują, że ciasta orkiszowe mają większe rozmiękczenie powyżej 50 j.B. i dążące nawet do 140 j.B.

Ciasta z mąk orkiszowych (wyjątek ród STH 11) charakteryzowały się mniejszą lub zbliżoną pracą odkształcenia ciasta i większą rozciągliwością w porównaniu z ciastem z mąki uzyskanej z pszenicy zwyczajnej (tab. 2). Na podstawie danych przedstawionych przez Gąsiorowskiego [11], mąki o pracy odkształcenia w granicach 160 - 250 J mogą służyć jako mąki poprawiające jakość ciasta. Warunek ten spełniała jedynie mąka z orkiszu STH 11. Małe wartości stosunku sprężystości do rozciągliwości (P/L) ciast z mąk orkiszowych wskazują na ich niższą jakość w wykorzystaniu do produkcji pieczywa. Korzystna pod względem technologicznym wartość P/L powinna się mieścić w granicach 0,8 - 1,1. W niniejszych badaniach warunek ten spełniało jedynie ciasto z mąki uzyskanej z pszenicy zwyczajnej. Wskaźnik rozdęcia ciasta (G) z mąk orkiszowych był większy niż ciasta z mąki uzyskanej z pszenicy zwyczajnej, na co zapewne miała wpływ większa wydajność glutenu.

Podczas wypieku pieczywa z mąki rodu orkiszu STH 29 otrzymano najmniejszą całkowitą stratę piecową, która była także istotnie mniejsza w porównaniu z pieczywem z pszenicy zwyczajnej (tab. 3). Pieczywo z rodów orkiszu STH 11 i STH 12 nie różniło się pod względem uzyskanej straty piecowej od pieczywa z pszenicy zwyczajnej. Majewska i wsp. [18], porównując całkowitą stratę piecową uzyskaną w wypieku pieczywa z orkiszu i z pszenicy zwyczajnej, stwierdzili także istotne różnice. Mniejsze całkowite straty piecowe uzyskała w przypadku pieczywa orkiszowego. Natomiast wykazali, że podczas wypieku uzyskuje się większą wydajność pieczywa orkiszowego niż pszennego, potwierdzają to również wyniki naszych badań. Wydajność pieczywa z badanych rodów orkiszu wynosiła 133,0 - 136,4 %. Zbliżone wartości tego parametru (127 - 136 %) otrzymała Ceglińska [9]. Objętość pieczywa otrzymanego z wszystkich

rodów orkiszu była istotnie mniejsza w porównaniu z pieczywem z pszenicy zwyczajnej. Biorąc pod uwagę ten parametr, najkorzystniej przedstawiał się ród STH 13, a zdecydowanie słabo wypadły rody STH 8, STH 24, STH 29. Achremowicz i wsp. [5] uzyskali objętość pieczywa orkiszowego mieszcząca się w przedziale 380 - 480 cm<sup>3</sup>, co wskazuje na zbieżność z naszymi wynikami. Sumaryczna ocena punktowa wykazała, że najlepszej jakości pieczywo uzyskano z rodów orkiszu STH 8, STH 12, STH 13, STH 24, liczba punktów oceny sensorycznej zawierała się w przedziale 29 - 31. Pieczywo to pod względem jakości nie różniło się od pieczywa z pszenicy zwyczajnej (29 pkt.). Ciemniejszą barwą skórki charakteryzowało się pieczywo z pszenicy zwyczajnej oraz rodów orkiszu STH 8, STH 11, STH 12, STH 13. Najmniejszą grubość skórki stwierdzono w pieczywie z rodów orkiszu STH 8 i STH 11. Pieczywo z rodu STH 12 wykazywało słabszą elastyczność mięksizu. Porowatość mięksizu pieczywa z rodu STH 11, STH 29 i pszenicy zwyczajnej była nierównomierna. Smak i zapach chlebów z rodów orkiszu i z pszenicy zwyczajnej były bardzo zbliżone. Majewska i wsp. [18] określili zapach pieczywa orkiszowego jako lekko orzechowy. W niniejszych badaniach nie stwierdzono takiego zapachu, być może dlatego, że do badań wykorzystano ziarno pochodzące z krzyżówek orkiszu z pszenicą zwyczajną.

Tabela 3

Wyniki próbnego wypieku pieczywa z mąki wybranych rodów orkiszu i pszenicy zwyczajnej.  
Experimental baking results of bread made of flour of some selected spelt and common wheat strains.

Cecha Characteristic	P	Ród pszenicy orkisz / Spelt wheat strain						NIR HSD
		STH 8	STH 11	STH 12	STH 13	STH 24	STH 29	
Strata piecowa Baking loss [%]	11,6 <sup>d</sup> ± 0,2	10,6 <sup>bc</sup> ± 0,1	11,5 <sup>d</sup> ± 0,3	11,8 <sup>d</sup> ± 0,1	10,2 <sup>b</sup> ± 0,1	10,9 <sup>c</sup> ± 0,1	9,5 <sup>a</sup> ± 0,1	0,6
Wydajność pieczywa Banking yield [%]	131,7 <sup>a</sup> ± 0,2	134,2 <sup>bc</sup> ± 0,7	133,0 <sup>ab</sup> ± 0,4	133,7 <sup>bc</sup> ± 0,2	136,4 <sup>d</sup> ± 0,7	134,2 <sup>bc</sup> ± 0,4	134,9 <sup>cd</sup> ± 0,5	1,8
Objętość pieczywa ze 100 g mąki Volume of a loaf made of 100 g flour [cm <sup>3</sup> ]	467,0 <sup>e</sup> ± 1,8	376,3 <sup>a</sup> ± 2,6	419,2 <sup>c</sup> ± 2,7	400,1 <sup>b</sup> ± 1,5	450,9 <sup>d</sup> ± 5,2	373,5 <sup>a</sup> ± 4,0	379,9 <sup>a</sup> ± 2,6	11,9
Suma punktów w ocenie jakości Total point score when rating quality [scores]	29	31	27	29	31	30	25	–

Objaśnienia jak do tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.



## Wnioski

1. Podobnie, jak w innych badaniach porównawczych, wykazano, że niektóre mąki orkiszowe charakteryzowały się większą zawartością białka ogółem oraz wydajnością glutenu mokrego niż mąka z pszenicy zwyczajnej.
2. Na podstawie pomiaru liczby opadania stwierdzono, że mąki orkiszowe wykazują średnią lub niską aktywność enzymów amylolitycznych, co jest niekorzystne dla fermentacji ciasta.
3. Wykazano, że ciasta z mąk orkiszowych mają dłuższy czas rozwoju i stałości, co powoduje że powinny być dłużej mieszane niż ciasto z pszenicy zwyczajnej.
4. Z analizy alweograficznej wynika, że ciasta orkiszowe w porównaniu z ciastem z pszenicy zwyczajnej są mniej sprężyste, ale bardziej rozciągliwe. Może to mieć niekorzystny wpływ na wygląd wypiekanego pieczywa.
5. Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonego wypieku oraz ocenę punktową pieczywa wykazano, że z niektórych mąk orkiszowych (ród STH 8, STH 12, STH 13, STH 24) można uzyskać pieczywo o jakości nie różniące się od pieczywa z pszenicy zwyczajnej.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

## Literatura

- [1] Abdel-Aal E.-S. M., Hucl P., Sosulski F. W.: Compositional and nutritional characteristics of spring einkorn and spelt wheats. *Cereal Chem.* 1995, **72** (6), 621-624.
- [2] Abdel-Aal E.-S. M., Hucl P., Sosulski F. W., Bhirud P. R.: Kernel, milling and backing properties of spring-type spelt and einkorn wheats. *J. Cereal Sci.*, 1997, **26**, 363-370.
- [3] Abdel-Aal E.-S. M., Hucl P.: Amino acid composition and *in vitro* protein digestibility of selected ancient wheats and their end products. *J. Food Comp. Anal.*, 2002, **15**, 737-747.
- [4] Abdel-Aal E.-S. M.: Effects of baking on protein digestibility of organic spelt products determined by two *in vitro* digestion method. *LWT*, 2008, **41**, 1282-1288.
- [5] Achremowicz B., Kulpa D., Mazurkiewicz J.: Technologiczna ocena ziarna pszenic orkiszowych. *Zesz. Nauk. AR Kraków*, 1999, **360**, 11-17.
- [6] Bojnanska T., Francakova H.: The use of pelt wheat (*Triticum spelta* L.) for baking applications. *Rost. Vyr.*, 2002, **48** (4), 141-147.
- [7] Bonafaccia G., Galli V., Francisci R., Mair V., Skrabanja V., Kreft I.: Characteristics of wheat products and nutritional value of spelt wheat-based bread. *Food Chem.*, 2000, **68**, 437-441.
- [8] Campbell K.G.: Spelt: agronomy, genetics, and breeding. *Plant Breeding Reviews*, 1997, **15**, 187-213.
- [9] Ceglińska A.: Technological value of a spelt and common wheat hybrid. *Electr. J. Pol. Agric. Univ.*, 2003, **6** (1).
- [10] Ceglińska A., Gromulska W.: Różnorodność produktów z orkisz. *Przeg., Zboż. Młyn.*, 2008, **5**, 30-31.



- [11] Gąsiorowski H.: Pszenica – chemia i technologia. Praca zbiorowa. PWRiL, Poznań 2004, s.118-121, s.367-370
- [12] Gąsiorowski H.: Pszenica orkisz – zboże ekologiczne. Przegl. Zboż. Młyn., 2004, **5**, 13-14.
- [13] Jakubczyk T., Haber T.: Analiza zbóż i przetworów zbożowych. Praca zbiorowa. Wyd. SGGW-AR, Warszawa 1983, s. 269-274.
- [14] Klepacka M.: Analiza żywności. Oznaczanie zawartości białka metodą Kjeldahla. Praca zbiorowa. Wyd. SGGW-AR, Warszawa 2003, s. 75-77.
- [15] Kordan B., Laszczak-Dawid A., Nietupski M., Żuk-Gołaszewska K.: Wpływ formy przechowywania pszenicy orkisz (*Triticum spelta* L.) na rozwój wołka zbożowego (*Sitophilus granarius* L.). Post. w ochr. roś., 2007, **47(1)**, 263-266.
- [16] Lacko-Bartosova M., Otepka P.: Quantitative characters and chemical composition of spelt wheat cultivars grown in Southern Slovakia. Acta Phytotech. Zootech., 2001, **4**, 71-73.
- [17] Luo M.C., Yang Z.L., Dvorak J.: The Q locus of Iranian and European spelt wheat. Theor. Appl. Genet., 2000, **100**, 602-606.
- [18] Majewska K., Dąbkowska E., Żuk-Gołaszewska K., Tyburski J.: Wartość wypiekowa mąki otrzymanej z ziarna wybranych odmian orkiszu (*Triticum spelta* L.). Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2007, **2 (51)**, 60-71.
- [19] Marconi E., Carcea M., Schiavone M., Cubadda R.: Spelt (*Triticum spelta* L.) pasta quality: Combined effect of flour properties and drying conditions. Cereal Chem., 2002, **79**, 634-639.
- [20] Marques C., Dauria L., Cani P.D., Baccelli C., Rozenberg R., Ruibal-Mendieta N.L., Petitjean G., Delacroix D.L., Quentin-Leclercq J., Habib-Jiwan J.L., Meurens M., Delzenne M.N.: Comparison of glicemic index of spelt and wheat bread in human volunteers. Food Chem., 2007, **100**, 1265-1271.
- [21] Onoshi I., Hongo A., Sasakuma T., Kawahara T., Kato K., Miura H.: Variation and segregation for rachis fragility in spelt wheat, *Triticum spelta* L. Gen. Res. Corp Evo., 2006, **53**, 985-992.
- [22] Piergiovanni A.R., Laghetti G., Perrino P.: Characteristics of meal from hulled wheats (*Triticum dicoccon* Schrank and *Triticum spelta* L.): An evaluation of selected accessions. Cereal Chem., 1996, **73 (6)**, 732-735.
- [23] PN-A-74042/03:1993 Ziarno zbóż i przetwory zbożowe. Oznaczanie glutenu mokrego za pomocą urządzenia mechanicznego. Mąka pszenna.
- [24] PN-A-74108:1996. Pieczywo. Metody badań.
- [25] PN-A-74013:1993. Pszenica. Oznaczenie wskaźnika sedymentacji. Test Zeleny'ego.
- [26] PN-ISO 2171: Ziarno zbóż i przetwory zbożowe. Oznaczanie popiołu całkowitego.
- [27] PN-ISO 3093:1996/AZ1:2000. Zboża – oznaczanie liczby opadania w aparacie Falling Number 1400.
- [28] PN-ISO 5530-4:2003 Mąka pszenna. Fizyczne właściwości ciasta – oznaczanie właściwości reologicznych za pomocą alweografu w aparacie Chopin.
- [29] PN-ISO 5530-1:1999 Mąka pszenna. Fizyczne właściwości ciasta – oznaczanie wodochłonności i właściwości reologicznych za pomocą farinografu.
- [30] Radomski G., Bać A., Mierzejewska S.: Ocena porównawcza wartości wypiekowej mąki pszennej i orkiszowej. Inż. Rol., 2007, **93 (5)**, 369-374.
- [31] Ranhotra G.S., Grelath J.A., Glaser B.K., Lorenz K.J.: Nutrient composition of pelt wheat. J. Food Comp. Anal., 1996, **9**, 81-84.
- [32] Ruibal-Mendieta N.L., Delacroix D.L., Mignolet E., Pycke J.M., Marques C., Rozenberg R., Petitjean G., Habib-Jiwan J.L., Meurens M., Quentin-Leclercq J., Delzenne M.N., Larondelle Y.: Spelt (*Triticum aestivum* ssp. *spelta*) as source of breadmaking flours and bran naturally enriched in oleic acid and minerals but not phytic acid. J. Agric. Food Chem., 2005, **53**, 2751-2759.

- [33] Schober T.J., Clarke C.I., Kuhn M.: Characterization of functional properties of gluten proteins in spelt cultivars using rheological and quality factor measurements. *Cereal Chem.*, 2002, **79** (3), 408-417.
- [34] Schober T.J., Bean S.R., Kuhn M.: Gluten proteins from spelt (*Triticum aestivum* ssp. *spelta*) cultivars: A rheological and size-exclusion high-performance liquid chromatography study. *J. Cereal Sci.*, 2006, **44**, 161-173.
- [35] Sulewska H.: Wpływ wybranych zabiegów agrotechnicznych na plonowanie i skład chemiczny ziarna formy ozimej orkiszu pszennego (*Triticum aestivum* ssp. *spelta*). *Pamięt. Puł.*, 2004, **135**, 286-293.
- [36] Tyburski J., Babalski M.: Uprawa pszenicy orkisz. Poradnik dla rolników. Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie, Oddział w Radomiu, 2006.
- [37] Waga J.: Charakterystyka białek gliadynowych i glutenin u orkiszu. *Biuletyn IHAR*, 2001, **217**, 39-50.
- [38] Waga J., Węgrzyn S., Boros D., Cygankiewicz A.: Wykorzystanie orkiszu (*Triticum aestivum* ssp. *spelta*) do poprawy właściwości odżywczych pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum* ssp. *vulgare*). *Biuletyn IHAR*, 2002, **221**, 3-16.
- [39] Waga J.: Zmienność niektórych frakcji  $\omega$ -gliadyn a zawartość białka ogółem w potomstwie orkiszu i odmiany Elena. *Biuletyn IHAR*, 2003, **228**, 61-69.
- [40] Zanetti S., Winzeler M., Feuillet C., Keller B., Messer M.: Genetic analysis of bread-making quality in wheat and spelt. *Plant Breed.*, 2001, **120**, 13-19.

#### COMPARING RHEOLOGICAL PROPERTIES OF DOUGH AND QUALITY OF BREAD MADE OF SPELT AND COMMON WHEAT FLOURS

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

The objective of the study was to assess the technological value of spelt strains compared to common wheat. Six strains of spelt and one cultivar of common wheat being a control sample were analyzed. The grain was ground in the 'Brabender Quadrumat Senior' laboratory mill. The assessment of the technological value of flour included: flour yield, total protein content, wet gluten yield, gluten index, sedimentation value, falling number and total ash content. A Chopin alveograph and a Brabender farinograph were applied to determine rheological properties of dough. The dough was made using a single-phase wheat method. The bread was baked in an electrical oven manufactured by a Sveba Dahlen company. The baked bread was weighed for the purpose of calculating the total baking loss and baking yield. Furthermore, the volumes of bread loaves were measured and the bread quality was rated using a point scoring system.

It was found that some spelt flours were characterized by a higher total protein content and wet gluten yield compared to common wheat flour. The  $\alpha$  – amylase activity level in spelt flours ranged from the average to low value. The doughs obtained using spelt flours were characterized by a longer development and stability time; thus, they should be mixed for a longer time than the dough of common wheat flour. Additionally, they were less elastic and more extensible compared to doughs of common wheat flour. There are also some spelt flours (STH 8, STH 12, STH 13, and STH 24 strains), which, when used to bake bread, produce bread of the quality that does not differ from the quality of bread made of common wheat flour.

**Key words:** spelt, common wheat, rheological properties of dough, bread quality ☒

EWA GONDEK, AGATA MARZEC

## ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WYBRANYMI WYRÓZNIKAMI TEKSTURY PIECZYWA CHRUPKIEGO WYZNACZONYMI INSTRUMENTALNIE I SENSORYCZNIE

### Streszczenie

Celem pracy była analiza zależności pomiędzy wybranymi wyróżnikami tekstury pieczywa chrupkiego oznaczonymi za pomocą metod instrumentalnych: testu ściskania i analizy emisji akustycznej oraz metod sensorycznych (ilościowa analiza opisowa). Test ściskania produktu przeprowadzono w maszynie wytrzymałościowej Zwick 1445, z prędkością 20 mm/min, rejestrowano siłę niszczenia i emisję akustyczną (EA) metodą kontaktową za pomocą akcelerometru piezoelektrycznego typu 4381 firmy Brüel&Kjær. Spośród wyznaczonych deskryptorów EA energia dźwięku i liczba zdarzeń EA były silnie skorelowane z odpowiadającymi im odczuciami sensorycznymi, a współczynnik nachylenia charakterystyki widmowej korelował z czasem trwania dźwięku. Wysoką korelację stwierdzono też pomiędzy współczynnikiem chrupkości a jakością ogólną pieczywa. Badane w pracy instrumentalne wyróżniki tekstury mogą zatem być stosowane do oceny jakości pieczywa chrupkiego.

**Słowa kluczowe:** pieczywo chrupkie, tekstura, właściwości mechaniczne, właściwości akustyczne

### Wprowadzenie

Ocena tekstury produktów spożywczych, szczególnie tych określanych jako kruche bądź chrupkie, w warunkach przemysłowych stwarza wiele trudności. Jako wieloparametrowa cecha, tekstura może być właściwie oceniona jedynie przez aparat zmysłowy człowieka. Metody analizy sensorycznej jednak mimo wielu zalet nie są odpowiednie do przeprowadzania rutynowych badań w warunkach przemysłowych.

Metody instrumentalne oceny tekstury produktów chrupkich dzielą się na metody mechaniczne i metody akustyczne, a najpełniejszą charakterystykę uzyskuje się, łącząc te pomiary [2]. Wykazano ponadto, że konieczna jest analiza korelacji mierzonych cech fizycznych produktu z ich odpowiednikami sensorycznymi w każdym badanym produkcie [12]. Mohamed i wsp. [11] badali korelacje pomiędzy sensorycznymi a aku-

stycznymi i mechanicznymi wyróżnikami tekstury produktów smażonych. Chaunier i wsp. [1] badali płatki kukurydziane, porównując uzyskane wyniki z wyróżnikami ocenianymi sensorycznie. Wykazali oni, że akustyczne wyróżniki tekstury płatków są ściśle skorelowane z sensorycznie postrzeganą kruchością. Podobnie Marzec i Gondek [8], analizując korelacje pomiędzy mechanicznymi i akustycznymi wyróżnikami tekstury krakersów, uzyskały wysokie współczynniki korelacji pomiędzy deskryptorami akustycznymi tekstury a jakością ogólną określoną sensorycznie. Wykazano również, że akustyczne właściwości badanych produktów są bardziej czułym instrumentem wykrywającym niekorzystne zmiany tekstury wywołane sorpcją wody przez materiał.

Celem niniejszej pracy była analiza zależności pomiędzy wyróżnikami tekstury pieczywa chrupkiego uzyskanymi metodami pomiarów instrumentalnych i oceny sensorycznej.

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiło pieczywo chrupkie pszenne firmy Chaber, wyprodukowane metodą ekstruzji. Próbki pieczywa przeznaczone do badań przechowywano w higrostatkach nad wodą destylowaną do osiągnięcia założonej aktywności wody w temperaturze  $25 \pm 1,5$  °C. Aktywność wody mierzono w aparacie Hygroskop (Rotronic) DT z dokładnością  $\pm 0,001$ . Próbki były dostarczane do badań w opakowaniu o wysokiej barierowości w stosunku do pary wodnej (laminat: polietylen i aluminium) i niezwłocznie analizowane.

Sensoryczną ocenę pieczywa o zróżnicowanej aktywności wody przeprowadzono w Pracowni Analizy Sensorycznej SGGW, metodą ilościowej analizy opisowej (QDA-Quantative Descriptive Analysis) wg Stone'a i Sidela [13]. Listę stosowanych do oceny wyróżników wraz z definicjami i określeniami brzegowymi skali liniowej stosowanej do oceny intensywności wrażenia przedstawiono w tab. 1. Instrumentalne wyróżniki tekstury określano na podstawie testu ściskania pieczywa w maszynie wytrzymałościowej Zwick 1445 z prędkością przesuwu głowicy 20 mm/min. Emisję akustyczną towarzyszącą niszczeniu produktu mierzono za pomocą akcelerometru piezoelektrycznego typu 4381, firmy Brüel&Kjær. Uzyskany sygnał emisji akustycznej (EA) wzmacniano o 40 dB i analizowano w zakresie od 0,01 do 15000 kHz. Analizowano 2-sekundowe fragmenty dźwięku, odpowiadające niskim odkształceniom. Badania wykonano w 10 powtórzeniach.

Twardość pieczywa, definiowana przez niektórych badaczy jako siła odpowiadająca określonemu odkształceniu materiału, była odczytywana z charakterystyki mechanicznej produktu przy 50 % odkształcenia, pracę ściskania obliczano dla 2-sekundowych fragmentów, jako pole pod krzywą ściskania pomnożone przez prędkość przesuwu głowicy. Energię pojedynczego zdarzenia, liczbę zdarzeń emisji akustycznej,

średnią amplitudę i czas trwania zdarzenia wyznaczano za pomocą programu Policz dla Windows XP [3, 6, 10].

Wpływ aktywności wody na jakość ogólną pieczywa opisano zmodyfikowanym równaniem Fermiego [6, 7].

$$Y(a_w) = \frac{Y_s}{1 + \exp\left(\frac{a - a_{wc}}{b}\right)} \quad (1)$$

gdzie:

$a_w$  - aktywność wody,

$a_{wc}$  - krytyczna aktywność wody odpowiadająca  $0,5Y_s$ ,

$b$  - nachylenie krzywej,

$Y(a_w)$  - szukany parametr,

$Y_s$  - wielkość parametru w stanie suchym.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano z wykorzystaniem programów Excel dla WindowsXP i Statgraphics v 4.0 (Statistical Graphics Corp.). Do określenia zależności między zmiennymi zastosowano analizę korelacji.

## Wyniki i dyskusja

Wartości mechanicznych (kinestetycznych) wyróżników tekstury pieczywa chrupkiego, jak twardość, plastyczność i charakter fragmentacji, rozumiane zgodnie z definicjami podanymi w tab. 1., wzrastały wraz ze wzrostem aktywności wody. Ich wzrost następował z jednoczesnym obniżaniem sensorycznej jakości ogólnej pieczywa. Wyróżnik „adhezyjność” miał tendencję malejącą wraz ze wzrostem  $a_w$ . Maksymalna siła odczytana z charakterystyki mechanicznej, definiowana jako twardość materiału, rosła nieznacznie wraz z aktywnością wody, osiągając wartość maksymalną przy  $a_w = 0,562$ . Podobne wyniki uzyskała Marzec [9], która maksymalną wartość siły w teście ściskania odnotowała przy aktywności wody pieczywa 0,530, dalej następował spadek wartości siły ze wzrostem aktywności wody.

Sensorycznie określona twardość pieczywa rośnie ze wzrostem aktywności wody produktu. Antyplastyfikujący (utwardzający) wpływ wody na produkty pochodzenia zbożowego obserwowano wielu badaczy, jednak mechanizm tego zjawiska nie jest dotąd w pełni poznany [5, 10, 12]. Na rys. 1. przedstawiono kinestetyczne wyróżniki tekstury pieczywa chrupkiego w funkcji aktywności wody i pracę ściskania wyznaczoną na podstawie testu mechanicznego. Analiza korelacji wykazała, że praca ściskania korelowała z twardością sensoryczną i fragmentacją oraz wykazywała wysoką ujemną korelację z adhezyjnością i jakością ogólną (tab. 2). Marzec i Gondek [8], analizując korelacje między tymi wyróżnikami w innych krakersach, nie stwierdziły współzależności między pracą ściskania a mechanicznymi wyróżnikami tekstury.

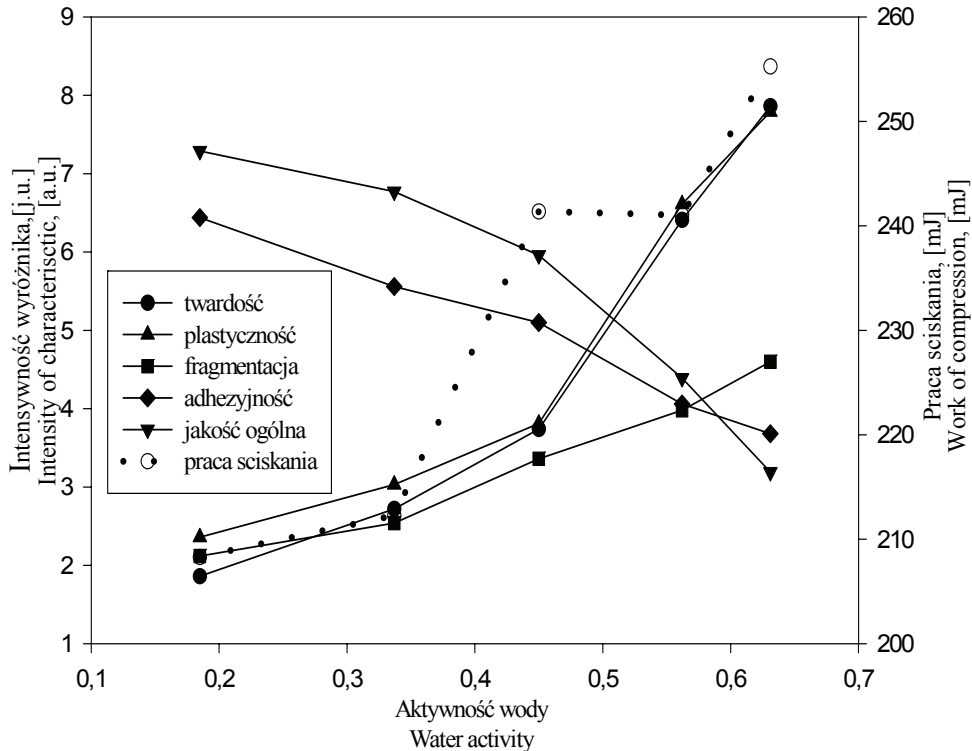
Tabela 1

Wyróżniki stosowane do oceny wrażeń akustycznych i mechanicznych pieczywa chrupkiego.

Sensory characteristics applied to evaluate acoustic and mechanical impressions evoked by crispbread.

Wyróżnik Characteristic	Definicja Definition	Określenia brzegowe Boundary definition
Wrażenia akustyczne / Acoustic impressions		
Głośność dźwięku Sound loudness	Natężenie dźwięku odbieranego przy rozdrabnianiu próbki zębami	cichy – głośny
Charakter dźwięku Sound character	Rodzaj dźwięku odbieranego przy rozdrabnianiu próbki zębami	stłumiony – „szeleszczący”
Ton dźwięku Sound tone	Właściwość harmoniczna dźwięku związana z częstotliwością drgań na sekundę	niski – wysoki
Czas trwania dźwięku Duration time of sound	Długość dźwięku odbieranego przy rozdrabnianiu próbki zębami	krótki, „urwany” – długi, „ciągnący się”
Wrażenia mechaniczne / Mechanical impressions		
Twardość / Hardness	Opór jaki stawia próbka przy pierwszym ugryzieniu	kruchy, delikatny – twardy,
Plastyczność Plasticity	Stopień plastyczności próbki odczuwany przy pierwszym ugryzieniu	zwarty, łamliwy – plastyczny, uginający się
Fragmentacja cząstek Fragmentation of particles	Rozmiar i charakter cząstek powstających w czasie rozgryzania próbki	drobne „oble” cząstki – grube „ostre” cząstki
Adhezyjność Adhesiveness	Wrażenie „przyklejania” się próbki do zębów i trudności w jej usuwaniu	brak – wyraźne, znaczne
Ocena ogólna General assessment	Ogólne wrażenie sensoryczne wrażeń akustycznych i mechanicznych	zła – bardzo dobra

Spośród akustycznych wyróżników tekstury największy wpływ na ogólną jakość sensoryczną badanego pieczywa miały charakter i czas trwania dźwięku (tab. 3). Wszystkie zaproponowane deskryptory dźwięku korelowały z sensorycznymi ich odpowiednikami. Akustyczne wyróżniki tekstury pieczywa chrupkiego uzyskane za pomocą analizy sensorycznej przedstawiono na rys. 2. Przerwaną linią zaznaczono liczbę zdarzeń EA. Analiza korelacji wykazała wysoką współzależność pomiędzy całkowitą energią emitowanego dźwięku i głośnością, czasem trwania i charakterem dźwięku. Charakter i czas trwania dźwięku korelował również z liczą zdarzeń EA, a nachylenie charakterystyki widmowej z czasem trwania dźwięku. Instrumentalnie wyznaczone deskryptory dźwięku emitowanego przez pieczywo były wysoko skorelowane z sensorycznie ocenianą jakością ogólną (wsp. korelacji powyżej 0,9) podobnie, jak w przypadku innych produktów.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

twardość / hardness; plastyczność / plasticity; fragmentacja / fragmentation; adhezyjność / adhesiveness; jakość ogólna / general quality; praca ściskania / compression work

Rys. 1. Mechaniczne (kinestetyczne) wyróżniki tekstury pieczywa chrupkiego.

Fig. 1. Mechanical (kinesthetic) characteristics of crispbread texture.

Duży wpływ cech akustycznych produktu na percepcję tekstury stwierdzili m.in. Chaunier i wsp. [1] w przypadku płatków kukurydzianych, a tradycyjnego pieczywa chrupkiego Gondek i Marzec [4], także krakersów Gondek i Marzec [6]. Wpływ aktywności wody na jakość ogólną pieczywa chrupkiego opisano zmodyfikowanym równaniem Fermiego (rys. 3), obliczona na tej podstawie krytyczna aktywność wody wynosiła 0,599 i była zbliżona do tej, przy której Marzec [9] odnotowała zmianę mechanizmu niszczenia pieczywa za pomocą testów łamania i ściskania.

Tabela 2

Współczynniki korelacji pomiędzy akustycznymi wyróżnikami tekstury pieczywa chrupkiego wyznaczonymi sensorycznie i instrumentalnie  
Coefficients of correlations among the acoustic characteristics of crispbread texture, which were sensorily and instrumentally determined.

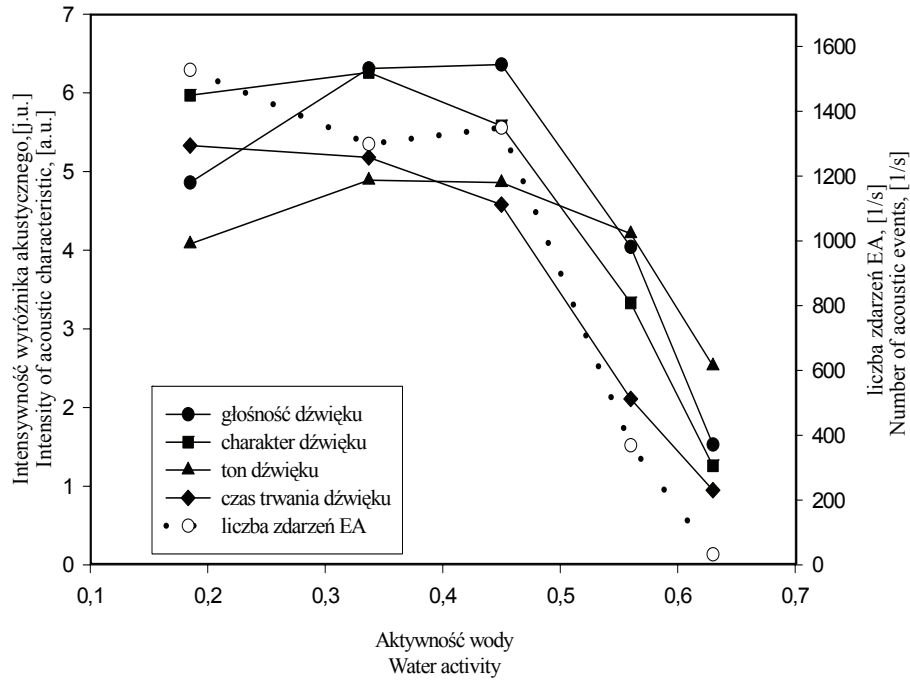
Akustyczne wyróżniki tekstury określone sensorycznie Acoustic characteristics of texture, sensorily determined	Akustyczne wyróżniki tekstury określone instrumentalnie Acoustic characteristics of texture, instrumentally determined			
	Energia akustyczna Acoustic energy	Liczba zdarzeń EA Number of acoustic events	Współczynnik nachylenia charakterystyki widmowej Partition power spectrum slope	Wsp. chrupkości Crispness index
Jakość ogólna General quality	0,953	0,973	0,953	0,917
Głośność dźwięku Sound loudness	0,930	0,864	0,662	0,934
Ton dźwięku Sound tone	0,838	0,750	0,535	0,835
Czas trwania dźwięku Duration time of sound	0,987	0,990	0,932	0,966
Charakter dźwięku Sound character	0,985	0,969	0,873	0,965

Tabela 3

Współczynniki korelacji pomiędzy mechanicznymi wyróżnikami tekstury pieczywa chrupkiego wyznaczonymi sensorycznie i instrumentalnie.  
Coefficients of correlations among the mechanical characteristics of crispbread texture, which were instrumentally and sensorily determined.

Mechaniczne wyróżniki tekstury określone sensorycznie Mechanical characteristics of texture, sensorily determined	Mechaniczne wyróżniki tekstury określone instrumentalnie Instrumental mechanical features		
	Siła Force	Praca Work	Wsp. chrupkości Crispness index
Jakość ogólna General quality	-0,710	-0,914	0,917
Głośność dźwięku Sound loudness	0,727	0,901	-0,925
Ton dźwięku Sound tone	0,790	0,965	-0,841
Czas trwania dźwięku Duration time of sound	0,717	0,880	-0,943
Charakter dźwięku Sound character	-0,821	-0,915	0,841

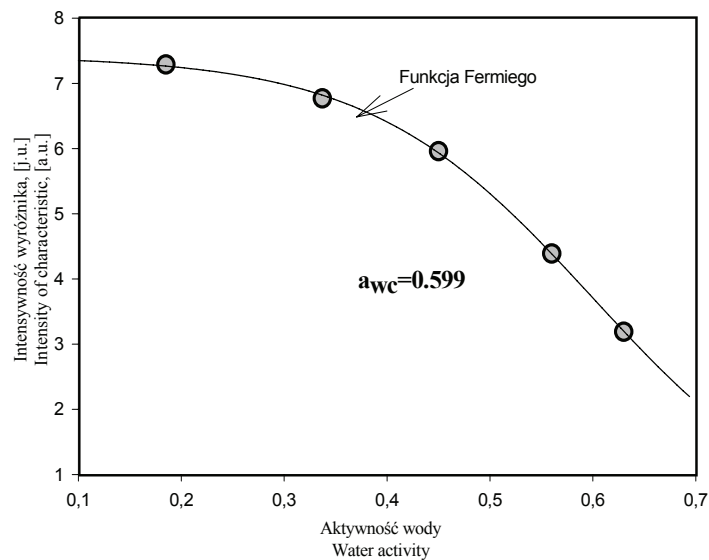




Explanatory notes see Fig. 1.

Rys. 2. Akustyczne wyróżniki tekstury pieczywa chrupkiego.

Fig. 2. Acoustic characteristics of crispbread texture.



Rys. 3. Wpływ aktywności wody na jakość ogólną pieczywa chrupkiego.

Fig. 3. The influence of water activity on total quality of flat bread.

### Wnioski

1. Wpływ aktywności wody na akustyczne i mechaniczne wyróżniki tekstury pieczywa chrupkiego ma charakter nieliniowy.
2. Energia dźwięku, liczba zdarzeń emisji akustycznej i współczynnik nachylenia charakterystyki widmowej są skorelowane z akustycznymi wyróżnikami tekstury pieczywa chrupkiego i wpływają na ogólne postrzeganie jakości produktu.
3. Spośród mechanicznych wyróżników tekstury praca ściskania jest skorelowana z kinestetycznymi wyróżnikami tekstury. Współczynnik chrupkości pieczywa wyznaczony instrumentalnie koreluje z jakością sensoryczną.
4. Zaproponowana metoda instrumentalnej oceny akustycznych wyróżników tekstury pieczywa koreluje z wynikami tekstury uzyskanymi w ocenie sensorycznej i może być stosowana do oceny tekstury produktu.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Chaunier I Courcoux P., Della Valle G., Lourdin D.: Physical and sensory evaluation of cornflakes crispness. *J. Texture Stud.*, 2005, **236**, 93-118.
- [2] Duizer L. M.: A review of acoustic research for studying the sensory perception of crisp, crunchy and crackly textures. *Trends Food Sci. Tech.*, 2001, **12**, 17-24.
- [3] Gondek E., Lewicki P.P.: Antiplasticization of cereal-based products by water. Part II. Breakfast cereals. *J. Food Eng.*, 2006, **77**, 644-652.
- [4] Gondek E., Lewicki P.P.: Gondek E., Lewicki P.P., Ranachowski Z.: Influence of water activity on the acoustic properties of breakfast cereals. *J. Texture Stud.*, 2006, **37**, pp.497-515.
- [5] Gondek E., Marzec A.: Sensoryczna ocena tekstury pieczywa chrupkiego o zróżnicowanej aktywności wody. *Inż. Roln. Kraków (Praca przyjęta do druku)*
- [6] Gondek E., Marzec A.: Wpływ aktywności wody na sensoryczną ocenę tekstury i jakość ogólną krakersów. *Inż. Roln.*, 2006, **7 (82)**, 181-187.
- [7] Harris M., Peleg M: Patterns of textural changes in brittle cellular foods caused by moisture sorption. *Cereal Chem.*, 1996, **73**, 225-231.
- [8] Marzec A., Gondek E.: Zależności pomiędzy wybranymi wyróżnikami tekstury krakersów oznaczonymi instrumentalnie i sensorycznie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47) Supl.**, 219-226.
- [9] Marzec A.: Właściwości mechaniczne i akustyczne pieczywa chrupkiego. Praca doktorska. Katedra Inżynierii i Żywności i Organizacji Produkcji, WTŻ, SGGW, Warszawa.
- [10] Marzec A., Lewicki P.P.: Antiplasticization of cereal-based products by water. Part I. Extruded flat bread. *J. Food Eng.*, 2006, **73**, 1-8.
- [11] Mohammed A. A. A., Jowitt R., Brennan J. G.: Instrumental and sensory evaluation of crispness: I – in friable foods. *J. Food Eng.*, 1982, **1**, 55-75.
- [12] Peleg M.: Mechanical properties of dry brittle cereal products. In: *The Properties of Water in Foods ISOPOW 6*. Ed. Reid E., Blackie Academic & Professional, London 1998, pp. 233-253.
- [13] Stone H., Sidel J.L.: *Sensory evaluation practices*. Ed. Academic Press, Orlando 1985.

---

**CORRELATIONS AMONG SOME SELECTED CHARACTERISTICS OF CRISPBREAD  
TEXTURE, DETERMINED INSTRUMENTALLY AND SENSORILY**

S u m m a r y

The objective of this paper was to research into the correlations among some selected characteristics of crispbread, which were determined using both the instrumental methods: compression test & acoustic emission analysis, and the sensory methods (quantitative descriptive method). The compression test of the product was performed in a Zwick 1445 tensile machine with a speed of 20 mm/min. A contact method was used to register the destructive force and the acoustic emission (AE) with the use of a piezoelectric accelerometer, its type being 4381, manufactured by Brüel & Kjaer. Among the AE descriptors, the acoustic energy and the number of AE events were strongly correlated with the sensory impressions corresponding with them, and partition power spectrum slope was correlated with the duration time of sound. Furthermore, the high correlation was found between the crispness coefficient and the general quality of crispbread. Thus, the instrumental characteristics of the texture as investigated in the paper can be applied to evaluate the crispbread quality.

**Key words:** crispbread, texture, mechanical characteristics, acoustic characteristics ✕

AGATA MARZEC, EWA JAKUBCZYK, GRAŻYNA CACAK-PIETRZAK

## PRÓBA ZASTOSOWANIA METODY EMISJI AKUSTYCZNEJ DO BADANIA ZIARNA WYBRANYCH ODMIAN PSZENICY JAREJ I OZIMEJ

### Streszczenie

Celem pracy była próba zastosowania metody emisji akustycznej do badania ziarna pszenicy wybranych odmian jarych (Eta, Jasna) i ozimych (Kobra, Rysa). Wykonano testy jednoosiowego ściskania pojedynczych ziarniaków z szybkością 10 mm/min za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick. Jednocześnie w czasie odkształcania materiału rejestrowano emitowane dźwięki, w zakresie częstotliwości od 0,1 do 15 kHz. Zaobserwowano duży rozrzut wartości deskryptorów akustycznych. Odmiany jare cechowała mniejsza liczba zdarzeń i mniejsza energia akustyczna niż odmiany ozime. Każda z badanych odmian pszenicy charakteryzowała się indywidualnym widmem spektralnym. Przed wykorzystaniem metody emisji akustycznej do badania konkretnych cech ziarna konieczna jest ogólna ocena jego właściwości akustycznych i ich zależności od wielu czynników, przy czym pomiary odpowiednich wielkości powinny odbywać się w podobnych warunkach. Metoda emisji akustycznej może być stosowana do badania ziarna, ale konieczne jest wykonanie dużej liczby pomiarów ze względu na istotną różnorodność ziarna w obrębie odmiany.

**Słowa kluczowe:** ziarno pszenicy, emisja akustyczna, właściwości mechaniczne

### Wstęp

Postęp w przemyśle przetwórstwa zbóż powoduje, że nieodzownym warunkiem zapewnienia prawidłowego przebiegu procesu technologicznego staje się poznanie właściwości fizycznych ziarna. Znajomość mechanicznych właściwości jest konieczna do właściwego zaprojektowania parametrów systemów przechowywania albo przetwarzania materiałów roślinnych i pozwala na optymalny dobór maszyn i urządzeń oraz parametrów ich pracy [5]. W praktyce przemysłowej, obok wielkości ziarna, duże znaczenie ma struktura bielma (szklistość, twardość) i jej powiązanie z okrywą owocownasienną. Cechy te zależą przede wszystkim od czynników genetycznych, ale wpływa-

---

*Dr inż. A. Marzec, dr inż. E. Jakubczyk, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, dr inż. G. Cacak-Pietrzak, Zakład Technologii Zbóż, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

ją na nie również zastosowane warunki uprawy, zbioru i przechowywania ziarna. Wartość technologiczną pszenicy ocenia się za pomocą wielu wskaźników uwzględniających wartość przemiałową ziarna oraz wypiekową mąki [1]. Większość prowadzonych badań dotyczy oceny wartości wypiekowej mąki, mniej jest prac dotyczących oceny pszenicy w aspekcie cech wytrzymałościowych. Ciągłe poszukiwane są szybkie i proste metody oceny jakości ziarna zbóż dla potrzeb technologów i handlowców.

Metody akustyczne, szczególnie ultradźwięki, są coraz powszechniej stosowane w technologii żywności. Llull i wsp. [2] wykorzystali pomiary szybkości fali ultradźwiękowej do oceny tekstury mięsa. Ultradźwięki stosowane są również do wykrywania wewnętrznych uszkodzeń w ciałach stałych. Stasiak i wsp. [5] wykazali przydatność metody ultradźwiękowej do wyznaczania modułu sprężystości ładunku ziaren zboża i rzepy o różnych wilgotnościach. Emisja akustyczna (EA) jest rozumiana jako zjawisko fizyczne i jako metoda pomiarowa. W tym pierwszym przypadku pod pojęciem EA ciał stałych rozumie się wytwarzanie w materiałach fal sprężystych, przy czym generacja ich jest spowodowana dynamiczną, lokalną przebudową struktury materiału. Obszar materiału, w którym zachodzi proces deformacyjny uważa się za źródło EA [7]. Fale sprężyste wypromieniowane przez źródło rozchodzą się w objętości materiału i dochodzą do powierzchni, gdzie mogą być zarejestrowane. Obecnie stosowane są dwie metody rejestracji EA: kontaktowa i mikrofonowa [4]. Metoda kontaktowa EA może być wykorzystywana do badania płodów rolnych, np. owoców i warzyw w czasie ich przechowywania, transportu, suszenia, zamrażania itp. Jest to metoda bardzo czuła i pozwala wykryć różnice powstające w strukturze badanych surowców, ale różnych odmian. Badania różnych tkanek roślinnych wykazały, że źródłami sygnałów są pęknięcia ścian komórkowych, pęknięcie międzykomórkowych połączeń pektynowych oraz tarcie narzędzia obciążającego mechanicznie próbkę o fragmenty tkanki [8, 9].

Celem podjętych badań była próba zastosowania metody emisji akustycznej do badania ziarna pszenicy wybranych odmian jarych i ozimych.

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiło ziarno pszenicy odmiany ozimej (Kobra, Rysa) i jarej (Eta, Jasna). Oznaczenie aktywności wody ( $a_w$ ) prowadzono za pomocą higrometru Hygroskop DT firmy Rotronic z dokładnością do 0,001. Wykonywano testy jednoosiowego ściskania pojedynczych ziarniaków z szybkością 10 mm/min za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick. Jednocześnie w czasie niszczenia materiału rejestrowano emitowane dźwięki (EA) w zakresie częstotliwości od 0,1 do 15 kHz. Badania wykonano w 20 powtórzeniach.

Wyznaczano siłę i pracę ściskania materiału oraz parametry akustyczne, takie jak: amplitudę, liczbę zdarzeń EA, energię dźwięku, widma spektralne. Wyznaczano współczynnik nachylenia charakterystyki widmowej ( $\beta$ ) jako iloraz energii dźwięku

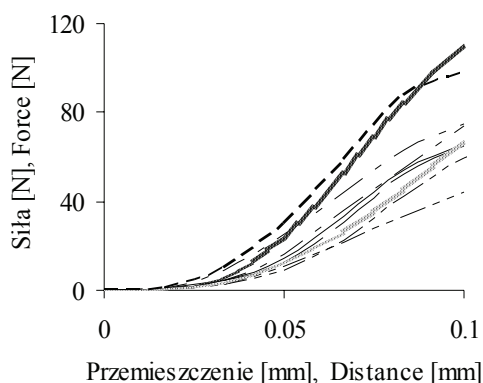
w pasmach wysokich częstotliwości do energii dźwięku w pasmach niskich częstotliwości.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono w programie Statgraphics 5.1. Najmniejszą istotną różnicę (NIR) określono za pomocą testu t-Tukeya.

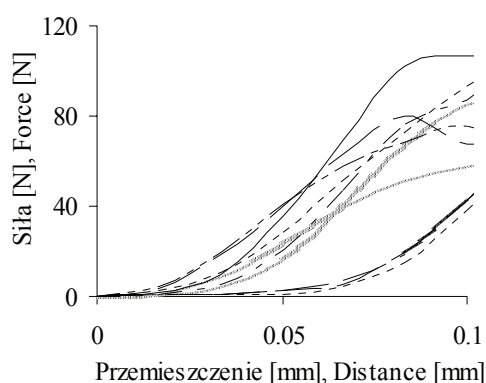
### Wyniki i ich omówienie

W pracy założono, że aktywność wody ziarna nie miała wpływu na uzyskane wyniki, ponieważ kształtowała się na zbliżonym poziomie (tab. 1.).

Wykonując testy ściskania i akustyczne zaobserwowano bardzo dużą heterogeniczność materiału w obrębie odmiany. Na rys. 1. i 2. przedstawiono przykładowe krzywe ściskania ziarna odmiany jarej Eta i ozimej Kobra. Otrzymane krzywe w obrębie odmiany były bardzo zróżnicowane. Wystąpiła również duża zmienność właściwości mechanicznych. Analiza statystyczna wykazała, istotne zróżnicowanie średnich parametrów mechanicznych i akustycznych (tab. 1). Pszenice jare były bardziej wytrzymałe niż ozime. Największą twardością charakteryzowała się pszenica Jasna, a najmniejszą Rysa. Wg Cacak-Pietrzak i wsp. [1] odmiany jare są twardsze, ponieważ cechuje je znacznie większa szklistość struktury bielma niż odmiany ozime.

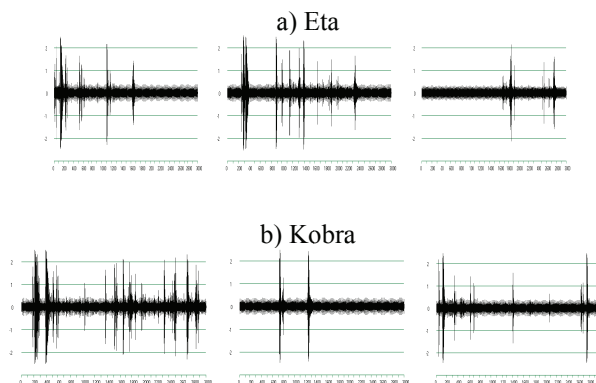


Rys. 1. Krzywe ściskania ziarna pszenicy jarej Eta.  
Fig. 1. Compression curves of spring wheat grain, type Eta.



Rys. 2. Krzywe ściskania ziarna pszenicy ozimej Kobra.  
Fig. 2. Compression curves of winter wheat grain, type Kobra.

Podobnie, jak krzywe ściskania, charakterystyki amplitudowo-czasowe były bardzo różnorodne w obrębie odmiany. Analiza tych zależności pozwala sądzić, że proces generacji sygnału EA ma postać serii krótkich impulsów o zmieniającym się natężeniu. Maksymalne średnie wartości amplitudy dźwięku były podobne i nie zależały od cech odmianowych, ale stwierdzono istotne różnice między ilością zdarzeń emisji akustycznej (rys. 2 i 3).



Rys. 3. Charakterystyki amplitudowo-czasowe dźwięku emitowanego podczas deformacji ziarna pszenicy: a) jarej Eta i b) ozimej Kobra (oś pozioma - czas [s], oś pionowa- amplituda dźwięku [V]).

Fig. 3. Amplitude-time profiles of the sounds emitted while deforming grains of: a) Eta spring wheat; b) Kobra winter wheat (horizontal axis : time [s]; vertical axis: amplitude [V]).

Tabela 1

Zestawienie wartości aktywności wody, parametrów mechanicznych i deskryptorów emisji akustycznej ziarniaków pszenicy ( $\alpha=0,05$ ;  $n=19$ ).

Comparative Listing of water activity, mechanical parameters, and descriptors of acoustic emission values of wheat grains ( $\alpha=0.05$ ;  $n = 19$ ).

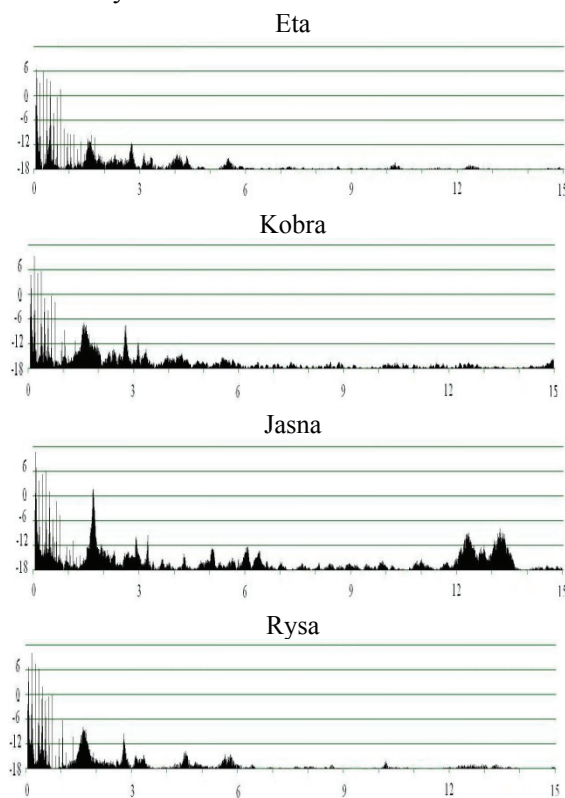
Odmiana pszenicy Variety of wheat	Aktywność wody Water activity $a_w$	Siła ściskania Compression force [N]	Praca ściskania Compression work [mJ]	Liczba zdarzeń EA Acoustic events	Energia jednego zdarzenia EA Acoustic energy of one event	Energia akustyczna [mV] Acoustic energy	Współczynnik nachylenia charakterystyki widmowej [β] Partition power spectrum slope [β]
Eta	0,308	73,1a	2,8a	387,1a	493,6a	186,2a	0,039a
Jasna	0,312	105,1b	3,9b	537,5ab	450,0ab	238,5ab	0,374b
Kobra	0,305	70,9ac	2,7ac	468,1abc	477,0ac	220,5abc	0,084a
Rysa	0,320	68,3c	1,7c	704,1b	472,0b	332,9bc	0,059a

a, b, c – grupy jednorodne / homogeneous groups

Zaobserwowano duży rozrzut wartości deskryptorów akustycznych. Analiza istotności różnic między wartościami średnimi określonych deskryptorów EA wykazała, że parametrami, które najbardziej je różnicowały były: liczba zdarzeń i energia akustyczna (tab. 1). Odmiany jare w porównaniu z ozimymi cechowała niższa liczba zdarzeń i energia akustyczna. Spośród pszenic ozimych Rysa emitowała o około 33 % więcej zdarzeń EA niż Kobra, natomiast w grupie jarych, Jasna generowała około 28 % zdarzeń EA

więcej niż Eta (tab. 1). W literaturze wykazano, że różnice w liczbie zdarzeń EA i energii akustycznej wynikają ze struktury materiału, a także wielkości oraz wrodzonych defektów, gdzie pęknięcie się rozpoczyna [3]. Wszystkie materiały zawierają defekty i mają słabsze miejsca, w których następuje koncentracja naprężeń. W czasie procesu suszenia surowców roślinnych oprócz odkształceń sprężystych powstają także odkształcenia nieodwracalne tj. pęknięcie materiału, zależne od wielkości naprężeń suszarniczych (termicznych i wilgotnościowych) i czasu ich występowania [4].

Charakterystyki widmowe przedstawione na rys. 4., mają one układ charakterystyczny dla danego ziarna, występują maksima generowanego sygnału emisji akustycznej. Ziarna odmian: jarej Eta i ozimych Kobra i Rysa emitowały najczęściej dźwięków w zakresie niskich częstotliwości. Natomiast ziarno odmiany ozimej Jasna generowało sygnał zarówno o niskich, jak i o wysokich częstotliwościach. Wawers [6] wykazał, że częstotliwość dźwięku zależy przede wszystkim od rodzaju i struktury materiału, który jest deformowany.



Rys. 4. Charakterystyki widmowe ziarna pszenicy (oś pozioma – częstotliwość dźwięku [kHz], oś pionowa – natężenie dźwięku [dB]).

Fig. 4. Acoustic emission signal spectral characteristic of wheat grain (horizontal axis: frequency [kHz], vertical axis: sound intensity [dB]).



Przed wykorzystaniem metody emisji akustycznej do badania konkretnych cech ziarna potrzebna jest ogólna ocena jego właściwości akustycznych i ich zależności od wielu czynników, przy czym pomiary odpowiednich wielkości powinny odbywać się w podobnych warunkach. Niejednorodność materiału ma bardzo duży wpływ na jego emisję akustyczną.

### Wnioski

1. Ziarno badanych odmian pszenicy wykazywało istotne zróżnicowanie pod względem właściwości akustycznych. Odmiany jare cechowała mniejsza liczba zdarzeń i mniejsza energia akustyczna niż odmiany ozime. Każda odmiana pszenicy charakteryzowała się indywidualnym widmem spektralnym.
2. Metoda emisji akustycznej może być stosowana do badania ziarna, ale konieczne jest wykonanie dużej liczby pomiarów, ze względu na istotną różnorodność ziarna w obrębie odmiany. Uzyskane informacje miały charakter wstępny i powinny być uzupełnione dalszymi badaniami przeprowadzonymi na większej liczbie odmian oraz porównane z właściwościami technologicznymi ziarna, takimi jak: zawartość białka czy szklistość ziarna.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Cacak-Pietrzak G., Ceglińska A., Torba J.: Wartość wypiekowa wybranych odmian pszenicy z hodowli „Nasiona Kobierzyc”. Pamiętnik Puławski, 2005, s. 27-38.
- [2] Llull, P., Simal, S., Femenia, A., Benedito, J., Rosello, C.: The use of ultrasound velocity measurement to evaluate textural properties of sobrassada from Mallorca. J. Food Eng., 2002, **52**, 323-330.
- [3] Luyten H., Plijter J.J., van Vliet T.: Crispy/crunchy crusts of cellular solid foods a literature review with discussion. J. Texture Studies, 2004, **35**, 445-492.
- [4] Marzec A. Zastosowanie emisji akustycznej do badania właściwości suszonych materiałów porowatych. W: Właściwości fizyczne suszonych surowców i produktów spożywczych. Wyd. Naukowe FRNA, 2007.
- [5] Stasiak M., Molenda M., Horabik J.: Determination of modulus of elasticity of cereals and rapeseeds using acoustic method. J. Food Eng., 2007, **82**, 51-57.
- [6] Wavers M.: Listening to the sound of materials: acoustic emission for the analysis of material behaviour. NDT E Inter. 1997, **30** (2), 99-106.
- [7] Witos F.: Część I – Pojęcia podstawowe. Fale sprężyste emisji akustycznej. W: Emisja akustyczna. Źródła, metody, zastosowania - pod red. Malecki I., Ranachowski J. Wyd. Biuro PASCAL, Warszawa, 35-54.
- [8] Zdunek A., Konstankiewicz K.: Emisja akustyczna w badaniach procesów pęknięcia tkanek roślinnych. Acta Agrophysica, 2001, **55**, 95.
- [9] Zdunek A., Ranachowski Z.: Acoustic emission in puncture test of apples during shelf-life. Electr. J. Pol. Agric. Univ., 2006, **9** (4).

**ATTEMPT TO APPLY ACOUSTIC EMISSION METHOD TO STUDY GRAINS OF SPRING AND WINTER WHEAT VARIETIES****S u m m a r y**

The objective of the study was to assess the practical application of acoustic emission method to investigate the spring (Eta, Jasna) and winter (Kobra, Rysa) varieties of wheat grains. The uniaxial compression tests were carried out using a 'ZWICK' Universal Testing Machine; single grains were compressed with a speed of 10 mm/min. At the same time, while compressing the material, emitted sounds were recorded within a frequency range from 0.1 to 15 kHz. A high dispersion of acoustic descriptors values was found. The spring varieties of wheat were characterized by a lower number of events and a lower acoustic energy than the winter varieties. Each of the varieties investigated had a specific, individual spectrum. Prior to applying the acoustic emission method to investigate particular properties of grain, it is indispensable to generally evaluate the grain's acoustic properties and to determine in what way they depend on many factors. Additionally, the measurements of the relevant parameters should be carried out under the similar conditions. The acoustic emission method can be applied to investigate the grain, but, then, it is indispensable to take very many measurements owing to the high diversity of grains within the same variety.

**Key words:** wheat grain, acoustic emission, mechanical properties ☒

HANNA MOJSKA, IWONA GIELECIŃSKA, LUCJAN SZPONAR

## BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ AKRYLOAMIDU W PRZETWORACH ZBOŻOWYCH

### Streszczenie

Akryloamid jest związkem szkodliwym dla zdrowia, dlatego też zgodnie z zaleceniem Komisji UE nr 2007/331/WE istnieje potrzeba monitorowania jego zawartości w produktach spożywczych wysoko węglowodanowych.

Celem badań było określenie zawartości akryloamidu w wybranych grupach produktów zbożowych. Oznaczenie wykonywano metodą chromatografii gazowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas, która charakteryzowała się dobrym współczynnikiem zmienności metody (RSD < 5,9 %) i granicą oznaczalności w przetworach zbożowych (z wyłączeniem pieczywa) na poziomie 37 µg/kg produktu.

Największą zawartością akryloamidu wśród przebadanych przetworów zbożowych charakteryzowały się krakersy – 859 µg/kg, najmniejszą natomiast płatki owsiane – 23 µg/kg produktu.

**Słowa kluczowe:** akryloamid, przetwory zbożowe, metoda GC-MS/MS, monitoring

### Wprowadzenie

Akryloamid jest związkiem powstającym przede wszystkim w produktach wysoko węglowodanowych, poddanych obróbce termicznej (temp. > 120 °C), jako jeden z produktów reakcji Maillarda zachodzącej pomiędzy wolną asparaginą i cukrami redukującymi [9, 11]. W licznych badaniach, zarówno zwierząt doświadczalnych, jak i ludzi, wykazano, że akryloamid ma działanie neurotoksyczne [3, 6, 8]. W przypadku zwierząt doświadczalnych wykazano również jego działanie genotoksyczne i kancerogenne [1, 4, 5].

Ze względu na potencjalnie niekorzystne działanie akryloamidu, w maju 2007 r. zostało wydane zalecenie Komisji UE nr 2007/331/WE w sprawie monitorowania poziomów akryloamidu w żywności w latach 2007 – 2009, we wszystkich krajach UE, z zastosowaniem metod o granicy oznaczalności 30 µg/kg w pieczywie oraz 50 µg/kg w innych przetworach zbożowych.

Najczęściej stosowanymi technikami do oznaczania zawartości akryloamidu w żywności są chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS) oraz chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

Celem pracy było określenie zawartości akryloamidu w wybranych grupach produktów zbożowych z wykorzystaniem metody GC-MS/MS z derywatyzacją.

### **Material i metody badań**

Material do badań stanowiły próbki przetworów zbożowych losowo pobranych na terenie całego kraju w 2006 r. Łącznie przebadano 53 produkty, w tym: po 10 próbek płatków kukurydzianych i owsianych, 10 próbek krakersów, 11 próbek paluszków oraz 12 próbek ciastek. Jedną próbkę stanowiły dwa opakowania handlowe danego produktu, z tej samej daty i serii produkcji, w ilości nie mniejszej niż 250 g.

Do homogenizowanej próbki przetworów zbożowych (3 g) dodawano 100  $\mu$ l roztworu wzorcowego – akryloamidu deuterowanego ( $d_3$  – akryloamidu;  $c = 100 \mu\text{g/ml}$ ). Próbkę ekstrahowano wodą destylowaną i heksanem, odwirowywano (10 000 obr./min, 10 min), usuwano warstwę heksanową, a warstwę wodną ogrzewano w łaźni wodnej (temp. 60 °C, 2 h) i poddawano całkowitemu bromowaniu (KBr, HBr +  $\text{KBrO}_3$ ) w temp.  $\sim 0$  °C. Nadmiar bromu zobojętniano 1 M roztworem tiosiarczanu sodu, a następnie 2-krotnie ekstrahowano octanem etylu. Po rozdzieleniu się warstw, każdorazowo pobierano warstwę organiczną i przenoszono do ampułki szklanej. Po odparowaniu do sucha pod azotem, do próbki dodawano octan etylu i przenoszono do autosamplera [2, 12].

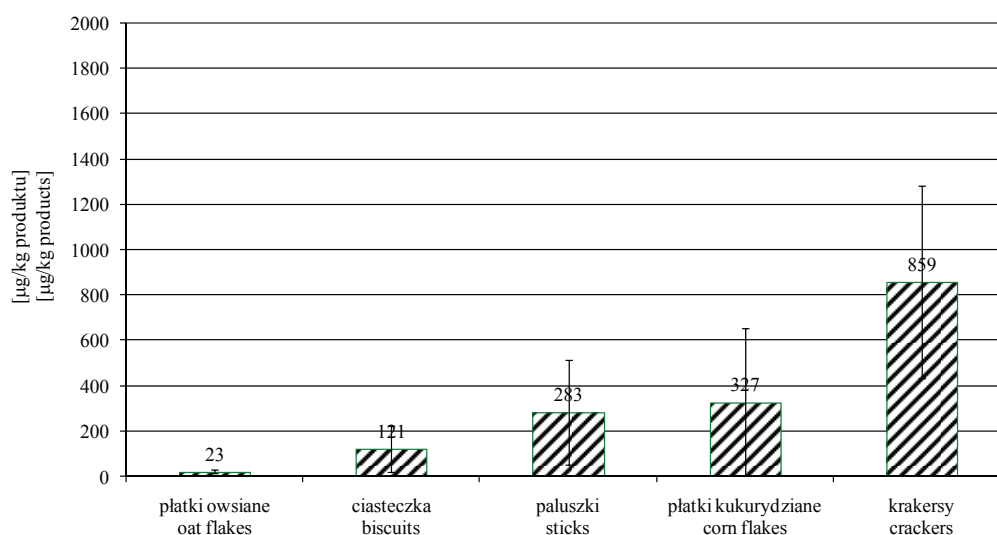
Oznaczenie zawartości dibromowych pochodnych akryloamidu wykonywano metodą chromatografii gazowej z użyciem aparatu GCQ firmy Finnigan wyposażonego w detektor masowy z pułapką jonową oraz dozownik typu split/splitless. Próbkę w ilości 1  $\mu$ l analizowano techniką MS/MS z wykorzystaniem EI (70 eV). Analizę zawartości akryloamidu prowadzono w kolumnie chromatograficznej (DB-35MS): dł. 30 m, śr. 0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$ . Pierwszym krokiem było uzyskanie jonu prekursora  $m/z$  152 pochodzącego od dibromopochodnej akryloamidu oraz  $m/z$  155 pochodzącego od dibromopochodnej akryloamidu deuterowanego, a następnie w wyniku kolizji MS/MS, uzyskiwano jony potomne:  $m/z$  152  $\rightarrow$   $m/z$  135 i  $m/z$  155  $\rightarrow$   $m/z$  137. Stosunek pola powierzchni pod pikiem pochodzącym od jonów  $m/z$  135 i  $m/z$  137 był użyty do obliczeń ilościowych. Warunki analizy chromatograficznej [2, 12]:

- gaz nośny: He, przepływ gazu stały: 40  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,
- program temperaturowy pieca: temp. nastrzyku 65 °C, wzrost temp. 1 °C przez 15 min do 250 °C, czas analizy 23,33 min, linia transferowa: 250 °C, temperatura źródło jonów: 180 °C.

Identyfikację badanych związków przeprowadzano na podstawie czasu ich retencji i widma masowego. Wynik został przyjęty jako średnia z trzech równoległych oznaczeń.

### Wyniki i ich omówienie

Metoda GC-MS/MS z derywatyzacją, zastosowana do oznaczania zawartości akryloamidu w przetworach zbożowych, charakteryzowała się dobrym współczynnikiem zmienności (RSD), który wynosił odpowiednio: 2,38 % (płatki owsiane), 2,97 % (krakersy), 3,19 % (słone paluszki), 4,88 % (płatki kukurydziane) i 5,86 % (ciastka). Przyjęta granica oznaczalności w tych produktach, wynosząca 37  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , jest zgodna z zaleceniem Komisji UE (2007/331/WE). Biegłość analityczną potwierdzono w porównaniach międzynarodowych, w zakresie zawartości akryloamidu w pieczywie chrupkim (FAPAS/2006/3014/-1,5).



Rys. 1. Średnia zawartość akryloamidu w wybranych grupach produktów zbożowych, pobranych z rynku na terenie całej Polski w 2006 r. (n = 53).

Fig. 1. Acrylamide content in the selected groups of cereal products, collected from the markets across Poland in 2006 (n = 53).

Najmniejszą zawartością akryloamidu wśród badanych przetworów zbożowych charakteryzowały się płatki owsiane, które zawierały średnio 23  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tej substancji, przy czym wartości te wahały się od 11 do 41  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w zależności od produktu (rys. 1). Ponad 12-krotnie wyższą zawartość akryloamidu stwierdzono w płatkach kukurydzianych. Średnia zawartość akryloamidu w tej grupie produktów wynosiła 327  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Szczegółowa analiza wyników wykazała, że badane próbki płatków kukurydzianych

zawierały od 70 do 429  $\mu\text{g}$  akryloamidu na kg produktu, jedynie w 1 próbce było 1186  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu. Wyniki badań własnych były zbliżone do danych z innych ośrodków europejskich, w których uzyskano zawartość akryloamidu np. w płatkach śniadaniowych w zakresie od 30 do około 1400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [7, 10].

Wśród produktów przekąskowych największą zawartość akryloamidu stwierdzono w krakersach – 859  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu (zakres 566 ÷ 2017  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). W słonych paluszkach było ponad 3-krotnie mniej akryloamidu niż w krakersach – 267  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (91 ÷ 742  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Najmniejszą zawartość akryloamidu w grupie zbożowych przekąsek stwierdzono w ciastkach – 121  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (28 ÷ 355  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (rys. 1). W jednej próbce krakersów zawartość akryloamidu była ponad 2,5 raza większa od wartości średniej, osiągając 2017  $\mu\text{g}/\text{kg}$  produktu. Podobną sytuację stwierdzono w grupie paluszków i ciastek, w których zawartość tej substancji była w jednej próbce ponad 2-krotnie większa od wartości średniej całej grupy i wynosiła 742  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (paluszki) oraz 355  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (ciastka). Podobne wyniki uzyskano w innych krajach europejskich, gdzie stwierdzano zawartość akryloamidu w ciastkach, krakersach, itp. produktach w zakresie od 30 do nawet 3200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [7, 10].

W badanych przetworach zbożowych zaobserwowano zależność między stopniem przypieczenia a zawartością akryloamidu w produkcie. Im ciemniejsza była barwa produktu tym większa zawartość akryloamidu.

Przeprowadzone badania dowodzą, że konieczne jest dalsze prowadzenie oznaczeń akryloamidu w większej liczbie produktów, aby można było monitorować rynek produktów wysoko węglowodanowych w sposób ciągły.

## Wnioski

1. Zastosowana metoda oznaczania akryloamidu (GC-MS/MS) z derywatyzacją jest odpowiednia do badania przetworów zbożowych, ale ze względu na liczne etapy przygotowania próbki do analizy jest metodą bardzo czasochłonną.
2. Największą zawartość akryloamidu wśród przebadanych przetworów zbożowych stwierdzono w krakersach – 859  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Prawie 3-krotnie mniejszą zawartością badanego związku charakteryzowały się płatki kukurydziane – 327  $\mu\text{g}/\text{kg}$  oraz słone paluszki – 283  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .
3. Najmniejszą zawartość akryloamidu oznaczono w ciastkach – 121  $\mu\text{g}/\text{kg}$  oraz w płatkach owsianych – 23  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .
4. Ze względu na powszechność występowania akryloamidu w produktach zbożowych poddawanych obróbce cieplnej, konieczne jest stałe monitorowanie zawartości tego związku w produktach rynkowych.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

## Literatura

- [1] Bull R.J., Robinson M., Laurie R.D., Stoner G.D., Greisiger E., Meier J.R.J., Stober J.: Carcinogenic effects of acrylamide in Sencar and A/J mice. *Cancer Res.* 1984, **44**, 107.
- [2] Castle L.: Determination of acrylamide monomer in mushrooms grown on polyacrylamide gel. *J. Agric. Food Chem.* 1993, **41**, 1261-1263.
- [3] Costa L.G.: Biomarker research in neurotoxicology: the role of mechanistic studies to bridge the gap between the laboratory and epidemiological investigation. *Environ. Health Perspect.* 1996, **104**, suppl. 1, 55-67.
- [4] Friedman M.A., Dulak L.H., Stedham M.A.: A lifetime oncogenicity study in rats with acrylamide. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1995, **27** (1), 95-105.
- [5] Granath F.N., Vaca C.E., Ehrenberg L.G., Tornqvist M.A.: Cancer risk estimation of genotoxic chemicals based on target dose and multiplicative model. *Risk Anal.* 1999, **19** (2), 309-320.
- [6] He F.S., Zhang S.L., Wang H.L., Li G., Zhang Z.M., Li F.L., Dong X.M., Hu F.R.: Neurological and electroneuromyographic assessment of the adverse effects of acrylamide on occupationally exposed workers. *Scand. J. Work Environ. Health* 1989, **15** (2), 125-129.
- [7] Scientific Committee on Food: Opinion of the on new finding regarding the presence of acrylamide in food. SCF/CS/CNTM/CONT/4 Final. 3 July 2002. Brussels, Belgium [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out131\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out131_en.pdf).
- [8] Sickles D.W., Stone J.D., Friedman M.A.: Fast axonal transport: A site of acrylamide neurotoxicity? *Neurotoxicology*, 2002, **23**, 223-251.
- [9] Stadler R.H., Scholz G.: Acrylamide: An update on current knowledge in analysis, levels in food, mechanisms of formation, and potential strategies of control. *Nutr. Rev.* 2004, **62**, 449-467.
- [10] Svenson K., Abramsson L., Becker W., Glynn A., Hellenäs K.-E., Lind Y., Rosén J.: Dietary intake of acrylamide in Sweden. *Food Chem. Toxicol.* 2003, **41**, 1581-1586.
- [11] Taeymans D., Wood J.: A review of acrylamide: An industry perspective on research, analysis, formation, and control. *Critic. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2004, **44**, 323-347.
- [12] Takere E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksson S., Tornqvist M.: Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 2002, **50**, 4998-5006.


### STUDY ON THE ACRYLAMIDE CONTENT IN PROCESSED CEREAL PRODUCTS

#### Summary

Acrylamide is a compound detrimental to health, therefore, pursuant to the EU Commission Recommendation No. 2007/331/EC, it is necessary to monitor its content in food products with high levels of carbohydrates.

The objective of the paper was to determine the content level of acrylamide in some selected groups of cereal products. The determination was performed using a method of gas chromatography coupled with a tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The method applied was characterized by a good coefficient of variation (RSD < 5.9%) and by a limit of determining this compound in processed cereal products (except for bread products) represented by the detection limit of 37 µg/kg.

Among all the processed cereal products tested, crackers were the products with the highest amount of acrylamide: 859 µg/kg, whereas oat flakes has the lowest level of acrylamide: 23 µg/kg.

**Key words:** acrylamide, processed cereal products, GC-MS/MS method, monitoring 

EWA GONDEK, PIOTR P. LEWICKI

## RUCH WILGOCI W MIESZANKACH TYPU MUESLI

### Streszczenie

Mieszanka płatków zbożowych z suszonymi owocami i innymi dodatkami jest materiałem niejednorodnym, a przez to trudnym do badania. W momencie produkcji składniki takiej mieszanki różnią się istotnie aktywnością wody, produkt nie znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, a pomiędzy jego składnikami zachodzi wymiana masy. Płatki, jako typowe produkty higroskopijne, chłoną intensywnie wilgoć, a owoce podlegają desorpcji. Do badań wybrano składniki mieszanek najbardziej różniące się aktywnością wody czyli płatki zbożowe (płatki kukurydziane i płatki z otrąb pszennych) i owoce (jabłko). Wyznaczono izotermy sorpcji tych produktów metodą statyczno-eksykatorową, uzyskano izotermy drugiego typu według klasyfikacji Brunauera w przypadku płatków kukurydzianych i jabłka oraz trzeciego typu w odniesieniu do płatków z otrąb pszennych. Przygotowano mieszanki płatków z jabłkiem o zróżnicowanej zawartości wody. Plastry jabłka świeżego i suszonego do zawartości suchej substancji 40, 60 i 80 % mieszano z płatkami, zachowując stały stosunek suchych mas wynoszący 1:10. Po określonym czasie mieszanki rozdzielano, a w składnikach oznaczano zawartość wody i aktywność wody. Eksperyment prowadzono do uzyskania stanu równowagi, czyli zrównania się aktywności wody składników.

Wyznaczono efektywny współczynnik dyfuzji wody w jabłkach metodą Cranka, a w przypadku płatków obliczono iloraz  $D_{ef}/L^2$  ze względu na trudności w określeniu ich wymiarów.

Współczynnik dyfuzji wody w jabłku wyznaczony w mieszance płatków i jabłka świeżego wynosił  $2,43 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, a współczynnik dyfuzji wody w jabłku poddanym procesowi suszenia był na zbliżonym poziomie ( $3,23$ - $3,08 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s) niezależnie od warunków prowadzenia eksperymentu. W przypadku płatków wartość ilorazu  $D_{ef}/L^2$  była tym niższa im mniejsza była zawartość wody w jabłku, co oznacza, że główny opór w ruchu masy w całym rozpatrywanym układzie stanowi tempo przemieszczania się wody w owocach. W związku z tym uzyskane w pracy wartości  $D_{ef}/L^2$  w przypadku płatków nie mogą być traktowane jako miara współczynnika dyfuzji wody w płatkach.

**Słowa kluczowe:** płatki zbożowe, dyfuzja wody, izotermy sorpcji

### Wprowadzenie

Płatki zbożowe oraz mieszanki płatków z suszonymi owocami i nasionami, zaliczane do zbożowej galanterii śniadaniowej, cieszą się w ostatnich latach rosnącą popu-

---

*Dr inż. E. Gondek, prof. dr hab. P.P. Lewicki, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*



larnością. Zapewnienie dobrej jakości tego typu produktów jest trudnym zadaniem, gdyż mieszanka płatków z suszonymi owocami jest układem złożonym, w którym podczas przechowywania zachodzi wymiana masy pomiędzy jego składnikami. Płatki zbożowe jako typowe produkty higroskopijne o niskiej aktywności wody chłoną intensywnie wilgoć, suszone owoce to z kolei produkty o średniej aktywności wody, które w zetknięciu z suchym i higroskopijnym materiałem, jakim są płatki, podlegają desorpcji. Wskutek tego procesu płatki zbożowe tracą chrupkość, a owoce stają się twarde, przez co produkt nie jest akceptowany przez konsumenta [4, 5, 9, 11].

Celem niniejszej pracy była analiza szybkości przemieszczania się wody pomiędzy wybranymi składnikami mieszanek typu muesli.

### Material i metody badań

Do badań wybrano składniki mieszanek typu muesli najbardziej różniące się aktywnością wody, czyli płatki zbożowe (płatki kukurydziane i płatki z otrąb pszennych) i jabłko. Wymiary płatków były zróżnicowane ich powierzchnia wynosiła ok. 60 - 80 mm<sup>2</sup>, grubość 2 - 4 mm. Izotermy sorpcji tych produktów wyznaczano metodą statyczno-eksykatorową, jako czynniki higrostatyczne zastosowano nasycone roztwory soli i roztwory kwasu siarkowego.

Przygotowano mieszanki płatków kukurydzianych z jabłkiem o zróżnicowanej zawartości wody w dwóch powtórzeniach. Krążki jabłka średnicy 10 mm i grubości 3,5 mm suszono do zawartości wody 60, 40 i 20 % i mieszano z płatkami, zachowując stały stosunek suchej masy płatków do jabłka wynoszący 1:10. Przygotowano również mieszankę płatków z otrąb pszennych z jabłkiem oraz mieszankę trójskładnikową złożoną z płatków kukurydzianych, płatków z otrąb pszennych i jabłka suszonego do wilgotności 40 %.

Po określonym czasie składniki mieszanek rozdzielano i oznaczano w nich zawartość i aktywność wody. W początkowej fazie eksperymentu czas pomiędzy pomiarami wynosił kilkanaście minut, w końcowej kilkanaście godzin. Eksperyment prowadzono do uzyskania stanu równowagi, czyli zrównania się aktywności wody składników.

Zawartość wody oznaczano: w owocach metodą suszenia próżniowego w temp. 70 °C przez 24 h oraz w płatkach wg PN-ISO 6540 [11].

Aktywność wody płatków i owoców mierzono w aparacie Aqua Lab model CX-2 firmy Decagon Devices Inc., o dokładności ± 0,003 w temp. 25 ± 1,5 °C.

Izotermy adsorpcji pary wodnej opisano równaniami GAB i Lewickiego:

Równanie GAB [1]:

$$u = \frac{u_m \cdot c \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w)[1 + (c - 1) \cdot k \cdot a_w]} \quad (1)$$

gdzie:  $u_m$ ,  $c$ ,  $k$  - stałe,  $u$  - zawartość wody w g wody/100 g s.s.,  $a_w$  - aktywność wody

Równanie Lewickiego [7]:

$$u = \frac{E}{(1 - a_w)^F} - \frac{E}{1 + a_w^G} \quad (2)$$

gdzie: E, F, G- stałe

Uzyskane krzywe zależności zawartości wody w składnikach mieszanek od czasu opisano przy użyciu programu Table Curve 2D v3 (Jandel Scientific) następującymi równaniami:

- w przypadku desorpcji pary wodnej:

$$\frac{u - u_r}{u_0 - u_r} = A \exp(-K\tau) \quad (3)$$

- w przypadku adsorpcji pary wodnej:

$$\frac{u_r - u}{u_r - u_0} = A \exp(-K\tau) \quad (4)$$

Obliczono z tych równań: równowagową zawartość wody w produkcie -  $u_r$ , współczynnik kształtu A, oraz parametr K, który informuje o współczynniku dyfuzji wody w badanym materiale;  $u_0$  – początkowa zawartość wody w produkcie.

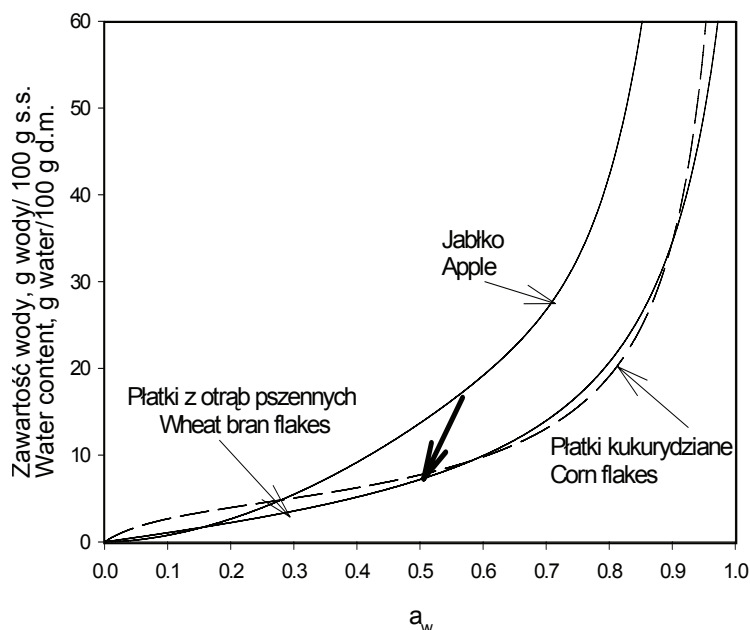
$$K = \frac{D_{ef}}{\left(\frac{L}{2}\right)^2} \quad (5)$$

gdzie:  $D_{ef}$ - efektywny współczynnik dyfuzji,  $m^2/s$ , L- droga dyfuzji, m

## Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono izotermy sorpcji pary wodnej składników analizowanych mieszanek. Uzyskano izotermy II typu według klasyfikacji Brunauera [2] w przypadku płatków kukurydzianych i jabłka [3] oraz izotermę III typu w odniesieniu do płatków z otrąb pszennych. Izotermy opisano równaniami GAB (1) i Lewickiego (2).

W przeważającym obszarze aktywności wody izotermy owoców położone są na rysunku nad izotermami płatków, co oznacza, że w stanie równowagi składniki mieszanki różnią się zawartością wody. We wszystkich analizowanych przypadkach woda przemieszcza się w tym samym kierunku: od owoców do płatków (z przebiegu izoterm składników mieszanek wynika, że przy bardzo niskich aktywnościach wody teoretycznie możliwy jest ruch wody w przeciwnym kierunku). Kierunek przemieszczania się wody w mieszance płatków z jabłkiem zaznaczono na rysunku strzałką.

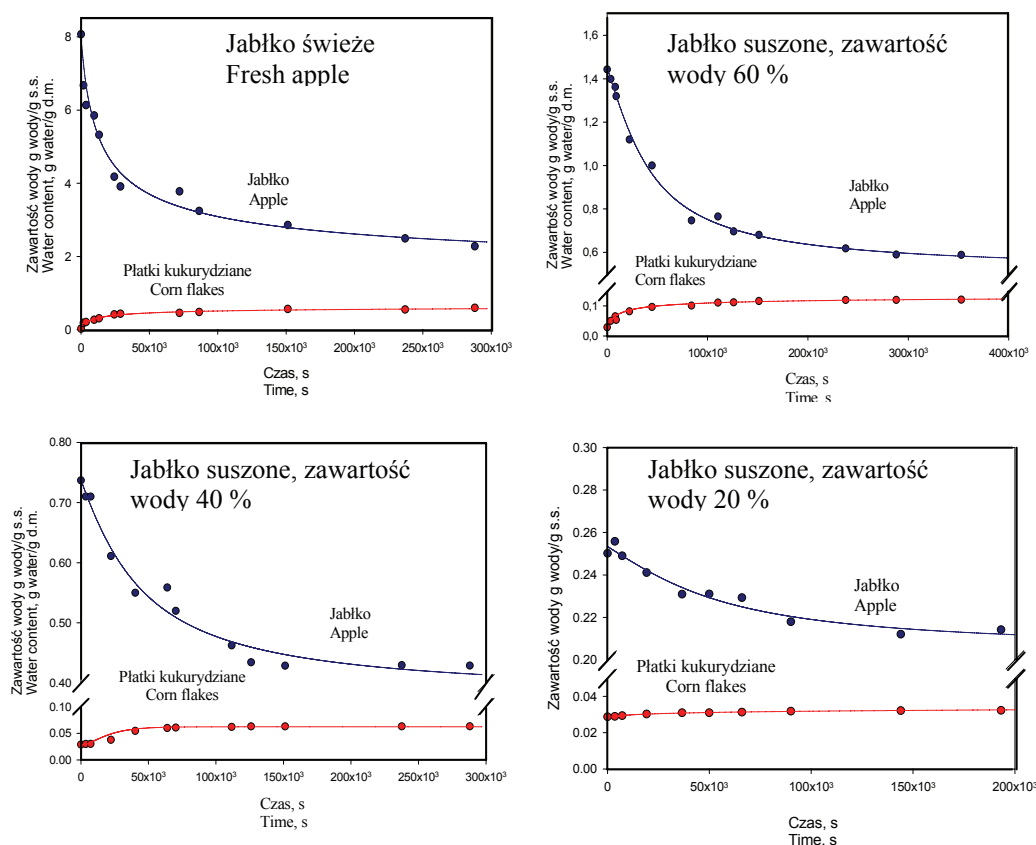


Rys. 1. Izotermi sorpcji pary wodnej składników badanych mieszanek.

Fig. 1. Moisture sorption isotherms of the ingredients of the products investigated.

W pracy podjęto próbę wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji wody w składnikach mieszanek płatków z jabłkiem. Efektywny współczynnik dyfuzji wody zawiera w sobie kilka możliwych mechanizmów transportu masy, poza dyfuzyjnym np. przepływ powierzchniowy, kapilarny, ciśnieniowy, termodyfuzję, dyfuzję Knudseną i inne [6, 10]. Na rys. 2. przedstawiono zmiany zawartości wody w składnikach badanych mieszanek płatków kukurydzianych z jabłkiem o zróżnicowanych początkowych zawartościach wody. Dużym zmianom zawartości wody w jabłku towarzyszyły niewielkie zmiany zawartości wody w płatkach, co wynikało z przyjętych w doświadczeniu proporcji. Zapach mieszanki płatków z jabłkiem świeżym w czwartej dobie trwania eksperymentu sugerował zepsucie mikrobiologiczne, dlatego eksperyment został przerwany mimo braku osiągnięcia stanu równowagi ( $a_w$  płatków wynosiła wówczas 0,901, a jabłka 0,955). Jabłka suszone do 40% s.s. po zmieszaniu z płatkami najintensywniej oddawały wodę przez pierwsze 20 h eksperymentu, po około 98 h układ osiągał stan równowagi przy  $a_w = 0,625$ . W kolejnej mieszance, zawierającej jabłko o zawartości suchej substancji 60 %, stan równowagi stwierdzono po około 80 h przy aktywności wody wynoszącej 0,447.

W ostatniej, przedstawionej na rys. 2., mieszance zmiany zawartości wody składników były niewielkie, wilgotność płatków zwiększyła się o około 0,7 % w stosunku do wartości początkowej. Układ osiągał stan równowagi po 61 h przy  $a_w = 0,370$ .



Rys. 2. Przebieg zmian zawartości wody w składnikach mieszanek w czasie przechowywania płatków z jabłkiem o różnej początkowej zawartości wody.

Fig. 2. Changes in the moisture content in the ingredients of mixtures when storing the flakes with apple with a different initial water content.

Głównym składnikiem mieszanek typu muesli są płatki (80 % i więcej) woda przemieszcza się więc z owoców do masy płatków. Nieliczne badania tego typu produktów dowodzą, że zjawisko to ma istotne znaczenie z punktu widzenia ruchu wilgoci. Tutuncu i Labuza [11] obliczyli współczynnik dyfuzji wody w pojedynczych płatkach oraz w masie płatków i stwierdzili, że w pojedynczym płatku woda przemieszcza się wolniej niż w warstwie płatków. Również Meskine [8], badając dyfuzję wody w masie płatków kukurydzianych i w pojedynczych płatkach, uzyskał znaczną różnicę pomiędzy obliczonymi współczynnikami dyfuzji  $D_{ef}$ . Współczynniki  $D_{ef}$  wody w żyw-

ności mieszczą się w przedziale  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s, przy czym wyższe wartości dotyczą produktów porowatych, jak np. produkty zbożowe, a niższe produktów o zwartej strukturze, jak np. rodzynki i jabłka [6]. Na tym tle współczynnik dyfuzji wody w powietrzu jest bardzo wysoki i wynosi  $2,4 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s, co tłumaczy istotny wpływ przestrzeni powietrznych na procesy przenoszenia wody w układach wieloskładnikowych. Jeśli przyjąć, że powietrze uwięzione w złożu płatków zachowuje się jakby stanowiło składnik układu, to sprawia ono, że współczynnik  $D_{ef}$  wyznaczony w złożu jest wyższy niż uzyskany w przypadku pojedynczej cząstki i rośnie ze wzrostem ilości powietrza zawartego w złożu. Tutuncu i Labuza [11] wykazali również, że  $D_{ef}$  w dużej mierze zależy od geometrii układu i eksperymenty powinny uwzględniać konfigurację przestrzenną produktu, co nie jest łatwe w badanych produktach.

W analizowanym eksperymencie dochodziło ponadto do kontaktu pomiędzy składnikami mieszaniny, przy czym niemożliwość zdefiniowania powierzchni kontaktu dodatkowo utrudnia interpretację wyników.

W tab. 1. podano uzyskane w doświadczeniu współczynniki dyfuzji wody w jabłkach oraz wartości ilorazu  $D_{ef}/L^2$  płatków kukurydzianych. Wykazano, że w badanych mieszankach współczynnik dyfuzji wody w jabłkach wysuszonych do różnych zawartości wody był zbliżony. Współczynnik dyfuzji wody w jabłku, wyznaczony w mieszance płatków z jabłkiem świeżym, był ponad 7-krotnie wyższy od współczynników uzyskanych w jabłku suszonym, w tym przypadku woda ze zniszczonych na skutek cięcia komórek jabłka znajdujących się na powierzchni wydostawała się bardzo łatwo.

Tabela 1

Wyznaczone parametry równania (5), odnoszące się do mieszanek płatków kukurydzianych z jabłkiem o zróżnicowanej początkowej zawartości wody.

The determined parameters of equation (5) referring to corn flakes & apple mixtures with a different initial water content level.

$D_{ef}/L^2, (s^{-1})$ $D_{ef}, (m^2/s)$	Początkowa zawartość wody w jabłku, % Initial water content in apple [%]			
	88,97 (jabłko świeże / fresh apple)	60	40	20
Płatki kukurydziane Corn flakes $D_{ef}/L^2$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	$7,379 \cdot 10^{-7}$	$4,939 \cdot 10^{-7}$	$4,003 \cdot 10^{-7}$
Jabłko / Apple $D_{ef}/L^2$ $D_{ef}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$ $1,08 \cdot 10^{-12}$	$6,31 \cdot 10^{-6}$ $3,03 \cdot 10^{-13}$	$8,72 \cdot 10^{-7}$ $2,79 \cdot 10^{-13}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$ $3,38 \cdot 10^{-13}$

Obliczono również współczynnik dyfuzji wody w jabłku o zawartości 60 % s.s. w mieszance z płatkami z otrąb pszennych oraz w mieszance trójskładnikowej płatków kukurydzianych, płatków z otrąb pszennych i jabłka, wynosił on odpowiednio  $3,04 \times 10^{-13}$  i  $3,11 \times 10^{-13}$  m/s<sup>2</sup>. Również w tych przypadkach wartości  $D_{ef}$  były zbliżone, stwierdzić więc można że w analizowanych przypadkach współczynnik dyfuzji wody w jabłku nie zależał od substancji adsorbującej wodę.

### Wnioski

1. Izotermy sorpcji jabłka i płatków kukurydzianych charakteryzują się przebiegiem II typu, a płatków z otrąb pszennych III typu według klasyfikacji Brunauera i wsp.
2. W badanych mieszankach płatków zbożowych z owocami współczynnik dyfuzji wody w jabłku poddanym suszeniu jest na zbliżonym do siebie poziomie, niezależnie od początkowej wilgotności jabłka ani rodzaju płatków użytych do sporządzania mieszanki.
3. Wartość ilorazu  $D_{ef}/L^2$  płatków zbożowych zależy od początkowej wilgotności jabłka, nie może być więc uważana za wskaźnik opisujący dyfuzję wody w płatkach.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Bizot H.: Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Physical Properties of Food. (eds. Jowitt R., Escher F., Hällström B., Meffert H. F. T., Spiess W.E.L., Vos G.) Applied Science Publishers, London 1983, pp. 43-54.
- [2] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E.: On the theory of van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc., 1940, **62**, 1723-1732.
- [3] Ertugay M. F., Certel M.: Moisture sorption isotherms of cereals at different temperatures. Nahrung, 2000, **44**, 107-109.
- [4] Gondek E., Lewicki P.P.: Antiplasticization of cereal-based products by water. Part II: Breakfast cereals. J. Food Eng., 2006, **77** (2), 644-652.
- [5] Gondek E., Lewicki P.P.: Kinetics of water vapor sorption by selected ingredients of muesli-type mixtures. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2007, **57**(3), 23-27.
- [6] Labuza T. P., Hyman C.R.: Moisture migration and control in multi-domain foods. Trends Food Sci. Technol., 1998, **9**, 47-55.
- [7] Lewicki P. P.: A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. J. Food Proc. Eng., 1998, **21**, 127-144.
- [8] Meskine A.: Analysis of effect of relative mass diffusion resistances on moisture transport in food-package systems. M.S. thesis, The Univ. of Minnesota, St Paul, MN. (za Tutuncu i Labuza), 1998.
- [9] Nowak D., Lewicki P.P., Stasiak M.: Procesy dyfuzyjne w mieszankach wieloskładnikowych. Mat. Konf. Nauk. PTTŻ „Żywność funkcjonalna”, Kraków, 1999, s. 83-84.

- [10] Sapru V., Labuza T. P.: Moisture transfer simulation in packaged cereal-fruit systems, *J. Food Eng.*, 1996, **27**, 45-61.
- [11] Tutuncu M. A., Labuza T. P.: Effect of geometry on the effective moisture transfer diffusion coefficient. *J. Food Eng.*, 1996, **30**, 433-447.

## MOISTURE DIFFUSION IN MIXTURES OF THE MUESLI TYPE

### S u m m a r y

A mixture of cereal flakes with dried fruit and with other additions is not a homogeneous material, thus, it is difficult to investigate it. During the production of such a mixture, its ingredients significantly differ by water activity, the product is not in the state of thermodynamic equilibrium, and the mass exchange occurs among those ingredients. The flakes, being a typical hygroscopic product, intensely absorb moisture, and the fruit is subject to desorption. Ingredients of the mixtures with the highest differences in water activity were selected for the investigation, i.e. cereal flakes (corn flakes and wheat bran flakes) and fruit (apple). Moisture sorption isotherms of those products were determined using a static exsiccation method. In the case of corn flakes and apples, the obtained isotherms represented type II according to the isotherm classification of Brunauer et al., and in the case of wheat bran flakes: type III of the same classification. Next, mixtures of flakes and apples were prepared; they had different water content levels. Slices of the fresh apples and of the apples dried so as to have 40, 60, and 80 % of dry matter were mixed with the flakes at a 1:10 constant ratio of dry matter. After a fixed time period, the mixtures were separated and the content of water & water activity were determined in the ingredients of those mixtures. The experiment was continued until the state of equilibrium was achieved, i.e. until the water activity levels of all the ingredients became equal.

An effective water diffusion coefficient was determined for apples using the Crank method, and, as for the flakes, a  $D_{ef}/L^2$  quotient was calculated because it was difficult to measure their sizes.

The water diffusion coefficient of the apple as measured in the flakes & fresh apple mixture was  $2.43 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  while the water diffusion coefficient for the apple subject to drying was similar ( $3.23 - 3.08 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ) regardless of the experiment conditions. As for the flakes, the lower the water content in the apple was the lower the  $D_{ef}/L^2$  quotient value was. This means that the water diffusion speed in the fruit constitutes the major resistance to mass transfer within the entire system. Therefore, the  $D_{ef}/L^2$  values as obtained under this experiment cannot be regarded to be a reliable measure of water diffusion coefficient for the flakes.

**Key words:** cereals flakes, water diffusion, water sorption isotherms ☒

HANNA KOWALSKA

## WPLYW TEMPERATURY NA WYMIANĘ MASY W JABŁKACH ODWADNIANYCH OSMOTYCZNIE W ROZTWORZE SACHAROZY

### Streszczenie

Celem pracy była analiza wymiany masy (wody i substancji osmotycznej) w tkance jabłek odwadnianych osmotycznie. Jabłka w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 25×25×10 mm odwadniano osmotycznie w roztworze sacharozy o stężeniu 60 % w temperaturze 30, 50 i 70 °C w ciągu 180 min. Wykazano, że w wyniku osmotycznego odwadniania jabłek nastąpił ubytek masy, będący konsekwencją większego obniżenia zawartości wody w porównaniu z przyrostem suchej masy. Im wyższa była temperatura i dłuższy czas odwadniania, tym transport masy wewnątrz tkanki jabłek był większy. Podwyższenie temperatury spowodowało zwiększenie intensywności procesu odwadniania osmotycznego i w konsekwencji skrócenia czasu osiągnięcia przez układ stanu równowagi. Po około 45 min osmotycznego odwadniania jabłek w niższej temperaturze (30 °C) ubytek masy był porównywalny z efektem uzyskanym w znacznie krótszym czasie odwadniania (około 10 min), ale w wyższej temperaturze (70 °C). Efektywność procesu była tym większa, im wyższy był stosunek ubytku wody w odwadnianym materiale do przyrostu substancji osmotycznej z otaczającego roztworu i w badanych jabłkach wynosiła 2,7 - 5,2, ale wielkość ta tylko nieznacznie była zależna od temperatury.

**Słowa kluczowe:** jabłka, odwadnianie osmotyczne, wymiana masy, ubytek wody, przyrost suchej masy

### Wprowadzenie

W wielu badaniach stosowano różne sposoby matematycznego opisu dotyczącego wymiany masy w odwadnianych osmotycznie owocach i warzywach. Panadés i wsp. [10] do przewidywania wpływu temperatury, czasu i ciśnienia na wymianę masy odwadnianej osmotycznie guawy zastosowali empiryczny model matematyczny w postaci wielomianu drugiego stopnia. El-Aouar i wsp. [3] porównywali działanie roztworu sacharozy oraz roztworu syropu kukurydzianego podczas odwadniania osmotycznego papai przy zmiennych parametrach stężenia roztworów, temperatury i czasu. Analizę wymiany masy odwadnianej papai analizowano za pomocą modelu matematycznego, który był funkcją badanych czynników oraz ich wzajemnych interakcji. Chenlo i wsp.

---

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



[2] do odwadniania osmotycznego kasztanów zastosowali empiryczny model LDR (Logistic Dose Response), uwzględniający stały wymiar odwadnianego materiału oraz model bazujący na prawie Ficka, uwzględniający stały efektywny współczynnik dyfuzji. Ten drugi okazał się mniej przydatny, ponieważ profil istotnych zmian zawartości wody i sacharozy w kasztanach odwadnianych przez 4 h stwierdzono głównie w warstwie zewnętrznej o grubości mniejszej od 4 mm. Podobne badania prowadzili Tsamo i wsp. [15]. Do analizy wymiany masy podczas osmotycznego odwadniania plasterków cebuli Sutar i Gupta [14] zastosowali równanie 2-parametryczne. W badaniach Sereno i wsp. [12] oraz Kowalskiej i wsp. [5] analizę wymiany masy przeprowadzono przy następujących zmiennych: temperatura, stężenie roztworu osmotycznego oraz czas trwania procesu i opisano uwzględniając II prawo Ficka. Singh i wsp. [13] wykazali, że do opisu danych eksperymentalnych ubytku wody z odwadnianej marchwi można zastosować model Azuara, a do przyrostu suchej masy model Magee. Natomiast efektywny współczynnik dyfuzji wody i substancji osmotycznej w kostkach marchwi obliczono, bazując na prawie Ficka przy zastosowaniu programu komputerowego i wyznaczono równania w odniesieniu do 6 okresów dyfuzji. Mayor i wsp. [8] do opisu kinetyki odwadniania osmotycznego dyni w roztworze chlorku sodu zastosowali model matematyczny również bazujący na prawie Ficka. Stwierdzili, że zastosowany model matematyczny wymiany masy w dyni odwadnianej osmotycznie może być przydatny do projektowania i kontrolowania określonych operacji na skalę przemysłową. Istnieje potrzeba znalezienia matematycznego opisu wymiany masy tkanki roślinnej ze względu na specyfikę jej właściwości pod względem wymiany masy podczas osmotycznego odwadniania różnych rodzajów i odmian owoców i warzyw.

Celem pracy była analiza zmian i opis matematyczny normalizowanej zawartości wody i przyrostu suchej masy w jabłkach podczas odwadniania osmotycznego z uwzględnieniem wpływu temperatury i czasu.

### **Material i metody badań**

Do badań użyto jabłek odmiany Idared w kształcie prostopadłościanów o wymiarach  $25 \times 25 \times 10$  mm. Odwadnianie osmotyczne prowadzono w 60 % roztworze sacharozy. Temperaturę procesu zmieniano w zakresie 30 – 70 °C. Próbkę umieszczano w zbiorniku umożliwiającym ich separację i stosowano wymuszony ruch roztworu (strumień przepływu  $1 \text{ dm}^3/\text{min}$ ). Stosunek masowy roztworu do masy próbek wynosił 1:20. Oznaczenie zawartości suchej masy wykonywano metodą wagową zgodnie z PN [11].

Wyniki przedstawiono jako średnią z trzech powtórzeń.

Do opisu procesów technologicznych zastosowano następujące wielkości i równania matematyczne [12]:

- normalizowana zawartość wody  $NWC = W/W_0$  [wartość bezwymiarowa]:

i opisano równaniem:

$$NWC = 1 - k_w \cdot \tau^{0,5} \quad (1)$$

gdzie:  $W_0$  – początkowa zawartość wody [g/g],  
 $W$  – zawartość wody w próbkach odwadnianych [g/g],  
 $k_w$  – masowy współczynnik wymiany wody [1/min],  
 $\tau$  – czas odwadniania [min],

– normalizowany przyrost suchej masy  $NSG = S/S_0$ , [wartość bezwymiarowa]:

i opisano równaniem:

$$NSG = 1 - k_s \cdot \tau^{0,5} \quad (2)$$

gdzie:  $S_0$  – początkowa zawartość suchej masy [g/g],  
 $S$  – zawartość suchej masy w próbkach odwadnianych [g/g],  
 $k_s$  – masowy współczynnik wymiany wody [1/min],  
 $\tau$  – czas odwadniania [min],

– ubytek masy  $\Delta M = 100 \cdot M/M_0$  [%]

gdzie:  $M_0$  – początkowa masa próbki [g],  
 $M$  – masa próbek odwadnianych [g],

– ubytek wody  $\Delta W = (W \cdot M - W_0 \cdot M_0)/W_0 \cdot M_0$  [gH<sub>2</sub>O/g p. s.s.], opisany równaniem [5]:

$$\Delta W = A \cdot (1 - \exp^{-\tau \cdot B}) \quad (3)$$

gdzie:  $A, B$  - parametry procesu [1/min]

– przyrost suchej masy  $SG = (S_0 \cdot M_0 - S \cdot M)/S_0 \cdot M_0$ , [g/g p. s.s.]:

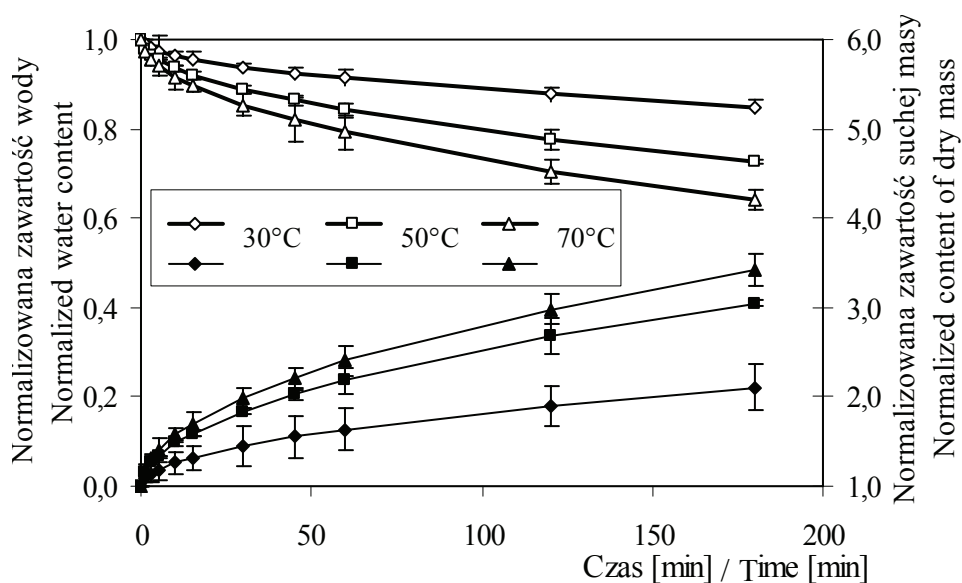
$$SG = A \cdot (1 - \exp^{-\tau \cdot B}) \quad (4)$$

Wyniki opracowano statystycznie, przeprowadzając jednoocznikową analizę wariancji (Multifactor ANOVA) i weryfikację hipotez przy zastosowaniu testu istotności (0,95) za pomocą programu Statgraphics.

## Wyniki i dyskusja

Normalizowana zawartość wody (NWC) i przyrost suchej masy (NSG) w jabłkach odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy w sposób typowy zależała od temperatury (rys. 1). Wraz z podwyższaniem temperatury następowało coraz większe zmniejszanie zawartości wody w odwadnianych jabłkach. Równocześnie normalizowany przyrost suchej masy był tym większy, im wyższa była temperatura. Wartość wyznaczonego współczynnika wymiany masy  $k_w$  (strumienia wody) na podstawie równania [1] również ulegała zwiększeniu od 0,0112 (w przypadku zastosowania temp.

30 °C) do 0,0269 [1/min] (w temp. 80 °C). Natomiast współczynnik wymiany masy  $k_s$  (strumień substancji osmotycznej) w zakresie temp. 30 – 70 °C zmienił się od 0,0824 do 0,181 [1/min]. Podobne zależności wykazali w badaniach Sereno i wsp. [12], którzy zastosowali te same równania do opisu normalizowanej zawartości wody i przyrostu suchej masy. Sutar i Gupta [14] stwierdzili, że stosowany przez nich 2-parametryczny model do opisu osmotycznego odwadniania plasterków cebuli może być przydatny do określenia punktu osiągnięcia równowagi bez konieczności prowadzenia procesu przez długi okres.

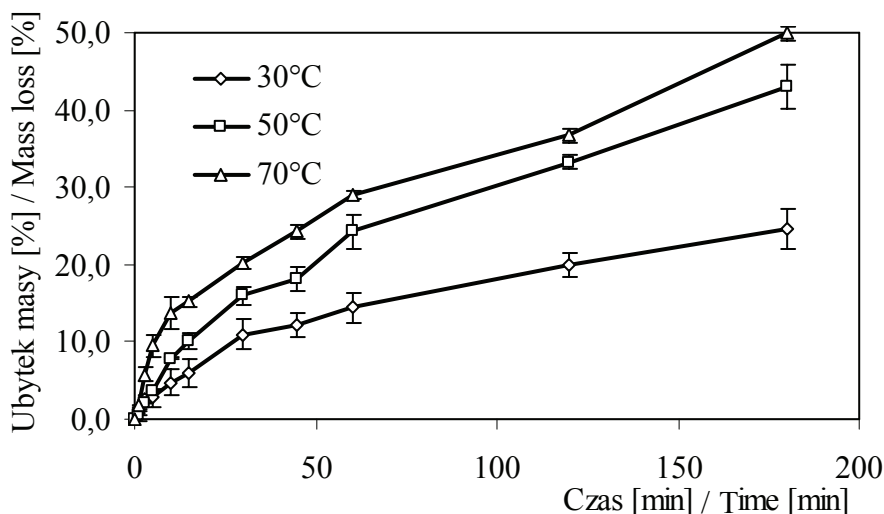


Rys. 1. Wpływ temperatury na kinetykę osmotycznego odwadniania jabłek w roztworze sacharozy, zmiany normalizowanej zawartości wody NWC i przyrost suchej masy NSG.

Fig. 1. Effect of temperature on the kinetics of osmotic dehydration of apples in sucrose solution, changes in 'NWC' normalized water content and in 'NSG' dry mass gain.

Wraz ze zmianą temperatury procesu odwadniania osmotycznego tkanki roślinnej zmianie ulegają warunki wymiany masy, co wpływa na zawartość wody i ilość zaabsorbowanej przez produkt substancji osmotycznej [6]. Wpływ temperatury na przebieg procesu może być wyjaśniony jej działaniem na wybiórczy charakter błon półprzepuszczalnych, które w wysokiej temperaturze tracą swą selektywność. Ponadto wysoka temperatura powoduje obniżanie lepkości roztworów, a więc zmniejszanie oporu wnikiwania substancji osmotycznej w głąb materiału [4, 13]. Badania Ozena i wsp. [9], którzy analizowali wpływ temp. 20, 30 i 40 °C, wykazały największe znaczenie temperatury w ciągu pierwszych 15 min procesu. Natomiast nie stwierdzono znaczącego wpływu tego parametru na odwadnianie owoców przez 20 h.

Ubytek masy odwadnianych osmotycznie jabłek był większy przy wyższej temperaturze procesu (rys. 2). Prawie w całym zakresie pomiarowym ubytek masy z jabłek odwadnianych w temp. 50 °C był o około 50 % większy w porównaniu z próbkami odwadnianymi w 30 °C oraz około 2-krotnie większy przy zastosowaniu temp. 70 °C. Analiza statystyczna potwierdziła istotny wpływ temperatury na ubytek masy badanych jabłek odwadnianych osmotycznie w zakresie temp. 30 - 70°C (tab. 1).



Rys. 2. Wpływ temperatury na ubytek masy  $\Delta M$  jabłek odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy.  
Fig. 2. Effect of temperature on  $\Delta M$  mass loss in the osmotically dehydrated apples in sucrose solution.

Tabela 1

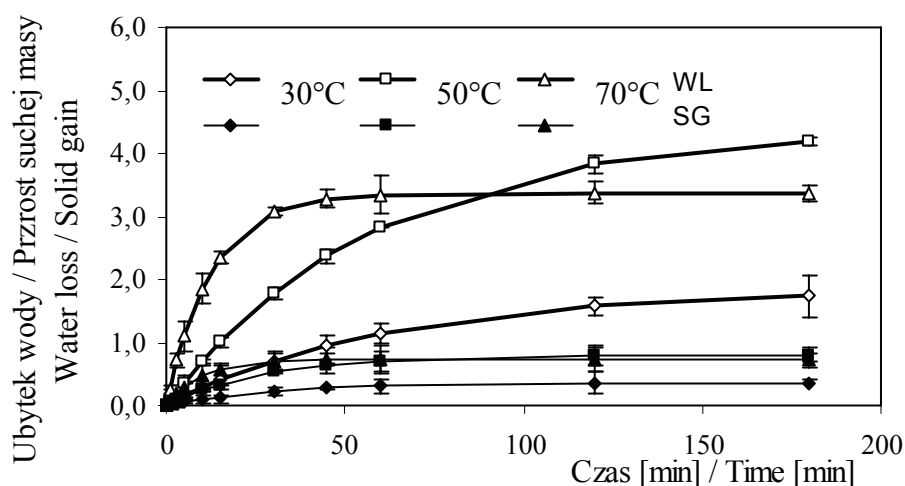
Wyniki analizy statystycznej odwadniania osmotycznego jabłek.  
Results of the statistical analysis of osmotic dehydration of apples.

Czynnik Factor	$\Delta M$ , [%]			WL [gH <sub>2</sub> O/g p.s.m.]			SG [g/g p.s.m.]		
	P-value	Różnica Difference	NIR LSD	P-value	Różnica Difference	NIR LSD	P-value	Różnica Difference	NIR LSD
30 °C - 50 °C	0,0494	*-11,63119	11,6219	0,0191	*-1,0972	1,0779	0,0126	*-0,2452	0,2199
30 °C - 70 °C		*-14,7163	11,6219		*-1,5678	1,0779		*-0,3321	0,2199
50 °C - 70 °C		*-11,7044	11,6219		-0,5380	1,0779		0,0869	0,2199

Czas i temperatura wpływają kompleksowo na efekt odwodnienia materiału, czego wyrazem jest ubytek masy. Ubytek masy na poziomie około 14 % uzyskano podczas odwadniania jabłek w temp. 30 °C przez około 60 min, natomiast w temp. 70 °C

już po około 10 min (rys. 2). Podobny wpływ temperatury i czasu na ubytek masy wykazali inni autorzy [3, 7].

Na ubytek wody z odwadnianych osmotycznie jabłek w roztworze sacharozy i wnikanie do nich suchej masy miała wpływ temperatura (rys. 3). Zaobserwowano statystycznie istotny wpływ tego parametru w zakresie 30 - 50 °C oraz 30 - 70 °C, natomiast nie wykazano statystycznie istotnych różnic w zakresie 50 - 70 °C (tab. 1). Jabłka odwadniane osmotycznie w temp. 50 °C przez 45 min charakteryzowały się ponad 2-krotnie większym ubytkiem wody (około 2,4 gH<sub>2</sub>O/g p.s.m.) w porównaniu z jabłkami odwadnianymi w temp. 30 °C (około 0,96 gH<sub>2</sub>O/g p.s.m.) i ponad 3-krotnie większym, przy zastosowaniu 70 °C (około 3,3 gH<sub>2</sub>O/g p.s.m.). Podwyższenie temperatury powoduje zwiększenie szybkości usuwania wody z materiału i absorpcji substancji osmotycznej, co prowadzi do skrócenia czasu osiągnięcia przez układ stanu równowagi. Już po około 45 min odwadniania jabłek ubytek wody z badanych jabłek utrzymywał się na stałym poziomie.



Rys. 3. Wpływ temperatury na ubytek wody WL i przyrost suchej masy SG w jabłkach odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy.

Fig. 3. Effect of temperature on WL water loss and SG gain of dry mass in osmotically dehydrated apples in sucrose solution.

Przyrost suchej masy jabłek odwadnianych osmotycznie, podobnie, jak ubytek wody, zależał od wartości zadanej temperatury (rys. 3). Już po krótkim czasie (do 15 min) nastąpiło wysycenie tkanki jabłek substancją osmotyczną. Nie zaobserwowano też statystycznie istotnego wpływu temperatury na przyrost suchej masy w jabłkach w zakresie temp. 50 - 70 °C (tab. 1).

Tabela 2

Wyniki efektywności procesu wyrażone stosunkiem ubytku wody do przyrostu suchej masy WL/SG.  
Results of the process efficiency expressed as a ration of water loss to dry mass gain WL/SG.

Temp. [°C]	Czas / Time [min]									
	1	3	5	10	15	30	45	60	120	180
30	2,7	2,8	2,8	2,9	3,0	3,3	3,5	3,7	4,4	4,8
50	2,7	2,7	2,8	2,9	3,0	3,4	3,7	4,0	4,8	5,2
70	3,7	3,8	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,6	4,7	4,7

Natomiast wartość przyrostu suchej masy, niezależnie od temperatury, była kilkakrotnie mniejsza w porównaniu z ubytkiem wody z jabłek (rys. 3). Już po krótkim czasie odwadniania (1-15 min) stosunek ubytku wody do przyrostu suchej masy (WL/SG) w badanych jabłkach wynosił 2,7 - 3,0 w zakresie temp. 30 - 50 °C oraz 3,7 - 4,2 w temp. 70 °C (rys. 3; tab. 2). W jabłkach odwadnianych osmotycznie przez 180 min ubytek wody był około 5-krotnie większy w porównaniu z przyrostem suchej masy.

Stosunek ubytku wody do przyrostu suchej masy z roztworu otaczającego produkt (WL/SG) wskazuje, że efektywność procesu jest tym wyższa, im większy jest ubytek wody w odwadnianym materiale, przy jak najmniejszym wnikaniu substancji osmotycznej [1]. Sutar i Gupta [14] stwierdzili, że równowagowy ubytek wody i przyrost masy suchej substancji w odwadnianej cebuli wyznaczony za pomocą analizowanego modelu ulegały zwiększeniu w sposób logarytmiczny wraz ze zwiększaniem stężenia soli i podwyższania temperatury.

### Wnioski

1. Zwiększenie temperatury odwadniania osmotycznego jabłek w zakresie 30 - 50 °C wpływa proporcjonalnie na obniżenie normalizowanej zawartości wody przy jednoczesnym podwyższeniu przyrostu suchej masy.
2. Podwyższenie temperatury powoduje zwiększenie intensywności procesu odwadniania osmotycznego i w konsekwencji skraca czas osiągnięcia przez układ stanu równowagi. Po około 45 min osmotycznego odwadniania jabłek w niższej temperaturze (30 °C) ubytek masy jest porównywalny z ubytkiem po znacznie krótszym czasie (około 10 min) w wyższej temperaturze (70 °C).
3. Ubytek wody z odwadnianych osmotycznie jabłek w roztworze sacharozy i przyrost w nich suchej masy zależą od temperatury procesu. Zaobserwowano statystycznie istotny wpływ temperatury w zakresie 30 - 50 °C oraz 30 - 70 °C, natomiast nie wykazano statystycznie istotnych różnic w zakresie 50 - 70 °C. Jabłka odwadniane osmotycznie w temp. 50 i 70 °C charakteryzowały się ponad

- 2 - 3-krotnie większym ubytkiem wody w porównaniu z jabłkami odwadnianymi w temperaturze 30 °C.
4. Efektywność procesu wyrażona jako stosunek ubytku wody z odwadnianych jabłek do masy wnikażącej substancji z otaczającego roztworu nieznacznie tylko zależała od temperatury.

*Praca, finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy nr N N312 0351 33, była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Chenlo F., Moreira R., Fernandez-Herrero C., Vazquez G.: Mass transfer during osmotic dehydration of chestnut using sodium chloride solutions. *J. Food Eng.*, 2006, **73**, 164–173.
- [2] Chenlo F., Moreira R., Fernández-Herrero C., Vázquez G.: Osmotic dehydration of chestnut with sucrose: Mass transfer processes and global kinetics modelling. *J. Food Eng.*, 2007, **78**, 765–774.
- [3] El-Aouar A.A., Moreira Azoubel P., Barbosa Jr. J.L., Xidieh Murr F.E.: Influence of the osmotic agent on the osmotic dehydration of papaya (*Carica papaya* L.). *J. Food Eng.*, 2006, **75**, 267–274.
- [4] Jokić A., Gyura J., Lević L., Zavargo Z.: Osmotic dehydration of sugar beet in combined aqueous solutions of sucrose and sodium chloride. *J. Food Eng.*, 2007, **78**, 47–51.
- [5] Kowalska H., Lenart A., Leszczyk D.: The effect of blanching and freezing on osmotic dehydration of pumpkin. *J. Food Eng.*, 2008, **86**, 30–38.
- [6] Lenart A.: Osmotyczne odwadnianie jabłek jako obróbka wstępna przed suszeniem konwekcyjnym owoców i warzyw. *Przem. Spoż.*, 1990, **12 (44)**, 307-309.
- [7] Lazarides H.N.: Controlling solids uptake during osmotic processing of plant tissues, *Industrial Application of Osmotic Dehydration Treatments of Food*. eds. Dalla Rosa M., Spiess W.E.L. Forum Udine, 2000, pp. 41-48.
- [8] Mayor L., Moreira R., Chenlo F., Sereno A.M.: Kinetics of osmotic dehydration of pumpkin with sodium chloride solutions. *J. Food Eng.*, 2006, **74**, 253–262.
- [9] Ozen B.F., Dock L.L., Ozdemir M., Floros J.D.: Processing factors affecting the osmotic dehydration of diced green peppers. *International J. Food Sci. Technol.*, 2002, **37**, 497–502.
- [10] Panadés G., Fito P., Aguiar Y., Núñez de Villavicencio M., Acosta V.: Osmotic dehydration of guava: Influence of operating parameters on process kinetics. *J. Food Eng.*, 2006, **72**, 383–389.
- [11] PN-90/A-75101/03. Przetwory owocowo – warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie zawartości suchej masy metodą wagową.
- [12] Sereno A., M. Moreira R. & Martinez E.: Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. *J. Food Eng.*, 2001, **47**, 43-49.
- [13] Singh B., Kumar A., Gupta A.K.: Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrot cubes. *J. Food Eng.*, 2007, **79**, 471–480.
- [14] Sutar P.P., Gupta D.K.: Mathematical modeling of mass transfer in osmotic dehydration of onion slices. *J. Food Eng.*, 2007, **78**, 90–97.
- [15] Tsamo C.V.P., Bilame A.F., Ndjouenkeu R., Nono Y.J.: Study of material transfer during osmotic dehydration of onion slices (*Allium cepa*) and tomato fruits (*Lycopersicon esculentum*). *J. Food Sci. Technol.*, 2005, **38**, 495–500.

**EFFECT OF TEMPERATURE ON MASS TRANSFER IN APPLES OSMOTICALLY DEHYDRATED IN SUCROSE SOLUTION**

## S u m m a r y

The objective of this research was the analysis of mass transfer (i.e. of water and osmotic substance) in the tissue of osmotically dehydrated apples. The samples shaped as rectangular prisms of 25x25x10 mm were osmotically dehydrated in a 60 % sucrose solution at a temperature of 30, 50, and 70 °C for 180 minutes. It was showed that the result of the osmotic dehydration of apples was a mass loss that occurred as a consequence of a higher decrease in the water content compared to the gain in dry matter. The higher the temperature and the longer the dehydration time were, the larger the mass transfer inside the apple tissue was. The rise in temperature caused an increase in the process intensity of osmotic dehydration and, in consequence, the time during which the whole system tried to achieve a state of equilibrium state was shortened. After about 45 minutes of the osmotic dehydration of apples at a lower temperature (30 °C), the mass loss was comparable with the effect obtained during a significantly shorter time of dehydration (about 10 minutes), however, at a higher temperature (70 °C). The efficiency of this process was higher when the ratio: water loss in the osmotically dehydrated apples to gain of osmotic substance from the surrounding solution (WL/SG) was higher, and, as for the samples investigated, it equalled 2.7-5.2, but this value only insignificantly depended on temperature.

**Key words:** apples, osmotic dehydration, mass transfer, water loss, dry mass gain ☒



MONIKA JANOWICZ, EWA DOMIAN, ANDRZEJ LENART,  
WANDA POMARAŃSKA-ŁAZUKA

## **CHARAKTERYSTYKA SUSZENIA KONWEKCYJNEGO JABŁEK ODWADNIANYCH OSMOTYCZNIE W ROZTWORZE SACHAROZY**

### Streszczenie

Cel i zakres pracy obejmował określenie wpływu temperatury i prędkości powietrza w komorze suszarki konwekcyjnej oraz czasu odwadniania osmotycznego jabłek w roztworze sacharozy, w temperaturze 30 °C, na przebieg procesu i wybrane właściwości suszu: czas suszenia do osiągnięcia wilgotności suszu około 10 % oraz szybkość suszenia osiąganą przy tej wilgotności materiału, współczynnik dyfuzji wody, końcową (równowagową w danych warunkach suszenia) zawartość i aktywność wody otrzymanego suszu. Stwierdzono istotny wpływ temperatury na wybrane do analizy wskaźniki charakteryzujące proces suszenia i otrzymany susz jabłkowy w badanym zakresie zmienności temperatury, prędkości powietrza i czasu odwadniania osmotycznego. Analiza otrzymanych zależności pozwoliła wykazać, że wzrost temperatury suszenia w zakresie 55 – 85 °C powoduje zmniejszenie końcowej (równowagowej) zawartości i aktywności wody w suszach jabłkowych wstępnie odwadnianych osmotycznie. Jednocześnie podwyższenie temperatury suszenia spowodowało przyspieszenie procesu i skróciło czas potrzebny do uzyskania w produkcie wilgotności około 10 %.

**Słowa kluczowe:** susz jabłkowy, suszenie konwekcyjne, odwadnianie osmotyczne, plan eksperymentu

### **Wprowadzenie**

Suszenie materiałów biologicznych bogatych w wodę jest pod wieloma względami procesem korzystnym. Zapewnia obniżenie aktywności wody, spowolnienie wielu reakcji enzymatycznych oraz ogranicza rozwój drobnoustrojów, co w efekcie powoduje utrwalenie produktu i polepszenie jego zdolności przechowalniczej. Jednocześnie następuje zmniejszenie masy i objętości materiału, co znacznie ułatwia przechowywanie i możliwość transportu.

Niekorzystne zmiany wywołane suszeniem można ograniczać przez odpowiedni dobór parametrów procesu, takich jak: temperatura, wilgotność i prędkość powietrza

---

*Dr inż. M. Janowicz, dr inż. E. Domian, prof. dr hab. A. Lenart, mgr W. Pomarańska-Łazuka, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

oraz przez wstępne przygotowanie surowca. Suszenie poprzedzane odpowiednim procesem wstępnym, wpływa na zwiększenie atrakcyjności otrzymywanych produktów [1].

Do zalet żywności utrwalanej sposobem osmotyczno-konwekcyjnym należy możliwość utrzymania stabilności barwników podczas suszenia [8], zachowanie właściwości smakowych i zapachowych suszy, dzięki czemu uzyskuje się produkty akceptowane do bezpośredniego spożycia [3, 6].

Proces usuwania wody z surowców roślinnych na drodze odwadniania osmotycznego jest przedmiotem wielu badań nad przetwarzaniem i utrwalaniem zarówno owoców, jak i warzyw. Doświadczenia własne, jak i wielu innych badaczy [2, 3, 4], wskazują, że stosowane metody zmniejszania zawartości wody (odwadnianie osmotyczne, suszenia konwekcyjne i osmotyczno-konwekcyjne) w produktach żywnościowych powinny wywoływać nieznaczny wpływ na właściwości fizyczne, fizykochemiczne oraz strukturę uzyskanego gotowego produktu [1, 2, 5, 7].

Dotychczasowe badania nad zastosowaniem odwadniania osmotycznego, jako obróbki wstępnej przed suszeniem surowców roślinnych, w stałych, a następnie zmiennych i zróżnicowanych warunkach procesu, połączone z oceną właściwości fizykochemicznych suszu, wskazują na potrzebę dalszych prac nad modyfikacją operacji wstępnych w aspekcie optymalizacji procesu technologicznego z uwzględnieniem sposobów realizacji tych zabiegów i oczekiwanych cech jakościowych gotowego produktu [5, 9].

Cel i zakres pracy obejmował określenie wpływu temperatury i prędkości powietrza w komorze suszarki konwekcyjnej oraz czasu odwadniania osmotycznego jabłek, w roztworze sacharozy, w temp. 30 °C, na końcową (równowagową w danych warunkach suszenia) zawartość wody, czas suszenia do osiągnięcia wilgotności suszu około 10 % oraz szybkość suszenia osiąganą przy tej wilgotności materiału, współczynnik dyfuzji i aktywność wody otrzymanego suszu.

### **Materialy i metody badań**

W badaniach użyto jabłek odmiany Idared, które krojono w kostki o boku 10 mm i poddawano suszeniu konwekcyjnemu po przeprowadzeniu obróbki osmotycznej w roztworze sacharozy o stężeniu 61,5 % (aktywność wody równa 0,9) w temp. 30 °C przez 12, 96 i 180 min. Suszenie konwekcyjne jabłek prowadzono w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym przepływem powietrza, do uzyskania masy w danych warunkach suszenia przez 20 min trwania procesu. Ubytki masy (dokładność 0,01 g) rejestrowano w sposób ciągły, co 1 min, z wykorzystaniem programu komputerowego „Pomiar” pracującego w systemie DOS.

W celu określenia wpływu wybranych parametrów suszenia i odwadniania osmotycznego na cechy fizyczne suszu jabłkowego przeprowadzono doświadczenie czynni-

kowe obejmujące 11 eksperymentów ( $11 = 2^k + 3$ , gdzie  $k = 3$  liczba zmiennych) [7]. Rozpatrywano wpływ: temperatury suszenia konwekcyjnego  $T$ , prędkości powietrza suszącego  $v$ , czasu odwadniania osmotycznego  $\tau$  na końcową (równowagową w danych warunkach suszenia) zawartość wody  $u_r$ , czas suszenia do osiągnięcia wilgotności suszu około 10 % (zawartość wody w suszu zapewniająca trwałość produktu)  $\tau_{10}$  oraz szybkość suszenia osiąganą w tym punkcie  $du/dt_{10}$ , współczynnik dyfuzji  $a_m$  i aktywność wody  $a_w$  otrzymanego suszu.

Poziomy zmian badanych czynników podczas doświadczenia i plan eksperymentu przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Plan eksperymentu według kodowanych zmiennych parametrów suszenia konwekcyjnego i odwadniania osmotycznego.

Experiment schedule according to coded variables of convective drying and osmotic dehydration parameters.

Kodowane wartości zmiennych niezależnych Coded values of independent variables	Rzeczywiste wartości zmiennych niezależnych Real values of independent variables		
	$T$ [°C]	$v$ [m·s <sup>-1</sup> ]	$\tau$ [min]
+1	85	2	180
0	70	1,5	96
-1	55	1	12
Nr eksperymentu Experiment number	Plan eksperymentu według kodowanych zmiennych niezależnych Experiment schedule acc. to coded independent variables		
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	1
4	-1	1	-1
5	1	1	1
6	1	1	-1
7	1	-1	1
8	1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Objaśnienia; / Explanatory notes:

$T$  – temperatura suszenia konwekcyjnego / temperature of convective drying;  $v$  – prędkości powietrza suszącego / drying air flow rates;  $\tau$  – czas odwadniania osmotycznego / osmotic dehydration time.

Zależności pomiędzy każdą zmienną zależną  $Y_i$  ( $u_r$ ,  $\tau_{10}$ ,  $du/dt_{10}$ ,  $a_m$ ,  $a_w$ ) a badanymi czynnikami suszenia  $B_i$  ( $T$ ,  $v$ ) i odwadniania ( $\tau$ ) wyrażano za pomocą równania regresji:

$$Y_i = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3$$

W równaniu tym za  $Y_i$  podstawiano wartości poszczególnych zmiennych zależnych, a zmienne niezależne  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  po kodowaniu przyjmowały wartości  $-1$ ,  $0$  lub  $+1$ . Dane liczbowe poddano analizie statystycznej przy poziomie istotności  $p = 0,05$  poprzez weryfikację hipotezy:  $H_0: B_1 = B_2 = B_3 = 0$ , zakładającej, że poziomy zmiennych parametrów suszenia nie wpływają w sposób istotny na właściwości fizyczne proszków. Zależności pomiędzy wartościami kodowanych zmiennych  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  a wartościami zmiennych rzeczywistych  $T$ ,  $v$ ,  $\tau$  określają równania:

$$X_1 = (T - 70) \cdot 15^{-1}$$

$$X_2 = (v - 1,5) \cdot 0,5^{-1}$$

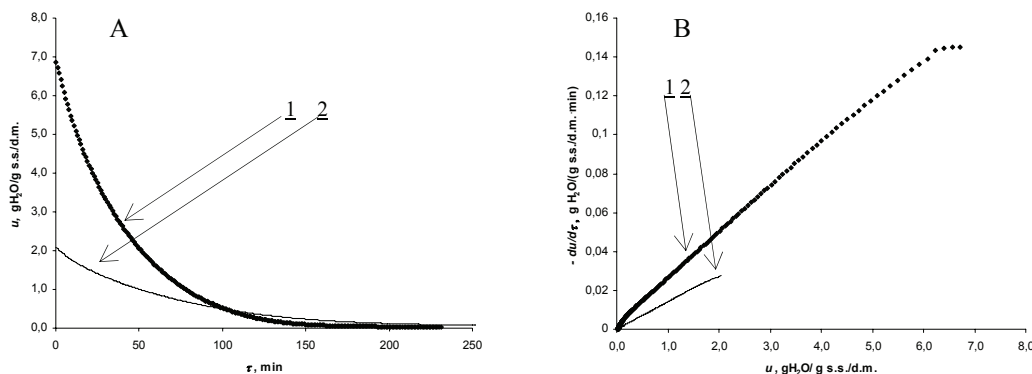
$$X_3 = (\tau - 96) \cdot 84^{-1}$$

Wszystkie analizy przeprowadzono przy użyciu programu Excel 2000 oraz Statistica ver. 8 za pomocą szczegółowej analizy danych w zakresie regresji wielokrotnej.

## Wyniki i dyskusja

Wprowadzenie jako obróbki wstępnej przed suszeniem konwekcyjnym odwadniania osmotycznego powoduje zmiany przebiegu suszenia. Obserwuje się znaczne zmniejszenie początkowej zawartości wody w materiale (rys. 1 A), co związane jest z brakiem pierwszego okresu suszenia, w czasie którego następuje usuwanie wody z powierzchni materiału ze stałą szybkością (rys. 1 B). Jednocześnie odwadnianie osmotyczne zmienia warunki wymiany masy w czasie suszenia konwekcyjnego, powodując wydłużenie jego trwania, przy jednoczesnym uzyskaniu wyższych równowagowych zawartości wody w suszu (rys. 1). Mazza [5] wykazał, że obróbka osmotyczna marchwi w 60 % roztworze sacharozy wpływa na zmniejszenie szybkości suszenia konwekcyjnego o 20-25 %. Również w badaniach Janowicz i Lenarta [3] stwierdzono, że odwadnianie osmotyczne znacząco wpływa na przebieg procesu nagrzewania powierzchni jabłek w czasie suszenia konwekcyjnego, powodując skrócenie czasu osiągnięcia przez powierzchnię materiału porównywalnych temperatur. Szczególnie widoczne jest to wtedy, gdy jako substancji odwadniającej przed suszeniem użyje się roztworu sacharozy. Rajchert i wsp. [6], odwadniając dynię w roztworach syropu skrobiowego i sacharozy, wykazali, że wyższą szybkość suszenia uzyskuje się w przypadku wstępnego odwadniania w roztworze syropu skrobiowego. Uzasadnieniem tak przebiegającego procesu suszenia może być to, że cząsteczki syropu skrobiowego charakteryzują się dużymi rozmiarami, co powoduje wolniejsze wnikanie roztworu w głąb

tkanki i w większości usuwanie go z powierzchniowych warstw materiału w procesie płukania, przez co dyfuzja wody z wnętrza tkanki podczas suszenia przebiega szybciej niż w próbkach odwadnianych w roztworze sacharozы.



Rys. 1. Wpływ odwadniania osmotycznego na przebieg suszenia konwekcyjnego jabłek: 1 – surowe, 2 – odwadniane osmotycznie ( $u$  – zawartość wody [g H<sub>2</sub>O·(g s.s.)<sup>-1</sup>],  $\tau$  – czas suszenia konwekcyjnego [min],  $du/d\tau$  – szybkość suszenia konwekcyjnego [g H<sub>2</sub>O·(g s.s.·min)<sup>-1</sup>].

Fig. 1. Effect of osmotic dehydration on the convective drying process of apples: 1 – raw apples; 2 – osmotic dehydration ( $u$  – water content [g H<sub>2</sub>O·(g d.m.)<sup>-1</sup>],  $\tau$  – time of convective drying [min],  $du/d\tau$  – rate of convective drying [g H<sub>2</sub>O·(g d.m.·min)<sup>-1</sup>].

Do charakterystyki suszu oraz suszenia osmotyczno-konwekcyjnego jabłek z zastosowaniem sacharozы jako substancji osmotycznej, przeprowadzonej w aspekcie oceny przebiegu procesu, wybrano następujące wskaźniki: czas suszenia do osiągnięcia wilgotności suszu  $\tau_{10}$  około 10 % oraz szybkość suszenia osiąganą w tym punkcie  $du/dt_{10}$ , współczynnik dyfuzji wody  $a_m$ , zawartość wody  $u_r$ , i aktywność wody  $a_w$  otrzymanego suszu. W tab. 2. przedstawiono wartości tych wskaźników otrzymane w poszczególnych eksperymentach. Zawartość równowagowa wody otrzymanych suszy w zależności od wariantu doświadczenia wahała się w granicach 0,0038 - 0,0911 g H<sub>2</sub>O/g s.s., a ich aktywność wody zmieniała się w zakresie 0,227 - 0,622.

Przyjęto, że susz otrzymany z jabłek poddanych wstępnej obróbce osmotycznej, którego wilgotność waha się w granicach 10 - 12 % jest produktem trwałym, stabilnym mikrobiologicznie i odpowiednio przygotowywanym do dłuższego przechowywania. Czas i szybkość suszenia do osiągnięcia wilgotności na poziomie 10 % w suszach z jabłek odwadnianych osmotycznie przedstawiono w tab. 2., z uwzględnieniem różnych parametrów suszenia i czasu odwadniania osmotycznego. Czas suszenia wahał się w granicach od 108 do 394 min, a szybkość suszenia od 0,0012 do 0,0140 g H<sub>2</sub>O·(g s.s.·min)<sup>-1</sup>.

Tabela 2

Wybrane wskaźniki charakteryzujące proces suszenia konwekcyjnego oraz susz jabłkowy.  
Some selected coefficients characterizing the process of convective drying and dried apples.

Nr eksperymentu Experiment number	$\tau_{10}$ [min]	$-du/d\tau_{10}$ [g H <sub>2</sub> O·(g s.s.·min) <sup>-1</sup> ] [gH <sub>2</sub> O·(g d.m.·min) <sup>-1</sup> ]	$a_m$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$u_r$ [gH <sub>2</sub> O·(g s.s.) <sup>-1</sup> ] [gH <sub>2</sub> O·(g d.m.) <sup>-1</sup> ]	$a_w$
1	338	0,0014	5,22·10 <sup>-10</sup>	0,0574	0,515
2	394	0,0010	5,05·10 <sup>-10</sup>	0,0911	0,622
3	298	0,0012	5,02·10 <sup>-10</sup>	0,0495	0,485
4	275	0,0015	6,98·10 <sup>-10</sup>	0,0492	0,467
5	108	0,0028	1,56·10 <sup>-9</sup>	0,0118	0,258
6	137	0,0026	1,38·10 <sup>-9</sup>	0,0117	0,227
7	121	0,0026	1,36·10 <sup>-9</sup>	0,0104	0,266
8	146	0,0029	1,16·10 <sup>-9</sup>	0,0110	0,231
9	192	0,0015	9,00·10 <sup>-10</sup>	0,0276	0,390
10	205	0,0014	8,28·10 <sup>-10</sup>	0,0272	0,377
11	189	0,0012	9,11·10 <sup>-10</sup>	0,0421	0,395

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\tau_{10}$  – czas suszenia do osiągnięcia wilgotności suszu około 10 % / time of convective drying necessary to achieve moisture content of about 10 %;  $du/d\tau_{10}$  – szybkość suszenia osiągnięta dla suszu o wilgotności około 10 % / convective drying rate achieved for dried materials having about 10 % of moisture;  $a_m$  – współczynnik dyfuzji wody / water diffusion coefficient;  $u_r$  – końcowa (równowagowa w danych warunkach suszenia) zawartość wody / final (i.e. equilibrium under the specific drying conditions) water content;  $a_w$  – aktywność wody suszonych jabłek / water activity in dried apples.

Wskaźnikiem charakteryzującym proces suszenia jest współczynnik dyfuzji, od którego zależy szybkość dostarczania wody do powierzchni materiału w drugim okresie suszenia. W celu uproszczenia matematycznego opisu drugiego okresu suszenia wprowadzono normalizację kształtu suszonego materiału oraz cały szereg warunków brzegowych, z których trzy najważniejsze to: na początku suszenia w wilgotnym ciele stałym istnieje równomierny rozkład wilgoci, zawartość wody na powierzchni ciała staje się prawie natychmiast po rozpoczęciu suszenia równa równowagowej zawartości wody i pozostaje taka do końca suszenia, zewnętrzne warunki suszenia, jak również kształt i wymiary ciała nie ulegają zmianie w trakcie suszenia. Wprowadzone założenia pozwoliły wyznaczyć umowny współczynnik dyfuzji wody  $a_m$  w jabłkach suszonych konwekcyjnie wstępnie odwodnionych osmotycznie w roztworze sacharozy. Wartość współczynnika wahała się w zależności od wariantu doświadczenia od 0,50·10<sup>-10</sup> do 1,56·10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (tab. 2).

Obserwowaną zmienność badanych wskaźników charakterystycznych dla suszy jabłkowych wstępnie odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy przed suszeniem konwekcyjnym próbowano wyjaśnić zmiennością oddziaływania parametrów suszenia konwekcyjnego i odwadniania osmotycznego. Zestawiono wartości wszystkich współczynników regresji między analizowanymi wielkościami a rozpatrywanymi zmiennymi niezależnymi i po weryfikacji wyrazów statystycznie nieistotnych i ich eliminacji oraz po rozkodowaniu do wartości rzeczywistych zmiennych niezależnych otrzymano relacje zestawione w tab. 3.

Tabela 3

Współczynniki funkcji regresji  $Y_i = b_0 + b_1 T + b_2 v + b_3 \tau$  dla badanych wskaźników suszy jabłkowego.

Coefficients of the regression function:  $Y_i = b_0 + b_1 T + b_2 v + b_3 \tau$  for the studied coefficients of dried apples.

$Y_i$	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$R^2$
$\tau_{10}$	760,7*	-6,62*	-45*	0,36404	0,92
$-du/d\tau_{10}$	0,001408*	-0,000048*	-0,000050	0,0000008	0,91
$a_m$	$-1,14 \cdot 10^{-9}$ *	$2,69 \cdot 10^{-11}$ *	$1,47 \cdot 10^{-10}$ *	$9,52 \cdot 10^{-13}$	0,93
$u_r$	0,173*	-0,00169*	-0,01191	-0,00006	0,77
$a_w$	1,105*	-0,0092*	0,0493	-0,000013	0,91

\*wartości statystycznie istotne na poziomie  $p=0,05$  / statistically significant values at  $p = 0.05$ .

Tabela 4

Współczynniki zmiennej zależnej względem zmiennej niezależnej.

Coefficients of dependent variable relative to independent variable.

$Y_i$	$\beta_T$	$\beta_v$	$\beta_\tau$	SE
$\tau_{10}$	-0,935	-0,212	-0,004	26,678
$-du/d\tau_{10}$	0,871	0,030	-0,0425	0,0002
$a_m$	0,956	0,174	-0,104	$9,668 \cdot 10^{-11}$
$u_r$	-0,888	-0,209	-0,091	0,0122
$a_w$	-0,952	-0,169	-0,004	0,0394

Model regresji poddano weryfikacji merytorycznej i statystycznej [8]. Wyznaczone w celu weryfikacji merytorycznej współczynniki  $\beta$  informują, że zmiana zmiennej niezależnej o jedno odchylenie standardowe powoduje wzrost lub obniżenie wartości zmiennej zależnej o wartość  $\beta_{(T, v, \tau)}$  jej odchylenia standardowego. Standardowy błąd estymacji SE pozwala oszacować przeciętną wielkość odchylen empirycznych wartości zmiennej zależnej od wartości wyliczonych z modelu (tab. 4). Weryfikację statystyczną przeprowadzono na podstawie analizy wariancji ze szczególnym uwzględnieniem

otrzymanych wartości poziomu istotności  $p$  informującego o istotności założenia hipotezy zerowej oraz interpretacją wartości  $R^2$  (tab. 3) wyjaśniającą w jakim % stworzony model regresji odzwierciedla zmienności zmiennej zależnej [8].

Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że temperatura suszenia wpłynęła statystycznie istotnie na wartość badanych wskaźników charakteryzujących badane susze jabłkowe i proces ich suszenia. Wzrost temperatury suszenia w badanym zakresie 55 - 85 °C spowodował zmniejszenie końcowej równowagowej zawartości i aktywności wody w suszach jabłkowych wstępnie odwadnianych osmotycznie. Jednocześnie im wyższa była temperatura suszenia, tym krótszy czas suszenia i większa szybkość uzyskania w produkcji wilgotności około 10 %.

Wartość współczynnika dyfuzji wody w jabłkach suszonych w analizowanych eksperymentach zależała głównie od temperatury suszenia, ale również od prędkości powietrza suszącego w komorze suszarki.

### Wnioski

1. Odwadnianie osmotyczne na skutek dwukierunkowości procesu wymiany masy powoduje zmniejszenie początkowej zawartości wody w jabłkach, a jednocześnie wnikający w miejsce usuniętej wody roztwór osmotyczny wywołuje zmiany składu chemicznego tkanki owoców, co w efekcie istotnie zmienia przebieg suszenia konwekcyjnego.
2. W badanym zakresie zmienności temperatury, szybkości suszenia i czasu odwadniania osmotycznego stwierdzono istotny wpływ tylko temperatury suszenia na wybrane wskaźniki charakteryzujące proces suszenia i otrzymany susz jabłkowy.
3. Zmiany: równowagowej zawartości wody w badanych suszach z jabłek, czasu suszenia do osiągnięcia wilgotności około 10 % oraz aktywności wody są odwrotnie proporcjonalne do wzrostu temperatury suszenia w zakresie 55 - 85 °C, natomiast szybkość suszenia do osiągnięcia w suszu z jabłek wilgotności 10 % oraz współczynnik dyfuzji wody wzrastają wraz z podwyższaniem temperatury procesu.

*Badania wykonane w ramach pracy naukowej finansowanej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006-2008 (projekt badawczy nr N312 004 31/0466). Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Janowicz M., Kowalska H., Pomarańska-Lazuka W., Lenart, A.: Odwadnianie osmotyczne owoców o zróżnicowanej strukturze. Inż. Roln. Cz. I, 2002, **5 (38)**, 449-453.
- [2] Janowicz M., Lenart A.: Wpływ odwadniania osmotycznego na przebieg suszenia konwekcyjnego jabłek. Cz. 1. i 2. Inż. Roln., 2001, **12, (32)**, 89-100 i 101-108.



- [3] Janowicz M.: Znaczenie wybranych operacji wstępnych w utrwalaniu żywności za pomocą suszenia. *Przem. Spoż.*, 2002, **10 (56)**, 6-11.
- [4] Kowalska H., Lenart A., Leszczyk D.: The effect of blanching and freezing on osmotic dehydration of pumpkin. *J. Food Eng.*, 2008, **86**, 30-38.
- [5] Mazza G.: Dehydration of carrots. Effect of pre-drying treatment on moisture transport and product quality. *J. Food Technol.*, 1983, **18**, 113-123.
- [6] Rajchert D., Lewicki P.P., Pałacha Z., Sitkiewicz I.: Kinetyka suszenia konwekcyjnego warzyw wstępnie odwodnionych osmotycznie. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2005, zesz. **430**, 205-209.
- [7] Sacchetti G., Gianotti A., Dalla Rosa M.: Sucrose-salt combined effect on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatment. *J. Food Eng.*, 2001, **49**, 163-173.
- [8] Stanisz A.: *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATYSTICA PL na przykładach z medycyny. Tom 2. Modele liniowe i nieliniowe.* Wyd. StatSoft Polska Sp. z o.o. Kraków 2007.
- [9] Sumnu G., Turabi E., Oztop M.: Drying of carrots in microwave and halogen lamp-microwave combination ovens. *LWT-Food Sci. and Technol.*, 2005, **38**, 549-553.

#### **PROFILE OF CONVECTIVE DRYING PROCESS OF OSMOTICALLY DEHYDRATED APPLES IN SUCROSE SOLUTION**

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

The objective and scope of the paper included the determination of the effect of three factors on the drying process and on some selected properties of the dried material. The 3 factors analyzed were: temperature; air flow rate in the drying chamber of convective dryer; osmotic dehydration time of apples in sucrose solution at a temperature of 30 °C. The selected parameters were: drying time necessary to achieve 10 % moisture in the dried material and drying rate being achieved at this moisture level; water diffusion coefficient, final content (i.e. equilibrium content under the specific drying conditions) and activity of water in the dried material produced. It has been proved that the temperature has a significant effect on the selected and analyzed parameters characterizing the drying process, as well as on the dried apples produced in the investigated range of variability of temperature, air flow rate and osmotic dehydration time. Based on the analysis of dependencies obtained, it was possible to prove that the increase in drying temperature ranging from 55 to 85 °C caused the final (equilibrium) water content and the activity of dried apples being osmotically pre-treated to decrease. At the same time, the increase in the drying temperature caused the drying process to accelerate and the time necessary to obtain 10 % moisture to be reduced.

**Key words:** dried apples, convective drying, osmotic dehydration, experiment schedule ☒

EWA JAKUBCZYK, EDYTA WNOROWSKA

## WPLYW TEMPERATURY POWIETRZA NA PRZEBIEG SUSZENIA SPIENIONEGO ZAGĘSZCZONEGO SOKU JABŁKOWEGO

### Streszczenie

Celem pracy było określenie stabilności spienionego zagęszczonego soku jabłkowego i oznaczenie wpływu temperatury powietrza i składu piany na kinetykę procesu suszenia. Klarowny sok jabłkowy (21 Brix) spieniano z dodatkiem 1 % metylocelulozy lub z dodatkiem metylocelulozy (1 %) i maltodekstryny (5 %). Spieniony sok suszono konwekcyjne w warstwie o grubości 4 mm w temperaturze 60, 70 i 80 °C. Suszeniu w temp. 60 °C poddano również sok jabłkowy niespiony. Określono gęstość pian oraz ich stabilność na podstawie kinetyki drenażu. Zastosowanie suszenia pianowego umożliwia uzyskanie suchego, porowatego materiału w ciągu 70 min, w odróżnieniu od niespionego zagęszczonego soku jabłkowego. Mniejszy drenaż pian z metylocelulozą i maltodekstryną od pian przygotowanych tylko z dodatkiem metylocelulozy świadczył o ich większej stabilności. Szybkość suszenia spienionych soków była istotnie zależna od temperatury powietrza suszącego. Wzrost temperatury z 60 do 80 °C wpływał na dwukrotne zwiększenie szybkości suszenia przy zawartości wody 1,0 kg/kg s.s. Ze względu na ciemnienie materiału w trakcie suszenia w 80 °C, zastosowanie temp. 70 °C i spienianie soku z dodatkiem metylocelulozy i maltodekstryny umożliwiało uzyskanie proszku o lepszej jakości w krótkim czasie suszenia.

**Słowa kluczowe:** suszenie pianowe, kinetyka suszenia, stabilność pian

### Wprowadzenie

Suszenie spienionych materiałów nie jest nową technologią, ale w ciągu ostatnich dziesięciu lat technika ta stała się przedmiotem ponownego zainteresowania technológów żywności [14]. Otwarta porowata struktura, powstała wskutek spienienia, pozwala na dużą szybkość przenoszenia masy, co umożliwia skrócenie czasu trwania procesu [8].

Piana jest układem dwufazowym, powstającym wskutek zdyspergowania pęcherzyków powietrza w fazie ciekłej [9]. Dodatek środka powierzchniowo czynnego powoduje wzrost lepkości fazy wodnej, co zwiększa trwałość piany [4]. Wiele ciekłych

---

*Dr inż. E. Jakubczyk, mgr inż. E. Wnorowska, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

produktów spożywczych przekształconych w formę stabilnych pian można poddać suszeniu owiewowemu uzyskując proszek w formie instant o dobrej jakości. Suszenie pianowe znalazło zastosowanie w suszeniu wodnego ekstrakt z hibiskusa [2] czy mleka sojowego [1]. Suszenie pianowe może być również wykorzystane w suszeniu pulp owocowych i warzywnych. Puree z karamboli suszono pianowo z zastosowaniem metylocelulozy [7], zaś monostearynianu glicerolu i białko jaja kurzego wykorzystano jako środki spieniające w procesie suszenia puree z fasoli [3].

Suszenie pianowe składa się z trzech etapów: formowanie stabilnej piany zawierającej produkt, który ma być suszony, suszenie owiewowe piany do formy cienkiej warstwy (maty) oraz kompresja wysuszonego materiału poprzez rozdrobnienie do sypkiego proszku [7].

Stabilność pian podczas suszenia jest bardzo ważna, ponieważ piana powinna zachować strukturę otwartą podczas całego procesu suszenia, aby zwiększyć całkowitą powierzchnię i efekt kapilarny podczas suszenia [6]. Jednocześnie zbyt stabilna piana wpływa na tworzenie tzw. gazowych wyrostków w stanie suchym, co ma wpływ na redukcję intensywności barwy i zmętnienie materiału poddanego rehydracji. Jeśli piana zapada się podczas suszenia dochodzi do obniżenia jakości produktu końcowego [15].

Celem pracy było określenie stabilności spienionego zagęszczonego soku jabłkowego oraz wpływu temperatury powietrza i składu piany na kinetykę procesu suszenia.

### Material i metody badań

Materiałem badawczym był zagęszczony klarowny sok jabłkowy (21 Brix, pH 3,5) (Binder International), który spieniano z 1 % dodatkiem metylocelulozy (Methocel<sup>®</sup> 65, HG Fluka), przy użyciu homogenizatora laboratoryjnego, w ciągu 10 min, przy prędkości 13000 obr./min. Przygotowano również spieniony sok z dodatkiem 1 % metylocelulozy i 5 % maltodekstryny (DE10) w stosunku do całości mieszanki.

Spieniony sok wraz z substancjami dodatkowymi suszono na tacy o wymiarach 0,137×0,177 m w warstwie o grubości 4 mm. Suszenie konwekcyjne prowadzono przy prędkości powietrza wynoszącej 1,8 m/s i w temp. 60, 70 i 80 °C. Suszeniu konwekcyjnemu w temp. 60 °C poddano również zagęszczony sok jabłkowy bez substancji dodatkowych (niespionony). Suszenie prowadzono do uzyskania stałej masy materiału. Ubytki masy rejestrowano z dokładnością do 0,1 g. Suszenie każdego typu materiału przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Oznaczenie suchej substancji przeprowadzono susząc materiał próżniowo (12 kPa) w temp. 70 °C przez 24 h. Oznaczenie gęstości pian polegało na delikatnym przeniesieniu materiału do naczynka wzorcowego i określenie jego masy. Pomiar powtarzano trzykrotnie. Na podstawie gęstości pian ( $\rho_p$ ) i soku niespiononego ( $\rho_s$ ) określano udział frakcji gazowej  $\phi$  w pianie z równania:  $\phi = 1 - (\rho_p / \rho_s)$ .

Pomiar stabilności pian prowadzono określając objętość wyciekającego płynu z piany umieszczonej na lejku z bibułą. Wyciek z piany mierzono cylindrem miarowym w ciągu 120 min, objętość piany nanoszonej na lejek wynosiła 50 ml.

Na podstawie ubytków masy w czasie suszenia wykreślono krzywe suszenia i szybkości suszenia, stosując analizę regresji, korzystając z programów Table Curve 2D v. 3 (Jandel Scientific) oraz Statgraphics Plus 5.0. Istotność różnic badano jednoczynnikową analizą wariancji z zastosowaniem testu Tukey'a na poziomie  $\alpha=0,05$ .

### **Wyniki i dyskusja**

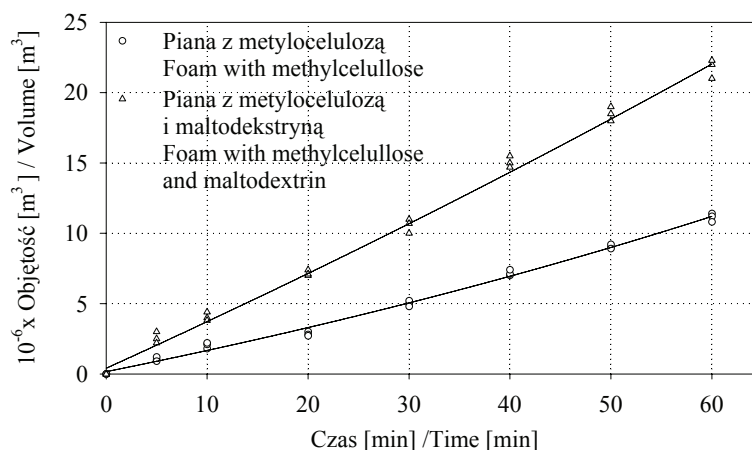
Istotnymi czynnikami wpływającymi na przebieg procesu suszenia spienionych materiałów są ich gęstość oraz stabilność piany. Nie jest możliwe uzyskanie stabilnej piany na bazie zagęszczonego soku bez dodatku substancji stabilizujących i obniżających napięcie powierzchniowe. W pracy wykorzystano jako substancję spieniającą metylocelulozę, która stosowana była do spieniania m.in. puree z banana [15] i mango [13] oraz do soku jabłkowego [10]. Parametry ubijania oraz stężenie metylocelulozy wybrano na podstawie badań wstępnych, w których stwierdzono, że sok zagęszczony (21 Brix) o gęstości  $1150 \pm 75 \text{ kg/m}^3$  spieniany w ciągu 10 min z dodatkiem 1 % dodatkiem metylocelulozy umożliwiał uzyskanie stabilnej piany. Gęstość tak przygotowanego materiału wynosiła  $120 \pm 7 \text{ kg/m}^3$ .

W celu poprawy właściwości fizycznych materiału po suszeniu i podwyższeniu temperatury przejścia szklistego do zagęszczonego soku dodawano maltodekstrynę. Zastosowanie maltodekstryny DE 9,6 podczas suszenia rozpyłowego soku jabłkowego miało istotny wpływ na uzyskanie proszku o dobrej sypkości i błyskawicznej rozpuszczalności w wodzie [5]. Materiał przygotowany z dodatkiem samej maltodekstryny do soku jest niestabilny, gdyż opada ona w ciągu 5 min, dlatego suszeniu poddano pianę przygotowaną z dodatkiem maltodekstryny i metylocelulozy, której gęstość wynosiła  $160 \pm 8 \text{ kg/m}^3$ . Analiza wariancji wykazała istotny wpływ dodatku maltodekstryny na gęstość piany ( $\alpha < 0,05$ ).

Na podstawie pomiaru wycieku z piany umieszczonej na sączku określono jej stabilność. Na rys. 1. przedstawiono kinetykę drenażu badanych pian. Wyciek z piany sporządzonej na bazie soku z maltodekstryną i metylocelulozą w trakcie sączenia był dwukrotnie mniejszy w porównaniu z pianą z dodatkiem samego środka spieniającego. Mniejszy drenaż, a zatem mniejsza objętość wycieku z piany wskazywać może na większą trwałość takiej piany.

Wpływ gęstości na stabilność pian może być zależny od składu chemicznego i początkowej gęstości surowca spienianego, w przypadku zagęszczonego soku jabłkowego pian o wyższej gęstości (maltodekstryna i metyloceluloza) charakteryzowała się mniejszym drenażem. Struktura pian decyduje również o ich trwałości, przy mniej-

szej gęstości pian występuje większy udział frakcji gazowej  $\phi$ , która w pianach z dodatkiem metylocelulozy do soku wynosiła 0,9 zaś w pianach z maltodekstryną 0,86. Raharitsifa i wsp. [12] badali piany soku jabłkowego z dodatkiem albuminy, które charakteryzowały się mniejszą stabilnością, ale większym udziałem frakcji gazowej niż piany z dodatkiem metylocelulozy. Wielu autorów podkreśla, że nie tylko gęstość, ale struktura pian (rozkład wielkości pęcherzyków powietrza) może wpływać na stabilność pian podczas procesu technologicznego [7, 12].



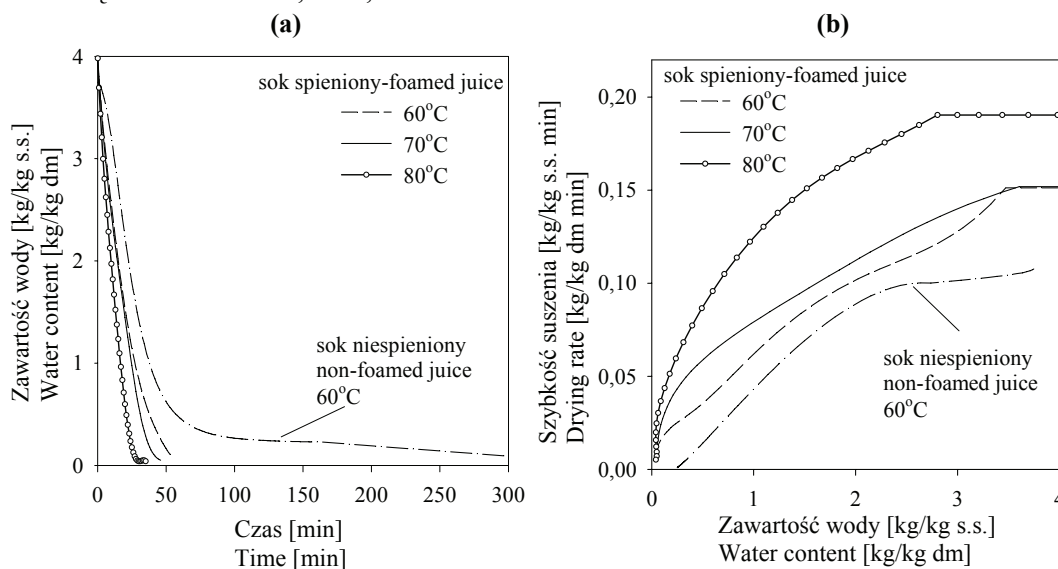
Rys. 1. Wpływ składu pian na kinetykę drenażu.

Fig. 1. Effect of the foam composition on the drainage kinetics.

Maltodekstryna stosowana jest głównie jako nośnik i substancja ułatwiająca suszenie proszków, ale może mieć działanie emulgujące i stabilizujące. Zmiana składu pian poprzez dodanie maltodekstryny poprawiła istotnie jej stabilność (mniejszy drenaż), co może wpływać na przebieg procesu suszenia.

Badania procesu suszenia spienionego materiału poprzedzono analizą kinetyki suszenia soku niespionego (rys. 2a). Krzywa suszenia zagęszczonego soku jest charakterystyczna dla roztworów i rozcieńczonych zawiesin. Zawartość wody zmniejsza się niemalże liniowo w ciągu 20 min suszenia. Ten etap suszenia związany jest z występowaniem dużych ilości wody wolnej w roztworach, która łatwo odparowuje z dużej powierzchni. Poniżej zawartości wody 2,2 kg/kg s.s. rozpoczyna się okres malejącej szybkości suszenia (rys. 2b). Kudra i Ratti [10], opisując suszenie konwekcyjne soku jabłkowego, stwierdzili, że etap malejącej szybkości suszenia związany jest z koncentracją substancji rozpuszczonych, a gwałtowne zmniejszenie szybkości suszenia obserwowali poniżej zawartości wody 1 kg/kg s.s., sok przypominał wówczas gęsty syrop. Czas potrzebny do wysuszenia piany z dodatkiem metylocelulozy i maltodekstryny do stałej zawartości wody wynosił w temp. 80 °C – 35 min, w temp. 70 °C – 48 min, natomiast w 60 °C – 56 min (rys. 2a). Końcowa zawartość wody, jaką osiągał

materiał po suszeniu w temp. 60, 70 i 80 °C, nie różniła się statystycznie istotnie i wahała się w zakresie od 4,70- 4,91 %.



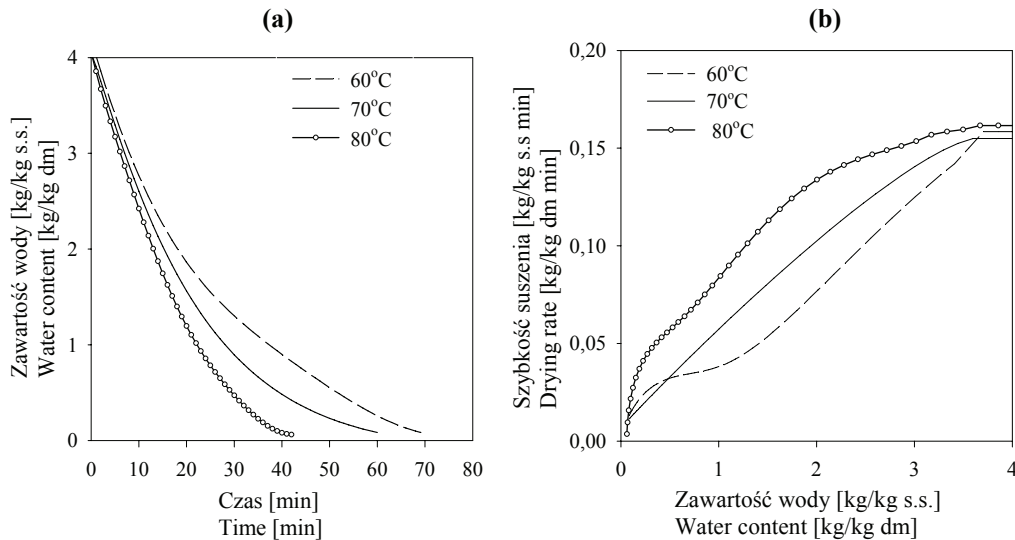
Rys. 2. Wpływ temperatury suszenia na przebieg: a) krzywych suszenia, b) krzywych szybkości suszenia soku jabłkowego spienionego z maltodekstryną i metylocelulozą oraz niespionionego soku.

Fig. 2. Effect of drying temperature on: drying process curves, b) drying rate curves of foamed apple juice with methylcellulose and maltodextrin and of non-foamed juice.

Kinetyka suszenia piany z dodatkiem jedynie metylocelulozy do soku wskazuje na wydłużenie czasu suszenia w porównaniu z sokiem spienionym z metylocelulozą i maltodekstryną. Piany z metylocelulozą suszyły się w temp. 80 °C – 42 min, w 70 °C – 60 min, natomiast w 60 °C – 70 min (rys. 3a). Końcowa zawartość wody w materiale suszonym w badanym zakresie temperatur wahała się od 4,86 % w temp. 80 °C do 5,95 % w 60 °C. Sok zagęszczony bez substancji spieniających suszył się w temp. 60 °C ponad czterokrotnie dłużej od soku spienionego zarówno z samym środkiem spieniającym, jak i z dodatkiem maltodekstryny.

W procesie suszenia spienionego zagęszczonego soku jabłkowego występują dwa okresy: okres stałej i malejącej szybkości suszenia (rys. 2b i 3b). Badane piany nie różniły się statycznie istotnie czasem pierwszego okresu suszenia. Okres stałej szybkości suszenia był bardzo krótki, co jest charakterystyczne dla suszenia pianowego, i trwał średnio 4 min. Występowanie okresu stałej szybkości suszenia może być zależne od zawartości wody oraz składu chemicznego materiałów biologicznych poddanych suszeniu pianowemu [7]. Podczas suszenia pianowego koncentratu pomidorowego [11] i soku niezagęszczonego jabłkowego [10] obserwowano na początku procesu stałą szybkość suszenia, etap ten nie występował podczas suszenia spienionego puree

z mango [13] i banana [15]. Temperatura suszenia istotnie wpływała na szybkość usuwania wody, przy zawartości wody 2,0 kg/kg s.s. spieniony sok z dodatkiem metylocelulozy i maltodekstryny suszył się z prędkością o ~40 % większą od szybkości uzyskanych w temp. 60 i 70 °C i tendencja ta utrzymywała się w okresie malejącej szybkości suszenia.



Rys. 3. Wpływ temperatury suszenia na przebieg: a) krzywych suszenia, b) krzywych szybkości suszenia spienionego soku z metylocelulozą.

Fig. 3. Effect of drying temperature on: drying process curves, b) drying rate curves of foamed apple juice with methylcellulose.

Spieniony sok z dodatkiem jedynie metylocelulozy suszył się wolniej od materiału wzbogaconego maltodekstryną, szybkość suszenia w temp. 80 °C była o 20 % mniejsza (przy zawartości wody 2,0 kg/kg s.s.).

Przy suszeniu pian z dodatkiem metylocelulozy obserwowano mniejszy wpływ wysokiej temperatury suszenia na szybkość procesu, różnice szybkości suszenia w 60 i 80 °C były mniejsze od obserwowanych podczas suszenia pian z maltodekstryną (rys. 3b). Podczas suszenia obu typów pian zaobserwowano charakterystyczny sigmoidalny (wklęsło-wypukły) kształt krzywej szybkości suszenia w temp. 60 °C. Na początku okresu malejącej szybkości suszenia w niskiej temperaturze warunki usuwania wody są utrudnione ze względu na tworzącą się nieprzepuszczalną warstwę, co objawia się istotnym zmniejszeniem prędkości suszenia. W czasie dalszego suszenia dochodzić może do rozerwania warstwy wysuszonej piany i zwiększenia powierzchni wymiany ciepła, a w konsekwencji do wzrostu szybkości suszenia przy niskich zawartościach wody w materiale.



Temperatura 80 °C zapewnia skrócenie czasu suszenia w porównaniu z niższymi wartościami temperatury, ale negatywnie wpływa na jakość materiału wysuszonego. Wysoka temperatura powietrza była przyczyną miejscowego przypalenia powierzchni pian i jej ciemniejszej barwy w porównaniu do materiału suszonego w temp. 60 i 70 °C.

### Wnioski

1. Zastosowanie suszenia pianowego umożliwia uzyskanie suchego materiału w postaci proszku w ciągu 70 min, w odróżnieniu od niespionionego zagęszczonego soku jabłkowego, który po 300 min suszy się do formy lepkiej warstwy.
2. Mniejszy drenaż pian z metylocelulozą i maltodekstryną od pian przygotowanych tylko z dodatkiem metylocelulozy świadczył o większej ich stabilności również termicznej, co znalazło potwierdzenie w kinetyce suszenia. Wprowadzenie do spienionego soku z metylocelulozą maltodekstryny pozwoliło skrócić czas suszenia o 20 %.
3. Szybkość suszenia spienionych soków była istotnie zależna od temperatury powietrza suszącego. Wzrost temperatury z 60 do 80 °C wpłynął na dwukrotne zwiększenie szybkości suszenia przy zawartości wody 1,0 kg/kg s.s.
4. Ze względu na ciemnienie materiału w trakcie suszenia w wysokiej temperaturze, zastosowanie temp. 70 °C i spienianie soku z dodatkiem metylocelulozy i maltodekstryny umożliwia uzyskanie materiału o lepszej jakości.

*Praca, finansowana ze środków na naukę przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2007-2009 jako projekt badawczy nr N312 2478 33, była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Akintoy O.A., Oguntunde A.O.: Preliminary investigation on the effect of foam stabilizers on the physical characteristics and reconstitution properties of foam-mat dried soymilk. *Drying Technol.*, 1991, **9** (1), 245-262.
- [2] Beristain C.I., Garcia H.S., Vazquez A.: Foam-mat dehydration of Jamica (*Hibiscus sabdariffa* L.) instant drink. *Drying Technol.*, 1993, **11** (1), 221-228.
- [3] Falade K.O., Adeyanju K.I., Uzo-Peters P.I.: Foam-mat drying of cowpea (*Vigna unguiculata*) using GMS and EG as foaming agents. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003, **217**, 486-491.
- [4] Darewicz M., Dziuba J.: Struktura a właściwości funkcjonalne białek mleka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2** (43), 47-60.
- [5] Domian E., Bialik E.: Wybrane właściwości fizyczne soku jabłkowego w proszku. *Acta Agrophysica*, 2006, **8** (4), 803-814.



- [6] Hart M.R., Graham R.P., Ginnette L.F., Morgan A.I.: Foams for foam-mat drying. *Food Technol.*, 1963, **17**, 1302-1304.
- [7] Karim A.A., Wai C.C.: Foam-mat drying of starfruit (*Averrhoa carambola L.*) puree. Stability and air drying characteristics. *Food Chem.*, 1999, **64**, 337-343.
- [8] King C.J.: Nowe techniki odwadniania. W: Nowe metody zagęszczania i suszenia żywności – pod. red. A Spicera. WNT, Warszawa 1980, s. 428-486.
- [9] Koch R., Noworyta A.: Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1998.
- [10] Kudra T., Ratti C.: Foam-mat drying: Energy and cost analyses. *Can. Biosystems Eng.*, 2006, **48 (3)**, 27-32.
- [11] Lewicki P.P.: Mechanizm suszenia spienionego koncentratu pomidorowego w warstwie. Zesz. Nauk. AR w Warszawie, 1975,
- [12] Raharitsifa N, Genovese, D. B., Ratti, C.: Characterization of apple juice foams for foam-mat drying prepared with egg white protein and methylcellulose. *J. Food Sci.*, 2006, **71 (3)**, E142-E151.
- [13] Rajkumar P., Kailappan R., Viswanathan R., Raghavan G.S.V.: Drying characteristics of foamed alphonso mango pulp in a continuous type foam mat dryer. *J. Food Eng.*, 2007, **79**, 1452-1459.
- [14] Ratti C., Kudra T.: Drying of foamed biological materials: opportunities and challenges, *Drying Technol.*, 2006, **24**, 1101-1108.
- [15] Sankat C.K., Castaigne F.: Foaming and drying behaviour of ripe bananas. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 2004, **37**, 517-525.

#### EFFECT OF AIR TEMPERATURE ON THE DRYING PROFILE OF FOAMED CONCENTRATED APPLE JUICE

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

The objective of this paper was to determine the stability of foamed concentrated apple juice and to identify the effect of air temperature and foam composition on the kinetics of drying process. A clarified apple juice (21Brix) was foamed with 1 % methylcellulose or with methylcellulose (1 %) plus maltodextrin (5 %) added. The foamed juice was dried using convection, and forming a 4 mm layer at 60, 70, and 80°C. Furthermore, a non-foamed apple juice was dried at a temperature of 60 °C. The density of foams and their stability were determined based on the kinetics of drainage. As opposed to the non-foamed concentrated apple juice, the application of foam drying makes it possible to produce a dry, porous material during a drying period lasting up to 70 minutes. The drainage of foams with methylcellulose and maltodextrin was lower compared to foams produced only with the addition of methylcellulose, and this fact proved a higher stability of foams with methylcellulose and maltodextrin. The drying rate of foamed juices significantly depended on the temperature of drying air. The increased temperature from 60 to 80 °C resulted in a doubled increase in the drying rate with 1.0 kg/kg dm water content. The material darkened while being dried at 80 °C, thus, the temperature of 70 °C was applied and the juice was foamed with methylcellulose and maltodextrin; with this measure used, it was possible to obtain a better quality powder during a shorter drying period.

**Key words:** foam drying, drying kinetics, stability of foams ☒

KAROLINA LENTAS, DOROTA WITROWA-RAJCHERT

## WPLYW WARUNKÓW BLANSZOWANIA TKANKI SELERA NA WŁAŚCIWOŚCI TEKSTURALNE SUSZU

### Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu nasycania jonami wapnia oraz warunków blanszowania tkanki selera na kinetykę suszenia oraz właściwości teksturalne suszu.

Blanszowanie prowadzono w wodzie destylowanej o temp. 60 i 95 °C w zróżnicowanym czasie oraz w roztworze mleczanu wapnia. Określono odkształcenie niszczące suszu w teście łamania i pracę cięcia uwodnionego suszu selera. Analizując wyniki otrzymane na podstawie krzywych suszenia selera stwierdzono, że im dłuższy był czas blanszowania w wodzie destylowanej, tym osiągnęto krótszy czas suszenia. Blanszowanie w roztworze mleczanu wapnia nie spowodowało zmian w czasie suszenia, w porównaniu z procesem prowadzonym w wodzie w tych samych warunkach. Jednocześnie badania wskazują, że działanie wysokiej temperatury podczas tradycyjnego blanszowania powoduje istotne zmiany we właściwościach mechanicznych suszonej tkanki selera, obserwowane głównie po jej uwodnieniu, a polegające na osłabieniu tekstury. Nasycanie jonami wapnia w czasie blanszowania spowodowało znaczny wzrost zawartości wapnia w tkance. Z uwagi na nieznaczne zmiany właściwości teksturalnych suszu otrzymanego z takiej tkanki można uznać, że nasycanie jonami wapnia tkanki selera podczas jej blanszowania może być jednym ze sposobów wzbogacania tkanki w analizowany pierwiastek.

**Słowa kluczowe:** nasycanie, blanszowanie, suszenie, seler, łamanie, cięcie

### Wprowadzenie

Podczas procesów technologicznych oraz towarzyszących im operacji zawartość składników odżywczych w surowcach ulega zmniejszeniu, co zmusza technologów do opracowywania metod uzupełniania tych strat. Wzbogacanie żywności w substancje odżywcze dotyczy zarówno substancji naturalnie w niej występujących, utraconych podczas obróbki termicznej, mechanicznej bądź innej oraz składników naturalnie w niej niewystępujących, np.: jabłka wzbogacane w witaminę C, batony czekoladowe z kwasami tłuszczowymi omega 3, obecnymi głównie w olejach rybich [3, 7, 8, 13, 15].

---

*Mgr inż. K. Lentas, prof. dr hab. D. Witrowa-Rajchert, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

Nasycanie jest jedną z metod wzbogacania żywności w składniki odżywcze. Nasycanie może być prowadzone pod atmosferycznym, podwyższonym lub obniżonym ciśnieniem. Podstawowym celem nasycania jest wprowadzenie odpowiedniej ilości substancji aktywnej do produktu [2]. Wzbogacanie produktów spożywczych w wapń jest jedną z możliwości podwyższania zawartości tego pierwiastka, szczególnie w produktach naturalnych, takich jak: odtłuszczone mleko, mleko w proszku czy soki owocowe [11]. Jony wapnia są często wykorzystywane do modyfikowania struktury tkanki roślinnej, która może być stosowana jako żywność funkcjonalna bądź jako jej składnik. Według literatury przedmiotu, wprowadzenie jonów wapnia w strukturę tkanki świeżej wpływa na wzrost jędrności i sztywności tkanki roślinnej, gdyż jony wapnia wchodzą w połączenia z pektynami blaszki środkowej, będącej czynnikiem spajającym komórki [4, 6].

Suszenie jest jedną z najstarszych metod utrwalania żywności. Ze względu na coraz większe wymagania dotyczące jakości suszonych produktów spożywczych istnieje potrzeba prowadzenia badań nad możliwością nadania produktom specjalnych form i cech, zwiększając w ten sposób asortyment dostępnych dla konsumenta artykułów. Nasycanie tkanki roślinnej przed suszeniem może być sposobem zmiany właściwości sensorycznych, tekstury i charakterystyki określonych produktów. Tkanki suszonych warzyw po uwodnieniu są najczęściej bardziej miękkie niż w surowym materiale. Przyczyną tego jest między innymi prowadzony w wysokiej temperaturze proces blanszowania, w czasie którego następuje dezaktywacja pektynometylosterazy (PME), odpowiedzialnej za utrzymanie sztywności tkanki [12]. Konsumentom wolą, aby tekstura suszonych produktów po ich rehydracji była zbliżona do surowca. Można to osiągnąć dzięki zastosowaniu niskotemperaturowego blanszowania przez dłuższy czas (LTLT). Blanszowanie w temp. 50 – 70 °C prowadzi do usztywnienia tekstury w wyniku wzmocnienia ścian komórkowych, dzięki aktywności PME, która reaguje z obecnymi w nich pektynami, oraz zmniejszeniu dezintegracji substancji międzykomórkowych, zachodzącej w wysokiej temperaturze [1, 10].

Celem pracy było określenie wpływu nasycania pod ciśnieniem atmosferycznym jonami wapnia oraz warunków prowadzenia blanszowania tkanki selera na właściwości teksturalne suszu. Zakres pracy obejmował blanszowanie selera w wodzie o temp. 60 i 95 °C przez określony czas oraz w roztworze mleczanu wapnia, a następnie suszenie konwekcyjne.

### **Material i metody badań**

Surowcem do badań był seler odmiany Feniks, zebrany w 2006 r. Materiał myto, a następnie krojono w plastry o średnicy 3 cm i grubości 5 mm. Plastry selera poddawano blanszowaniu w wodzie destylowanej przez 5, 10 i 15 min w temp. 60 °C oraz przez 3 min w 90-95 °C oraz w 3% roztworze mleczanu wapnia przez 10 min w temp. 60 °C. Optymalną procentową zawartość mleczanu wapnia w roztworze nasycającym

wybrano na podstawie wcześniejszych badań, w których określono zawartość jonów wapnia, gwarantującą odpowiedni poziom wnikania wapnia do tkanek oraz zapewniającą akceptację konsumentką [9]. Dobór temperatury i czasu blanszowania dokonano na podstawie danych literaturowych, dotyczących blanszowania warzyw w wysokiej i niskiej temperaturze [1, 10, 12].

Blanszowane próbki układano na sicie w pojedynczej warstwie, następnie suszono konwekcyjnie w temp. 70 °C przy prędkości przepływu powietrza 1,8 m/s. Proces suszenia prowadzono do uzyskania trzech powtarzających się wskazań wagi w odstępach 5 min. Poszczególne suszenia powtarzano 2-krotnie i z dwóch partii surowca.

W celu przeprowadzenia testu łamania próbki wysuszone konwekcyjnie poddawano dosuszaniu próżniowemu przez 24 h w temp. 50 °C. Do przeprowadzenia testu użyto 10 plastrów każdego z suszy o zmierzonej grubości, które łamano za pomocą teksturometru Texture Analyzer TA- TX2 firmy Stable Micro Systems Ltd. Prędkość przesuwu głowicy teksturometru wynosiła 55 mm/min. Na podstawie pozornego modułu Younga wyznaczono parametr odkształcenia niszczącego (centralne pęknięcie materiału) suszonych plastrów selera, z zależności [5]:

$$\varepsilon_n = \frac{6 \cdot t \cdot Y}{L^2}$$

gdzie:  $\varepsilon_n$  – odkształcenie niszczące [-],

t – grubość próbki [mm],

Y – przesunięcie głowicy, przy którym materiał pęka [mm],

L – odległość między podporami [mm].

Testowi cięcia poddawano plastry selera suszone konwekcyjnie, a następnie rehydrowane w wodzie destylowanej w temp. pokojowej przez 30 min. Po upływie tego czasu mierzono średnicę oraz grubość każdego plastra. Doboru czasu uwadniania dokonano na podstawie dostępnej literatury oraz szeroko prowadzonych badań w Katedrze Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, na Wydziale Nauk o Żywności SGGW. Okres 30 min jest czasem wystarczającym do uwodnienia plastrów suszonego selera, których grubość po suszeniu wynosiła ok. 1 mm. Ponadto taki czas zapewnia, że nastąpiła dyfuzja rozpuszczalnych składników suchej substancji do otaczającej wody, co mogłoby mieć wpływ na teksturę badanych próbek. Do przeprowadzenia testu cięcia wykorzystano jednonożowy element tnący o długości 62 mm, wysokości 24 mm i grubości 0,5 mm. Podczas testu nóż przesuwiał się wzdłuż metalowej podstawki ze szczeliną, umożliwiającą wciśnięcie, przecięcie oraz częściowe wyciśnięcie próbki. Testowi poddawano każdorazowo 10 uwodnionych plastrów. Obliczanym parametrem była praca cięcia, jako pole pod krzywą, obrazującą zmiany siły w funkcji wymiaru próbki w przeliczeniu na 1 g suszu.

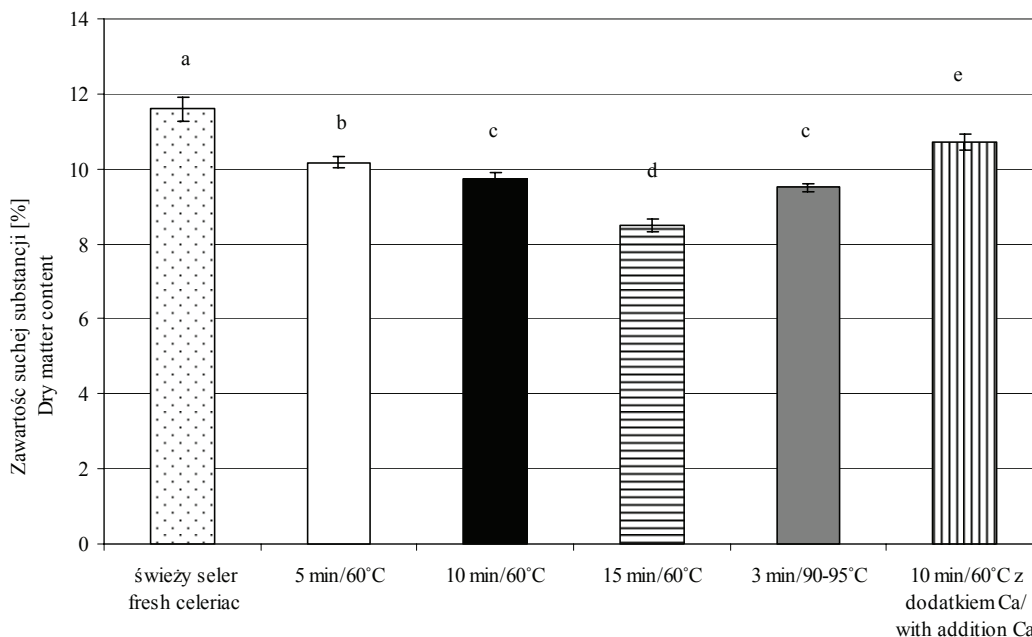
Oznaczanie zawartości wapnia w suszu blanszowanym 10 min w wodzie destylowanej i w 3% roztworze mleczanu wapnia w temp. 60 °C wykonywano w Centrum

Analitycznym SGGW, metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej, wg procedury PB 09 wyd. 3 z 25.05.2005 roku.

Wyniki poddano analizie statystycznej, przy zastosowaniu jednoczynnikowej analizy wariancji w programie Statgraphics i testu Student-Newman-Keuls, przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

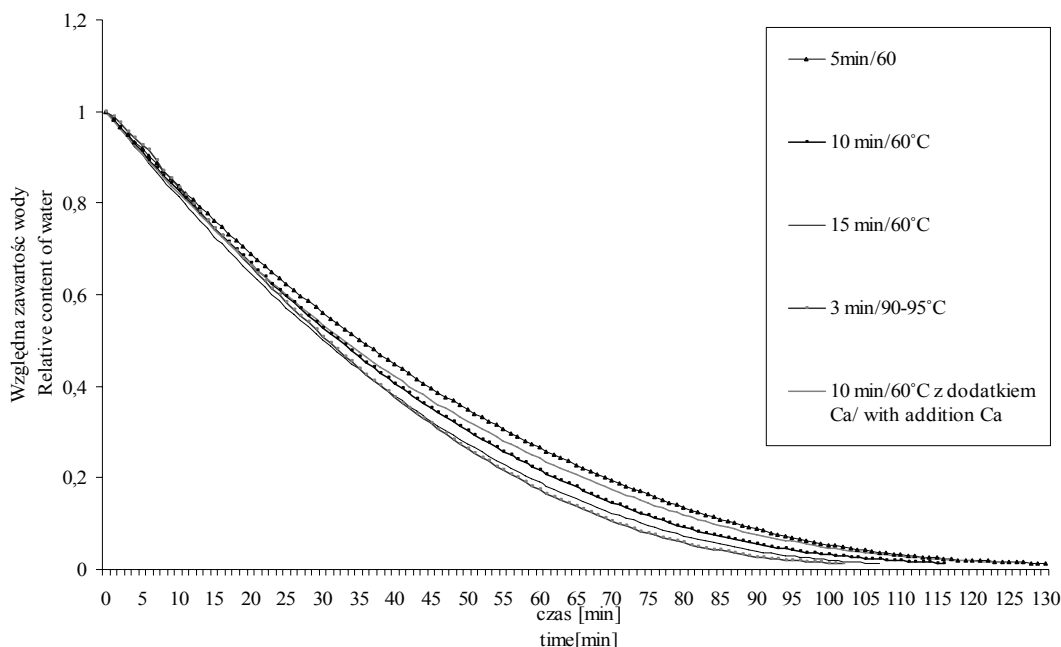
### Wyniki i dyskusja

Zawartość suchej substancji w świeżym selerze wynosiła  $11,6 \pm 0,32$  %, natomiast po procesie blanszowania poziom ten obniżył się do ok. 8,5 – 10 % (rys. 1). Im dłużej prowadzono proces blanszowania w temp. 60 °C, tym mniejszą zawartość suchej substancji otrzymywano w selerze. Stosując temp. 90 – 95 °C przez 3 min zawartość suchej substancji w tkance była na takim samym poziomie, co w próbce blanszowanej w niższej temperaturze przez 10 min. Najmniejszy, ale statystycznie istotny, ubytek suchej substancji obserwowano podczas blanszowania w 3 % roztworze mleczanu wapnia, co może być związane z wnikiem jonów wapnia do struktury tkanki. Stwierdzono, że zawartość wapnia w suszu blanszowanym w roztworze mleczanu wapnia zwiększyła się prawie czterokrotnie, do wartości  $1,357 \pm 0,056$  % w porównaniu z suszem blanszowanym w wodzie destylowanej ( $0,357 \pm 0,022$  %).



Rys. 1. Średnia zawartość suchej substancji w selerze po blanszowaniu, w zależności od warunków blanszowania.

Fig. 1. Average content of dry matter in celeriac after blanching depending on the blanching conditions.



Rys. 2. Kinetyka suszenia konwekcyjnego selera.

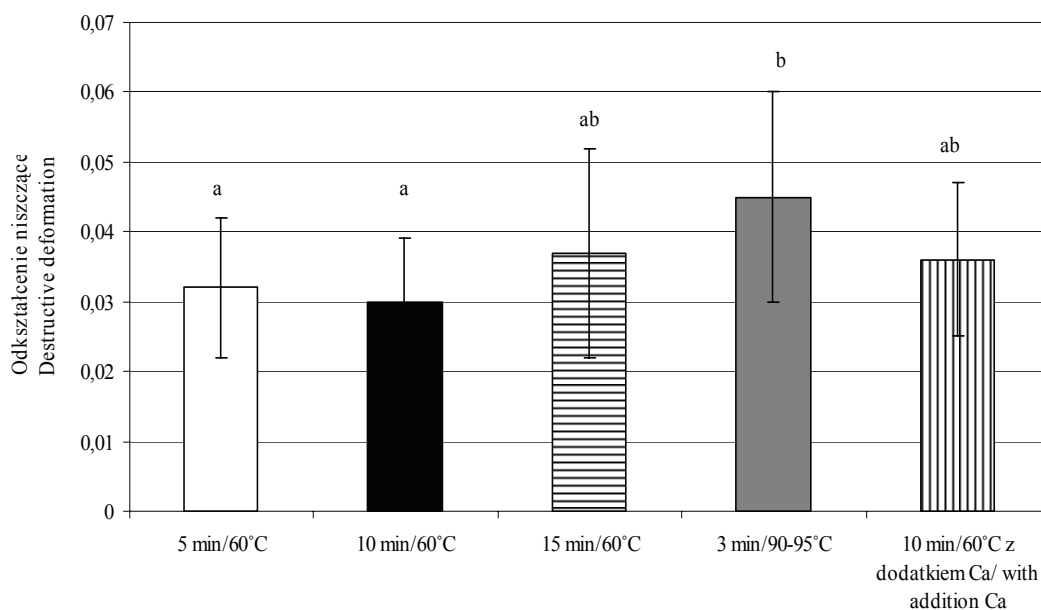
Fig. 2. Kinetics of convective drying of celeriac.

Na podstawie przebiegu krzywych suszenia (rys. 2) stwierdzono, że czas suszenia uległ znacznemu skróceniu w miarę wydłużania czasu blanszowania. Wraz ze wydłużeniem czasu blanszowania (5 - 10 - 15 min) w temp. 60 °C, czas osiągnięcia poziomu  $u/u_0 = 0,0135$  skrócił się i wyniósł odpowiednio 131, 120 i 112 min. Zauważono więc tendencję, że im więcej wody znajdowało się w selerze po blanszowaniu, co było związane z dłuższym czasem blanszowania i prawdopodobnie większym stopniem rozluźnienia powierzchni tkanki, tym krócej trwał proces suszenia. Blanszowanie przez 3 min w temp. 90-95 °C skróciło czas osiągnięcia analizowanego poziomu zawartości wody w jeszcze większym stopniu, do 109 min. Próbkę selera nasycanego podczas blanszowania w temp. 60 °C przez 10 min w 3 % roztworze mleczanu wapnia suszyły się do  $u/u_0 = 0,0135$  średnio przez 122,5 min. Nasycanie tkanki selera podczas blanszowania 3 % roztworem mleczanu wapnia nie różnicowało statystycznie istotnie czasu suszenia, w stosunku do próbek blanszowanych w tej samej temperaturze i czasie, tj. 60 °C przez 10 min, w wodzie destylowanej.

Test łamania, blanszowanych w różnych warunkach plastrów selera, a następnie suszonych wykazał, że największe odkształcenie niszczące, wynoszące 0,045, wystąpiło przy łamaniu próbek nasycanych podczas blanszowania w wodzie destylowanej przez 3 min w 90 - 95 °C (rys. 3). Wysoka temperatura obróbki wstępnej była więc przyczyną

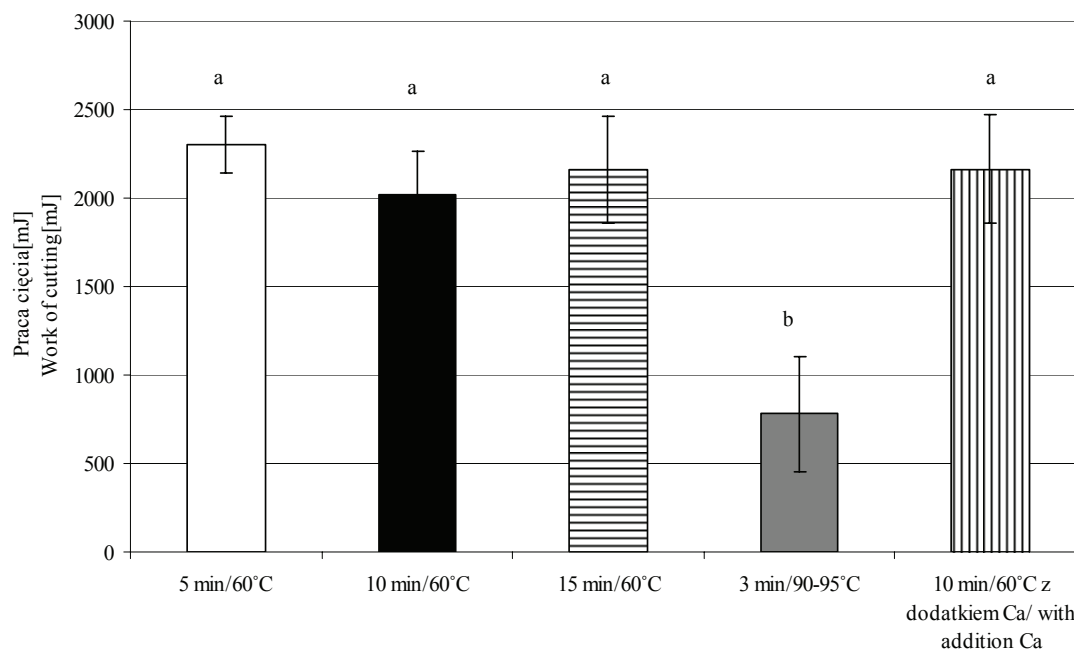
największego usztywnienia suszonej tkanki. Jony wapnia natomiast nie wpłynęły znacząco na teksturę suszonego materiału, ocenianą na podstawie testu łamania. Jednak różnice pomiędzy wartościami odkształcenia niszczącego różnych suszy były nieznaczne. Wyniki badań nie potwierdziły więc doniesień literaturowych na temat wpływu jonów na zwiększenie sztywności tkanki roślinnej. Należy jednak zaznaczyć, że badania opisywane w literaturze dotyczą różnych tkanek, np.: ziemniaka, marchwi czy jabłka [4], a nie tkanki selera. Duże wartości odchyłeń standardowych dot. pomiarów właściwości mechanicznych w przypadku tkanek biologicznych zdarzają się bardzo często [5]. Wynikają z charakteru i budowy surowca: poszczególne plastry mogą pochodzić z różnych części bulwy, co może znacznie różnicować otrzymane wyniki doświadczeń.

Z przeprowadzonego testu cięcia rehydrowanych plastrów selera wynika, że czas blanszowania w temp. 60 °C przed suszeniem nie miał wpływu na pracę cięcia, która wahała się w granicach 2000-2300 mJ (rys. 4). Blanszowanie w 3 % roztworze mleczanu wapnia również nie doprowadziło do istotnych zmian wartości pracy cięcia rehydrowanego selera. Zauważono natomiast istotnie mniejszą, prawie trzykrotnie, wartość pracy cięcia rehydrowanego selera blanszowanego przed suszeniem w wysokiej temperaturze. Świadczy to o znacznym osłabieniu tekstury tkanki selera, spowodowanym działaniem wysokiej temperatury i dezaktywacją pektynometyloesterazy, odpowiedzialnej za utrzymanie sztywności tkanek roślinnych [1, 10, 12].



Rys. 3. Wartości odkształcenia niszczącego próbki suszonego selera w zależności od warunków blanszowania surowca.

Fig. 3. Values of deformation destructing dried celeriac samples depending on the blanching conditions of raw material.



Rys. 4. Wartości pracy cięcia rehydrowanego suszu selera, w zależności od warunków blanszowania surowca.

Fig. 4. Work value of cutting rehydrated dried celeriac depending on the blanching conditions of raw material.

### Wnioski

1. Analizując wyniki otrzymane na podstawie przebiegu krzywych suszenia selera stwierdzono, że im dłuższy był czas blanszowania w wodzie destylowanej, tym osiągnano krótszy czas suszenia. Blanszowanie w roztworze mleczanu wapnia nie spowodowało zmian w czasie suszenia, w porównaniu z procesem prowadzonym w wodzie w tych samych warunkach.
2. Jednocześnie badania wskazują, że działanie wysokiej temperatury podczas tradycyjnego blanszowania powoduje istotne zmiany we właściwościach mechanicznych suszonej tkanki selera, obserwowane głównie po jej uwodnieniu, a polegające na osłabieniu tekstury.
3. Nasycanie jonami wapnia w czasie blanszowania spowodowało znaczny wzrost zawartości wapnia w tkance. Z uwagi na nieznaczne zmiany właściwości teksturalnych suszu otrzymanego z takiej tkanki można uznać, że nasycanie jonami wapnia tkanki selera podczas jej blanszowania może być jednym ze sposobów wzbogacania tkanki w analizowany pierwiastek.



*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Abu-Ghannam N., Crowley H.: The effect of low temperature blanching on the texture of whole processed new potato. *J. Food Eng.*, 2006, **74**, 335-344.
- [2] Baker R.A., Wicker, L.: Current and potential application of enzyme infusion in the food industry. *Trends Food Sci. Technol.*, 1996, **5 (7)**, 279-284.
- [3] Cygan P., Waszkiewicz-Robak B., Świdorski F.: Żywność funkcjonalna Przyszłość, perspektywy, trendy. *Przem. Spoż.*, 2003, **3**, 12-15 i 46.
- [4] Izumi H., Wataha A.E.: Calcium treatments affects storage quality of shredded carrot. *J. Food Sci.*, 1994, **59 (1)**, 106-109.
- [5] Jakubczyk E., Marzec A.: Właściwości mechaniczne chrupkich/kruchych ciastek. *Inż. Roln.*, 2006, **3 (78)**, 31-38.
- [6] Kowalska H., Wyrozębska M.: Wpływ jonów wapnia na właściwości sensoryczne marchwi odwadnianej osmotycznie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1 (46)**, 44 – 51.
- [7] Kowalska, H.: Wpływ witaminy C na przebieg odwadniania osmotycznego jabłek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **4 (45)**, Supl., 109-119.
- [8] Krygier K.: Żywność funkcjonalna – żywność XXI wieku. *Przem. Spoż.*, 2002, **4**, 2-4 i 26.
- [9] Lentas K.: Wpływ wstępnego nasycania wapniem tkanki roślinnej na teksturę i właściwości rekonstrukcyjne suszu. Praca magisterska, SGGW, Warszawa 2007.
- [10] Liu E. Z., Scanlon M.G.: Modeling the effect of blanching conditions on the texture of potato strips. *J. Food Eng.*, 2007, **81**, 292-297.
- [11] Nadolna I.: Rola wzbogacanej żywności w racjonalnym żywieniu. *Przem. Spoż.*, 2000, **7**, 4-6.
- [12] Ni L., Lin D., Barrett D.M.: Pectin methylesterase catalyzed firming effects on low temperature blanched vegetables. *J. Food Eng.*, 2005, **70**, 546-556.
- [13] Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A.: *Ogólna technologia żywności*. WNT, Warszawa 2004.
- [14] Sikorski Z.E. (red.): *Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności*. WNT, Warszawa 1994.
- [15] Świdorski F. (red.): *Żywność wygodna i funkcjonalna*. WNT, Warszawa 2003.

**EFFECT OF BLANCHING CONDITIONS OF CELERIAC TISSUE ON THE TEXTURE PROPERTIES OF DRIED MATERIAL**

## S u m m a r y

The objective of this paper was to study the effect of saturation using calcium ions, as well as the effect of conditions of blanching celeriac tissues on the kinetics of drying process and the texture properties of dried material.

The blanching process was performed in distilled water at 60 °C and 95 °C, during varying time periods, as well as in the calcium lactate solution. The following was determined: destructive deformation destructing dried vegetable with the use of a breaking test; the cutting work of the hydrated celeriac. The analysis of the results obtained based on the celeriac drying curves allowed for the statement that the longer the duration time of blanching in distilled water was, the shorter the duration time of drying celeriac was. When blanching in the calcium lactate solution, no changes in the duration time of drying were found compared to the process performed in distilled water under the same conditions. On the other hand, the investigation results prove that high temperature if applied to traditional blanching process causes significant changes to occur in the mechanical properties of the celeriac tissue being dried, found mainly after the celeriac tissue is hydrated, i.e. weakening of the tissue texture. The saturation using calcium ions during blanching caused a significant increase in the Ca content in the tissue. Owing to insignificant changes in the textural properties of dried material produced from this tissue, the conclusion is that the saturation of the celeriac tissue using Ca ions during blanching can be one of the methods of enriching the tissue by adding the element analyzed.

**Key words:** saturation, blanching, drying, celeriac, breaking, cutting ☒

DARIUSZ PIOTROWSKI, JOANNA BIRONT, ANDRZEJ LENART

## BARWA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ODWADNIANYCH OSMOTYCZNIE I SUSZONYCH SUBLIMACYJNIE TRUSKAWEK

### Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu odwadniania osmotycznego na barwę i wybrane właściwości fizyczne suszonych sublimacyjnie truskawek. Odwadnianie osmotyczne prowadzono w 67,5 % syropie skrobiowym o równoważniku glukozowym DE 30 - 35 w temperaturze 20 i 50°C w warunkach dynamicznych. Dodatkowo część truskawek przed wstępną obróbką pokrywano błonami wykonanymi z roztworu pektyny niskometylowanej (2 %) lub z roztworu alginianu sodu (0,75 %). Niezależnie od początkowej zawartości wody w surowcu, suszenie sublimacyjne przez 24 h doprowadziło do podobnego poziomu końcowej zawartości wody (średnio około 0,0432 g wody/g s.s.). Liofilizowane truskawki, uprzednio jedynie zamrożone, uzyskały najniższą aktywność wody ( $a_w = 0,163$ ) względem wysuszonych owoców poddanych działaniu cukrów w syropie skrobiowym ( $a_w$  od 0,195 do 0,250). Wytworzone na powierzchni owoców powłoki ograniczyły wnikanie substancji osmoaktywnej do tkanki. Proces odwadniania osmotycznego, niezależnie od zastosowanych parametrów, wpłynął w większości próbek na rozjaśnienie barwy produktu, przy czym najmniejszą jasność powierzchni uzyskały owoce odwadniane przez 3 h w temp. 50 °C. Nastąpił wzrost bezwzględnej różnicy barwy  $\Delta E$  truskawek liofilizowanych wraz z wydłużaniem czasu odwadniania osmotycznego. W wyniku wydłużania czasu obróbki wstępnej w pierwszej fazie rejestrowanych odkształceń następował wyraźny wzrost wytrzymałości na ściskanie owoców po liofilizacji. Truskawki odwadniane przez 20 h i wysuszone sublimacyjnie były najbardziej kruche.

**Słowa kluczowe:** suszenie sublimacyjne, zawartość cukrów, aktywność wody, barwa, właściwości mechaniczne, truskawki

### Wprowadzenie

Jednym ze sposobów wstępnego utrwalania żywności jest stosowanie odwadniania osmotycznego, w wyniku którego otrzymany produkt jest częściowo odwodniony i jednocześnie wysycony substancją osmoaktywną. Uzyskany materiał staje się półproduktem w następnych procesach technologicznych [17]. Suszenie sublimacyjne na skalę przemysłową stosowane jest tylko w niektórych działach przemysłu spożywcze-

---

*Dr inż. D. Piotrowski, mgr inż. J. Biront, prof. dr hab. A. Lenart, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

go np. do suszenia kawy rozpuszczalnej. Najczęściej zadane ciśnienie, temperaturę ogrzewanych płyt, szybkość mrożenia materiału uznaje się za najistotniejsze parametry wpływające na czas suszenia sublimacyjnego oraz na wskaźniki jakości, w tym składowe i parametry barwy oraz właściwości fizyczne uzyskanego produktu [4]. Podwyższanie temperatury półki powyżej określonego poziomu powodowało np. zmianę właściwości liofilizowanego czosnku w odniesieniu do liczby wytwarzanych porów tak, że zbliżały się one do właściwości suszu konwekcyjnego [14]. Barwa liofilizatów jest bardziej zbliżona do barwy surowca wyjściowego niż suszy otrzymanych innymi metodami. Obróbka wstępna typu odwadnianie osmotyczne zastosowana przed suszeniem sublimacyjnym truskawek prowadzona odpowiednio długo zmienia strukturę wewnętrzną materiału, wpływa na zakres i szybkość adsorpcji pary wodnej uzyskanych liofilizatów [1, 5]. Obserwuje się tendencję do coraz częstszego stosowania powłok jadalnych np. pektynowych lub alginianowych, służących do pokrywania powierzchni warzyw i owoców, w tym truskawek [6, 9, 12], które zapobiegają niekorzystnym zmianom mikrobiologicznym, chemicznym i fizycznym.

Celem pracy było określenie wpływu odwadniania osmotycznego na barwę i wybrane właściwości fizyczne suszonych sublimacyjnie truskawek.

### **Material i metody badań**








Surowiec do badań stanowiły całe mrożone truskawki odmiany Senga Sengana, bez szypulek, klasy I o średniej wielkości, które wyprodukowano zgodnie z Polską Normą [11]. Do chwili wykorzystania na potrzeby doświadczenia były one przechowywane w torebkach foliowych w stałej temp. -18 °C.

Odwadnianie osmotyczne truskawek prowadzono w maltozowym syropie skrobiowym (producent: JAR Jaskulski Aromaty, Warszawa) o równoważniku glukozowym DE 30 - 35 i o stężeniu 67,5 %, w temp. 20 i 50 °C w warunkach dynamicznych (ruch drgający o amplitudzie 10 cykli/min). Stosunek masy surowca do masy roztworu odwadniającego równy był 1:4, a czas trwania procesu wynosił 0,5; 3 i 20 h.

Część truskawek przed procesem odwadniania powleczono błonami. Jako substancje błonotwórcze wykorzystano: alginian sodu oraz pektynę niskometylowaną o stopniu zestyfikowania 32 %. Do badań wybrano następujące roztwory substancji błonotwórczych: roztwór alginianu sodu - stężenie 0,75 % oraz roztwór pektyny niskometylowanej - stężenie 2 %. Truskawki przeznaczone do powlekania ważono i zanurzano na 30 s w uprzednio przygotowanym roztworze substancji błonotwórczej. Truskawki powleczone alginianem sodu podsuszano w temp. 70 °C przez 10 min w suszarce komorowej. Przy wytwarzaniu błon zawierających pektynę konieczne było również zanurzenie w 2 % roztworze chlorku wapnia. Bezpośrednio po powlekanii truskawki poddawano odwadnianiu osmotycznemu.

Tabela 1

Zestawienie oznaczeń metod odwadniania stosowanych na rysunkach.  
List of codes used to denote dehydration methods applied in Figures.

Legenda Legend	Kod odwadniania i suszenia Dehydration and drying code	Metody odwadniania osmotycznego Osmotic dehydration methods		
		Temperatura [°C] Temperature [°C]	Czas [h] Time [h]	Powłoka Coating
	1	20	0,5	Brak / Absent
	2	20	3	Brak / Absent
	3	20	20	Brak / Absent
	4	50	3	Brak / Absent
	5	20	3	Alginianowa / Alginate
	6	20	3	Pektynowa / Pectine
	7	Surowiec nieodwodniony / Non-dehydrated raw material		

Umieszczane owoce na półkach liofilizatora ważono z dokładnością do 0,01 g i wstawiano wraz ze statywem do zamrażarki ProfiMaster (National Lab GmbH) na 2 h o temp. -70 °C. Truskawki, których nie poddawano obróbce wstępnej domrażano w temp. -70 °C przez 1 h, od temp. -18 °C.

Zamrożone truskawki suszono w laboratoryjnym liofilizatorze typu ALPHA 1-4 (Martin Christ, Osterode, Niemcy). W odniesieniu do wszystkich prób przyjęto stałe parametry procesu: ciśnienie 63 Pa; temp. półki 30 °C; ciśnienie bezpieczeństwa 103 Pa. Całkowity czas suszenia jednej partii wynosił 24 h (tab. 1).

Liofilizowane truskawki analizowano po przechowywaniu w zaciemnionym pomieszczeniu przez 1 - 2 tygodni, w temp. 20 - 25 °C. Oznaczano w nich zawartość suchej substancji [2], ekstraktu (za pomocą refraktometru RL1 PZO), aktywność wody (w urządzeniu Aqua Lab CX-2 firmy Dekagon Device Inc), zawartość cukrów (metodą kolorymetryczną po reakcji z kwasem 3,5-dinitrosalicylowym) [16], barwę (za pomocą fotokolorymetru Chroma-Meter serii CR-300 firmy Minolta, układ CIE L\*a\*b\*) i właściwości mechaniczne, przeprowadzając na Uniwersalnej Maszynie Wytrzymałościowej ZWICK, model 1445, test ściskania ze stałą prędkością 20 mm/min do odkształcenia ok. 20 % [15]. Suszenia sublimacyjne, jak i odwadnianie wykonano w dwóch powtórzeniach w każdym wariantcie metody, a oznaczenia zawartości i aktywności wody w trzech powtórzeniach. Po przeprowadzeniu analizy poszczególnych parametrów z 10 powtórzeń krzywych ściskania truskawek wybierano do obliczenia

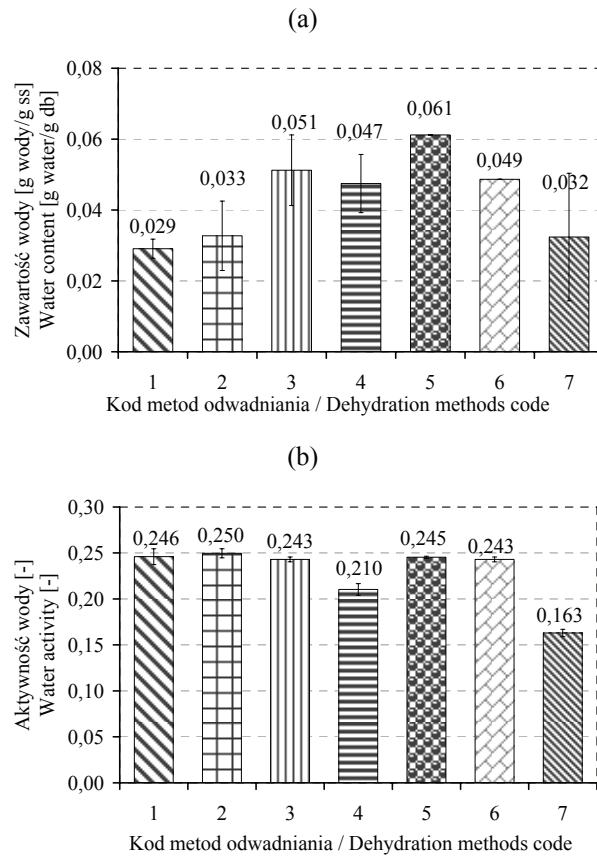
wartości średniej najczęściej 8 powtórzeń. Również do obliczeń średnich wartości parametrów barwy uwzględniano 8 powtórzeń pomiarów, a każdemu z uśrednionych pomiarów wykonywano 3 zdjęcia fotokolorymetrem.

Po analizie wyników zawartości i aktywności wody oraz jasności z poszczególnych powtórzeń stawiano hipotezę o równości średnich w próbie. W zależności od wyników testu równości wariancji grupowych (test Levene'a) wybierano statystykę F lub Welcha testujące równość wartości średnich grupowych. Do analizy istotności różnic porównywanych średnich wybrano test Bonferroniego (test wielokrotnego porównania) lub T2 Tamhanea (test rozstępów). Do obliczeń statystycznych wykorzystano program SPSS for Windows (wersja 14 PL) firmy SPSS Inc [3].

### Wyniki i dyskusja

Uzyskano zbliżoną zawartość wody w poszczególnych liofilizatach truskawkowych (rys. 1a, średnio około 0,0432 g wody/g s.s.) mimo zaistniałych różnic w poziomach jej wartości w półproduktach po procesie odwadniania osmotycznego. Test równości wartości średnich grupowych na poziomie istotności  $\alpha = 0,01$  wykazał brak zróżnicowania wyników zawartości wody, a test wielokrotnego porównania na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  wykazał jedną statystycznie istotną różnicę pomiędzy średnimi zawartościami wody suszy (1) i (5) (z truskawek odwadnianych w maltozowym syropie skrobiowym w temp. 20 °C przez 0,5 h i z truskawek powleczonych błoną alginianową i odwadnianych przez 3 h; tab. 2).

W przeprowadzonych doświadczeniach można zaobserwować wpływ zmiennych parametrów odwadniania osmotycznego na uzyskane wartości aktywności wody liofilizowanych truskawek. Wyniki zawierały się w przedziale od 0,163 do 0,250 (rys. 1b). Owoce zamrożone i bezpośrednio wysuszone sublimacyjnie charakteryzowały się najniższą z podanego zakresu aktywnością wody. Wykazano, że wstępne odwadnianie osmotyczne powodowało podwyższenie aktywności wody produktu suchego w porównaniu z truskawkami, które nie zostały poddane obróbce osmotycznej na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  (różnice pomiędzy wartościami średnimi statystycznie istotne, tab. 2). Natomiast wszystkie truskawki w temp. 20 °C cechowały się znacznie wyższą aktywnością wody na poziomie przekraczającym 0,24. Wykazano, że względem szeregu aktywności wody przedstawionej grupy liofilizatów aktywność wody suszu z truskawek odwadnianych w temp. 50 °C różniła się statystycznie na poziomie istotności  $\alpha = 0,01$  (tab. 2). O ile aktywność wody truskawek liofilizowanych przez 24 h, poddanych osmotycznemu odwadnianiu lub bez tej obróbki, badanych przez Ciurzyńską i Lenarta [1] była niższa, to aktywność wody truskawek nieodwadnianych, suszonych przez 20 h określona zarówno przez Marzec i Lenarta [8], jak i Piotrowskiego i wsp., [10] była wyższa i wynosiła około 0,200.



Rys. 1. Wpływ parametrów odwadniania osmotycznego na: (a) zawartość wody, (b) aktywność wody suszonych sublimacyjnie truskawek (objaśnienia w tab. 1.)

Fig. 1. Effect of osmotic dehydration parameters on: (a) water content, (b) water activity of freeze-dried strawberries (explanations in Tab. 1)

Proces odwadniania osmotycznego, niezależnie od zastosowanych parametrów, wpłynął w większości próbek na podniesienie jasności liofilizowanego produktu (rys. 2a). Jedyny wyjątek stanowiły owoce odwadniane w temp. 50 °C (4), których najmniejsza jasność różniła się statystycznie na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  względem wszystkich pozostałych wartości jasności otrzymanych liofilizatów (tab. 2). Przyczyną wskazanego kierunku zmian może być wpływ obróbki cieplnej na mało stabilne termicznie barwniki antocyjanowe występujące w truskawkach. Efektem niszczenia barwników antocyjanowych m.in. z udziałem enzymów rodzimych lub dodanych, w przypadku braku określonych związków lub grup chemicznych, może być pociemnienie barwy w wyniku wytworzenia czerwono-brunatnych barwników [18]. W związku z tym podwyższenie temperatury w czasie odwadniania wpływa negatywnie

na barwę owoców, powodując ich ciemnienie. Natomiast wydłużenie czasu osmotycznego odwadniania w syropie skrobiowym do 20 h wywołało, z jednym wyjątkiem, statystycznie istotne podniesienie jasności wysuszonych truskawek względem jasności pozostałych liofilizatów (tab. 2).

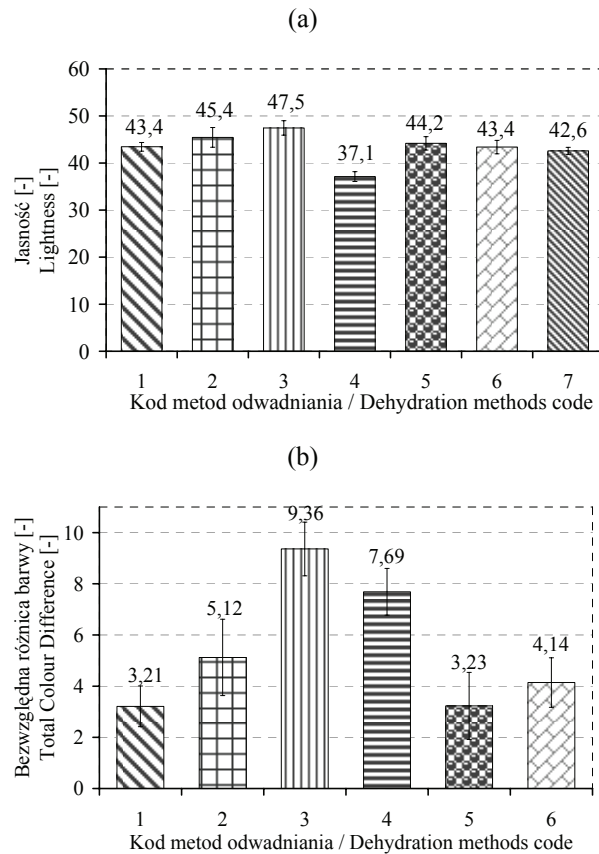
Tabela 2

Zestawienie obliczeń testów lub statystyk wybranych właściwości liofilizatów truskawkowych.  
Comparative list of test or statistics calculations for some selected properties of the lyophilized strawberries.

Właściwość Property	Obliczona istotność – test lub statystyka Calculated significance – test or statistics			Pary o istotnie różniące się różnicy wartości średnich – test Pairs with significantly varying difference of mean values – test		Poziom istotności Signifi- cance level
	Levene Levene	F F	Welcha Welch	Bonferroni Bonferroni	T2 Tamhane T2 Tamhane	
Zawartość wody Water content	0,095	0,018	0,000	Brak / Absent	—	0,01
Zawartość wody Water content	0,095	0,018	0,000	1+5	—	0,05
Aktywność wody Water activity	0,023	0,000	0,000	1+4, 1+7, 2+4, 2+7, 3+4, 3+7, 4+5, 4+6, 4+7, 5+7, 6+7	—	0,01
Aktywność wody Water activity	0,023	—	0,000	—	1+7, 2+4, 2+7, 3+7, 4+7, 5+7, 6+7	0,05
Jasność Lightness	0,003	—	0,000	—	1+3, 1+4, 2+4, 3+4, 3+5, 3+6, 3+7, 4+5, 4+6, 4+7	0,05

Analizując bezwzględną różnicę barwy  $\Delta E$  truskawek suszonych sublimacyjnie wykazano, że parametr ten jest w ich przypadku znacznie wyższy, niż w półprodukcie tj. owoców odwadnianych osmotycznie. Wraz z wydłużaniem czasu odwadniania osmotycznego, a zatem i zwiększaniem zawartości cukru, występował wzrost obliczonego parametru  $\Delta E$  truskawek liofilizowanych (rys. 2b). Susze uzyskane z truskawek odwodnionych w temp. 50 °C (4) miały wyższe wartości rozpatrywanego parametru o około 50 % w porównaniu z owocami uprzednio odwodnionymi w temp. 20 °C (2). Natomiast w truskawkach wysuszonych sublimacyjnie, pokrytych powłokami (5 i 6) przed procesem osmotycznego odwadniania, o mniejszej zawartości cukrów oznaczono o 20 – 35 % mniejsze wartości bezwzględnej różnicy barwy  $\Delta E$  względem suszu uzyskanego z surowca odwodnionego osmotycznie (2).



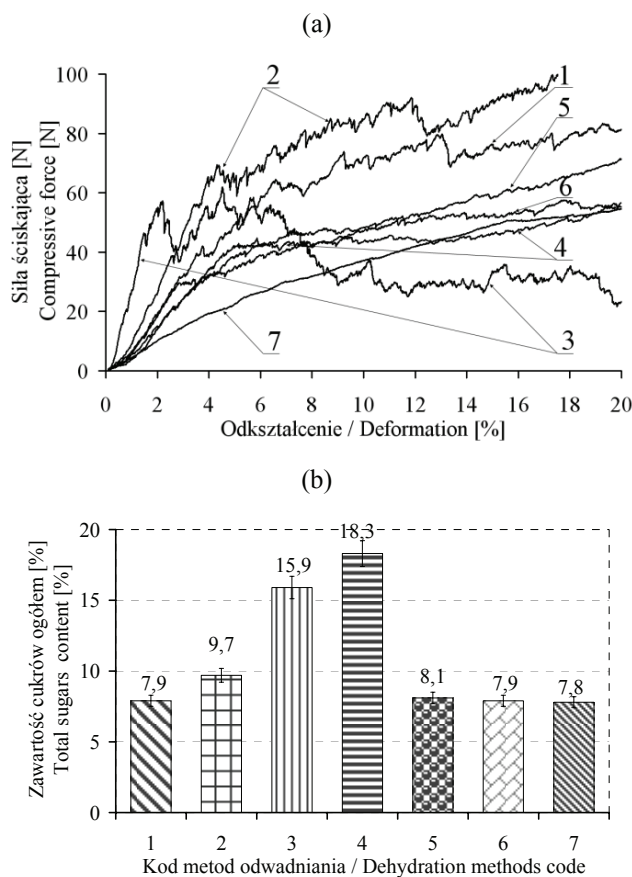


Rys. 2. Wpływ parametrów odwadniania osmotycznego na (a) jasność  $L^*$  (b) bezwzględną różnicę barwy  $\Delta E$  suszonych sublimacyjnie truskawek (Objaśnienia w tab. 1).

Fig. 2. Effect of osmotic dehydration parameters on: (a)  $L^*$  lightness; (b) absolute colour difference,  $\Delta E$ , of the freeze-dried strawberries (explanations/legend in Tab. 1).

Rejestrowana maksymalna siła ściskania liofilizowanych truskawek wzrastała wraz z wydłużaniem czasu odwadniania, jak i ze wzrostem temperatury (rys. 3a). Jednak, wysuszone owoce po 20 h odwadniania osmotycznego (3), pomimo osiągnięcia najwyższych wartości sił w początkowej fazie ściskania, były najbardziej kruche. Przy dalszym nacisku rozpadały się na kilka części, a krzywa z uśrednionych rejestrowanych sił ściskających przy odkształceniu w zakresie 8 - 20 % przebiegała najniżej. Uśrednione krzywe ściskania liofilizatów z truskawek powleczonych powłokami i odwodnionych w przypadku całego zakresu odkształcenia przebiegały poniżej uśrednionej krzywej porównywalnego materiału niepewlezonego błoną (2). O ile przebieg rozpatrywanych krzywych odnoszących się do wysuszonych owoców powleczonych powłokami w początkowym zakresie odkształcenia był zbliżony, to przy odkształce-

niach z zakresu 12 - 20 % liofilizowane truskawki, uprzednio powleczone błoną alginianową i odwodnione osmotycznie (5), uzyskiwały większą siłę ściskającą niż stosowny produkt uprzednio powleczony błoną z pektyny niskometylowanej (6). Przyjmuje się, że znajomość wpływu aktywności wody na właściwości reologiczne produktów liofilizowanych może być przydatna nie tylko do optymalizacji procesu suszenia, ale i do projektowania właściwości gotowego produktu [13].



Rys. 3. Wpływ parametrów odwadniania osmotycznego na: (a) siłę ściskania suszonych sublimacyjnie truskawek, (b) zawartość cukrów ogółem w odwadnianych osmotycznie truskawkach (objaśnienia w tab. 1).

Fig. 3. Effect of osmotic dehydration parameters on: (a) compressive force of freeze-dried strawberries, (b) content of total sugars in osmotically dehydrated strawberries (explanations in Tab. 1).

Wyznaczone zawartości cukrów w nieodwadnianych osmotycznie truskawkach (rys. 3b) nie odbiegały od wartości typowych. Natomiast największy wpływ na zmiany zawartości cukrów w odwadnianych osmotycznie owocach miała ilość syropu skro-

biowego, jaka przeniknęła do tkanki w czasie tego procesu. Zmiany zawartości cukrów w czasie odwadniania osmotycznego zależały między innymi od ich początkowej zawartości w surowcu. Zawartość cukrów w badanych truskawkach rosła wraz z wydłużaniem czasu, jak i temperatury procesu (rys. 3b). Największą zawartość cukrów ogółem (18,3 %) zaobserwowano w truskawkach odwadnianych przez 3 h w temp. 50 °C (4). Natomiast najmniejszą zawartość cukrów ogółem 7,9 % oznaczono w truskawkach odwadnianych w krótkim czasie, czyli przez 0,5 h w temp. 20 °C (1). Odwadniane osmotycznie przez 3 h truskawki, uprzednio powleczone błoną alginianową (5) wykazywały tendencje do osiągnięcia nieznacznie większej zawartości cukrów niż owoce uprzednio powleczone błoną z pektyny niskometylowanej (6) lub truskawki bez błony odwadniane w krótkim czasie (1).

### Wnioski

1. W wyniku wielogodzinnej liofilizacji truskawek odwadnianych osmotycznie w syropie skrobiowym otrzymano mniej statystycznie istotnych różnic zawartości wody w suszach w porównaniu z różnicami aktywności wody w tej samej grupie produktów.
2. Wstępne odwadnianie osmotyczne powodowało istotne podwyższenie aktywności wody liofilizowanych truskawek. Aktywność wody suszu liofilizowanego była tym większa, im większy był przyrost masy suchej substancji w wyniku odwadniania osmotycznego. Natomiast wykorzystanie przyrostu zawartości cukrów w odwadnianych osmotycznie truskawkach do przewidywania aktywności wody suszu liofilizowanego nie było możliwe.
3. Odwadnianie osmotyczne prowadzone w temp. 20 °C, niezależnie od wprowadzenia powłok z alginianu lub pektyny, wpłynęło na podniesienie jasności liofilizowanych truskawek. Wraz z wydłużaniem czasu odwadniania osmotycznego występował wzrost bezwzględnej różnicy barwy truskawek suszonych sublimacyjnie.
4. Zmiany struktury wewnętrznej, spowodowane obecnością substancji osmotycznej w owocach truskawek, zostały ograniczone po wprowadzeniu powłok ochronnych. Zwiększenie siły potrzebnej do zniszczenia struktury otrzymanych suszy, w stosunku do truskawek, które nie zostały poddane obróbce wstępnej, było niewielkie. W wyniku wydłużenia czasu odwadniania osmotycznego jedynie w pierwszej fazie rejestrowanych odkształceń następował wzrost wytrzymałości na ściskanie owoców po liofilizacji. Truskawki odwadniane przez 20 h i wysuszone sublimacyjnie były najbardziej kruche.
5. Liofilizowane truskawki, uprzednio powleczone błoną alginianową i odwodnione osmotycznie, w odniesieniu do większości rozpatrywanych właściwości wykazywały tendencje do osiągnięcia nieznacznie większych wartości (zawartość i aktywność wody, jasność, siła ścisająca przy odkształceniach z zakresu 12-20 %) niż liofilizowane truskawki bez powłok.

zowane truskawki uprzednio powleczone błoną z pektyny niskometylowanej i odwodnione.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura


- [1] Ciurzyńska A., Lenart A.: Wpływ rodzaju substancji osmotycznej na adsorpcję pary wodnej przez liofilizowane truskawki. *Inż. Rol.*, 2007, **11 5 (93)**, 53-62.
- [2] Drzazga B.: Analiza techniczna w przemyśle spożywczym. WSiP, Warszawa 1992, s. 302-305.
- [3] Górniak J., Wachnicki J.: Pierwsze kroki w analizie danych. SPSS Polska, Kraków 2004, s. 11-231.
- [4] Hammami Ch., René F., Marin M.: Process-quality optimization of the vacuum freeze-drying of apple slices by the response surface method. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 1999, **34 (2)**, 145-160.
- [5] Janowicz M., Lenart A., Idzikowska W.: Sorption properties of osmotically-dehydrated and freeze-dried strawberries. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **57 (1)**, 69-76
- [6] Lenart A., Piotrowski D.: Drying characteristics of osmotically dehydrated fruits coated with semipermeable edible films. *Drying Technol.*, 2001, **19 (5)**, 849-877.
- [7] Lewicki P.P., Jakubczyk E.: Effect of water activity on mechanical properties of dry cereal products. *Acta Agrophysica*, 2004, **4 (2)**, 381-391.
- [8] Marzec A., Lenart A.: Właściwości mechaniczne suszonych truskawek i wiśni. *Mat. XXXII Sesji Nauk. KTChŻ PAN*, Warszawa 2001, płyta CD, nr pliku: **231**, 1-7.
- [9] Ogonek A., Lenart A.: Znaczenie powłok jadalnych w odwadnianiu osmotycznym mrożonych truskawek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **3 (32) Supl.**, 116-126.
- [10] Piotrowski D., Lenart L., Pomarańska-Lazuka W.: Wpływ sposobu suszenia na barwę odwadnianych osmotycznie wybranych owoców. *Mat. XXXII Sesji Nauk. KTChŻ PAN*, Warszawa 2001, płyta CD, nr pliku: **241**, 1-6.
- [11] PN-A-78652:1997. Truskawki zamrożone.
- [12] Ribeiro C., Vicente A.A., Teixeira J.A., Miranda C.: Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *J. Postharvest Biol. Technol.*, 2007, **44 (1)**, 63-70.
- [13] Rowicka R., Nowak D., Lewicki P.P.: Wpływ aktywności wody na właściwości reologiczne liofilizowanego jabłka. *Mat. XXXII Sesji Nauk. KTChŻ PAN*, Warszawa 2001, płyta CD, nr pliku: **244**, 1-6.
- [14] Sablani S.S., Rahman M.S., Al-Kuseibi M.K., Al-Habsi N.A., Al-Belushi R.H., Al-Marhubi I., Al-Amri I.S.: Influence of shelf temperature on pore formation in garlic during freeze-drying. *J. Food Eng.*, 2007, **80 (1)**, 68-79.

- [15] Sitkiewicz I.: Wpływ obróbki enzymatycznej na efektywność osmotycznego odwadniania oraz właściwości mechaniczne truskawek odwodnionych osmotycznie. *Mat. XXXII Sesji Nauk. KTChŻ PAN*, Warszawa 2001, płyta CD, nr pliku: **247**, 1-6.
- [16] Toczko M., Grzebińska A.: *Materiały do ćwiczeń z biochemii*. Wyd. SGGW, Warszawa 2001, s. 33-38.
- [17] Torezan G., Favareto P., Pallet D., Menezes H.: Osmotic dehydration of mango: effects of temperature and process time. *Proc. 14th Int. Drying Symp.*, Campinas, Brazil 2004, vol. C, pp 2165-2172.
- [18] Wrolstad R.E., Durst R.W., Lee J.: Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends Food Sci. Technol.*, 2005, **16 (9)**, 423-428.

#### COLOUR AND PHYSICAL PROPERTIES OF OSMOTICALLY DEHYDRATED AND FREEZE-DRIED STRAWBERRIES

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

The objective of this research was to examine the effect of osmotic dehydration on the colour and selected physical properties of freeze-dried strawberries. The process of osmotic dehydration of strawberries was carried out in a 67.5 % starch syrup with the dextrose equivalent of DE 30-35 at a temperature of approx. 20 and 50 °C under the dynamic conditions. In addition, prior to its initial pre-treatment, one part of strawberries was covered with coatings made of low methylated pectin solutions (2 %) or with alginate sodium solution (0.75 %). Regardless of the initial water content in raw material, 24 h freeze-drying resulted in a similar level of final water content (approx. 0.0432 g water/g db). The lyophilised strawberries, previously just frozen, obtained the lowest water activity ( $a_w = 0.163$ ) compared to dried fruit after their osmotic dehydration in a starch syrup ( $a_w$  from 0.195 to 0.250). The coatings formed on the fruit surface limited the penetration of osmotically active substance into the tissue. The process of osmotic dehydration, regardless of the applied parameters, caused, in the majority of the samples, the product colour to lighten, and the lowest surface lightness was obtained for fruit dehydrated for 3 h at the temperature of 50 °C. The increase in absolute colour difference,  $\Delta E$ , of the freeze-dried strawberries occurred along with the lengthening of the osmotic dehydration duration period. The initial pre-treatment duration period increased during the first phase of deformations registered and resulted in the clear rise in the compressive strength of freeze-dried fruit. The most fragile fruit were strawberries dehydrated for 20 h and freeze-dried.

**Key words:** freeze-drying, sugar content, water activity, colour, mechanical properties, strawberries 

DOROTA NOWAK, MARCIN KIDOŃ, MAGDALENA SYTA

## OCENA ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCYCH SUSZY BURAKA ĆWIKŁOWEGO I SELERA W ZALEŻNOŚCI OD ZASTOSOWANYCH OPERACJI JEDNOSTKOWYCH

### Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu wstępnej obróbki cieplnej, stopnia rozdrobnienia oraz zastosowanej metody suszenia na zawartość substancji bioaktywnych: barwników betalainowych i przeciwutleniaczy w suszu z buraka ćwikłowego odmiany Bikores oraz polifenoli w suszu z selera odmiany Feniks. Susz z buraka zawierał od 5,25 do 10,64 mg/g s.s. barwników czerwonych, 2,62 do 6,20 mg/g s.s. barwników żółtych oraz aktywność przeciwutleniającą odpowiadającą 58 do 94  $\mu$ M Trolox/g s.s. Wartości te zmieniały się w szerokim zakresie w zależności od obróbki cieplnej, stopnia rozdrobnienia, jak i metody suszenia. Zawartość polifenoli w suszach z selera korzeniowego, przy tych samych zmiennych, zmieniała się w granicach od 17,5 do 23,5 mg/g s.s. w przeliczeniu na kwas chlorogenowy.

**Słowa kluczowe:** suszenie, konwekcja, podcierwień, blanszowanie, stopień rozdrobnienia

### Wprowadzenie

W ostatnim dziesięcioleciu zintensyfikowano badania nad związkami chemicznymi występującymi w owocach i warzywach, wykazującymi potencjalne właściwości przeciwutleniające [1]. Badania epidemiologiczne, wskazujące na mniejszą częstotliwość występowania pewnych chorób oraz mniejszą umieralność, szczególnie na choroby sercowo-naczyniowe i nowotworowe, w populacjach spożywających duże ilości owoców i warzyw, zwróciły uwagę na fakt, że w produktach tych występują substancje o właściwościach przeciwutleniających. Przeciwutleniaczami określa się związki chemiczne, które przeciwdziałają niekontrolowanym reakcjom utleniania, hamują procesy oksydacyjne zachodzące w komórkach i normalizują potencjał oksydoredukcyjny. Na szczególne podkreślenie zasługuje zdolność przeciwutleniaczy do wychwytywania

---

*Dr inż. D. Nowak, mgr inż. M. Syta, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, mgr inż. M. Kidoń, Zakład Technologii Owoców i Warzyw, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy im. A. Cieszkowskiego, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*

wolnych rodników i reaktywnych form tlenu (ROS), które wpływają niszcząco na struktury komórkowe i tkankowe [6].

Buraki ćwikłowe zawdzięczają swoją charakterystyczną barwę obecności barwników betalainowych, w skład których wchodzi betacyjaniny o barwie czerwonej i betaksantyny o barwie żółtej [4]. Do betacyjanin należy betanina stanowiąca 75 – 95 % barwników czerwonych buraka. Betanina nazywana jest „wschodzącą gwiazdą wśród antyoksydantów” [3]. Jej zdolność do wychwytywania wolnych rodników jest znacznie większa niż antocyjanów, natomiast łatwiej wchłaniana jest z przewodu pokarmowego. Inną grupę związków o właściwościach antyoksydacyjnych stanowią związki fenolowe. Obecne w selerze związki polifenolowe to flawony (głównie luteolina i apigenina) będące podgrupą flawonoidów [9].

Zarówno burak ćwikłowy, jak i seler, spożywane są bardzo często w postaci przetworzonej, dlatego przeprowadzono badania mające na celu ocenę właściwości przeciwutleniających tych warzyw w postaci suszu. Analizowano również wpływ parametrów operacji poprzedzających suszenie oraz procesu suszenia na zawartość substancji wykazujących działanie przeciwutleniające.

### **Material i metody badań**

Do badań użyto buraka ćwikłowego odmiany Bikores oraz selera korzeniowego odmiany Feniks. Surowce zostały wyhodowane z zebrane w Zakładzie Hodowli i Nasiennictwa Ogrodniczego PlantiCo w Zielonkach w 2007 r. Buraki, przed rozdrobieniem, poddano wstępnej obróbce cieplnej (para wodna, 40 min) [5]. Uwzględniając wyniki wcześniejszych prac, dotyczące negatywnego wpływu blanszowania na kinetykę suszenia selera, nie stosowano jego obróbki cieplnej. W przypadku obydwu warzyw analizowano trzy stopnie rozdrobnienia surowca, tj. wióry o grubości 2-3 mm, plastry gładkie i karbowane o grubości 5 mm. W celu określenia zmian wywołanych obróbką cieplną, suszeniu poddano również plastry karbowane buraka surowego.

Zastosowano suszenie dwoma metodami różniącymi się sposobem dostarczenia ciepła, tj. konwekcyjnie i promieniami podczerwonymi w zakresie bliskiej podczerwieni. Obydwa procesy prowadzono w tej samej komorze suszarki owiewowej. Podstawowe parametry suszenia konwekcyjnego to temp. powietrza wlotowego 70 °C przy prędkości przepływu 1,5 m/s, natomiast promiennikowego: odległość lamp od powierzchni materiału 20 cm, prędkość przepływu powietrza 1,5 m/s, temp. powietrza wlotowego 23 °C. Parametry te pozwoliły na uzyskanie końcowej temperatury materiału wynoszącej 69 °C, a więc takiej samej, jak w przypadku suszenia konwekcyjnego.

Do oznaczania zawartości barwników betalainowych oraz zdolności przeciwutleniającej suszy przygotowywano wodne ekstrakty z buraków. Ekstrahowano próbkę ok. 4 g suszu. Oznaczenia wykonywano metodą wg Nilssona [4]. Zawartość barwników



czerwonych wyrażano w mg betaniny w 1 g suchej substancji, barwników żółtych w mg wulgaksantyny w 1 g suchej substancji.

Zdolność przeciwutleniającą oznaczano metodą z kationorodnikiem ABTS wg Re i wsp. [7], a wyniki wyrażano w  $\mu\text{M}$  Troloxu w 1 g s.s. Oznaczenie przeprowadzono w ekstraktach wodnych, które posłużyły wcześniej do oznaczeń zawartości barwników.

Oznaczenie zawartości polifenoli w selerze korzeniowym wykonywano metodą spektrofotometryczną z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a przy długości fali 750 nm [8].

W opracowaniu matematycznym, graficznym i statystycznym wyników wykorzystano programy Microsoft Excel oraz Statgraphics Plus. Przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji. Zastosowano weryfikację hipotez za pomocą testu Duncana. Wnioskowanie statystyczne przeprowadzono przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

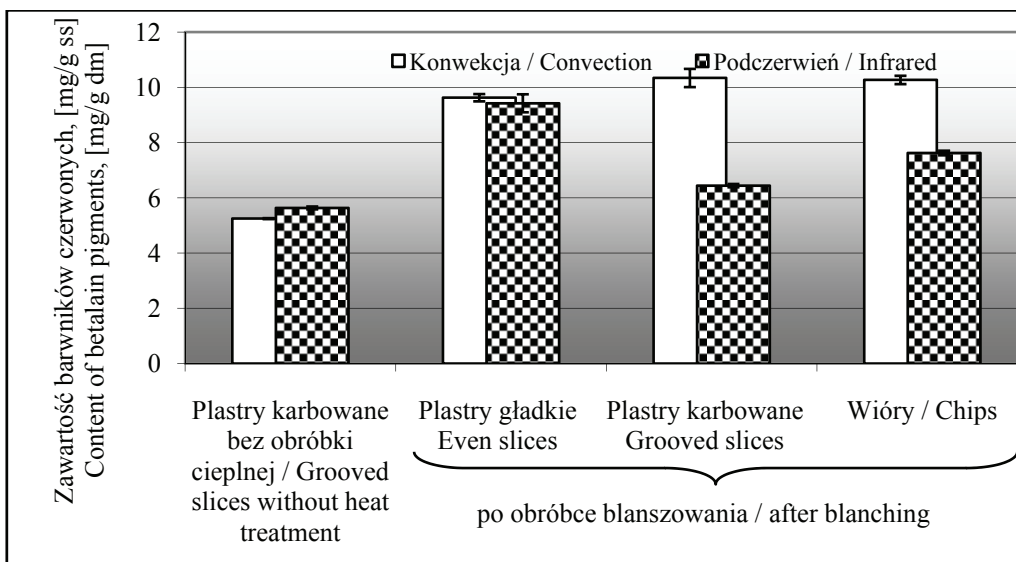
## Wyniki i dyskusja

Zawartość czerwonych barwników betalainowych w suszach z buraka ćwikłowego była bardzo zróżnicowana zarówno w zależności od wstępnej obróbki cieplnej, jak i sposobu rozdrobnienia oraz metody suszenia. Susz w postaci plastrów karbowanych z buraków bez wstępnego parowania zawierał ok. 5,25 mg/g s.s. w przypadku suszenia konwekcyjnego oraz 5,64 mg/g s.s. po suszeniu podczerwienią, przy czym różnica ta nie była statystycznie istotna (rys. 1).

Susz o tym samym sposobie rozdrobnienia, lecz z buraka parowanego, zawierał zdecydowanie więcej barwników czerwonych: w suszu uzyskanym konwekcyjnie ich zawartość była blisko dwukrotnie większa, natomiast w suszu otrzymanym w wyniku suszenia promiennikowego o około 20 % większa. W warunkach takiej samej powierzchni właściwej (tego samego stopnia rozdrobnienia) materiału suszonego można stwierdzić, że wstępna obróbka cieplna miała pozytywny wpływ i pozwoliła na ograniczenie degradacji barwników czerwonych w trakcie suszenia. Wpływ ten był większy w przypadku suszenia konwekcyjnego, co być może wynikać ze specyfiki ogrzewania podczerwienią prowadzącej do przegrzewania powierzchni materiału w czasie suszenia, a tym samym ekspozycji na wyższe dawki ciepła. Zależność pomiędzy czasem ekspozycji na działanie wysokiej temperatury a degradacją barwników czerwonych wykazali Kidoń i Czapski [2]. Zmiana stopnia rozdrobnienia buraka parowanego, zarówno w kierunku większej, jak i mniejszej powierzchni właściwej, w przypadku suszenia konwekcyjnego nie prowadziła do istotnej zmiany zawartości czerwonych barwników betalainowych, natomiast w przypadku suszenia podczerwienią mniejsza powierzchnia właściwa plastrów gładkich pozwoliła na uzyskanie suszu o około 45 % większej zawartości barwników czerwonych w stosunku do plastrów karbowanych. Susz w postaci wiórów, mimo większej powierzchni właściwej, zawierał blisko 20 %



barwników więcej w porównaniu z plastrami karbowanymi. Efekt ten wynikał prawdopodobnie ze zdecydowanie krótszego czasu suszenia niezbędnego do uzyskania równowagowej zawartości wody (moment zakończenia procesu suszenia) w tym wariancie suszenia.



Rys. 1. Wpływ sposobu przygotowania buraka ćwikłowego oraz metody suszenia na zawartość czerwonych barwników betalainowych w suszu.

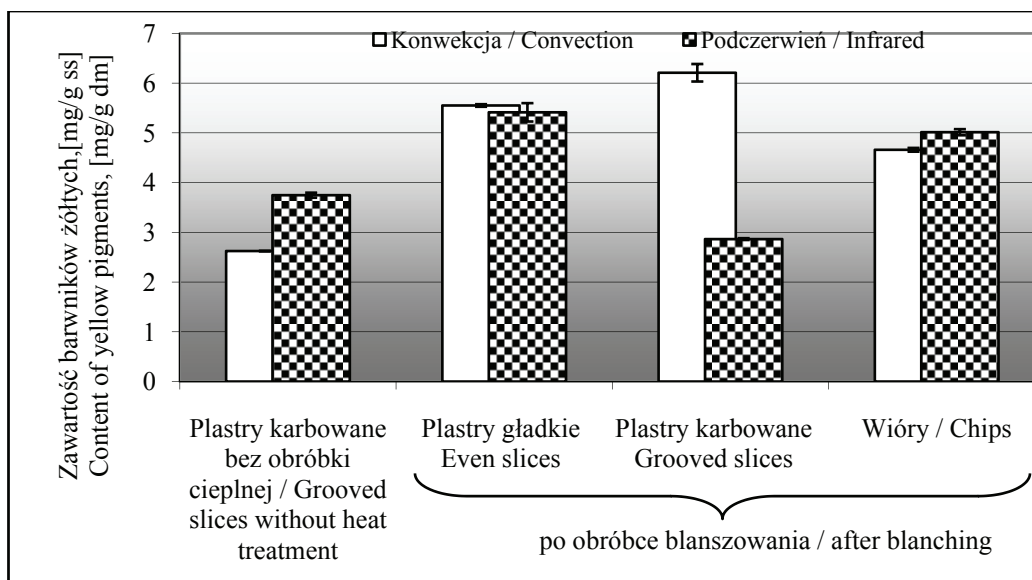
Fig. 1. Effect of pre-treatment of red beets and of drying method on the content of red betalain pigments in dried red beets.

Wstępna obróbka cieplna prowadziła do uzyskania większej zawartości barwników żółtych w przypadku suszenia konwekcyjnego - odpowiednio 2,62 i 6,21 mg/g s.s. (rys. 2). Użycie podczerwieni spowodowało uzyskanie suszu o większej zawartości tych związków w przypadku materiału bez obróbki cieplnej - w porównaniu z suszem konwekcyjnym - oraz prawie dwukrotnie mniejszej, gdy próbki buraka wstępnie parowano.

Zmiana stopnia rozdrobnienia spowodowała zmiany zawartości barwników żółtych w stopniu zbliżonym, jak w przypadku barwników czerwonych, niezależnie od tego, czy suszenie prowadzone było za pomocą gorącego powietrza czy promieniowania podczerwonego (rys. 2).

Analizując wyniki dotyczące zawartości związków wykazujących właściwości przeciwutleniające wobec kationorodnika ABTS, nie stwierdzono istotnego wpływu wstępnej obróbki cieplej ani w przypadku suszenia konwekcyjnego, ani w przypadku podczerwieni (rys. 3). Stwierdzono korzystny wpływ promieniowania podczerwonego

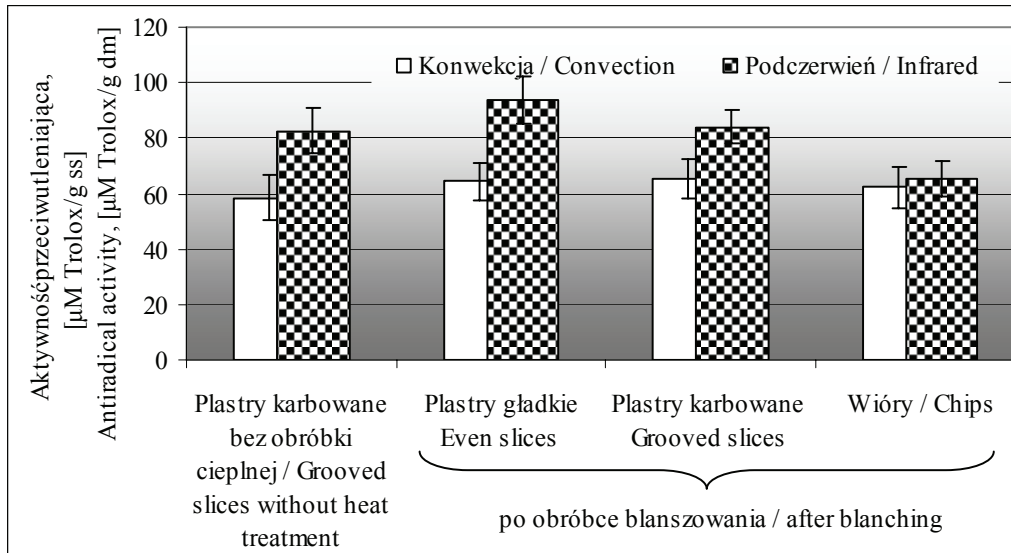
na zawartość przeciwutleniaczy – niezależnie od sposobu przygotowania materiału do suszenia uzyskano wartości wyższe (w trzech spośród czterech wariantów statystycznie istotnie) w przypadku suszu uzyskanego podczas suszenia promiennikowego w porównaniu z konwekcyjnym. Natomiast zastosowany stopień rozdrobnienia materiału, w poszczególnych metodach suszenia, nie spowodował statystycznie istotnego zróżnicowania zawartości substancji o właściwościach przeciwutleniających. Można jednak stwierdzić tendencję do zmniejszania zawartości przeciwutleniaczy w miarę zwiększania stopnia rozdrobnienia materiału, a więc i zwiększania powierzchni kontaktu materiału suszonego z przepływającym powietrzem, co musi wynikać z reakcji utleniania.



Rys. 2. Wpływ sposobu przygotowania buraka ćwikłowego oraz metody suszenia na zawartość żółtych barwników betalainowych w suszu.

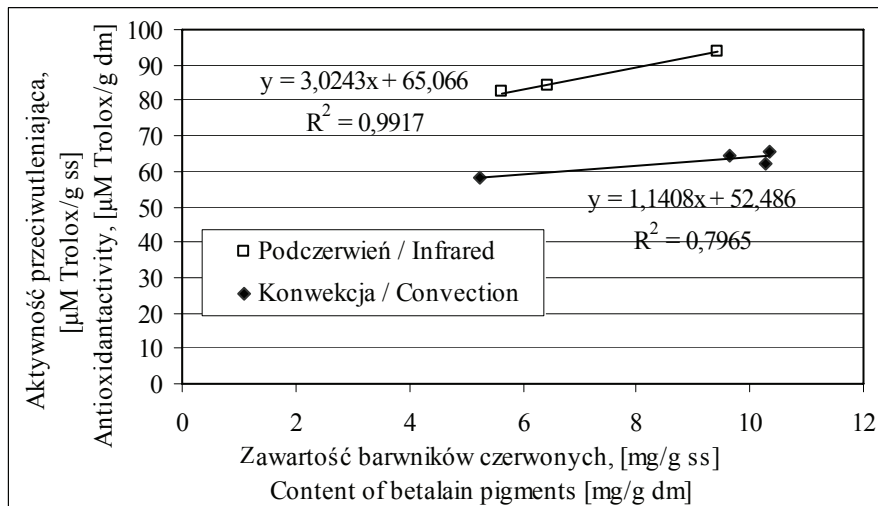
Fig. 2. Effect of pre-treatment of red beets and of drying method on the content of yellow betalain pigments in dried red beets.

Właściwości przeciwutleniające buraka czerwonego wynikają głównie z zawartości czerwonych barwników betalainowych. W przypadku suszy z buraka, badanych w niniejszej pracy, zależność pomiędzy zawartością barwników czerwonych a właściwościami przeciwutleniającymi w suszach uzyskanych poszczególnymi metodami ma charakter linii prostych zdecydowanie przesuniętych względem siebie (rys. 4).



Rys. 3. Wpływ sposobu przygotowania buraka ćwikłowego oraz metody suszenia na aktywność przeciwutleniającą suszu.

Fig. 3. Effect of pre-treatment of red beets and drying method on the antioxidant activity of dried red beets.

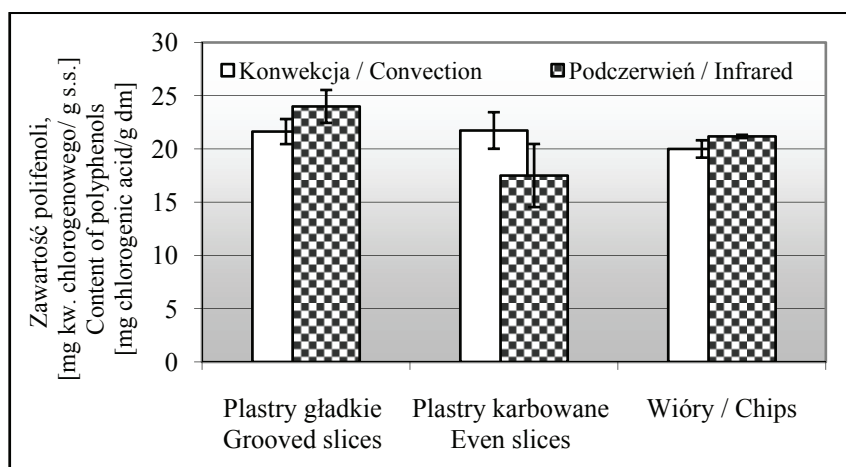


Rys. 4. Zależność między zawartością czerwonych barwników betalainowych a aktywnością przeciwutleniającą w suszach uzyskanych zastosowanymi metodami suszenia.

Fig. 4. Correlation between the content of red betalain pigments and the antioxidant activity showed by dried materials produced by the specific drying methods as applied in the drying process

Ich przebieg świadczy o tym, że w suszach znajdują się jeszcze inne związki chemiczne (powstałe prawdopodobnie w trakcie suszenia wskutek rozpadu niektórych substancji termolabilnych) wykazujące zdolność przeciwutleniającą, przy czym promieniowanie podczerwone stwarza lepsze warunki do ich powstawania. Suszenie podczerwienią charakteryzuje się lepszymi warunkami wymiany ciepła, a przez to krótszym czasem trwania tego procesu w porównaniu z suszeniem konwekcyjnym, dlatego też powodu zróżnicowania należy upatrywać w mechanizmie adsorpcji promieniowania podczerwonego.

Zawartości polifenoli w selerze suszonym konwekcyjnie wynosiła w granicach od 20 do 22 mg /g s.s. (w przeliczeniu na kwas chlorogenowy) i stopień rozdrobnienia materiału nie stanowił czynnika istotnie wpływającego na ich poziom. Zróżnicowanie zawartości polifenoli w selerze suszonym promieniowaniem podczerwonym było większe i wynosiło w granicach od 17,5 do 23,5 mg/g s.s. (w przeliczeniu na kwas chlorogenowy), jednak również nie wykazało różnic statystycznie istotnych w zależności od stopnia rozdrobnienia materiału (rys. 5). Obserwowano również brak istotnych różnic zawartości polifenoli w zależności od poszczególnych stopni rozdrobnienia materiału, niezależnie od metody suszenia.



Rys. 5. Wpływ rozdrobnienia selera i metody suszenia na zawartości polifenoli w suszu.

Fig. 5. Effect of the degree of celeriac size reduction and of drying method on the content of polyphenolic in the dried material.

## Wnioski

1. W przypadku buraka ćwikłowego sposób przygotowania materiału do suszenia oraz zastosowana metoda suszenia wpływały na zawartość barwników betalainowych w otrzymanym suszu. Chcąc uzyskać susz o dużej zawartości czerwonych

- barwników betalainowych, spośród badanych parametrów należy rekomendować suszenie konwekcyjne buraka poddanego parowaniu i rozdrobnionego tak, aby zapewnić dużą powierzchnię właściwą (plastry karbowane, wióry).
2. W przypadku trzech, spośród czterech, badanych wariantów obróbki przed suszeniem, tj. plastrów gładkich blanszowanych, plastrów karbowanych blanszowanych i nieblanszowanych, suszenie za pomocą promieniowania podczerwonego okazało się korzystniejsze ze względu na uzyskanie materiału o większej zawartości związków wykazujących właściwości przeciwutleniające. Uwzględniając rodzaj suszenia, sposób obróbki wstępnej materiału przed suszeniem nie wpływał statystycznie istotnie na zawartość tych związków, choć zauważono tendencję do większej ich zawartości w przypadku mniejszej powierzchni właściwej materiału suszonego.
  3. Stopień rozdrobnienia ani metoda suszenia nie miały istotnego wpływu na zawartość polifenoli w suszu z selera korzeniowego.

*Praca, współfinansowana ze środków budżetowych przyznanych na lata 2007-2010 na realizację projektu badawczego nr N312 050 32/2700, była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*


### Literatura

- [1] Borowska J.: Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy (Cz.1). Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2003, **5**, 11-12.
- [2] Kidoń M., Czapski J.: Wpływ obróbki termicznej na zawartość barwników betalainowych i zdolność przeciwutleniającą buraka ćwikłowego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2007, **1 (50)**, 124-131.
- [3] Mosiewicz, R.: Polski paradoks. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2003, **47 (4)**, 4.
- [4] Nillson T.: Studies into the pigments in beetroot (*Beta vulgaris L. ssp. vulgaris var. rubra L.*). Lantbrukshoegsk. Ann., 1970, **36**, 179-218.
- [5] Pijanowski E., Mrożewski S., Jarczyk A., Drzazga B.: Technologia produktów owocowych i warzywnych. T. 2. PWRiL, Warszawa 1976.
- [6] Sokół-Lętowska A., Oszmiański J., Wojdyło A.: Antioxidant activity of the phenolic compounds of hawthorn, pine and skullcap. Food Chem., 2007, **103**, 853-859.
- [7] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biology and Medicine, 1999, **26**, 9-10, 1231-1237.
- [8] Singleton L., Orthofer R., Lamuela-Raventions R.M.: Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. Methods Enzymol., 1999, **299**, 152-178.
- [9] Wilska-Jeszka J.: Inne naturalne składniki żywności. W: Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności (pod red. Sikorskiego, Z. E). WNT, Warszawa, 1994, s. 461-476.

**ASSESSING CHANGES IN ANTIOXIDANT ACTIVITY OF DRIED RED BEET AND CELERIAC DEPENDING ON INDIVIDUAL OPERATIONS APPLIED****S u m m a r y**

The objective of the study was to determinate the effect of heat pre-treatment, level of size reduction, and drying method on the content of bioactive substances, i.e. betalain pigments and antioxidants in dried red beets, Bikores v., as well as polyphenolic in dried celeriac, Feniks v.. The dried red beet contained red pigment amounts ranging from 5.25 to 10.64 mg/g d.m., yellow pigment amounts from 2.62 to 6.20 mg/g d.m.; its antioxidant activity was from 58 to 94  $\mu$ M Trolox/g dm.

Those values varied in a wide range depending on the heat pre-treatment, the degree of size reduction, and the drying method. The content of polyphenolic content in dried celeriac varied, with the same variables applied, between 17.5 to 23.5 mg/g d.m, expressed in chlorogenic acid/g d.m.

**Key words:** drying, convection, infrared, level of size reduction, blanching, degree of size reduction 

DOROTA NOWAK, MAGDALENA SYTA

## KINETYKA SORPCJI PARY WODNEJ PRZEZ SUSZE Z BURAKA ĆWIKŁOWEGO JAKO NARZĘDZIE OCENY ICH JAKOŚCI

### Streszczenie

Badano kinetykę sorpcji pary wodnej przez susze z buraka ćwikłowego, otrzymane w procesie suszenia konwekcyjnego i przy użyciu promieniowania podczerwonego. Surowiec po obróbce cieplnej w parze wodnej był krojony na plastry o grubości 5 mm - gładkie i karbowane - oraz wióry. Suszeniu poddano również karbowane plastry buraka bez obróbki cieplnej. Stwierdzono wpływ kształtu cząstek oraz obróbki cieplnej, zarówno na szybkość sorpcji wody, jak i na zawartość wody uzyskaną przez materiał po 24 h procesu. Metoda suszenia powodowała istotne różnice zdolności sorpcji pary wodnej tylko w przypadku buraka w postaci wiórów. Najwyższą zawartość wody po 24 h sorpcji – blisko 0,8 g/g<sub>ss</sub> osiągnął susz konwekcyjny w postaci wiórów. W tym przypadku stwierdzono również najwyższe szybkości przyrostu zawartości wody, niezależnie od zawartości wody w materiale. Suszem, który był najmniej wrażliwy na podwyższoną wilgotność otoczenia były plastry gładkie i karbowane suszone w warunkach konwekcji. Brak obróbki cieplnej przed suszeniem spowodował prawie dwukrotny wzrost szybkości przyrostu zawartości wody oraz o 40 % wyższą zawartość wody po 24 h procesu sorpcji.

**Słowa kluczowe:** suszenie, konwekcja, podczerwień, kinetyka sorpcji, burak ćwikłowy

### Wprowadzenie

Parametrem decydującym o zapewnieniu odpowiedniej jakości suszu w czasie przechowywania jest aktywność wody w nim zawartej. Zawartość wody w suszu warzywnym, bezpośrednio po suszeniu, przyjmuje wartości na poziomie 10 - 12 %, co odpowiada aktywności wody w zakresie 0,25 - 0,40 [4]. Taki poziom aktywności wody uniemożliwia rozwój drobnoustrojów, nie oznacza jednak trwałości fizykochemicznej i mikrobiologicznej suszu w czasie przechowywania. Susz warzywny jest materiałem mocno porowatym, a wiele związków chemicznych, stanowiących składniki suchej substancji, ma postać amorficzną bezpośrednio po suszeniu, zwłaszcza realizowanym przy dużych szybkościach suszenia. Przy znacznym rozdrobnieniu warzywa przed

suszeniem jego powierzchnia właściwa jest bardzo rozwinięta. Dlatego zjawisko sorpcji pary wodnej przez susze warzywne ma bardzo duże znaczenie praktyczne - jeżeli środowisko, w którym susz jest przechowywany (bez opakowania barierowego) ma wilgotność względną wyższą od równowagowej wilgotności względnej produktu, następuje przenikanie wody z otoczenia do produktu aż do uzyskania stanu równowagi, a tym samym następuje wzrost aktywności wody w nim zawartej [9]. W produkcji może więc wzrosnąć zawartość wody wolnej stanowiącej środowisko reakcji biochemicznych, rozwoju drobnoustrojów czy przemian fizycznych i tym samym mogą nastąpić przemiany powodujące obniżenie wartości i jakości produktu [2]. Najważniejszymi drobnoustrojami, które należy brać pod uwagę przy ocenie suszu, ze względu na bezpieczeństwo zdrowia człowieka, są bakterie z grupy *coli* (*E. coli*, *S. faecalis*, *C. perfringens*) i pałeczki *Salmonella*. Ponadto częste zanieczyszczenie mikrobiologiczne suszu stanowią bakterie z rodzaju *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter*, a także drożdże i pleśnie [4].

Celem pracy było określenie wpływu parowania materiału poprzedzającego proces suszenia, stopnia rozdrobnienia oraz parametrów procesu suszenia na zdolność materiału suszonego do sorpcji pary wodnej z otoczenia o podwyższonej wilgotności względnej. Higroskopijność suszy wyrażano poprzez wzrost zawartości wody i szybkość sorpcji wody w funkcji zawartości wody w materiale.

### **Materiał i metody badań**

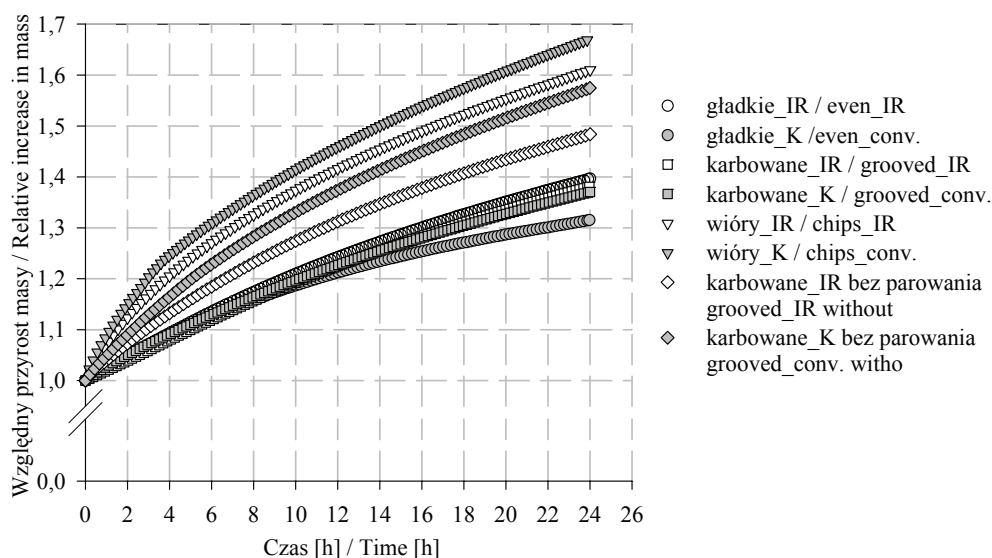
Materiał do badań stanowił burak ćwikłowy odmiany Bikores. Surowiec rozdrabniano do trzech różnych wielkości cząstek (plastry gładkie i plastry karbowane o grubości 5 mm oraz wióry o grubości 2 - 3 mm), a przed rozdrobnieniem poddawano wstępnej obróbce cieplnej (para wodna, 40 min) [8]. Suszeniu poddawano również plastry karbowane bez obróbki cieplnej.

Suszenie prowadzono dwoma istotnie różniącymi się sposobami, tj. konwekcyjnie (temp. powietrza 70 °C, prędkość - 1,5 m/s) oraz przy użyciu promieni podczerwonych, z zachowaniem temperatury materiału, porównywalnej z suszeniem konwekcyjnym [7], ustalonej doświadczalnie. Susze w ilości ok. 2 g o znanej zawartości wody umieszczano na podwieszanej szalce wagi analitycznej, w otoczeniu o aktywności wody równej 1, w temp. 25 °C i w tych warunkach przetrzymywano 24 h. W trakcie doświadczenia mierzono w sposób ciągły masę wody zaadsorbowanej przez badany materiał, dzięki czemu wyznaczono zmiany zawartości wody w próbce oraz szybkość zmian przyrostu zawartości wody jako pochodną funkcji opisującej zmiany zawartości wody w czasie. Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.



## Wyniki i dyskusja

Zawartość wody w suszach z buraka po suszeniu wynosiła  $0,09 \pm 0,01$  g/g s.s. W efekcie trwającej 24 h sorpcji wody susze zwiększyły swoją masę o 30 do 68 % (rys. 1), co oznaczało, że zawartość w nich wody wynosiła w granicach 0,45 do 0,8 g wody/g s.s. (rys. 2 i 3). Najmniejszy przyrost zawartości wody (0,45 do 0,55 g/g s.s. po 24 h sorpcji) stwierdzono w przypadku plastrów gładkich oraz karbowanych, niezależnie od sposobu suszenia. Susze w postaci plastrów karbowanych bez obróbki cieplnej, otrzymanych przy użyciu promieni podczerwonych, uzyskały końcową zawartość wody 0,584 g H<sub>2</sub>O/g s.s. (rys. 3) i 0,698 g H<sub>2</sub>O/g s.s., gdy suszone były konwekcyjnie (rys. 2). Największą zawartość wody miały wióry suszone konwekcyjnie - 0,792 g H<sub>2</sub>O/g s.s. (rys.2).

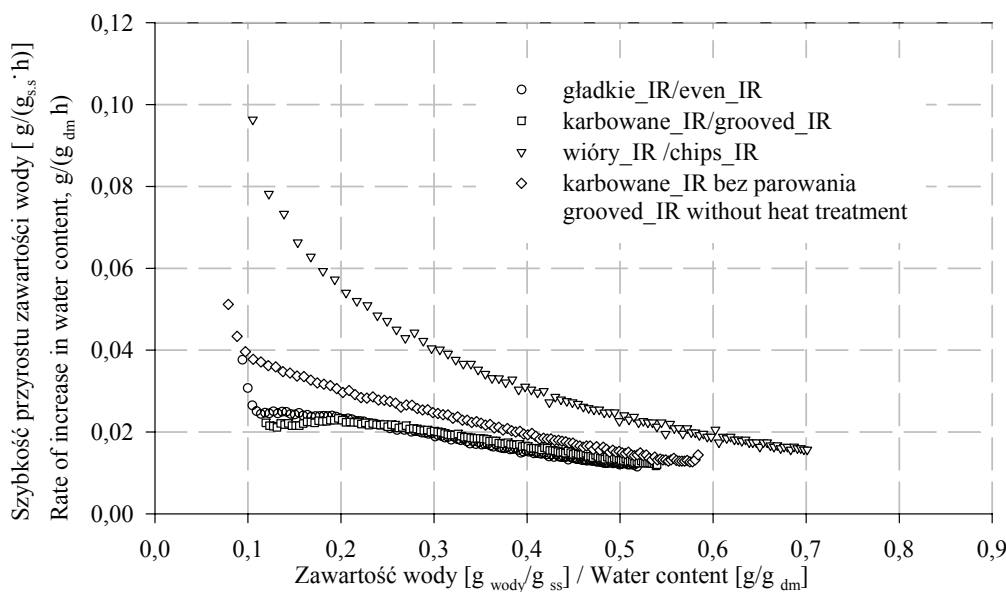


Rys. 1. Wpływ przygotowania surowca i metody suszenia na względny przyrost masy wskutek sorpcji; IR – próbki suszone podczerwienią, K – próbki suszone konwekcyjnie.

Fig. 1. Effect of material treatment and drying method on the relative increase in mass as a result of sorption, IR – samples dried by infrared, conv.- samples dried by convection.

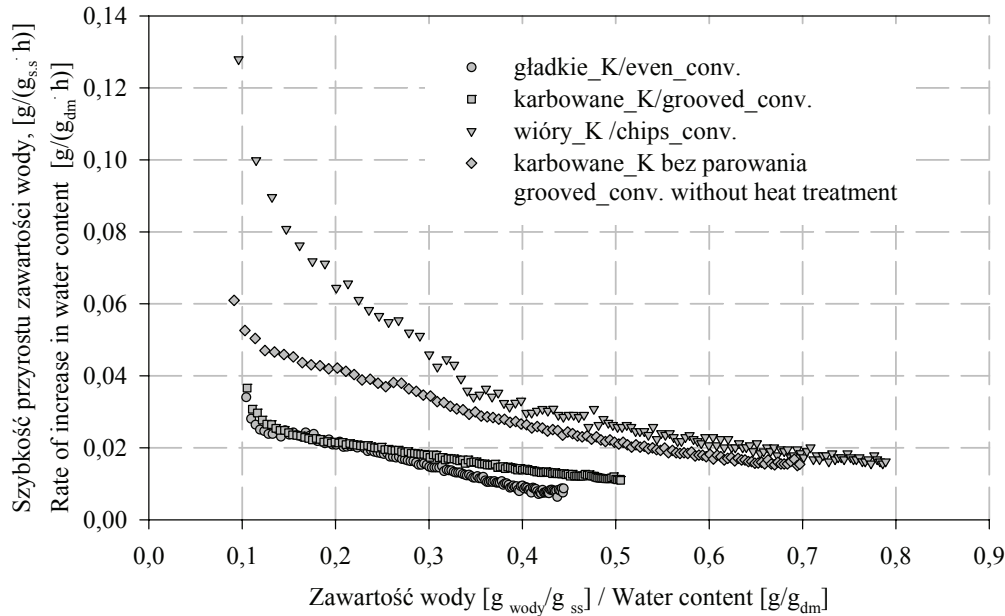
Biorąc pod uwagę intensywność sorpcji należy stwierdzić, że najwyższe szybkości przyrostu zawartości wody w przypadku plastrów gładkich i karbowanych (niezależnie od metody suszenia) uzyskano w początkowym etapie sorpcji i przyjmowały wartości w wąskim zakresie zawartości wody w materiale, tj. poniżej 0,12 g H<sub>2</sub>O/g s.s. Podczas sorpcji przy wartościach wyższych od 0,12 g H<sub>2</sub>O/g s.s. szybkość przyrostu zawartości wody zmniejszała się proporcjonalnie do zawartości wody. Zdecydowanie bardziej intensywnie sorpcja przebiegała w przypadku wiórów, a jej wysoka intensywność

ność utrzymywała się do osiągnięcia zawartości wody ok. 0,3 - 0,4 g H<sub>2</sub>O/g s.s. Wartości te były zdecydowanie niższe od wartości uzyskanych przez Nowak i Lewickiego [6] w porównywalnych warunkach w przypadku suszy z jabłek, co świadczy o tym, że o zdolności do adsorpcji decyduje rodzaj materiału roślinnego. Wpływ pochodzenia błonnika roślinnego na zdolność do adsorpcji na przykładzie karotenoidów wykazały Nowak i Thi Thu Huong [5].



Rys. 2. Wpływ przygotowania surowca na szybkość sorpcji wody przez susz promiennikowy.  
Fig. 2. Effect of material treatment on the water sorption rate by red beets dried using infrared.

Szybkość przyrostu zawartości wody przy dwóch wybranych poziomach zawartości wody przedstawiono w tab. 1. Próbuąc ocenić wpływ badanych zmiennych niezależnych należy stwierdzić, że w przypadku buraków poddanych obróbce cieplnej zastosowanie kształtu karbowanego, mimo że zwiększyło powierzchnię właściwą w porównaniu z plasterami gładkimi prawie 3-krotnie, nie wpłynęło znacząco na szybkość procesu sorpcji. Natomiast w przypadku wiórów, przy dwukrotnym wzroście powierzchni właściwej w stosunku do plasterów karbowanych, nastąpił ponad 3-krotny wzrost szybkości sorpcji przy zawartości wody 0,2 i 2-krotny przy zawartości wody 0,4 g H<sub>2</sub>O/g s.s.



Rys. 3. Wpływ przygotowania surowca na szybkość sorpcji wody przez susz konwekcyjny.  
Fig. 3. Effect of material treatment on the water sorption rate by convectively dried red beets.

Tabela 1

Przyrost zawartości wody w suszach buraczanych, w zależności od stopnia rozdrobnienia i metody suszenia, podczas sorpcji wody, przy wybranych poziomach zawartości wody w materiale.  
Increase in water content in dried red beets, depending on the level of size reduction and drying method, during the water sorption process, with respect to some selected water content levels.

Stopień rozdrobnienia suszu buraczanego Level of red beet size reduction	Suszu z podczerwieni Infrared drying		Suszu konwekcyjny Convective drying	
	Szybkość przyrostu zawartości wody [g H <sub>2</sub> O/(g s.s.·h)] przy zawartości wody [g/g s.s.] Rate of increase in water content [g H <sub>2</sub> O/(g <sub>d.m.</sub> ·h)] with respect to water content level [g/g <sub>d.m.</sub> ]			
	0,2	0,4	0,2	0,4
Plastry gładkie / Even slices	0,023	0,015	0,021	0,009
Plastry karbowane Grooved slices	0,023	0,016	0,022	0,014
Plastry karbowane bez obróbki cieplnej Grooved slices without heat treatment	0,030	0,019	0,042	0,027
Wióry / Chips	0,057	0,031	0,064	0,033

Susze z buraków wykazują zróżnicowaną zdolność do adsorpcji w zależności od zastosowanej technologii. Zależność tej właściwości od zmiennych parametrów procesowych innych materiałów roślinnych została wykazana przez innych badaczy na przykładzie bananów suszonych w różnych zakresach temperatury [1] czy na przykładzie włókien błonnika z marchwi, kapusty czy jabłek poddanych obróbce cieplnej [3].

W efekcie zastosowania suszenia podczerwienią uzyskano susz charakteryzujący się porównywalną lub mniejszą higroskopijnością w odniesieniu do suszu pochodzącego z suszenia konwekcyjnego, zwłaszcza w przypadku największego, spośród zastosowanych, stopnia rozdrobnienia. Może to być związane ze zjawiskami występującymi na powierzchni podczas suszenia - w przypadku adsorpcji promieniowania podczerwonego może dochodzić do przegrzania powierzchni i w efekcie ograniczenia zdolności materiału do sorpcji pary wodnej. Innym lub dodatkowym powodem mogą być różnice w porowatości materiału spowodowane różną metodą suszenia (efekt zróżnicowanej szybkości odparowania). Zróżnicowanie zdolności do adsorpcji wody przez materiał suszony w zależności od sposobu dostarczania ciepła wykazali Nowak i Lewicki na przykładzie suszy z jabłek [6].

Brak obróbki cieplnej buraków przed suszeniem spowodował zdecydowany wzrost szybkości przyrostu zawartości wody, zwłaszcza poniżej zawartości 0,3 g wody/g s.s. W procesie obróbki cieplnej zachodzą więc zmiany bądź porowatości materiału, bądź właściwości biopolimerów stanowiących błonnik pokarmowy i odpowiedzialnych w dużej mierze za sorpcję.

Nie zaobserwowano wyraźnej zależności pomiędzy wielkością powierzchni właściwej (stopniem rozdrobnienia) a zdolnością sorpcji pary wodnej, co może sugerować, że o właściwościach suszu decyduje wymiar cząstki warunkujący opory ruchu masy, a tym samym szybkość suszenia w drugim okresie, w którym ruch masy jest głównie ograniczony oporami wewnątrz materiału.

## Wnioski

1. Podwyższenie wilgotności otoczenia, w którym przechowywany jest susz, nawet przez okres kilkunastu godzin, może spowodować istotny wzrost zawartości wody, a w rezultacie ograniczyć efekt utrwalenia przez suszenie i doprowadzić do niekorzystnych zmian jakości.
2. Zdolność suszu z buraka ćwikłowego do sorpcji pary wodnej z otoczenia zależy od stopnia rozdrobnienia, zastosowania wstępnej obróbki cieplnej oraz metody suszenia.
3. W przypadku dużego rozdrobnienia surowca lub braku wstępnej obróbki cieplnej, w zakresie parametrów zastosowanych w pracy, suszenie podczerwienią ogranicza higroskopijność produktu w porównaniu z suszeniem konwekcyjnym.

*Praca, współfinansowana ze środków budżetowych przyznanych na lata 2007-2010 na realizację projektu badawczego nr N312 050 32/2700, była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Borges S.V., Cal-Vidal J.: Kinetics of water vapour sorption by drum-dried banana. *Inter J. Food Sci. Technol.* 1994, **29** (1), 83-90.
- [2] Cybulska E. B.: Woda jako składnik żywności. W: *Chemia żywności: skład, przemiany i właściwości żywności* (pod red. Z. E. Sikorskiego). WNT, Warszawa 2002, s. 59-88.
- [3] Górecka D., Korczak J., Balcerowski E., Decyk K.: Sorption of bile acids and cholesterol by dietary fiber of carrots, cabbage and apples, *EJPAU* 2002, 5(2), #02. Available Online: <http://www.ejpau.media.pl/volume5/issue2/food/art-02.html>
- [4] Jayaraman K.S., Das Gupta D.K.: Drying of fruit and vegetables. In: *Handbook of Industrial Drying* (ed. A.S. Mujumdar), Marcel Dekker, Inc., New York 2007, vol.1, pp 643-690.
- [5] Nowak D., Hoang Thi Thu Huong: Wpływ degradacji enzymatycznej błonnika pokarmowego na jego właściwości sorpcyjne. *Acta Agrophysica* 2006, **8** (4), 893-901.
- [6] Nowak D., Lewicki P.P: Quality of infrared drying apple slices. *Drying Technol.* 2005, **23** (4), 831-846.
- [7] Nowak D.: Promieniowanie podczerwone jako źródło ciepła w procesach technologicznych. *Cz. I. Przem. Spoż.* 2005, **5**, 42-44.
- [8] Pijanowski E., Mrożewski S., Jarczyk A., Drzazga B.: *Technologia produktów owocowych i warzywnych*. T. 2. PWRiL, Warszawa 1976.
- [9] Świtka J.: Woda jako składnik żywności. W: *Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności* (pod red. Z. E Sikorskiego). WNT, Warszawa 1994, s. 63-69.

### KINETICS OF WATER SORPTION BY DRIED RED BEET AS A METHOD OF QUALITY ESTIMATION

#### Summary

Under this study, it was researched into the kinetics of water sorption by dried beets produced by the process of convective drying and using infrared radiation. The raw material, after the heat pre-treatment in water vapours, was cut into 5 mm thick, even or grooved slices and into chips. Grooved beet slices were also dried without heat pre-treatment applied. It was proved that the shape of beet pieces and heat treatment impacted both the rate of water sorption and the content of water absorbed by the material after 24 h period of the sorption process. The drying method used caused significant differences in the sorption capacity of water vapour only in the case of chip-shaped beets. The highest water content after 24 h sorption, almost 0.8 g/g<sub>dm</sub>, was found in the convectively dried chip-shaped beets. In this case, the highest rates of rise in water content were proved irrespective of the water content in the material. Even and grooved beet slices, dried under the conditions of convection, appeared to have to lowest sensitivity to raised humidity in their environment. When no heat treatment was applied prior to drying, the rise in the rate of increase in water content almost doubled and the water content was by 40 % higher after 24 h sorption process.

**Key words:** drying, convection, infrared, kinetics of sorption, red beet 

SYLWIA SKĄPSKA, LUBOMIŁA OWCZAREK, URSZULA JASIŃSKA,  
AURELIA HAŁASIŃSKA, JOANNA DANIELCZUK, BARBARA SOKOŁOWSKA

## ZMIANY POJEMNOŚCI PRZECIWIUTLENIAJĄCEJ GRZYBÓW JADALNYCH W PROCESIE KISZENIA

### Streszczenie

Celem pracy było określenie zmian pojemności przeciwutleniającej oraz zawartości związków fenolowych w procesie kiszenia grzybów hodowlanych metodą fermentacji mlekowej, prowadzonej za pomocą kultury starterowej bakterii kwaszących (LAB). Materiał do badań stanowiły: pieczarka dwuzarodnikowa (*Agaricus bisporus*) i bocznik ostrygowaty (*Pleurotus ostreatus*). Blanszowane grzyby z dodatkiem soli, sacharozy i przypraw poddawano fermentacji, stosując kulturę starterową *Lactobacillus plantarum* KKP 384 w ilości 7 log jtk/g. W ciągu pierwszego tygodnia fermentacji prowadzonej w temperaturze pokojowej, w przypadku grzybów obu gatunków uzyskiwano produkt o pH poniżej 4,1 i liczebności LAB na poziomie 9 log jtk/g. Kiszzone grzyby umieszczano w chłodni w temperaturze 4 - 6 °C i przechowywano przez 7 tygodni lub pasteryzowano.

Zawartość fenoli ogółem, oznaczana metodą Folina-Ciocateu'a, wynosiła w pieczarkach 12,3 g/kg s.m., a w bocznikach 5, 8 g/kg s.m. (w przeliczeniu na kwas galusowy). Pojemność przeciwutleniająca, oznaczana z wykorzystaniem rodników ABTS\*, wynosiła 60,5 i 35,9 μM Troloxu/g s.m., odpowiednio w pieczarkach i bocznikach. W wyniku blanszowania grzybów zawartość fenoli ogółem zmniejszyła się o 60 - 67 %, a pojemność przeciwutleniająca o 54 - 79 %. W trakcie fermentacji następowało dalsze obniżenie wartości tych parametrów, natomiast po 3 tygodniach przechowywania chłodniczego obserwowano tendencję wzrostową. Pojemność przeciwutleniająca kiszonych grzybów na koniec okresu przechowywania chłodniczego wynosiła 22,1 i 2,8 μM Troloxu/g s.m., odpowiednio w pieczarkach i bocznikach. Liczebność LAB w produktach wynosiła ok. 8 log jtk/g. Pasteryzowanie kiszonych grzybów nie obniżało pojemności przeciwutleniającej i zawartości fenoli w produktach. Pojemność przeciwutleniająca była silnie skorelowana z zawartością związków fenolowych ogółem ( $R = 0,97, p \geq 0,01$ ).

**Słowa kluczowe:** : grzyby jadalne, pojemność przeciwutleniająca, fermentacja mlekowa

## Wprowadzenie

Grzyby jadalne stanowią wartościowy składnik diety, ze względu na atrakcyjny smak, aromat i zawartość wielu cennych składników odżywczych, takich jak błonnik, sole mineralne i witaminy, przy stosunkowo niskiej kaloryczności [6, 11, 12, 17]. Jedną z istotnych pod względem żywieniowym cech wielu grzybów jest potencjał przeciwutleniający, związany przede wszystkim z zawartością związków fenolowych [5, 13, 14, 15]. W pieczarkach stwierdzano od 5 do 10,67 mg tych związków w 1 g s.m. [2, 5], w azjatyckich grzybach shiitake i tzw. straw mushrooms odpowiednio 6,6 mg/g s.m. i 17,0 mg/g s.m. [1], a w różnych gatunkach grzybów rosnących w Indiach od 2 do 37 mg/g s.m. [18] (w przeliczeniu na kwas galusowy). Większość publikacji na temat aktywności przeciwutleniającej grzybów pochodzi z dalekiego wschodu (Japonia, Korea, Chiny, Tajwan, Indie). Grzyby wszystkich badanych gatunków wykazywały zdolności przeciwutleniające bardzo zróżnicowane w zależności od gatunku [1, 9, 13, 14, 18, 21, 22].

Obróbka technologiczna w różnym stopniu wpływa na zachowanie związków fenolowych i, pośrednio, na potencjał przeciwutleniający grzybów. Rozpuszczalne związki fenolowe są tracone w trakcie procesów wymagających kontaktu z wodą i roztworami wodnymi. Stwierdzono np. ok. 15 % straty rozpuszczalnych fenoli, głównie  $\gamma$ -L-glutaminylo-4-hydroksybenzenu i  $\gamma$ -L-glutaminylo-3,4-dihydrobenzenu w skórkach pieczarek w wyniku mycia [2]. W wyniku sterylizacji oraz blanszowania grzyby traciły dużą część swojej aktywności przeciwutleniającej, natomiast mrożenie powodowało w większości przypadków raczej nieznaczne jej obniżenie – od kilku do 34 % [4, 15].

Spośród tradycyjnych metod przetwarzania grzybów fermentacja mlekowa jest stosunkowo mało rozpowszechniona w Europie, chociaż w wielu regionach świata kiszone grzyby są znane i uznawane za przysmak. Zastosowanie fermentacji mlekowej do utrwalania grzybów pozwala na otrzymanie bezpiecznego, atrakcyjnego sensorycznie produktu, a obecność żywych komórek bakterii mlekowych (LAB) zwiększa ich wartość prozdrowotną.

W nowoczesnym przetwórstwie fermentacja spontaniczna zastępowana jest coraz częściej przez proces kontrolowany, w którym wykorzystywane są wyselekcjonowane szczepy LAB, zapewniające prawidłowy i powtarzalny przebieg procesu. Do fermentacji pieczarek i innych grzybów hodowlanych z powodzeniem stosowano kultury starterowe bakterii kwaszących, takich jak *Lactobacillus plantarum*, *L. bulgaricus*, *L. delbrueckii*, *Streptococcus lactis*, *Lactococcus lactis*, *Propionibacterium freudenreichii* [7, 8, 10].

Celem pracy było określenie wpływu kiszenia grzybów metodą kontrolowanej fermentacji mlekowej na zawartość związków fenolowych i pojemność przeciwutleniającą surowca.



## Material i metody badań

Materiał do badań stanowiły pieczarki (*Agaricus bisporus*) i bocznik ostrygowaty (*Pleurotus ostreatus*) zakupione w handlu detalicznym. Jako kulturę starterową zastosowano szczep *Lactobacillus plantarum* KKP 384 z Kolekcji Kultur Drobnoustrojów Przemysłowych IBPRS. Materiały pomocnicze stanowiły: sól, cukier i przyprawy, zakupione w handlu detalicznym.

Oznaczanie pojemności przeciwutleniającej prowadzono metodą pomiaru zdolności wygaszania rodników ABTS<sup>+</sup> [19]. Grzyby homogenizowano i wirowano przy 14 tys. obr./min przez 10 min. Zlewano supernatant, a osad ekstrahowano 75 % acetonem, który następnie usuwano za pomocą chloroformu. Oznaczenia wykonywano osobno w supernatancie i fazie wodnej z ekstrakcji osadu. Wyniki wyrażano w przeliczeniu na  $\mu\text{M}$  Troloxu – syntetycznego, rozpuszczalnego w wodzie analogu witaminy E. Zawartość związków fenolowych ogółem w przeliczeniu na kwas galusowy oznaczano z zastosowaniem odczynnika Folina-Ciocalteu'a [20]. Liczbę bakterii fermentacji mlekowej oznaczano metodą płytkową na agarze MRS [16].

Grzyby po umyciu i oczyszczeniu blanszowano we wrzącej wodzie przez 2 min (pieczarki) lub 4 min (boczniki) i układano warstwami w wiadrach polietylenowych, kolejne warstwy przesypując mieszaniną soli i sacharozy oraz przyprawami. Ilość soli i cukru wynosiła odpowiednio 2 i 1 % w stosunku do całkowitej masy grzybów. Grzyby pozostawiano na 3 godz. w celu wydzielenia soku, po czym dodawano roztwór zawierający 2 % soli i 1 % cukru, tak aby zostały całkowicie przykryte zalewą. Następnie wprowadzano szczepionkę bakterii kwaszących w ilości 7 log jtk/g i prowadzono fermentację w temperaturze 18 – 20 °C przez 7 dni. Produkt przechowywano w chłodni w temperaturze ok. 4 – 6 °C lub poddawano pasteryzacji w słoikach szklanych. Proces prowadzono równolegle w dwóch pojemnikach.

Istotność różnic zawartości fenoli ogółem oraz pojemności przeciwutleniającej w grzybach na poszczególnych etapach procesu badano za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji, testem NIR Fischera (program Statistica 7.1 StatSoft).

## Wyniki i dyskusja

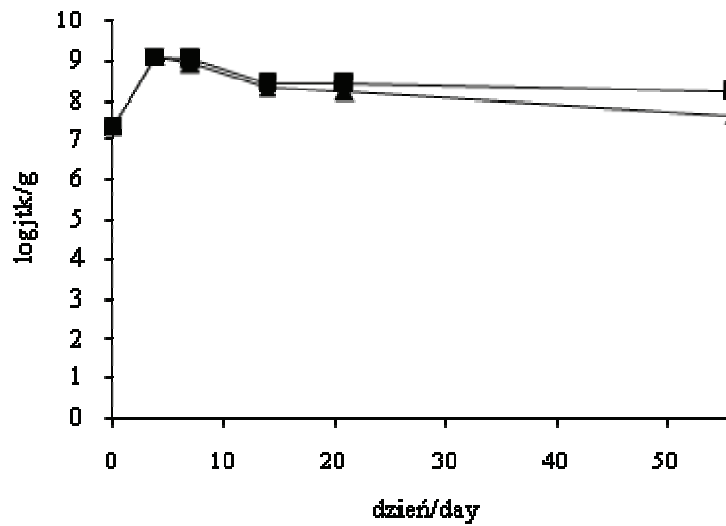
Liczba bakterii LAB (rys. 1) wprowadzona wraz ze szczepionką wynosiła 7,3 log jkt/g. Po 4 dniach liczba bakterii kwaszących wzrosła do ponad 9 log jkt/g, aby następnie zmniejszyć się w czasie przechowywania do ok. 8 log jtk/g.

W ciągu pierwszych 2 dni fermentacji pH grzybów osiągnęło stabilizującą wartość poniżej 4,2 i do końca okresu przechowywania pozostawało na poziomie 3,5 - 4,0 (rys. 2).

W trakcie procesów blanszowania, fermentacji, pasteryzowania i przechowywania chłodniczego następowały istotne zmiany zawartości suchej masy grzybów, wyni-

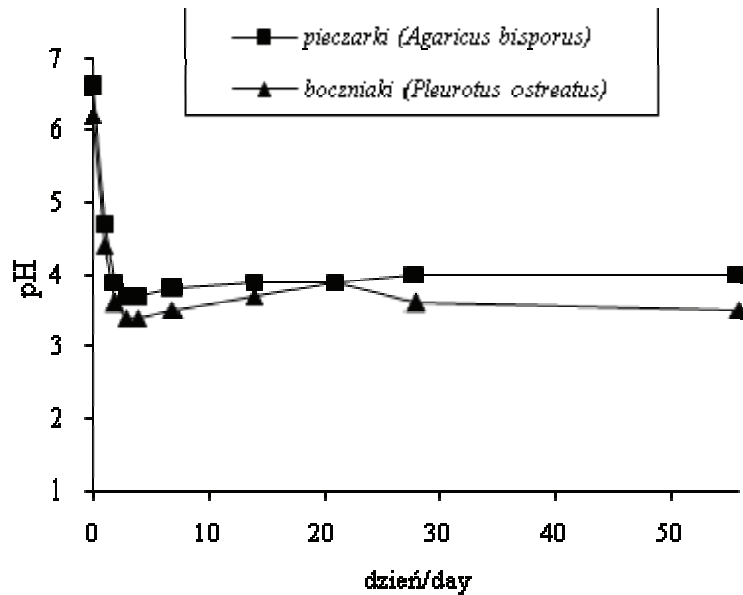


kające głównie z utraty wody i kurczenia się tkanek, dlatego wyniki oznaczeń zawartości fenoli ogółem i pojemności przeciwutleniającej podano w przeliczeniu zarówno na świeżą, jak i na suchą masę.



Rys. 1. Zmiany liczby bakterii kwaszacych w czasie fermentacji grzybów.

Fig. 1. Changes in the lactic acid bacteria count during mushroom fermentation.



Rys. 2. Zmiany pH w czasie fermentacji grzybów.

Fig. 2. Changes in pH during mushroom fermentation.

Zawartość fenoli ogółem w surowych grzybach wynosiła: 12335,1 mg/kg s.m. i 5842,1 mg/kg s.m., a pojemność przeciwutleniająca 60,46 i 35,86  $\mu\text{M}$  Troloxu/g s.m., odpowiednio w przypadku pieczarek i boczniaków (tab. 1). Wartości te są zbliżone do uzyskanych przez Dubosta i wsp. [5], którzy w pieczarkach stwierdzili od 8 do 10,65 g/kg s.m., a w boczniakach tylko 4,27 g/kg s.m. fenoli ogółem. Hydrofilowa zdolność absorpcji rodników tlenowych (ORAC) badana przez tych autorów była również istotnie wyższa w pieczarkach niż w boczniakach.

W wyniku blanszowania zawartość fenoli uległa zmniejszeniu od 60 % (pieczarki) do 67 % (boczniaki), czemu towarzyszył spadek pojemności przeciwutleniającej odpowiednio o 54 i 79 %. Równie drastyczne (o 54 %) obniżenie zdolności wygaszania rodników ABTS zaobserwowano w wyniku blanszowania kapeluszy pieczarek w wodzie o temp. 92 °C [4] oraz w wyniku sterylizacji różnych gatunków grzybów (o 23 do 72 %) [15]. Wydaje się być to związane przede wszystkim z wymywaniem przez gorącą wodę związków fenolowych i innych rozpuszczalnych w wodzie przeciwutleniaczy z tkanek grzybów oraz z aktywnością oksydazy polifenolowej, która może powodować utlenianie niektórych związków redukujących [4].

W trakcie tygodniowego procesu fermentacji następował istotny ubytek zawartości fenoli i pojemności przeciwutleniającej w przeliczeniu na suchą masę grzybów. W ciągu pierwszych dwóch tygodni przechowywania chłodniczego zawartość fenoli ulegała dalszemu zmniejszeniu, a pojemność przeciwutleniająca nie ulegała zmianie. Po 3 tygodniach przechowywania oba te parametry zaczęły wykazywać tendencję wzrostową, aby po 7 tygodniach osiągnąć wartość równą lub wyższą niż na początku. Początkowe zmniejszenie zawartości fenoli i pojemności przeciwutleniającej w wyniku fermentacji można tłumaczyć migracją składników przeciwutleniających z tkanek grzybów do zalewy. Wzrost tych parametrów obserwowany w trakcie dalszego przechowywania może być wynikiem następujących w środowisku kwaśnym procesów hydrolizy i uwalniania składników fenolowych. Uwalnianie fenoli, związanych ze ścianami komórkowymi w postaci estrów i glikozydów, może następować również w wyniku działania enzymów bakteryjnych [3]. Pojemność przeciwutleniająca kiszonych grzybów na koniec okresu przechowywania chłodniczego wynosiła 22,06 i 2,79  $\mu\text{M}$  Troloxu/g s.m., a zawartość fenoli ogółem 3789,0 i 1230,2 mg/kg s.m., odpowiednio w pieczarkach i boczniakach. Końcowa pojemność przeciwutleniająca kiszonych boczniaków była ok. 10-krotnie niższa niż pieczarek.

Pasteryzacja nie powodowała istotnego obniżenia zawartości fenoli ogółem ani pojemności przeciwutleniającej w kiszonych pieczarkach i boczniakach.

Pojemność przeciwutleniająca w badanych próbkach grzybów była silnie skorelowana z zawartością związków fenolowych ogółem ( $R = 0,97$ ;  $p \leq 0,01$ ).

## Wnioski

1. Pieczarki i boczniaki wykazywały właściwości przeciwutleniające, przy czym zawartość związków fenolowych ogółem i pojemność przeciwutleniająca były wyższe w pieczarkach niż w boczniakach.
2. Kiszenie blanszowanych grzybów z wykorzystaniem szczepionki *Lactobacillus plantarum*, umożliwiło w ciągu 1 tygodnia fermentacji uzyskanie produktu o pH poniżej 4,1, trwałego w trakcie 7 tygodni chłodniczego przechowywania.
3. Największe straty związków fenolowych i pojemności przeciwutleniającej następowały na etapie blanszowania grzybów. W trakcie procesu fermentacji parametry te początkowo ulegały niewielkiemu zmniejszeniu, a po 3 tygodniach chłodniczego przechowywania wykazywały tendencję wzrostową.
4. Pasteryzacja kiszonych grzybów nie wpłynęła na zmniejszenie zawartości związków fenolowych i pojemności przeciwutleniającej.
5. Stwierdzono silną korelację pomiędzy pojemnością przeciwutleniającą a zawartością fenoli ogółem w badanych próbkach grzybów.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

## Literatura

- [1] Cheung L.M., Cheung P.C.K., Ooi V.E.C.: Antioxidant activity and total phenolics of edible mushrooms extracts. *Food Chem.*, 2003, **81**, 249-255.
- [2] Choi W.S., Sapers G.M.: Effects of washing on polyphenols and polyphenol oxidase in commercial mushrooms (*Agaricus bisporus*). *Agric. Food Chem.*, 1994, **42 (10)**, 2286-2290.
- [3] Ciska E., Karamač M., Kosińska A.: Antioxidant activity of extracts of white cabbage and sauerkraut. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2005, **14/55 (4)**, 367-373.
- [4] Devece C., Rodriguez-Lopez J.N., Fenoll L.G., Tudela J., Catala J.M., de los Reyes E., Garcia-Canovas F.: Enzyme inactivation analysis for industrial blanching applications: Comparison of microwave, conventional, and combination heat treatments on mushroom polyphenoloxidase activity. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47 (11)**, 4506-4511.
- [5] Dubost N.J., Ou B., Beelman R.B.: Quantification of polyphenols and ergothioneine in cultivated mushrooms and correlation to total antioxidant capacity. *Food Chem.*, 2007, **105**, 727-735.
- [6] Gawęcki J., Hryniewiecki L.: *Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2003.
- [7] Jabłońska-Ryś E., Kalbarczyk J., Sztaba A.: Zastosowanie kultur starterowych bakterii mlekowych i propionowych w procesie kwaszenia owocników pieczarki. Doniesienie na V Konferencję PTTŻ nt. „Jakość i bezpieczeństwo żywności”, Białołęka nad Zalewem Zegrzyńskim, 17-18 listopada 2005.
- [8] Joshi V.K., Kaur M., Thakur N.S.: Lactic acid fermentation of mushrooms (*Agaricus bisporus*) for preservation and preparation of sauce. *Acta Aliment.*, 1996, **25 (1)**, 1-11.
- [9] Kasuga A., Aoyagi Y., Sugahara T.: Antioxidant activity of fungus *Suillus bovinus* (L: Fr) O. Kontze. *J. Food Sci.*, 1995, **60 (5)**, 1113-1115.

- [10] Kuy Kim B., Gab-Gyun S., Jae Young C., Beong Sam J., Dong Won B.: Method for preparing lactic acid fermented solution of mushrooms and lactic acid fermented solution of mushrooms produced thereby. Patent US 6 841 180 B2, 2005.
- [11] Manzi P., Gambelli L., Marconi S., Vivanti V., Pizzoferrato L.: Nutrients in edible mushrooms: an inter-species comparative study. *Food Chem.*, 1999, **65** (4), 477-482.
- [12] Matilla P., Könkö K., Euroola M., Pihlava J.M., Astola J., Vahteristo L., Hietaniemi V., Kumpulainen J., Valtonen M., Piironen V.: Contents of vitamins, mineral elements, and some phenolic compounds in cultivated mushrooms. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49** (5), 2343-2348.
- [13] Mau J.-L., Chao G.-R., Wu K.-T.: Antioxidant properties of methanolic extracts from several ear mushrooms. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49** (11), 5461-5467.
- [14] Mau J.-L., Lin H.-C., Chen C.-C.: Antioxidant properties of several medicinal mushrooms. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50** (21), 6072-6077.
- [15] Murcia M. A., Martinez-Tome M., Jimenez A. M., Vera A. M., Honrubia M., Parras P.: Antioxidant activity of edible fungi (truffles and mushrooms): losses during industrial processing. *J. Food Protec.*, 2002, **65** (10), 1614-1622.
- [16] PN-ISO 15214:2002. Oznaczanie liczby mezofilnych bakterii fermentacji mlekowej metodą płytkową w 30 °C.
- [17] Podbielkowski Z.: *Rośliny użytkowe*. WSiP, Warszawa 1992.
- [18] Puttaraju N.G., Venkateshaiah S.U., Dharmesh S.M., Urs S.M.N., Somasundaram R.: Antioxidant activity of Indigenous edible mushrooms. *J. Agric. Food Chem.*, 2006, **54** (26), 9764-9772.
- [19] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biol. Medic.*, 1999, **26**, 9/10, 1231-1237.
- [20] Singleton V.L., Rossi J.A.: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Amer. J. Enol. Viticult.*, 1965, **16**, 144-158.
- [21] Yen G.-C., Wu J.-Y.: Antioxidant and radical scavenging properties of extracts from *Ganoderma tsugae*. *Food Chem.*, 1998, **65**, 375-379.
- [22] Zhang Y., Mills G.L., Nair M.G.: Cyclooxygenase inhibitory and antioxidant compound from the mycelia of the edible mushrooms *Grifola frondosa*. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50** (26), 7581-7585.

#### CHANGES IN THE ANTIOXIDANT CAPACITY OF EDIBLE MUSHROOMS DURING LACTIC ACID FERMENTATION

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

The objective of the study was to determine changes in the antioxidant capacity and polyphenol content occurring during the processing of cultivated mushrooms by lactic acid fermentation carried out using a starter culture of lactic acid bacteria (LAB). The investigation material consisted of mushrooms: *Agaricus bisporus* and *Pleurotus ostreatus*. The mushrooms blanched with the addition of salt, sucrose and spices were fermented using *Lactobacillus plantarum* KKP 384 as a starter culture applied in the dose of 7 log cfu/g. As for the two mushroom species investigated, a product was obtained during the first week of fermentation at a room temperature, which had a pH value below 4.1, and a LAB count at a level of 9 cfu/g. The fermented mushrooms were placed in a cold room at 4 - 6 °C, there, they were stored for 7 weeks or they were pasteurized.

The total polyphenol content, determined using a Folin-Ciocateu method, was 12.3 g/kg d.m. as for *Agaricus bisporus*, and 5.8 g/kg d.m. as for *Pleurotus ostreatus* (expressed as gallic acid). The antioxidant

capacity values determined using ABTS\* radicals were: 60.5 and 35.9  $\mu\text{M}$  of Trolox/g d.m. as for *Agaricus bisporus* and *Pleurotus ostreatus*, respectively. The process of blanching the mushrooms caused the total polyphenols to decrease by 60 - 67 %, and the antioxidant capacity to decrease by 54 - 79 % . Those parameters continued to decrease during the ongoing fermentation process, however, after three weeks of cold storage, an increasing tendency was found. The antioxidant capacity values of fermented mushrooms at the end of cold storage were 22.1 and 2.8  $\mu\text{M}$  of Trolox/g d.m. as for *Agaricus bisporus* and *Pleurotus ostreatus*, respectively. The LAB count in the products was ca. 8 log cfu/g. The pasteurization process of the fermented mushrooms did not decrease the antioxidant capacity level nor the polyphenol content in the samples. The antioxidant capacity was strongly correlated with the total polyphenol content ( $R = 0.97$ ,  $p \geq 0.01$ ).

**Key words:** edible mushrooms, antioxidant capacity, lactic acid fermentation ☒

RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK,  
ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA

## ZMIANY ZAWARTOŚCI AZOTANÓW(V) I (III) W SZPINAKU MAŁO PRZETWORZONYM, PAKOWANYM I PRZECHOWYWANYM W ATMOSFERZE MODYFIKOWANEJ

### Streszczenie

W pracy określono wpływ pakowania w atmosferze modyfikowanej przy zastosowaniu folii opakowaniowej o przepuszczalności tlenu 1900 i 3000  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{bar}$  na zmiany zawartości azotanów(V) i (III) w szpinaku, w ciągu 12 dni przechowywania, w temperaturze 4 °C. Zawartość azotanów(V) zarówno w surowcu, jak i we wszystkich analizowanych próbach pakowanych w atmosferze modyfikowanej była wysoka i wynosiła od 937 do 1212 mg/kg ś.m., nie przekraczała jednak dopuszczalnych poziomów. Po 12 dniach przechowywania prób pakowanych w powietrzu i w atmosferze o składzie: 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> odnotowano dużą zawartość azotanów(III), przy czym większą zawartością tych związków charakteryzowały się próby zapakowane w folię o przepuszczalności 3000  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{bar}$  (odpowiednio 105 i 221 mg/kg), mniejszą natomiast próby zapakowane w folię o przepuszczalności 1900  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h} \cdot \text{bar}$  (odpowiednio 77 i 124 mg/kg). Próby pakowane w powietrzu i w atmosferze modyfikowanej o składzie: 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> charakteryzowały się także najniższą jakością sensoryczną, niezależnie od zastosowanego materiału opakowaniowego. Najwyższą jakością sensoryczną, a także najmniejszym wzrostem zawartości azotanów(III) w czasie przechowywania charakteryzowały się próby zapakowane w atmosferze o składzie: 20 % O<sub>2</sub>, 5 % CO<sub>2</sub>, 75 % N<sub>2</sub> i 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub>, 55 % N<sub>2</sub>.

**Słowa kluczowe:** azotany(V) i (III), szpinak, pakowanie w atmosferze modyfikowanej

### Wprowadzenie

Warzywa są głównym źródłem azotanów(V) i (III) w diecie człowieka. Azotany(V) gromadzą się głównie w warzywach korzeniowych (burak ćwikłowy, marchew) oraz w warzywach liściowych o krótkim okresie wegetacji, do których należy m.in. szpinak [5]. Na poziom azotanów(V) w warzywach wpływa typ gleby, dawka i forma nawożenia, termin zbioru, warunki pogodowe i inne [1, 4, 7]. Szkodliwość azota-

---

*Dr inż. R. Biegańska-Marecik, dr inż. D. Walkowiak-Tomczak, dr inż. E. Radziejewska-Kubzdela, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*

nów(V) wynika z możliwości ich redukcji do azotanów(III). Związki te przyczyniają się do powstania methemoglobinemii oraz biorą udział w tworzeniu kancerogennych nitrozoamin [1]. Z drugiej strony, zaskakujące są najnowsze hipotezy o korzystnym oddziaływaniu azotanów(III) i tlenków azotu na organizm człowieka. Lundberg i wsp. [9] wysunęli hipotezę, że azotany(V), po biokonwersji do azotanów(III) lub jako nitrozozwiązki, są głównym czynnikiem odpowiedzialnym za pozytywną rolę warzyw w zapobieganiu chorobom kardiologicznym.

Azotany(III) w warzywach mogą się tworzyć podczas składowania i przechowywania w opakowaniach zamkniętych, najczęściej foliowych, w pomieszczeniach niechłodzonych bądź na skutek uszkodzenia tkanki lub zachodzących procesów gnilnych [4, 6, 10].

Pakowanie w atmosferze modyfikowanej jest coraz częściej stosowaną metodą przedłużania trwałości, a tym samym czasu przechowywania warzyw o małym stopniu przetworzenia. Zastosowanie do pakowania materiału opakowaniowego odpowiednio dobranego do surowca jest istotnym elementem decydującym o jakości przechowywanego produktu, w tym również o zmianach zawartości azotanów(V) i (III) [2, 3]. W przypadku produktów o małym stopniu przetworzenia, w których w trakcie przechowywania zachodzą procesy oddechowe, przepuszczalność opakowania jest kluczowym elementem zabezpieczającym przed wytworzeniem warunków beztlenowych, mogących powodować nagromadzenie azotanów(III).

Celem pracy było określenie wpływu pakowania w atmosferze modyfikowanej, przy zastosowaniu folii opakowaniowej o różnej przepuszczalności tlenu, na zmiany zawartości azotanów(V) i (III) w czasie przechowywania szpinaku.

### **Materiał i metody badań**

Surowiec do badań: szpinak odmiany Sporter, pochodzący ze zbioru wiosennego, zakupiono w sprzedaży detalicznej. Warzywa po umyciu, osuszeniu i częściowym rozdrobnieniu (wielkość cząstek liści po rozdrobnieniu ok. 2 cm) płukano w roztworze kwasu askorbinowego i cytrynowego (stężenie obu kwasów w roztworze wynosiło 0,5%), po czym ponownie osuszano.

Do pakowania zastosowano dwa rodzaje folii o różnej przepuszczalności tlenu: My Films Standard (Cryovac) o przepuszczalności tlenu  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$  oraz Intact SP 100 (Cryovac) o przepuszczalności tlenu  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ . Umyty, rozdrobniony i osuszony surowiec umieszczano na tackach styropianowych w opakowaniach z ww. folii i zamykano przy użyciu zamykarki próżniowej AG 900 (Multivac). Do pakowania prób zastosowano trzy składy atmosfery modyfikowanej: 10 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 80 %  $\text{N}_2$ ; 20 %  $\text{O}_2$ , 5 %  $\text{CO}_2$ , 75 %  $\text{N}_2$  i 20 %  $\text{O}_2$ , 25 %  $\text{CO}_2$ , 55 %  $\text{N}_2$  oraz atmosferę powietrza. Otrzymany produkt przechowywano w temp.  $4^\circ\text{C}$  przez 12 dni.

Oznaczanie azotanów(V) i (III), ocenę sensoryczną oraz pozostałe analizy fizykochemiczne produktu przeprowadzano po 1, 6 i 12 dniach przechowywania.

Zawartość azotanów(V) i (III) oznaczano metodą kolorymetryczną z odczynnikami Griessa (długość fali  $\lambda = 538$  nm), z wykorzystaniem bezpośredniej redukcji azotanów(V) do azotanów(III) za pomocą metalicznego kadmu, zgodnie z normą PN-92/A-75112, odpowiadającą normie ISO 6635:1984 [11]. We wstępnym etapie oznaczania próby wytrząsano z węglem aktywnym, w celu usunięcia zabarwienia pochodzącego z chlorofilu.

Oznaczenie pH wykonywano przy użyciu pH-metru, w zhomogenizowanej miazdze szpinaku. Oznaczenie ekstraktu ogólnego wykonywano metodą refraktometryczną. Ocenę sensoryczną przeprowadzano metodą 5-punktową, bezpośrednio po otwarciu opakowań z produktem. Oceniano zapach (typ), barwę (rodzaj i wyrównanie) oraz obecność wycieku w opakowaniu.

Statystyczną analizę wyników przeprowadzono stosując analizę wariancji i test NIR Fishera (przy poziomie istotności  $p \leq 0,05$ ). Obliczenia wykonywano za pomocą programu komputerowego Statistica wersja 7.1.

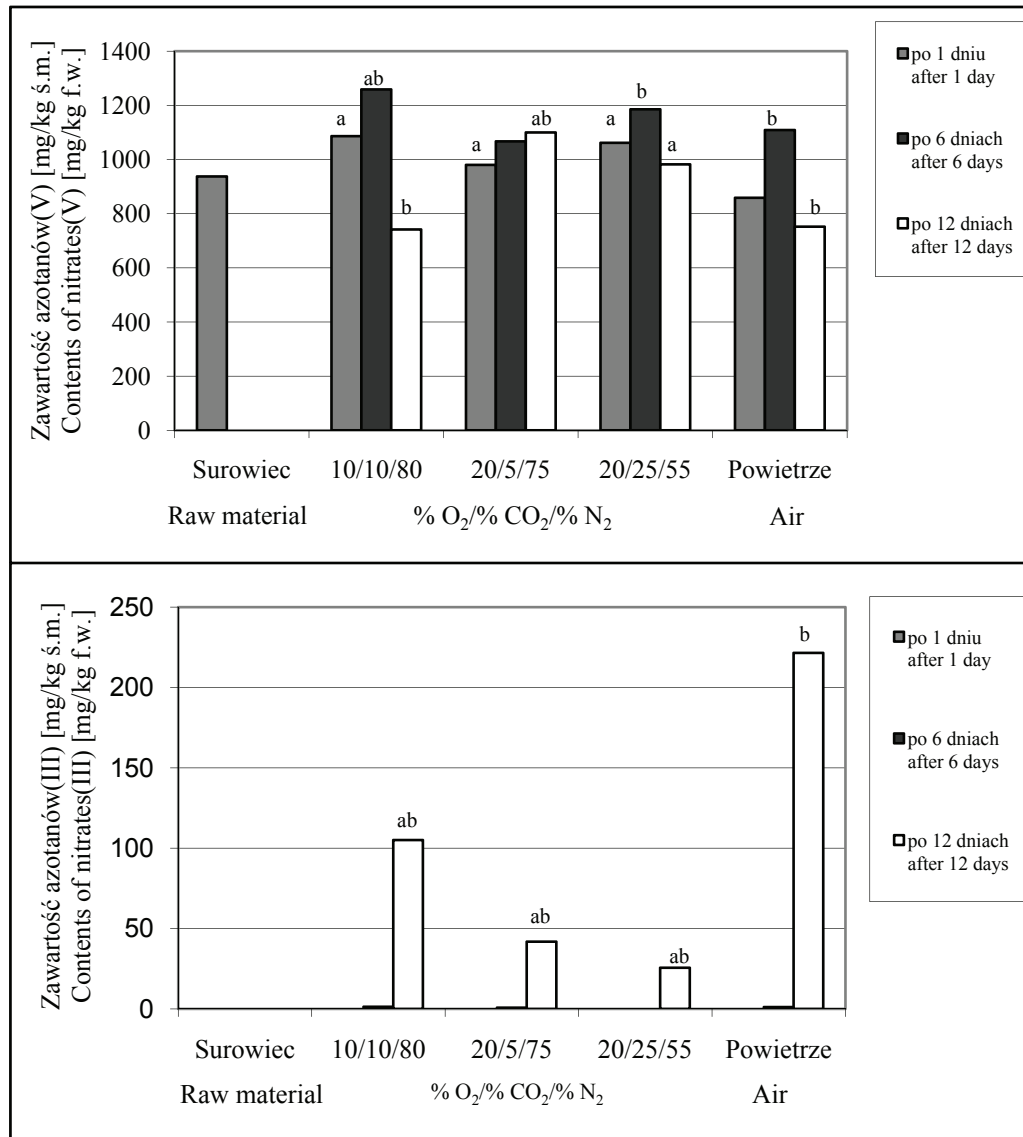
## Wyniki i dyskusja

Zawartość azotanów(V) zarówno w surowcu, jak i we wszystkich analizowanych próbach szpinaku pakowanego w atmosferze modyfikowanej nie przekraczała dopuszczalnych poziomów [12]. Zawartość azotanów(V) w surowcu wynosiła od 937 do 968 mg/kg, natomiast w próbach pakowanych w atmosferze modyfikowanej i w powietrzu, po jednym dniu przechowywania, mieściła się w zakresie od 858 do 1212 mg/kg (rys. 1 i 2). Zgodnie z dyrektywą WHO/FAO [8] dopuszczalne dzienne pobranie (ADI) azotanów(V) wynosi 5,00 mg  $\text{NaNO}_3/\text{kg}$  masy ciała, czyli ADI wynosi przeciętnie (masa ciała 70 kg) 350 mg  $\text{NaNO}_3$ . Zatem w przypadku badanego surowca, przyjmując średnią zawartość azotanów(V) 952 mg/kg, przekroczenie ADI następuje już przy spożyciu 368 g szpinaku. Jednak zgodnie z rozporządzeniem Komisji (WE) nr 1822/2005 [12] dopuszczalna zawartość azotanów(V) w szpinaku świeżym zbieranym od 1 października do 31 marca może wynosić do 3000 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m, zaś w zbieranym od 1 kwietnia do 30 września, do 2500 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m. Wg danych literaturowych zawartość azotanów(V) w szpinaku waha się w zakresie od 200 do 5500 mg/kg [1, 6, 7, 9].

W czasie przechowywania prób pakowanych w opakowania z folii o przepuszczalności tlenu  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$  istotne zmniejszenie zawartości azotanów(V) stwierdzono po 12 dniach przechowywania prób pakowanych w powietrzu i w atmosferze o składzie 10 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 80 %  $\text{N}_2$  (rys. 2). W próbach tych po 12 dniach przechowywania zaobserwowano jednocześnie istotny wzrost zawartości azotanów(III), a także znaczne obniżenie jakości sensorycznej. W pozostałych próbach pakowanych w tę folię, a także we wszystkich próbach pakowanych w opakowania z folii o przepuszczalności tlenu  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ , po 12 dniach przechowywania wykazano jedy-

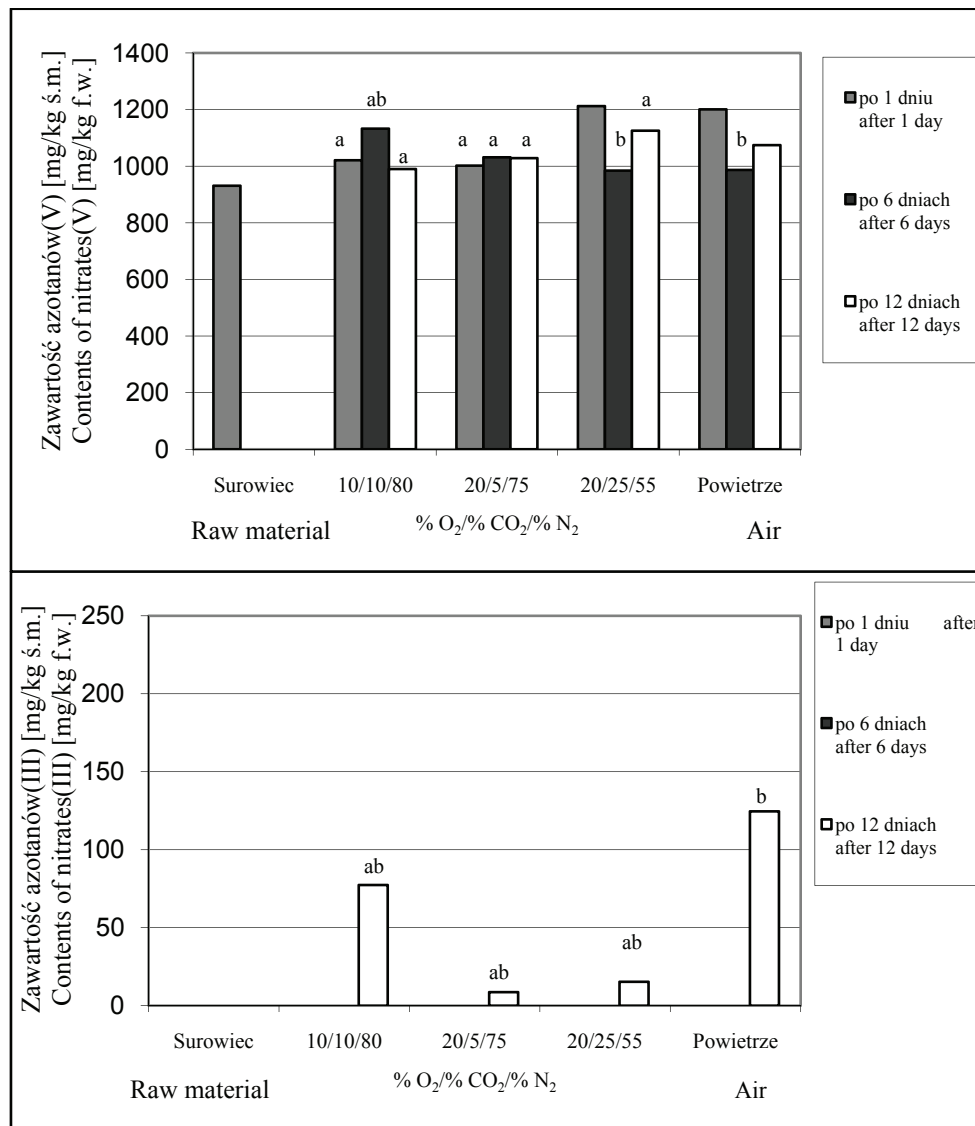


nie niewielkie, statystycznie istotne zmiany zawartości azotanów(V) w porównaniu z próbkami przechowywanymi przez 1 dzień (rys. 1 i 2).



Rys. 1. Zawartość azotanów(V) i (III) w szpinaku świeżym oraz pakowanym w atmosferze modyfikowanej przy zastosowaniu do pakowania folii MY FILMS Standard o przepuszczalności tlenu 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar, w ciągu 12 dni przechowywania w temperaturze 4 °C.

Fig. 1. Contents of nitrates (V) and (III) in fresh spinach and in spinach packed the in modified atmosphere using a MY FILMS Standard film of an oxygen permeability of 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar, during the 12-day storage at 4 °C.



Rys. 2. Zawartość azotanów (V) i (III) w szpinaku świeżym oraz pakowanym w atmosferze modyfikowanej przy zastosowaniu do pakowania folii INTACT SP 100 o przepuszczalności tlenu 1900 w  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24$  h·bar, w ciągu 12 dni przechowywania w temperaturze 4 °C.

Fig. 2. Contents of nitrates (V) and (III) in fresh spinach and in spinach packed in the modified atmosphere using an INTACT SP 100 film of an oxygen permeability of 1900  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24$  h·bar, during the 12-day storage at 4 °C.

Zarówno w surowcu, jak i we wszystkich analizowanych próbach po 1 dniu przechowywania nie stwierdzono obecności azotanów(III). W próbach pakowanych w folię

o przepuszczalności  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ , po 6 dniach przechowywania zawartość azotanów(III) była na poziomie od 0 do  $1,31 \text{ mg/kg}$ , natomiast po 12 dniach mieściła się w zakresie od  $25,6$  do  $221,5 \text{ mg/kg}$ . Przy czym dużą zawartością charakteryzowała się próba zapakowana w atmosferze o składzie  $10 \% \text{ O}_2$ ,  $10 \% \text{ CO}_2$ ,  $80 \% \text{ N}_2$  ( $105,1 \text{ mg/kg}$ ), największą natomiast próba pakowana w powietrzu ( $212,5 \text{ mg/kg}$ ) (rys. 1 i 2). Podobną zależność zaobserwowano w próbach pakowanych w folię Intact SP 100 o przepuszczalności tlenu  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ , w których po 6 dniach przechowywania nie stwierdzono obecności azotanów(III), natomiast po 12 dniach największą zawartością tych związków charakteryzowały się próby pakowane w atmosferze o składzie  $10 \% \text{ O}_2$ ,  $10 \% \text{ CO}_2$ ,  $80 \% \text{ N}_2$  ( $77,4 \text{ mg/kg}$ ) oraz w powietrzu ( $124,6 \text{ mg/kg}$ ) (rys. 1 i 2). Zgodnie z dyrektywą WHO/FAO [8] dopuszczalne dzienne pobranie (ADI) azotanów(III) wynosi  $0,20 \text{ mg NaNO}_2/\text{kg}$  masy ciała, zatem przeciętnie dla człowieka o masie ciała  $70 \text{ kg}$  dzienne ADI wynosi  $14 \text{ mg NaNO}_2$ . Bąkowski i wsp. [2] określili nagromadzanie azotanów(III) na poziomie  $100 \text{ mg/kg}$  w szpinaku przechowywanym w litych woreczkach foliowych, natomiast w szpinaku przechowywanym w woreczkach perforowanych lub bez opakowania nie stwierdzano obecności azotanów(III). Wzrostowi zawartości azotanów(III), podobnie jak w niniejszej pracy, towarzyszył ubytek zawartości azotanów(V). Biegańska-Marecik i wsp. [3] wykazali wzrost zawartości azotanów(III) w szpinaku i jarmużu pakowanych w folię z orientowanego poliamidu/polietylenu o niskiej przepuszczalności tlenu i przechowywanych w modyfikowanej atmosferze, zwłaszcza w próbach zapakowanych w atmosferze o  $20 \%$  i niższej początkowej zawartości tlenu w opakowaniu.

Próby pakowane w powietrzu i w atmosferze modyfikowanej o składzie  $10 \% \text{ O}_2$ ,  $10 \% \text{ CO}_2$ ,  $80 \% \text{ N}_2$  charakteryzowały się najniższą jakością sensoryczną niezależnie od zastosowanego materiału opakowaniowego, przy czym największe obniżenie jakości nastąpiło pomiędzy 6 a 12 dniem przechowywania. Największe zmiany cech sensorycznych stwierdzono w ww. próbach przy zastosowaniu folii My Films Standard o przepuszczalności  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$  (tab. 1). Po 12 dniach przechowywania zaobserwowano w tych próbach oznaki gnicia, co, jak należy przypuszczać, było powodem gwałtownego wzrostu zawartości azotanów(III). Wartość pH surowca oraz wszystkich zapakowanych prób mieściła się w zakresie od  $6,4$  do  $6,9$  (tab. 1). W ciągu 12 dni przechowywania produktu wykazano niewielki, jednak statystycznie istotny, wzrost wartości pH wszystkich analizowanych prób (tab. 1). Świeży szpinaku zawierał  $6,0 \%$  ekstraktu, natomiast w próbach pakowanych w powietrzu i atmosferze modyfikowanej było go od  $5,8$  do  $6,3 \%$ . Po 12 dniach przechowywania prób stwierdzono statystycznie istotny ubytek zawartości ekstraktu we wszystkich próbach, przy czym największy ubytek (do wartości ok.  $4,0 \%$ ) wystąpił w próbach o najniższej jakości sensorycznej, tzn. zapakowanych w powietrzu oraz atmosferze o składzie:  $10 \% \text{ O}_2$ ,  $10 \% \text{ CO}_2$ ,  $80 \% \text{ N}_2$  (tab. 1).

Tabela 1

Wyróżniki fizykochemiczne i jakość sensoryczna szpinaku pakowanego w atmosferze modyfikowanej, przechowywanego przez 12 dni w temperaturze 4 °C.

Physical & chemical characteristics and sensory quality of spinach packed in the modified atmosphere, and stored for 12 days 4 °C.

Skład atmosfery w opakowaniu szpinaku Composition of the atmosphere in the package with spinach	Czas przechowywania [dni] Storage time [days]	pH	Ekstrakt [%] Extract [%]	Ogólna ocena sensoryczna General sensory quality
Surowiec Raw material	0	6,54 ± 0,06	6,0 ± 0,0	5,0 ± 0,0
Folia o przepuszczalności tlenu 3000 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h·atm. Film with oxygen permeability 3000 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h·atm				
10 % O <sub>2</sub> , 10 % CO <sub>2</sub> , 80 % N <sub>2</sub>	1	6,71 ± 0,03 a	5,9 ± 0,3 b	4,7 ± 0,1 a
	6	6,60 ± 0,10	4,7 ± 0,6 ab	3,5 ± 0,0 ab
	12	6,98 ± 0,07 ab	4,3 ± 0,6 a	2,2 ± 0,0 ab
20 % O <sub>2</sub> , 5 % CO <sub>2</sub> , 75 % N <sub>2</sub>	1	6,67 ± 0,06 a	5,8 ± 0,0	5,0 ± 0,0
	6	6,92 ± 0,04 ab	5,3 ± 0,1 a	4,3 ± 0,1 ab
	12	7,34 ± 0,09 ab	4,5 ± 0,5 ab	3,7 ± 0,1 ab
20 % O <sub>2</sub> , 25 % CO <sub>2</sub> , 55 % N <sub>2</sub>	1	6,59 ± 0,01	5,5 ± 0,0	4,8 ± 0,1 a
	6	6,67 ± 0,04 a	5,0 ± 0,8 a	4,1 ± 0,1 ab
	12	6,83 ± 0,18 ab	4,6 ± 0,6 a	3,9 ± 0,1 ab
Powietrze Air	1	6,43 ± 0,03	6,3 ± 0,3	4,8 ± 0,1 a
	6	6,64 ± 0,02 b	5,5 ± 0,5 b	3,5 ± 0,2 ab
	12	6,97 ± 0,10 ab	4,0 ± 0,0 ab	1,2 ± 0,1 ab
Folia o przepuszczalności tlenu 1900 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h·atm Film of an oxygen permeability of 1900 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h·atm.				
10 % O <sub>2</sub> , 10 % CO <sub>2</sub> , 80 % N <sub>2</sub>	1	6,66 ± 0,03 a	5,7 ± 0,3	4,7 ± 0,1 a
	6	6,60 ± 0,03	4,9 ± 0,2 ab	3,4 ± 0,1 ab
	12	6,80 ± 0,07 ab	4,0 ± 0,3 ab	2,3 ± 0,0 ab
20 % O <sub>2</sub> , 5 % CO <sub>2</sub> , 75 % N <sub>2</sub>	1	6,49 ± 0,05	5,8 ± 0,0	5,0 ± 0,0
	6	6,84 ± 0,04 ab	4,6 ± 0,2 ab	4,4 ± 0,1 ab
	12	7,16 ± 0,04 ab	4,2 ± 0,2 ab	4,0 ± 0,0 ab
20 % O <sub>2</sub> , 25 % CO <sub>2</sub> , 55 % N <sub>2</sub>	1	6,41 ± 0,01 a	5,6 ± 0,0 a	4,9 ± 0,1
	6	6,47 ± 0,04	5,0 ± 0,3 ab	4,2 ± 0,0 ab
	12	6,88 ± 0,09 ab	4,5 ± 0,4 ab	3,9 ± 0,1 ab
Powietrze Air	1	6,53 ± 0,03	5,8 ± 0,3	4,7 ± 0,1 a
	6	6,50 ± 0,02	5,5 ± 0,3 a	3,5 ± 0,2 ab
	12	6,77 ± 0,03 ab	4,0 ± 0,1 ab	2,2 ± 0,2 ab

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a – statystycznie istotna różnica (p≤0,05) pomiędzy wybranym wyróżnikiem fizykochemicznym prób zapakowanych w powietrzu i atmosferze modyfikowanej o różnym składzie a próbą świeżą / statistically

significant difference ( $p \leq 0.05$ ) between the selected physical & chemical characteristic of the fresh sample and of the samples packed in the air and in the modified atmosphere of varying composition;

b – statystycznie istotna różnica ( $p \leq 0,05$ ) pomiędzy wybranym wyróżnikiem fizykochemicznym prób po 6 i 12 dniach przechowywania a wartością badanego wyróżnika po jednym dniu przechowywania w obrębie próby / statistically significant difference ( $p \leq 0.05$ ) between one selected physical & chemical characteristic of the samples stored for 6 and 12 days and the value of the characteristic tested after the one day storage.

Duże nagromadzenie azotanów(III) w próbach zapakowanych w powietrzu i atmosferze o składzie: 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> oraz ich niska jakość sensoryczna po 12 dniach przechowywania wynika prawdopodobnie z szybkiego powstania w czasie przechowywania warunków beztlenowych (tab. 1). W przypadku próby zapakowanej w atmosferze o składzie: 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> nagromadzenie azotanów(III) było mniejsze, a ogólna jej jakość sensoryczna była nieznacznie wyższa, co może wynikać z korzystnego wpływu podwyższonego stężenia ditlenku węgla zastosowanego do pakowania. W próbach zapakowanych w atmosferze o składzie: 20 % O<sub>2</sub>, 5 % CO<sub>2</sub>, 75 % N<sub>2</sub> i 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub>, 55 % N<sub>2</sub> podwyższona zawartość ditlenku węgla, pomimo zbliżonej do powietrza zawartości tlenu, spowodowała spowolnienie procesów fizjologicznych rośliny i wolniejsze zużycie tlenu (dane niepublikowane). Próby te charakteryzowały się zarówno wyższą jakością sensoryczną, jak i niskim poziomem zawartości azotanów(III) w ciągu 12 dni przechowywania.

## Wnioski

1. Zawartość azotanów(V) zarówno w surowcu, jak i we wszystkich analizowanych próbach pakowanych w atmosferze modyfikowanej była duża i wynosiła od 937 do 1212 mg/kg ś.m., nie przekraczała jednak dopuszczalnych poziomów.
2. Po 12 dniach przechowywania prób pakowanych w powietrzu i w atmosferze o składzie: 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> odnotowano wysoką zawartość azotanów(III), przy czym istotnie większą zawartością tych związków charakteryzowały się próby zapakowane w folię o przepuszczalności tlenu 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h (odpowiednio 105 i 221 mg/kg), istotnie niższą natomiast próby zapakowane w folię o przepuszczalności 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h (odpowiednio 77 i 124 mg/kg).
3. Próby pakowane w powietrzu i w atmosferze modyfikowanej o składzie: 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> charakteryzowały się także najniższą jakością sensoryczną niezależnie od zastosowanego materiału opakowaniowego, przy czym największe obniżenie jakości nastąpiło pomiędzy 6 a 12 dniem przechowywania przy zastosowaniu folii o przepuszczalności tlenu 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h.
4. Najwyższą jakością sensoryczną, a także mniejszym wzrostem poziomu azotanów(III) w czasie przechowywania charakteryzowały się próby zapakowane w atmosferze o składzie: 20 % O<sub>2</sub>, 5 % CO<sub>2</sub>, 75 % N<sub>2</sub> i 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub>, 55 % N<sub>2</sub>.

Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.

### Literatura

- [1] Amr A., Hadidi N.: Effect of cultivar and harvest date on nitrate (NO<sub>3</sub>) and nitrite (NO<sub>2</sub>) content of selected vegetables grown under open field and greenhouse conditions in Jordan. *J. Food Comp. Anal.*, 2001, 14, 59-67.
- [2] Bąkowski J., Michalik H., Horbowicz M.: Wpływ opakowania i warunków składowania na niektóre cechy jakościowe szpinaku. *Biul. Warzyw.*, 1996, 45, 91-103.
- [3] Biegańska-Marecik R., Walkowiak-Tomczak D., Czapski J.: Changes in contents of nitrates(III) and (V) in spinach (*Spinacia oleracea*) and kale (*Brassica oleracea var acephala*) under modified atmosphere storage conditions. *Pol. J. Envir. Stud.*, 2006, 15 (2b), 56-59.
- [4] Elia A., Santamaria P., Serio F.: Nitrogen nutrition, yield and quality of spinach. *J. Sci. Food Agric.* 1998, 76.
- [5] Grevsen K., Kaack K.: Quality attributes and morphological characteristics of spinach (*Spinacia oleracea* L) cultivars for industrial processing. *J. Veg. Crop., Production.*, 1996, 2, 15-19.
- [6] Jaworska G.: Content of nitrates, nitrites, and oxalates in New Zealand spinach. *Food Chem.*, 2005, 89 (7), 235-242.
- [7] Jaworska G., Kmiecik W.: Content of selected mineral compounds, nitrates III and V, and oxalates in spinach (*Spinacia oleracea* L.) and New Zealand spinach (*Tetragonia expansa murr.*) from spring and autumn growing seasons. *EJPAU, Food Sci. Technol.* 1999, 2 (2), 1-10.
- [8] JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – Evaluation of certain food additives and contaminants. World Health Organization, 2002.
- [9] Lundberg J.O., Feelish M., Bjorne H., Jansson E.A., Weitzberg E.: Cardioprotective effects of vegetables: Is nitrite the answer? *Ni. Ox. Biol Chem.* 2006, 15, 359-362.
- [10] Michalik H., Bąkowski J.: Zawartość azotanów i azotynów w przetworach z marchwi i szpinaku w czasie składowania i przygotowania do spożycia. *Przem. Ferm. Owoc. Warzyw.*, 1996, 6, 32-34.
- [11] PN-92/A-75112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotynów i azotanów.
- [12] [12] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1822/2005 z dnia 8 listopada 2005 zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do azotanów w niektórych warzywach. *Dz. Urz. UE* z 9.11.2005, L 293/11.

### CHANGES IN THE CONTENT OF NITRATES (III) AND (V) IN THE MINIMALLY PROCESSED SPINACH PACKED AND STORED IN MODIFIED ATMOSPHERE

#### Summary

Under the study presented, it was determined the effect of packing spinach in a modified atmosphere and using a packaging film of an oxygen permeability of 1900 and 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar on changes in nitrates(III) and (V) in the spinach packed during its 12-day storage at 4 °C. The content of nitrate(V) was high in both the raw material and all the analyzed samples packed in a modified atmosphere; it ranged from 937 to 1212 mg/kg f.w., though, it did not exceed the admissible limits. A high content of nitrates(III) was recorded in the samples stored for 12 days and packed in air and in the atmosphere with

10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, and 80 % N<sub>2</sub>. The samples wrapped with the film of a permeability of 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar (105 and 221 mg/kg, respectively) had a higher content of nitrates(III), whereas the samples wrapped with the film of a permeability of 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar (77 and 124 mg/kg, respectively) had lower contents of nitrates(III). The samples packed in the air and in the modified atmosphere with 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub> and 80 % N<sub>2</sub> were characterized by the worst sensory quality, irrespective of the applied packing material. It was found that the samples packed in the atmosphere containing 20 % O<sub>2</sub>, 5 % CO<sub>2</sub>, 75 % N<sub>2</sub> and 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub>, 55 % N<sub>2</sub> had the best sensory quality and the lowest increase in the contents of nitrates(III) during their storage.

**Key words:** nitrates(V) and (III), spinach, packing in the modified atmosphere ☒

ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK

## WPLYW PAKOWANIA I PRZECHOWYWANIA W ATMOSFERZE MODYFIKOWANEJ NA ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW(V) I (III) W SAŁATCE WARZYWNEJ TYPU COLESLAW ORAZ NA JEJ CECHY SENSORYCZNE I FIZYKOCHEMICZNE

### Streszczenie

Badano wpływ pakowania w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii o różnej przepuszczalności tlenu ( $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$  oraz  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ ) na zawartość azotanów(V) i (III) oraz cech sensorycznych i fizykochemicznych w sałatce warzywnej typu coleslaw, przechowywanej przez 12 dni w temperaturze  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Produkt zapakowano w atmosferze powietrza oraz w atmosferze modyfikowanej o następującym składzie: 2 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 88 %  $\text{N}_2$ ; 10 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 80 %  $\text{N}_2$  i 20 %  $\text{O}_2$ , 25 %  $\text{CO}_2$ , 55 %  $\text{N}_2$ .

Największą zawartość azotanów(V) stwierdzono w sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej z 10 % udziałem  $\text{CO}_2$ , zamkniętych w woreczki z folii o przepuszczalności tlenu  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ . W sałatkach zapakowanych w folię o mniejszej przepuszczalności tlenu ( $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ ) zarówno w atmosferze powietrza, jak i w atmosferze modyfikowanej o składzie: 2 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 88 %  $\text{N}_2$  oraz 10 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 80 %  $\text{N}_2$  stwierdzono występowanie azotanów(III). W trakcie przechowywania, we wszystkich próbach odnotowano istotne zmniejszenie ( $p \leq 0,05$ ) noty sensorycznej i zawartości ekstraktu oraz obniżenie wartości pH. Sałatki były akceptowane pod względem sensorycznym do 6 dni przechowywania.

**Słowa kluczowe:** sałatka warzywna typu coleslaw, azotany(V) i (III), pakowanie w atmosferze modyfikowanej

### Wprowadzenie

Problem nadmiernej zawartości azotanów w surowcach roślinnych oraz ich negatywny wpływ na organizm człowieka stał się w ostatnich latach przedmiotem wielu

---

*Dr inż. E. Radziejewska-Kubzdela, dr inż. D. Walkowiak-Tomczak, dr inż. R. Biegańska-Marecik, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy im. A. Cieszkowskiego, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*



badania. Zawartość azotanów w roślinach zależy m.in. od: poziomu, formy i sposobu nawożenia azotem, warunków klimatyczno-glebowych oraz terminu zbioru [9]. Uważa się, że nadmierną akumulacją azotanów charakteryzują się gatunki roślin o krótszym okresie wegetacji oraz odmiany wczesne [10].

Niebezpieczeństwo dużej zawartości azotanów(V) wynika z faktu, że są one prekursorami silnie toksycznych azotanów(III) wywołujących m. in. methemoglobinemię czy niedobory witaminy A. Dotychczasowe badania epidemiologiczne wskazują na korelację pomiędzy śmiertelnością spowodowaną nowotworami żołądka, a długotrwałym spożyciem nadmiernej ilości azotanów. Azotany(III) powstają na skutek redukcji azotanów(V). Proces ten może się nasilać jeszcze przed spożyciem warzyw, na przykład w czasie dłuższego transportu i składowania w temperaturze wyższej niż zalecana lub przy braku dostępu tlenu [1].

Jednym z częściej uprawianych i spożywanych warzyw w Polsce jest kapusta głowiasta biała. Zawiera ona szereg związków aktywnych biologicznie, w tym glukozynolany, witaminę C i związki fenolowe. Kapusta głowiasta biała spożywana jest najczęściej w formie świeżych surówek. Przykładem takiej surówki jest sałatka typu coleslaw, której dodatkowym składnikiem jest marchew (20 %). Kapusta biała i marchew charakteryzują się wysoką wartością odżywczą, mogą jednak kumulować znaczne ilości azotanów.

Producenci żywności coraz częściej pakują rozdrobnione warzywa i owoce, w tym również sałatkę warzywną typu coleslaw, w atmosferze modyfikowanej. Istotną rolę w uzyskaniu odpowiedniego składu atmosfery modyfikowanej wewnątrz opakowania z produktem mało przetworzonym odgrywa rodzaj użytego materiału opakowaniowego. Folie opakowaniowe stosowane do uzyskania atmosfery modyfikowanej, powinny charakteryzować się wysokim stopniem przepuszczalności dla tlenu i ditlenku węgla. Wewnątrz opakowania z produktem, którego tkanka zachowuje procesy oddychowe, nie powinna powstawać atmosfera beztlenowa, sprzyjająca wzrostowi zawartości azotanów(III).

Celem pracy było określenie wpływu pakowania w atmosferze modyfikowanej, z zastosowaniem folii o różnej przepuszczalności tlenu, na zawartość azotanów(V) i (III) oraz cechy sensoryczne i fizykochemiczne w sałatce warzywnej typu coleslaw, przechowywanej przez 12 dni w temperaturze 4 °C.

### **Materiały i metody badań**

Do badań użyto mieszanek warzywną typu coleslaw o składzie: 80 % kapusty głowiastej białej (*Brassica oleracea*) oraz 20 % marchwi (*Daucus carota*). Surowiec zakupiono w handlu detalicznym. Zarówno kapusta biała, jak i marchew, zbierane były w miesiącu czerwcu.

Surowiec myto, obierano ręcznie, ponownie myto w wodzie i osuszano na bibule, następnie rozdrabniano mechanicznie w Robocie-Coupe (Vincennes, Francja). Przygo-

towaną sałatkę z 80 % udziałem kapusty białej i 20 % marchwi pakowano po 100 g i umieszczano na tackach styropianowych, po czym zamykano w woreczkach o wymiarach 20 x 25 cm w atmosferze powietrza oraz w atmosferze modyfikowanej o następującym składzie: 2 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 88 % N<sub>2</sub>; 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> i 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub>, 55 % N<sub>2</sub>. Do pakowania zastosowano dwa rodzaje folii o różnej przepuszczalności tlenu: 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar [My Films Standard (Cryovac)] oraz 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar [Intact SP 100 (Cryovac)]. Oznaczenie zawartości azotanów(V) i (III) oraz ekstraktu, pomiar pH i ocenę sensoryczną przeprowadzano po 1, 6, 12 dniach przechowywania produktu w temp. 4 °C.

Zawartość azotanów(V) i (III) oznaczano metodą kolorymetryczną z odczynnikami Griessa (długość fali  $\lambda = 538$  nm), z wykorzystaniem bezpośredniej redukcji azotanów(V) do azotanów(III) kadmem metalicznym, zgodnie z normą PN-92/A-75112 odpowiadającej normie ISO 6635-1984 [7]. Próby analizowano w dwóch równoległych powtórzeniach.

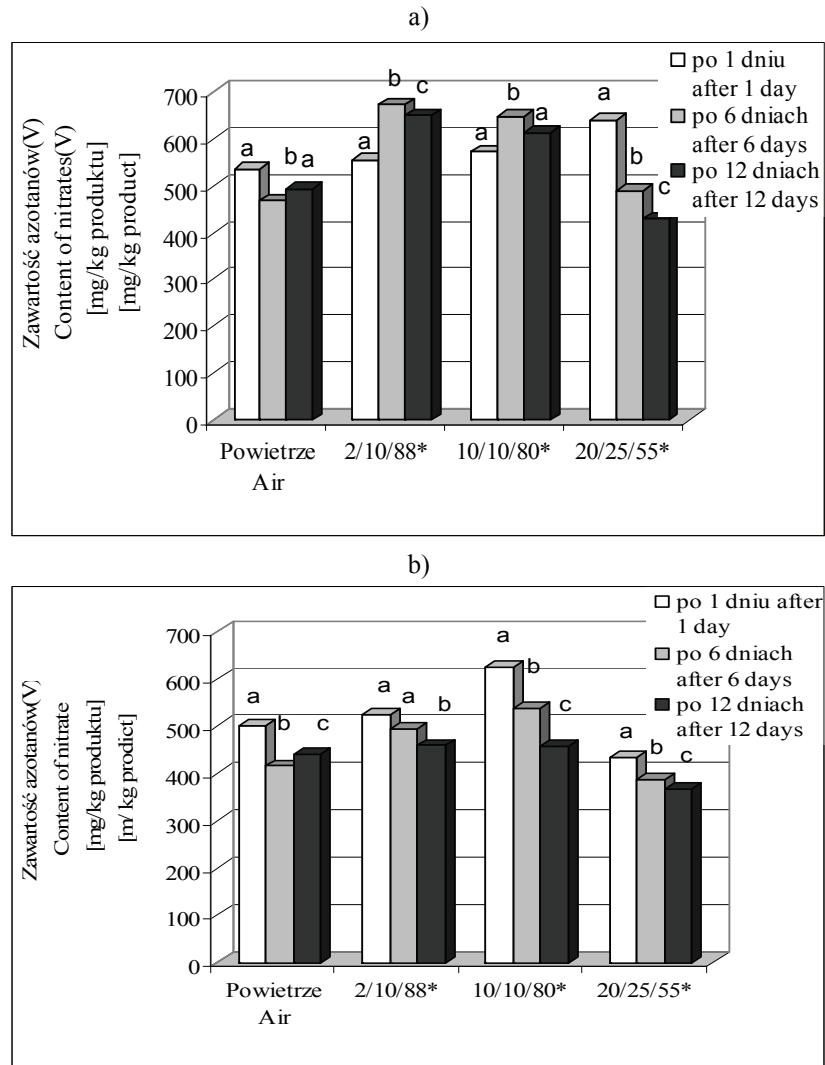
Zawartość ekstraktu [6] i kwasowość czynną [5] analizowano w trzech powtórzeniach.

Ocenę sensoryczną przeprowadzano bezpośrednio po otwarciu opakowań z sałatką warzywną typu coleslaw. Ocenę przeprowadzano metodą 5-punktową, każdą próbę oceniano trzykrotnie [3].

Do statystycznej analizy wyników zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test NIR Fishera. Różnice statystycznie istotne opisywano przy poziomie istotności  $p \leq 0,05$ . Obliczenia przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Statistica wersja 7.0.

## Wyniki i dyskusja

W sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej o składzie: 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub> i 55 % N<sub>2</sub>, w folię o przepuszczalności tlenu 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar oraz w próbach zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar (niezależnie od składu atmosfery wewnątrz opakowania) obserwowano istotny ( $p \leq 0,05$ ) ubytek zawartości azotanów(V) w czasie przechowywania (rys. 1a i 1b). Najmniejszą zawartością badanych związków, zarówno po 1, 6, jak i 12 dniach przechowywania charakteryzowały się sałatki zapakowane w atmosferze modyfikowanej o składzie: 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub> i 55 % N<sub>2</sub>, zamknięte w woreczki foliowe o przepuszczalności tlenu 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar. W próbach tych zawartość azotanów(V) wynosiła odpowiednio 433, 385 i 366 mg/kg. Największą zawartość wyżej wymienionych związków stwierdzono w sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej o składzie: 2 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 88 % N<sub>2</sub> oraz 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>, zamkniętych w woreczki z folii o przepuszczalności tlenu 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar. Po 6 dniach zawartość azotanów(V) w próbach tych wynosiła odpowiednio 648 i 672 mg/kg, a po 12 dniach przechowywania 612 i 650 mg/kg (rys. 1a i 1b).



Objaśnienia: / Explanatory notes:

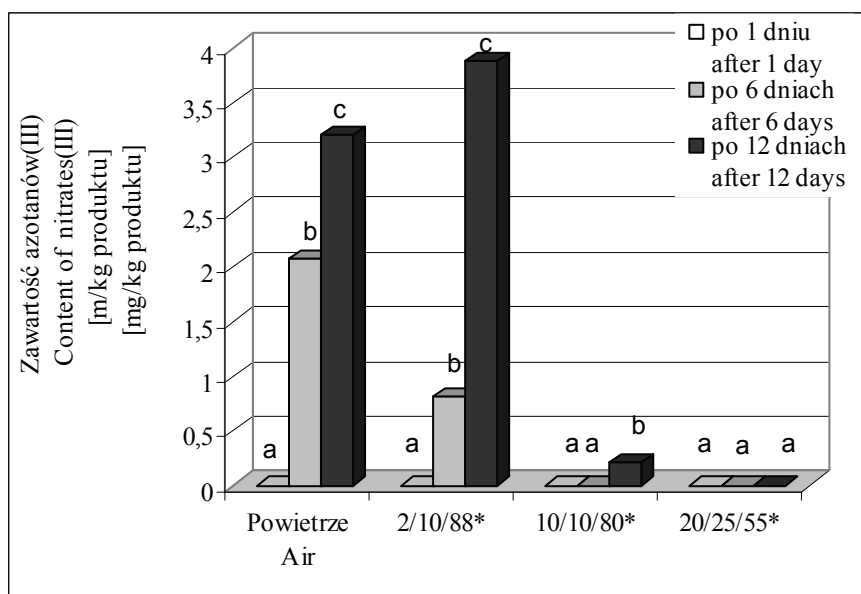
\*- skład atmosfery modyfikowanej %O<sub>2</sub>/%CO<sub>2</sub>/%N<sub>2</sub> / the composition of modified atmosphere %O<sub>2</sub>/%CO<sub>2</sub>/%N<sub>2</sub>;

a, b, c – wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie (p≤0,05) w obrębie danego wariantu / the values denoted by the same letter and appearing within the same variant are not statistically significantly (p≤0.05) different.

Rys. 1. Zmiany zawartości azotanów(V) w sałatce warzywnej typu coleslaw, zapakowanej w atmosferze modyfikowanej z użyciem folii o przepuszczalności tlenu: a) 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar; b) 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar, podczas przechowywania

Fig. 1. Changes occurring in the contents of nitrates (V) in Coleslaw mix during its storage and packed in modified atmosphere using a film showing an oxygen permeability of a) 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar; b) 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h·bar.

W próbach zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ , nie stwierdzono zawartości azotanów(III). Natomiast w sałatkach zapakowanych w atmosferze powietrza oraz w atmosferze modyfikowanej o składzie 10 %  $\text{O}_2$ , 2 %  $\text{CO}_2$  i 88 %  $\text{N}_2$ , przy zastosowaniu folii o niższej przepuszczalności tlenu, po 6 dniach przechowywania zawartość azotanów(III) wynosiła odpowiednio 2,1 i 0,8 mg/kg. Po 12 dniach przechowywania sałatek zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ , obecność azotanów(III) odnotowano również w próbach zapakowanych w atmosferze o składzie 10 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$  i 80 %  $\text{N}_2$  (rys. 2).



Objaśnienia, jak do rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 2. Zmiany zawartości azotanów (III) w sałatce warzywnej typu coleslaw, zapakowanej w atmosferze modyfikowanej z użyciem folii o przepuszczalności tlenu  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ , podczas przechowywania.

Fig. 2. Changes in the contents of nitrates (III) in Coleslaw mix during its storage and packed in modified atmosphere using a film showing an oxygen permeability of  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ .

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zawartość azotanów(V) w badanych sałatkach nie przekraczała dopuszczalnego dziennego pobrania (ADI) wg FAO/WHO, które wynosi  $350 \text{ mg NaNO}_3/\text{dzień}$  (dla osoby o masie 70 kg) [8].

Tabela 1

Wyniki oceny sensorycznej, wartości pH i zawartość ekstraktu w sałatce warzywnej typu coleslaw, zapakowanej w atmosferze modyfikowej, podczas przechowywania.

Evaluation results of sensory evaluation, pH value and content of extract in Coleslaw mix during its storage and packed in modified atmosphere.

Skład atmosfery w opakowaniu Composition of the atmosphere in package	Przepuszczalność tlenu przez folię Oxygen permeability of the film [cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24 h·bar]	Czas przechowywania Storage time [dni] [days]	Badany parametr Parameter evaluated		
			Ogólna ocena sensoryczna [pkt] General sensory quality	pH	Ekstrakt [%] Extract [%]
powietrze air	1900	1	5,0a	6,94a	6,4a
		6	3,5a	6,15b	6,2a
		12	3,0c	5,77c	5,4b
2 % O <sub>2</sub> , 10 % CO <sub>2</sub> , 88 % N <sub>2</sub>		1	5,0a	7,03a	7,3a
		6	4,0b	6,20b	7,0b
		12	2,5c	5,92c	5,9c
10 % O <sub>2</sub> , 10 % CO <sub>2</sub> , 80 % N <sub>2</sub>		1	5,0a	6,91a	7,0a
		6	3,5b	6,05b	6,4b
		12	3,0c	5,61c	6,0c
20 % O <sub>2</sub> , 25 % CO <sub>2</sub> , 55 % N <sub>2</sub>		1	5,0a	6,97a	7,2a
		6	3,5b	5,83b	6,3b
		12	2,0c	5,45c	5,6c
powietrze air	3000	1	5,0a	7,03a	6,9a
		6	3,5b	6,13b	6,6b
		12	3,0c	6,10c	5,7c
2 % O <sub>2</sub> , 10 % CO <sub>2</sub> , 88 % N <sub>2</sub>		1	5,0a	7,04a	6,8a
		6	3,5b	6,18b	6,3b
		12	3,0c	6,02c	6,1c
10 % O <sub>2</sub> , 10 % CO <sub>2</sub> , 80 % N <sub>2</sub>		1	5,0a	7,04a	6,9a
		6	3,8b	6,26b	6,5b
		12	2,0c	5,46c	6,0c
20 % O <sub>2</sub> , 25 % CO <sub>2</sub> , 55 % N <sub>2</sub>		1	5,0a	7,12a	6,9a
		6	3,5b	6,33b	6,5b
		12	2,5c	5,65c	5,9c

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c – wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ) w obrębie poszczególnych parametrów i danego wariantu / values denoted by the same letter do not differ statistically significantly ( $p \leq 0.05$ ) within the individual parameters and the given variant.

W badanych sałatkach oznaczono azotany(III) w próbach zapakowanych w powietrzu oraz w atmosferze z 10 % udziałem ditlenku węgla, przy zastosowaniu folii o mniejszej przepuszczalności tlenu. Z wcześniejszych doświadczeń prowadzonych

przez autorów niniejszego opracowania wynika, że w próbach o małej zawartości ditlenku węgla w atmosferze wewnątrz opakowania z folii o przepuszczalności tlenu  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ , atmosfera beztlenowa powstaje już po 3 dniach przechowywania (dane niepublikowane). Można więc stwierdzić, że warunki beztlenowe stymulują wzrost zawartości azotanów(III). Potwierdzają to badania Bąkowskiego i wsp. [2] oraz Biegańskiej-Marecik i wsp. [4].

W czasie przechowywania, we wszystkich próbach wystąpiło statystycznie istotne obniżenie ( $p \leq 0,05$ ) not oceny sensorycznej, zawartości ekstraktu i wartości pH. Sałatki były akceptowane pod względem sensorycznym do 6 dni przechowywania (tab. 1). Po tym okresie obserwowano objawy zepsucia mikrobiologicznego.

### Wnioski

1. Największą zawartość azotanów(V) stwierdzono w sałatkach zapakowanych w atmosferze modyfikowanej o składzie: 2 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 88 %  $\text{N}_2$  oraz 10 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 80 %  $\text{N}_2$ , zamkniętych w woreczki z folii o przepuszczalności tlenu  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$ .
2. W próbach zapakowanych w folię o przepuszczalności tlenu  $1900 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}\cdot\text{bar}$  zarówno w powietrzu, jak i w atmosferze z 10 % udziałem  $\text{CO}_2$  stwierdzono występowanie azotanów(III).
3. W czasie przechowywania we wszystkich próbach obserwowano istotne obniżenie ( $p \leq 0,05$ ) not oceny sensorycznej, zawartości ekstraktu i wartości pH. Badane sałatki były akceptowane sensorycznie do 6 dni przechowywania. Po tym okresie obserwowano objawy zepsucia mikrobiologicznego.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Amr A., Hadidi N.: Effect of cultivar and harvest date on nitrate ( $\text{NO}_3$ ) and nitrite ( $\text{NO}_2$ ) content of selected vegetables grown under open field and greenhouse conditions in Jordan. *J. Food Compos. Anal.*, 2001, **14**, 59-67.
- [2] Bąkowski J., Michalik H., Horbowicz M.: Wpływ opakowania i warunków składowania na niektóre cechy jakościowe szpinaku. *Biul. Warzyw.*, 1996, **45**, 91-103.
- [3] Baryłko-Pikielna N.: *Zarys analizy sensorycznej żywności*. WNT, Warszawa 1975, s. 272-273.
- [4] Biegańska-Marecik R., Walkowiak-Tomczak D., Czapski J.: Changes in contents of nitrates(III) and (V) in spinach (*Spinacia oleracea*) and kale (*Brassica oleracea var acephala*) under modified atmosphere storage conditions. *Pol. J. Envir. Stud.*, 2006, **15 (2b)**, 56-59.
- [5] PN-90/A-75101/02. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie ekstraktu ogółem.


- [6] PN-90/A-75101/06. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie pH metodą potencjometryczną.
- [7] PN-92/A-75112. Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotynów i azotanów.
- [8] JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – Evaluation of certain food additives and contaminants. World Health Organization, 2002.
- [9] Sady W.: Czynniki ograniczające zawartość azotanów i metali ciężkich w warzywach. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2001, 5, 21-23.
- [10] Wojciechowska R., Smoleń S., Przybyła J.: Zawartość azotanów w różnych częściach użytkowych wybranych gatunków warzyw. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, ser. Sesja naukowa, 2000, 71, 19-31.

**EFFECT OF PACKAGING AND STORAGE IN MODIFIED ATMOSPHERE ON THE  
CONTENT OF NITRATES (V) & (III) IN COLESLAW MIX AND ON ITS SENSORY AND  
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

S u m m a r y

Under the study project, the effect was investigated of modified atmosphere packaging with the use of a packaging film showing an oxygen permeability of 1900 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h-bar and 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h-bar on changes in the content of nitrates(V) and (III) in the Coleslaw mix, as well as in its sensory quality and in the selected physicochemical properties, during the 12-day storage at 4 °C. The product was packed in both the air and the modified atmosphere having the following composition: 2 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 88 % N<sub>2</sub>; 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>, and 20 % O<sub>2</sub>, 25 % CO<sub>2</sub>, 55 % N<sub>2</sub>.

The highest content of nitrates(V) was found in the samples packed in air and in modified atmosphere containing 10 % CO<sub>2</sub>; those packages were sealed film bags of an oxygen permeability of 3000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h-bar. Nitrates(III) were found in the samples packed in bags of film with a reduced permeability of oxygen, both in air and in modified atmosphere containing 2 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 88 % N<sub>2</sub> and 10 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>. During the storage, in all the samples analyzed, a statistically significant (p≤0.05) decrease was reported in the scores of sensory examination, in the content of extract, and in the pH level. The vegetable mixes investigated were accepted with regard to their sensory attributes during a period of 6 day storage.

**Key words:** Coleslaw mix, nitrates(V) and (III), modified atmosphere packaging 

ARKADIUSZ SZTERK, EWA SOSIŃSKA, MIECZYŚLAW W. OBIEDZIŃSKI,  
PIOTR P. LEWICKI

## METODA OTRZYMYWANIA PREPARATU NATURALNEGO $\alpha$ - I $\beta$ -KAROTENU Z MARCHWI

### Streszczenie

Celem pracy było otrzymanie preparatu naturalnego  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu z marchwi. Wyciśnięty sok poddawano koagulacji stężonym kwasem solnym, w temperaturze ok. 95 °C. Sedymentację prowadzono w temperaturze bliskiej 0 °C, a koagulat odwirowywano. Następnie ekstrahowano z niego  $\alpha$ - i  $\beta$ -karoten mieszaniną ekstrakcyjną eter naftowy: aceton (1:1 v/v). Otrzymany ekstrakt poddawano filtracji próżniowej i odwadnianiu chemicznemu. Mieszaninę ekstrakcyjną odparowywano pod próżnią, następnie przeprowadzano krystalizację karotenu w temp. -20 °C. Kryształy  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu oddzielano na sączku bibułowym, przemywając heksanem i suszono próżniowo.

Z 50 kg marchwi uzyskiwano przeciętnie co najmniej 2 g preparatu  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu w postaci krystalicznej. Analiza chromatograficzna HPLC wykazała, że uzyskany preparat charakteryzuje się dużą czystością oraz stosunkiem  $\alpha$ - karotenu do  $\beta$ -karotenu 1:1,7. Dodatkowo potwierdzono identyfikację  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu na podstawie widma UV/VIS (detektor diodowy) oraz widma masowego, uzyskanego techniką chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas, z jonizacją przez elektrorozpylanie (LC-ESI/MS).

**Słowa kluczowe:**  $\alpha$ -karoten,  $\beta$ -karoten, naturalny preparat, HPLC, HPLC-DAD, LC-ESI/MS

### Wprowadzenie

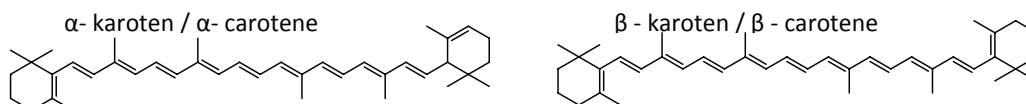
Naturalne dodatki do żywności, a w szczególności barwniki, w porównaniu ze swoimi syntetycznymi odpowiednikami zyskują coraz większe grono zwolenników wśród producentów żywności i konsumentów. Uważa się, że są one bezpieczne zdrowotnie i wartościowe pod względem technologicznym. Karotenoidy (prowitamina A) są powszechnie znane jako przeciwutleniacze. Szczególnie  $\beta$ -karoten, jako dodatek do

---

*Mgr inż. A. Szterk, prof. dr hab. P.P. Lewicki, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, mgr inż. E. Sosińska, prof. dr hab. M.W. Obiedziński, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*



żywności, zyskuje na znaczeniu, zarówno dzięki swoim właściwościom barwiącym, jak i korzystnemu wpływowi na zdrowie człowieka (rys. 1). Jest on powszechnie występującym karotenoidem w przyrodzie, stąd można go uzyskać np. w wyniku ekstrakcji z marchwi lub oleju palmowego. Barwnik ten może być stosowany np. do barwienia bezalkoholowych i nieklarowanych napojów, często o smaku owoców południowych, ponieważ można uzyskać barwę od jasnożółtej do żółto-pomarańczowej [4, 5].



Rys. 1. Struktura  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu.

Fig. 1. Structure of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene.

Celem pracy było otrzymanie preparatu naturalnego  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu z marchwi, a następnie określenie stosunku  $\alpha$ - do  $\beta$ -karotenu i potwierdzenie ich identyfikacji.

### Material i metody badań

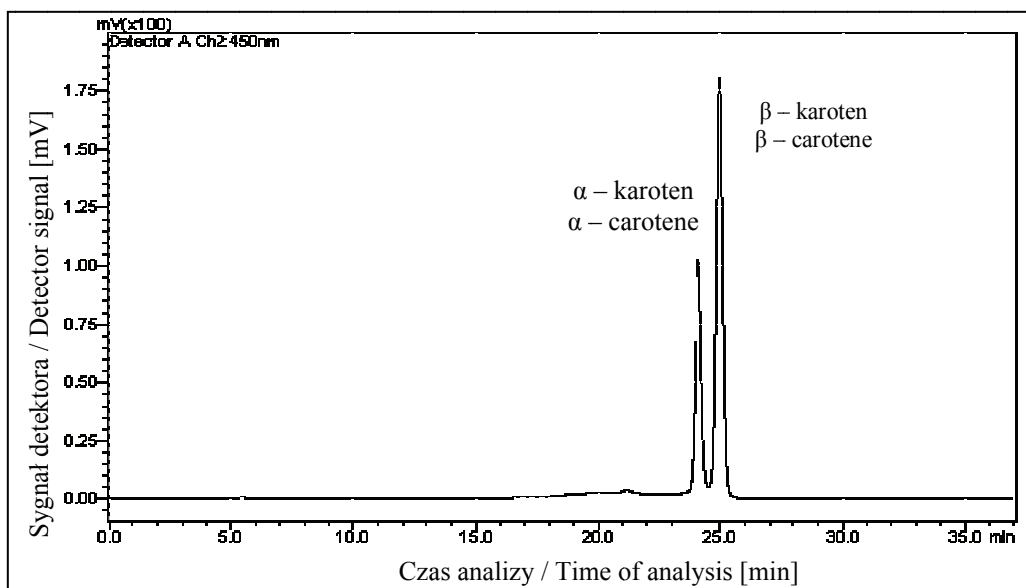
Preparat  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu otrzymywano z marchwi odmiany Kazan, pochodzącej z pól doświadczalnych SGGW. Sok wyciskano z marchwi przy użyciu ślimakowej sokowirówki, wyłoki mieszano z wodą 2:1 i ponownie wyciskano sok. Proces ten powtarzano dwukrotnie, w celu jak największego wyekstrahowania barwnika. Sok poddawano koagulacji stężonym kwasem solnym w temp. ok. 95 °C. Sedymentację prowadzono w temp. bliskiej 0 °C, a koagulat odwirowywano. Następnie ekstrahowano z niego  $\alpha$ - i  $\beta$ -karoten mieszaniną ekstrakcyjną eter naftowy: aceton (1:1 v/v). Otrzymany ekstrakt poddawano filtracji próżniowej i odwadnianiu chemicznemu (bezwodnym siarczanem sodu). Mieszaninę ekstrakcyjną odparowywano pod próżnią, następnie przeprowadzano krystalizację karotenu w temp. -20 °C. Kryształy  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu oddzielano na sączku bibułowym przemywając 3-krotnie heksanem i suszono próżniowo.

Analizę jakościową i ilościową otrzymanego preparatu prowadzono za pomocą chromatografu cieczowego firmy Shimadzu z detekcją spektrofotometryczną ( $\lambda = 450$  nm). Rozdział mieszaniny prowadzono w układzie faz odwróconych z elucją izokratyczną, stosując acetonitryl (supergradient do HPLC) jako fazę ruchomą. Preparat rozpuszczano w fazie, a próbki filtrowano. Warunki analizy: kolumna Applied Biosystems Spheri-5 RP C-18 10 mm x 1,0 mm, 5  $\mu$ m; przepływ fazy 0,12 ml/min, temp. 22 °C. Ponadto prowadzono analizę z użyciem chromatografu cieczowego z detektorem diodowym (PDA) firmy Shimadzu, otrzymując widma UV/VIS  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu.

Dodatkowo wykonywano potwierdzenie identyfikacji  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu na podstawie widma masowego, uzyskanego techniką chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas, z jonizacją przez elektrorozpylanie (LC-ESI/MS). Do badań wykorzystano LCMS-2010V firmy Shimadzu. Warunki analizy rozdzielania chromatograficznego były identyczne jak powyżej. Parametry MS z ESI(+): analiza w trybie pozytywnym (tylko jony o ładunku dodatnim podlegały analizie), napięcie detektora 1,3 kV, zakres przemieszczania 200-800 m/z, napięcie interfejsu 5 kV, temp. bloku grzejnego w interfejsie 250 °C, napięcie CDL (curved desolvation line) 200 V, temp. CDL 300 °C, kwadrupolowy filtr mas, napięcie na Q-array: DC 50 V i RF 150 V, przepływ azotu rozpylającego 1 l/min, ciśnienie podawania gazu osuszającego 0,1 MPa.

### Wyniki i dyskusja

Stosując opisaną wyżej procedurę otrzymywania preparatu naturalnego  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu, uzyskano purpurowy krystalizat, który przechowywano w temp. -20 °C w szczelnie zamkniętych buteleczkach z ciemnego szkła. Obliczono, że wydajność uzyskiwania preparatu to, co najmniej 2 g  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu w postaci krystalicznej z 50 kg marchwi. Analiza chromatograficzna wykazała, że uzyskany preparat charakteryzował się dużą czystością oraz stosunkiem  $\alpha$ - karotenu do  $\beta$ -karotenu 1:1,7 (przeliczano na podstawie stosunku pól powierzchni pod pikami [j.u.]) (rys. 2). W marchwi dominują dwa karotenoidy:  $\alpha$ - i  $\beta$ -karoten, proporcje między zawartością formy  $\alpha$  i  $\beta$

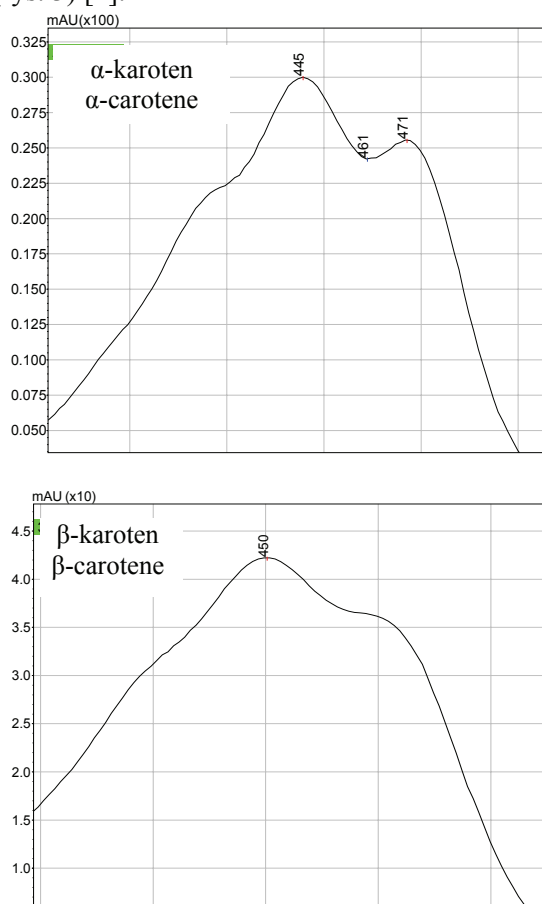


Rys. 2. Rozdział chromatograficzny  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu, detekcja przy  $\lambda = 450$  nm.

Fig. 2. Chromatographic separation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene, detection at  $\lambda = 450$  nm.

zależą od odmiany oraz wielu czynników środowiskowych, jednak zawsze dominuje forma  $\beta$  [3, 5]. Zgodnie z danymi literaturowymi stosunek zawartości  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu w świeżej marchwi wynosi zwykle ok. 1:2 [4]. Należy zaznaczyć, że  $\alpha$ -karoten charakteryzuje się większą stabilnością niż  $\beta$ -karoten, stąd w uzyskanym preparacie stosunek ten mógł ulec zmianie na korzyść formy  $\alpha$  ze względu na proces otrzymywania [3].

Uzyskano charakterystyczne widma  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu w zakresie światła widzialnego, przy czym forma  $\alpha$  wykazywała maksimum absorpcji przy 445 nm, natomiast forma  $\beta$  przy 450 nm (rys. 3) [2].

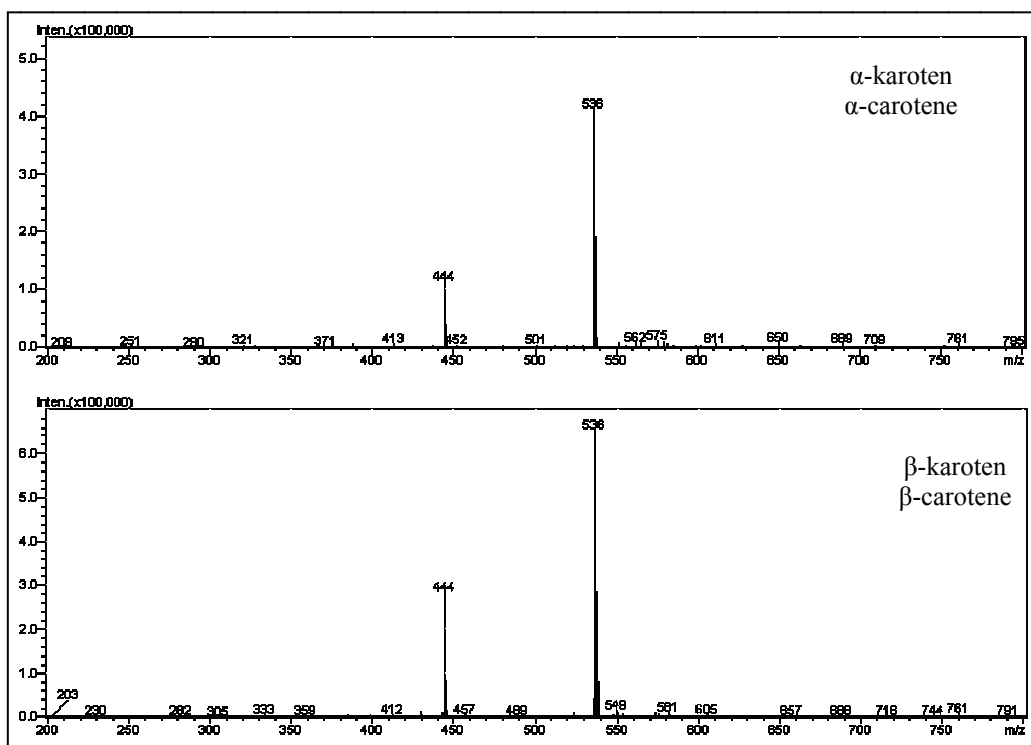


Rys. 3. Widmo  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu w zakresie światła widzialnego.

Fig. 3.  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene spectra in VIS range.

Przeprowadzona analiza z wykorzystaniem chromatografii ciekowej sprzężonej ze spektrometrią mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (LC-ESI(+)/MS) pozwoliła uzyskać widma  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu, które różniły się jedynie stosunkiem dwóch dominują-

cych jonów. Najbardziej intensywny był molekularny jon kationorodnikowy  $[M]^{++}$  (536 m/z), a następnie  $[M-C_6H_6CH_2]^+$  (444 m/z) (rys. 4). Ten ostatni jest typowym jonem fragmentarycznym powstającym z jonu molekularnego  $[M]^{++}$ , przez odłączenie toluenu [1]. Li i wsp. [1], stosując jonizację przez elektrorozpylanie z kwadrupolowym tandemowym spektrometrem mas (ESI(+)/ MS-MS) z multiple reaction monitoring (MRM), w przypadku  $\beta$ -karotenu otrzymali prekursorowy jon molekularny  $[M]^{++}$  (536 m/z) i jego jon fragmentaryczny  $[M-C_6H_6CH_2]^+$  (444 m/z).



Rys. 4. Widma masowe  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu, uzyskane techniką LC-ESI(+)/MS.

Fig. 4. Mass spectra of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene obtained using a LC-ESI(+)/MS technique.

## Wioski

1. Z 50 kg marchwi uzyskiwano przeciętnie co najmniej 2 g preparatu  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu w postaci krystalicznej.
2. Na podstawie różnych wartości czasu retencji, a przed wszystkim uzyskanych widm w zakresie światła widzialnego oraz widm masowych zidentyfikowano  $\alpha$ - i  $\beta$ -karoten w otrzymanym preparacie.
3. Analiza chromatograficzna wykazała, że uzyskany preparat charakteryzuje się dużą czystością i stosunkiem  $\alpha$ -karotenu do  $\beta$ -karotenu 1:1,7.

4. Uzyskano charakterystyczne widma  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu w zakresie światła widzialnego, forma  $\alpha$  wykazywała maksimum absorpcji przy 445 nm, natomiast forma  $\beta$  przy 450 nm.
5. Przeprowadzona analiza z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas z jonizacją przez elektrorozpylanie, pozwoliła uzyskać widma  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu, w których dominowały jony o stosunku m/z 536 oraz 444.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Li H., Tyndale S.T., Heath D.D., Letcher R.J.: Determination of carotenoids and all-*trans*-retinol in fish eggs by liquid chromatography-electrospray ionization–tandem mass spectrometry. *J. Chrom. B*, 2005, **816**, 49-56.
- [2] Scott K.J.: Detection and measurement of carotenoids by UV/VIS spectrophotometry. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, 2001, **F2.2**.
- [3] Sweeney J. P., Marsch A. C.: Effect of processing on provitamin A in vegetables. *J. Am. Diet. Assoc.*, 1971, **59**, 234-238.
- [4] Szterk A., Lewicki P.P.: Karotenoidy i ich funkcje biologiczne. *Przem. Spoż.* 2007, **61** (7), 32-34.
- [5] Rodriguez-Amaya D.B.: Some physicochemical properties of carotenoids. *A guide to carotenoid analysis in food* ILSI Press USA, 14-22.

### METHOD FOR OBTAINING NATURAL $\alpha$ - AND $\beta$ -CAROTENE PREPARATION FROM CARROT

#### Summary

The objective of the study was to obtain a natural  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene preparation from carrot. The squeezed juice was coagulated with a concentrated hydrochloric acid at about 95 °C. The sedimentation was carried out at a temperature close to 0 °C, and the coagulum was centrifuged. Next,  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene were extracted from this centrifuged coagulum using an extraction mixture: petroleum ether & acetone (1:1 v/v). The extract produced was vacuum-filtered and chemically dehydrated. The extraction mixture was evaporated under vacuum, and the crystallization of carotene was carried out at -20°C. The crystals of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene were isolated on a filter paper by washing them with hexane; then, they were dried under vacuum.

From the amount of 50 kg of carrot, more than 2 g of the crystal-formed  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene preparation were obtained on average. The HPLC chromatographic analysis proved that the preparation produced was characterized by high purity and by  $\alpha$ - to  $\beta$ -carotene ratio being 1:1.7. Additionally, the identification of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene was confirmed on the basis of UV/VIS spectra (diode array detector) and mass spectrum obtained using a liquid chromatography coupled with mass spectrometry, and with the ionization using electrospray (LC-ESI/MS).

**Key words:**  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, natural preparation, HPLC, HPLC-DAD, LC-ESI/MS ☒

ARKADIUSZ SZTERK, PIOTR SZTERK, PIOTR P. LEWICKI

## DETEKCJA NADTLENUK WODORU CHEMILUMINOMETREM WŁASNEJ KONSTRUKCJI

### Streszczenie

Chemiluminescencja to emisja kwantów światła o określonej długości fali w wyniku specyficznych reakcji chemicznych. W wyniku tych reakcji powstaje produkt w stanie wzbudzonym i w procesie rekombinacji elektronowej następuje emisja promieniowania elektromagnetycznego.

Celem pracy było skonstruowanie chemiluminometru, przyrządu służącego do badania różnych procesów utleniania techniką chemiluminescencją. Kolejnym celem było określenie minimalnego poziomu detekcji nadtlenuku przez skonstruowany przyrząd. Za pomocą zbudowanego chemiluminometru badano stężenie nadtlenuku wodoru w układzie modelowym. Wykorzystano reakcję luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroksydaza chrzanowa w celu określenia poprawności działania urządzenia i uzyskiwania powtarzalności wyników. Celem pracy było również otrzymanie preparatu peroksydazy chrzanowej i określenie optymalnego pH jej działania. Peroksydazę otrzymywano z korzenia chrzanu tradycyjnymi metodami izolacji i wstępnego oczyszczania. Otrzymanie własnego preparatu enzymatycznego podyktowane było wysoką ceną komercyjnie dostępnych peroksydaz z korzenia chrzanu.

Stwierdzono, stosując zbudowany chemiluminometr, że poziom detekcji nadtlenuku wodoru w układzie luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroksydaza wynosi  $1 \times 10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup> (3,74 ng/dm<sup>3</sup>). Nie stwierdzono liniowej zależności między stężeniem nadtlenuku wodoru a sygnałem chemiluminescencji. Określono optymalne pH wyizolowanego preparatu peroksydazy chrzanowej, które wynosiło pH = 7.

**Słowa kluczowe:** chemiluminescencja, nadtlenek wodoru, luminol, peroksydaza chrzanowa

### Wprowadzenie

Istnieje wiele metod, które umożliwiają identyfikację i oznaczanie niskich stężeń nadtlenuku wodoru. Najbardziej czule metody detekcji bazującej na pomiarze chemiluminescencji (CL) wykorzystują m.in. lucygeninę, szczawiany, luminol jako podstawowe substraty w reakcjach chemiluminescencji. Poziom detekcji nadtlenuku wodoru w reakcji chemiluminescencji luminolu zależy od zastosowanego katalizatora lub ko-

---

*Mgr inż. A. Szterk, prof. dr hab. P. P. Lewicki, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, inż. P. Szterk, Wydz. Elektryczny, Politechnika Warszawska, Pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa*

utleniacza [9]. W reakcji luminolu katalizowanej żelazicyjankiem potasu -  $K_3Fe(CN)_6$  odpowiedź CL jest liniowo proporcjonalna do stężenia nadtlenu w granicach od  $10^{-8}$  do  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, natomiast w przypadku miedzi(II) czy peroksydazy nie stwierdzono liniowej proporcjonalności [4, 9].

Według literatury przedmiotu limity detekcji w układzie luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroksydaza mieszczą się w granicach  $1,8 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> -  $1 \times 10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup> [4, 7, 12, 13].

Celem pracy było skonstruowanie chemiluminometru i określenie za jego pomocą minimalnego poziomu detekcji nadtlenu wodoru w układzie luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroksydaza chrzanowa. Celem pracy było również otrzymanie preparatu peroksydazy chrzanowej i określenie optymalnego pH jej działania.

### Material i metody badań

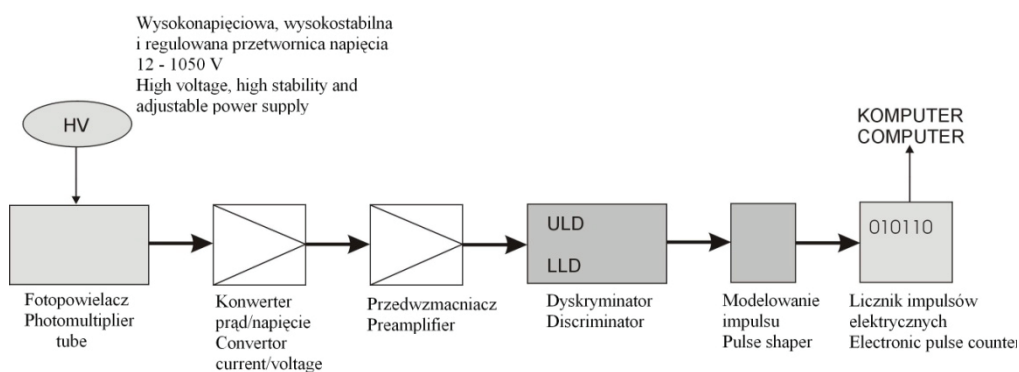
Peroksydazę chrzanową otrzymano zmodyfikowaną metodą opisaną przez Kelina i Hartree'a [6]. Modyfikacja polegała na zastąpieniu siarczanu amonu używanego do wysalania białek acetonem o stężeniu 70 % (v/v). Filtrację zawiesin zastąpiono wirowaniem, a końcowy preparat enzymatyczny suszono sublimacyjnie w temp. półki 0 °C. Aktywność otrzymanego preparatu enzymatycznego badano metodą spektrofotometryczną wobec pirogalolu [10]. Nie przeliczano absorbancji na ilość wytworzonej purpurogaliny. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do stężenia purpurogaliny, więc przyjęto wynik absorbancji jako wyraz aktywności preparatu enzymatycznego w różnych wartościach pH. Wszystkie próbki przygotowywane i rozcieńczane były tak samo. Aktywność badano w granicach pH 5 - 9 w świeżo sporządzonym buforze fosforanowym.

Reakcję chemiluminescencji badano w następującym roztworze: 200 µl 0,017 mol/dm<sup>3</sup> luminolu (hydrazid kwasu 3-aminofalowego) rozpuszczonego w 500 µl 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH, 200 µl roztworu peroksydazy chrzanowej (20 mg wysuszonego preparatu enzymatycznego rozpuszczano w 10 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej), 2 cm<sup>3</sup> buforu TRIS-HCL (2-amino-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiol, 0,1 mol/dm<sup>3</sup>), 5 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej. Reakcję rozpoczynano w chemiluminometrze wstrzykując przez kapilarę 1 cm<sup>3</sup> roztworu nadtlenu wodoru (od  $1,1 \times 10^{-10}$  do  $1,1 \times 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>). Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej 23°C +/- 2°C [2].

Chemiluminescencję badano w chemiluminometrze własnej konstrukcji, wyposażonym w fotopowielacz. Schemat przyrządu przedstawiono na rys. 1.

Najważniejszym elementem skonstruowanego przyrządu jest fotopowielacz o współczynniku wzmocnienia równym  $6,7 \times 10^6$  oraz prądzie ciemnym 0,1 nA max 0,5 nA. Wyjściem fotopowielacza jest anoda, której prąd za pomocą konwertera prąd/napięcie zostaje zamieniany na napięcie. Napięcie to wzmacniane jest przez niskoszumny i szeroko pasmowy przedwzmacniacz. Impulsy z przedwzmacniacza zоста-

ją zamienione na sygnał TTL za pomocą dyskryminatora napięcia o napięciu referencyjnym bliskim 0 V. Sygnał podawany jest na szybką bramkę logiczną NAND, a z niej do 32-bitowego szybkiego licznika o zakresie 0 - 100 MHz. Licznik połączony został z komputerem i odpowiednim programem umożliwiającym rejestrowanie zmian chemiluminescencji w czasie. Cała elektronika przyrządu tak została zaprojektowana, aby częstotliwość pracy wszystkich części wynosiła do 100 MHz, a kwanty światła wywoływały przepływ prądu w fotopowielaczu więcej niż 0,5 nA. Ma to przełożenie na 50 Hz, które rejestrowane było przez licznik impulsów, jako poziom szumów. Wszystko powyżej 50 Hz uznawane było za sygnał chemiluminescencji.



Rys. 1. Schemat ideowy działania zbudowanego chemiluminometru.

Fig. 1. Schematic operational diagram of the chemiluminometer constructed.

Źródło: / Source: the authors' own study

Badanie aktywności peroksydazy w środowiskach o różnym pH przeprowadzono w 3 powtórzeniach. Taką samą liczbę powtórzeń zastosowano w przypadku badań procesu utleniania. Na wykresach zamieszczono wartości średnie oznaczeń oraz odchylenia standardowe w postaci znaków graficznych.

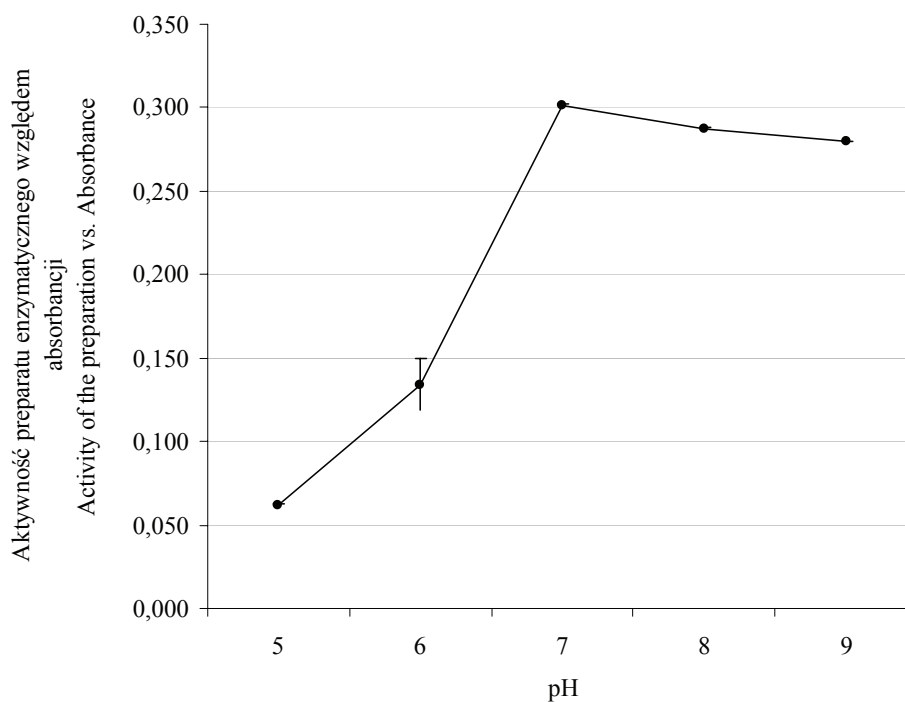
## Wyniki i dyskusja

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że otrzymany preparat enzymatyczny wykazywał największą aktywność przy  $\text{pH} = 7$  w temp. pokojowej  $23 \pm 2$  °C (rys. 2). Stwierdzono, że podwyższenie pH do 8 czy nawet 9 powodowało nieznaczny spadek aktywności enzymu. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi [11].

Wiadomo że korzeń chrzanu zawiera 15 różnych izoform peroksydazy, a więc otrzymany preparat jest mieszaną peroksydaz występujących w korzeniu. Nie prowadzono zabiegów oczyszczających i izolujących każdą izoformę peroksydazy chrzanowej. Literatura klasyfikuje peroksydazy występujące w korzeniu chrzanu na 3 grupy pod względem ich punktu izoelektrycznego: peroksydaza chrzanowa typu A1-A3, B1-



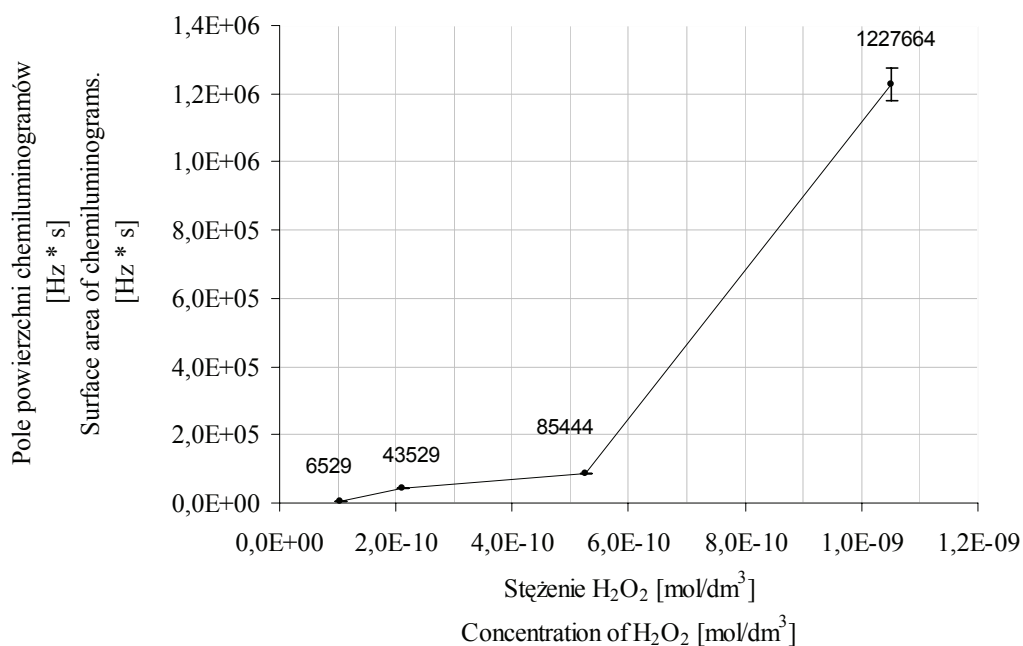
B3 i C1-C2, D i E1-E6. Ze względu na to, że każda peroksydaza ma inny punkt izoelektryczny, a tym samym i różne optimum pH, to mieszanina tych izoform ma wypadkowe optimum pH [11]. Z przeprowadzonych badań wynika, że optymalne pH wynosiło 7, a podwyższanie pH nie spowodowało znacznego obniżenia aktywności preparatu enzymatycznego, gdyż są również takie izoformy, które wykazują maksimum aktywności przy wyższych wartościach pH. Dzięki temu otrzymany preparat wykazywał wysoką aktywność również w środowisku zasadowym. Na podstawie tych wyników dobrano najodpowiedniejsze pH, w którym prowadzono reakcje chemiluminescencji układu luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroksydaza. Ze względu na to, że chemiluminescencja luminolu najefektywniej zachodzi w środowisku zasadowym zdecydowano, że reakcja prowadzona będzie w pH = 8 [4].



Rys. 2. Wpływ pH na aktywność peroksydazy chrzanowej.  
Fig. 2. Effect of pH on the activity of horseradish peroxidase.

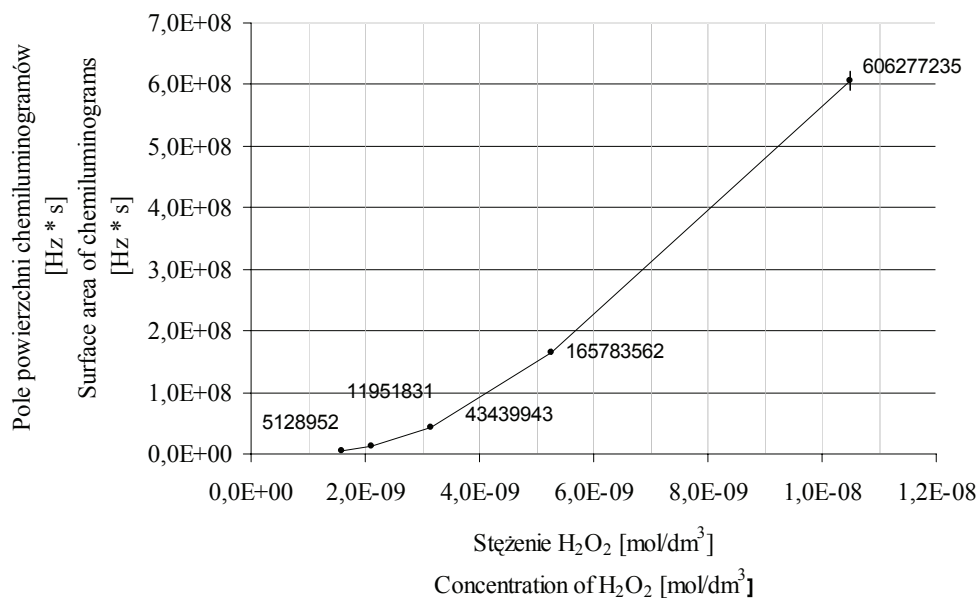
Z przeprowadzonych badań wynika, że minimalny poziom detekcji uzyskany w skonstruowanym chemiluminometry w układzie luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroksydaza chrzanowa wynosił  $1,1 \times 10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup> (rys. 3). Autorzy uzyskali poziom detekcji nadtlenu wodoru na niższym poziomie niż inni badacze w układzie luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroksydaza chrzanowa. Porównując uzyskany przez nas poziom detekcji z układem

$\text{HNO}_3/\text{KMnO}_4$ , uważanym za jeden z prostszych i zarazem bardzo czułych systemów chemiluminescencyjnych, również uzyskano niższy poziom wykrycia nadtlenu wodoru. Na podstawie literatury stwierdzono, że w układzie  $\text{HNO}_3/\text{KMnO}_4$  lub  $\text{KMnO}_4$  w kombinacji z innym kwasem lub mieszaninami kwasów limit detekcji  $\text{H}_2\text{O}_2$  to  $6 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$  [1]. Stwierdzono również brak liniowej zależności między sygnałem chemiluminescencji a stężeniem nadtlenu wodoru (rys. 3 i 4). Również Dias i wsp. [4] nie uzyskali liniowej zależności między stężeniem  $\text{H}_2\text{O}_2$  a sygnałem CL. Z danych literaturowych wynika, że w celu uzyskania liniowej zależności należy stosować chemiczne wzmacniacze chemiluminescencji np. p-jodofenol, kwas p-kumarynowy czy anilinę [2, 3, 4, 15]. Poprawę liniowości można również uzyskać poprzez ciągłą zmianę stężenia katalizatora oraz luminolu, co jest szczególnie przydatne w chemiluminescencji przepływowej.



Rys. 3. Wpływ stężenia nadtlenu wodoru na sygnał chemiluminescencji w zakresie  $1,1 \times 10^{-10}$  -  $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ .

Fig. 3. Chemiluminescence intensity vs.  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration in  $1,1 \times 10^{-10}$  -  $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ .



Rys. 4. Wpływ stężenia nadtlenu wodoru na sygnał chemiluminescencji w zakresie  $1,6 \times 10^{-9}$  -  $1,1 \times 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Fig. 4. Effect of the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the chemiluminescence signal within the range from  $1.6 \times 10^{-9}$  to  $1.1 \times 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>.

### Podsumowanie

Chemiluminescencja może służyć jako bardzo czuła metoda analityczna do oznaczania niskich stężeń nadtlenu wodoru. Za pomocą skonstruowanego chemiluminometru uzyskuje się powtarzalne wyniki, a zarazem istnieje możliwość wykrycia ekstremalnie niskiego stężenia nadtlenu wodoru, stosując reakcje enzymatyczne. Autorzy zaprojektowali i zbudowali bardzo czuły chemiluminometr przydatny w dalszych pracach do badania np. procesów utleniania lipidów [8].

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Adcock J. L., Francis P. S., Barnett N. W.: Acidic potassium permanganate as a chemiluminescence reagent – A review. *Anal. Chim. Acta* 2007, **601**, 36-67.

- [2] Arakawa H., Meada M., Tsuji A.: Chemiluminescence enzyme-immunoassay of cortisol using peroxidase as label. *Anal. Biochem.* 1979, **97**, 248-254.
- [3] Birman S.: Determination of acetylcholinesterase activity by a new chemiluminescence assay with the natural substrate. *Biochem. J.* 1985, **225**, 825-828.
- [4] Diaz A.N., Sanchez F.G., Garcia J.A.G.: Hydrogen peroxide assay by using enhanced chemiluminescence of the luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-horseradish peroxidase system: comparative studies. *Analytical Chimica Acta* 1996, **327**, 161-165.
- [5] Gracia-Sanchez F., Navas Diaz A., Gonzalez Garcia J. A.: Study of the enhanced chemiluminescence from the luminol-horseradish peroxidase-hydrogen peroxide-*p*-coumaric acid system at very short times: stopped flow selective determination of *p*-coumaric acid in beers. *Anal. Chim. Acta* 1995, **310**, 399-406.
- [6] Keilin D., Hartree E. F.: Purification of horse-radish peroxidase and comparison of its properties with those of catalase and methaemoglobin. *Biochem. J.* 1951, **49**, 88-104.
- [7] Kricka L. J.: Chemiluminescent and Bioluminescent Techniques. *Clin. Chem.* 1991, **37/9**, 1472-1481.
- [8] Navas M., Jimenez A. M.: Review of chemiluminescent methods in food analysis. *Food Chemistry* 1996, **55**, 7-15.
- [9] Seitz W.R.: Chemiluminescence and Bioluminescence Analysis: Fundamentals and Biomedical Applications *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1981, **13**, 1-58.
- [10] Toczko M., Grzeleńska A.: *Mat. do ćwiczeń z biochemii.* Wyd. V. Wyd. SGGW Warszawa 2001, 99-102.
- [11] Veitch N. C.: Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme. *Phytochem.* 2004, **65**, 249-259.
- [12] Whitehead T. P., Kricka L. J., Carter T. J. N., Thorpe G. H. G.: Analytical luminescence: its potential in the clinical laboratory. *Clin. Chem.* 1979, **25/9**, 1531-1546.
- [13] Wu Xing-Zheng Suzuki M., Sawada T., Kitamori T.: Chemiluminescence on a microchip. *Analytical Sciences* 2000, **16**, 321-323.

#### **DETECTING HYDROGEN PEROXIDE USING A 'CHEMILUMINOMETER' DEVICE CONSTRUCTED BY THE AUTHORS**

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

Chemiluminescence is the emission of light quanta having definite wavelengths as a result of specific chemical reactions. Such reactions give a product in the excited state, and during an electron recombination process, the emission of electromagnetic radiation takes place.

The first objective of the project was to construct chemiluminometer, a device that could be applied to investigate various oxidation processes using chemiluminescence. The next objective of the project was to determine the minimum level at which hydrogen peroxide could be detected. With the use of the chemiluminometer constructed, the concentration level of hydrogen peroxide was analyzed in a model system. A reaction between luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and horseradish peroxidase was used to prove whether or not the device correctly operated and if the repeatability of results could be achieved. The third objective of the project was to produce a horseradish peroxidase preparation and to determine an optimal level of pH of its reaction. The horseradish peroxidase was produced from horseradish roots using traditional isolation and initial cleaning methods. The authors had to produce their own enzymatic preparation because all the commercially available peroxidases from horseradish roots were very expensive.

It was also determined that while using the chemiluminometer constructed, the level of detecting hydrogen peroxide in the luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroxidase model was  $1 \times 10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup> (3.74 ng/dm<sup>3</sup>). No linear dependence between the concentration of hydrogen peroxide and the chemiluminescence signal was found. The optimal level of pH equalling 7 (pH = 7) was determined of the isolated horseradish peroxidase.

**Key words:** chemiluminescence, hydrogen peroxide, luminol, horseradish peroxidase ☒

MARTA CIECIERSKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, MARTA ALBIN

## ZANIECZYSZCZENIE HERBATEK OWOCOWYCH I ZIOŁOWYCH WIELOPIERŚCIENIOWYMI WĘGLOWODORAMI AROMATYCZNYMI

### Streszczenie

Celem pracy było określenie zanieczyszczenia wybranych rodzajów herbatek owocowych i ziołowych przez WWA, w tym 4 związki z grupy tzw. lekkich WWA wg EPA oraz 15 związków wytypowanych do badań przez Komitet Naukowy UE.

Materiał badawczy stanowiły popularne gatunki handlowe herbatek owocowych i ziołowych. Metodyka badań obejmowała wyizolowanie WWA z matrycy żywnościowej, oczyszczenie ekstraktu ze związków interferujących poprzez zastosowanie chromatografii żelowej (GPC) oraz jakościowe i ilościowe oznaczenie WWA przy użyciu chromatografii cieczowej z selektywnymi detektorami (HPLC–FLD/DAD).

Stwierdzono istotne zróżnicowanie poziomów zanieczyszczenia poszczególnych gatunków handlowych w grupie herbatek owocowych, jak również ziołowych. Zaobserwowano natomiast zbliżone profile jakościowe zawartości WWA z bardzo wysokim udziałem lekkich WWA w sumarycznej zawartości tych związków.

W analizowanych herbatkach nie wykryto obecności benzo[a]pirenu oraz najbardziej kancerogennych węglowodorów, a więc dibenzopirenów.

**Słowa kluczowe:** WWA, herbatki owocowe, herbatki ziołowe, zanieczyszczenia żywności

### Wprowadzenie

Wiele prac naukowych poświęca się badaniom właściwości zarówno herbat, jak i tzw. herbatek owocowych oraz ziołowych. Dowiedziono prozdrowotnych właściwości składników w nich zawartych, a w szczególności ich oddziaływania przeciwutleniającego [2, 7, 9, 11, 14]. W surowcach rolno-spożywczych, także tych, z których produkuje się herbatki owocowe i ziołowe, mogą jednak występować substancje niepożądane, stanowiące zagrożenie dla zdrowia człowieka. Przede wszystkim są to zanieczysz-

---

*Mgr inż. M. Ciecierska, prof. dr hab. M. Obiedziński, M. Albin, Katedra Mikrobiologii, Biotechnologii i Oceny Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

czenia atmosferyczne pochodzenia przemysłowego i antropogenicznego, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Związki te skondensowane na cząsteczkach pyłów unoszących się w powietrzu mogą osadzać się na powierzchni roślin i owoców rolnych lub w postaci par wnikać do ich wnętrza podczas respiracji [6]. Ponadto rozpowszechnione w świecie roślinnym związki o charakterze lipidowym, a więc lotne olejki eteryczne, występujące w znaczących ilościach w herbatkach owocowych i ziołowych, mogą przyczyniać się do kumulacji hydrofobowych WWA [12]. W przypadku herbat powszechnie sądzi się, że ich zanieczyszczenie poliarenamami może być zarówno konsekwencją środowiskowego skażenia materiału roślinnego, jak i procesu suszenia surowca [8]. Powyższe czynniki mogą również w sposób analogiczny różnicować poziom zanieczyszczenia herbatki owocowych i ziołowych. Obecny stan wiedzy dowodzący genotoksycznego, mutagennego i kancerogennego działania WWA [4] powoduje, że zgodnie z zaleceniem Komisji Europejskiej 2006/108/EC z 4 lutego 2005 [10] istnieje potrzeba badań nad poziomami benzo[a]pirenu oraz pozostałych związków należących do 15 WWA wytypowanych przez Komitet Naukowy ds. Żywności UE w produktach spożywczych.

Celem pracy było zatem określenie zanieczyszczenia wybranych gatunków handlowych herbatki owocowych oraz ziołowych dostępnych na rynku przez WWA, w tym 4 związki z grupy tzw. lekkich WWA (należących do listy 16 WWA rekomendowanych do badań przez EPA) oraz 15 WWA wytypowanych przez Komitet Naukowy UE zgodnie z zaleceniem Komisji Europejskiej.

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiły herbatki owocowe i ziołowe polskiego producenta zakupione na lokalnym rynku. Analizowano następujące herbatki owocowe: z dzikiej róży (*Rosa canina*), żurawinową (*Oxycoccus palustris*), jagodową (borówka czernica - *Vaccinium myrtillus*), malinową (*Rubus idaeus*) oraz ziołowe: lipową (*Tilia mordata*), miętową (*Mentha longifolia*), z bratka (*Viola wittrockiana*) i z melisy (*Melissa officinalis*). Badaniom poddano po 3 próbki każdego rodzaju herbatki. Każdą z 3 próbek tego samego rodzaju analizowano w 3 powtórzeniach.

Zastosowana metodyka badań obejmowała ekstrakcję WWA z matrycy żywnościowej, następnie oczyszczenie ekstraktu ze związków interferujących przy wykorzystaniu chromatografii preparatywnej (GPC) oraz jakościowe i ilościowe oznaczenie związków techniką chromatografii cieczowej z selektywnymi detektorami (HPLC-FLD/DAD).

Naważkę herbatki owocowej lub ziołowej zalewano 100 ml mieszaniny heksan/aceton (60 : 40, v/v) i umieszczano w łaźni ultradźwiękowej (30 min). Uzyskany ekstrakt po przefiltrowaniu zagęszczano do kropli rozpuszczalnika, a następnie rozpuszczano w mieszaninie cykloheksan/octan etylu (50 : 50 v/v). W celu oddzielenia

frakcji WWA od związków interferujących zastosowano kolumnę do chromatografii żelowej TSK Gel G1000HXL, 300 x 7,8 mm, 5  $\mu$ m. Do rozdziału wprowadzano 1 ml uprzednio przygotowanej mieszaniny. Rozdział prowadzono metodą izokratyczną przy przepływie 0,8 ml/min, a fazę ruchomą stanowiła mieszanina cykloheksan : octan etylu (50 : 50, v/v). Zebraną frakcję WWA po zagełszczeniu oraz rozpuszczeniu w 1 ml acetonitrylu poddawano analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej przy użyciu aparatu HPLC Shimadzu 2010, składającego się z pompy LC-10ATVP, detektora diodowego SPD-M10AVP, detektora fluorescencyjnego RF-10AXL, degazera DGU-14A, autosamplera SIL-10ADVP oraz kontrolera SCL-10AVP, współpracującego z systemem do zbierania i przetwarzania danych LabSolution 2.1. Rozdział prowadzono z zastosowaniem kolumny chromatograficznej BAKERBOND PAH-16Plus 250 x 3 mm, 5  $\mu$ m firmy WITKO – Baker. Temp. termostataowania kolumny wynosiła 30 °C. Analizy wykonywano metodą gradientową przy przepływie 0,5 ml/min, stosując mieszaninę acetonitryl : woda, 50 : 50 (A) oraz acetonitryl (B). Zastosowano następujący program elucji gradientowej: 0 - 25 min 30 % B, 25 - 50 min 30 % B do 100 % B, 50 - 68,5 min 100 % B.

Warunki detekcji: detektor diodowy – 254 nm; detektor fluorescencyjny – zmienne nastawienia wzbudzenia i emisji (Ex/Em): 256/370, 270/420, 270/500, 270/470 nm. Analizę jakościowo-ilościową wykonywano metodą standardów zewnętrznych, które stanowiły mieszaninę 15 WWA wg KN UE oraz 4 lekkich WWA z listy EPA.

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu komputerowego Statgraphics Plus 4.1. Ocenę istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi sumarycznej zawartości WWA w grupie herbatek owocowych oraz ziołowych wykonano stosując test Tukey'a, przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Pomiędzy poszczególnymi gatunkami handlowymi w grupie herbatek owocowych, jak również ziołowych, stwierdzono statystycznie istotne zróżnicowanie poziomów sumarycznej zawartości WWA (tab. 1). Spośród herbatek owocowych statystycznie najniższy poziom zanieczyszczenia WWA odnotowano w herbatce malinowej (9,17  $\mu$ g/kg), natomiast najwyższy w herbatce żurawinowej (89,88  $\mu$ g/kg). Surowcem do produkcji tej herbatki jest owoc żurawiny, będący kulistą czerwoną jagodą ze skórką, pokrytą warstwą wosku. Naturalne jest, że związki lipidowe podnoszą rozpuszczalność zanieczyszczeń hydrofobowych w badanym materiale, co może mieć wpływ na jego większe zanieczyszczenie przez WWA, w porównaniu z innymi herbatkami owocowymi. Poziom sumarycznego skażenia herbatki jagodowej nie różnił się statystycznie istotnie od poziomu skażenia herbatki z dzikiej róży. W grupie herbatek ziołowych najmniejszą sumaryczną zawartość WWA wykazała herbatka miętowa (57,00  $\mu$ g/kg).



Tabela 1

Średnia zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w herbatkach owocowych i ziołowych [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].  
 Mean content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fruit and herbal teas [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].

WWA PAHs	Herbatki owocowe / Fruit teas				Herbatki ziołowe / Herbal teas			
	Dzika róża Rosehip	Żurawina Cranberry	Jagoda Bilberry	Malina Raspberry	Lipa Lime	Bratek Pansy	Mięta Mint	Melisa Lemon balm
Fen	6,76 ± 0,58	36,34 ± 10,07	8,72 ± 0,87	2,77 ± 0,45	26,41 ± 1,00	43,49 ± 0,93	26,96 ± 4,42	31,86 ± 1,88
Antr	0,52 ± 0,06	4,26 ± 1,16	3,77 ± 0,38	0,29 ± 0,01	5,06 ± 0,23	6,78 ± 0,39	2,62 ± 0,72	5,52 ± 0,42
Flu	6,91 ± 1,04	30,63 ± 8,94	5,65 ± 0,53	2,77 ± 0,15	43,01 ± 1,54	39,43 ± 2,47	11,68 ± 1,60	30,54 ± 1,61
Pir	2,54 ± 0,28	4,06 ± 0,19	2,31 ± 0,22	1,54 ± 0,10	21,45 ± 0,47	2,30 ± 0,06	6,73 ± 1,25	14,48 ± 0,99
C[cd]p	n.w./ n.d.	n.w./ n.d.	n.w./ n.d.	n.w./ n.d.	n.w./ n.d.	n.w./ n.d.	n.w./ n.d.	n.w./ n.d.
B[a]a	0,36 ± 0,07	4,08 ± 0,77	0,56 ± 0,05	0,30 ± 0,01	4,55 ± 0,14	4,17 ± 0,20	2,17 ± 0,38	2,64 ± 0,15
Chr	1,01 ± 0,12	6,29 ± 1,46	0,84 ± 0,06	0,35 ± 0,02	7,74 ± 0,33	8,22 ± 0,33	4,00 ± 0,61	3,57 ± 0,33
5-MChr	0,46 ± 0,04	2,91 ± 0,64	0,27 ± 0,02	1,16 ± 0,05	0,82 ± 0,04	1,96 ± 0,01	1,62 ± 0,04	0,90 ± 0,07
B[b]f	0,25 ± 0,10	n.w./ n.d.	0,24 ± 0,01	n.w./ n.d.	1,51 ± 0,16	0,97 ± 0,51	0,69 ± 0,06	n.w./ n.d.
B[k]f	0,22 ± 0,02	1,32 ± 0,48	0,30 ± 0,02	n.w./ n.d.	1,94 ± 0,71	1,60 ± 0,49	0,52 ± 0,10	0,97 ± 0,50
ΣWWA ΣPAHs	19,02 ± 2,20 <sup>b1</sup>	89,88 ± 18,90 <sup>c1</sup>	22,67 ± 2,12 <sup>b1</sup>	9,17 ± 0,69 <sup>a1</sup>	112,48 ± 3,35 <sup>c2</sup>	108,93 ± 4,37 <sup>c2</sup>	57,00 ± 8,85 <sup>a2</sup>	90,49 ± 5,49 <sup>b2</sup>

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Fen - Fenantren / Phenantrene; Antr - Antracen / Anthracene; Flu - Fluoranten / Fluoranthene; Pir - Pirene / Pyrene; C[cd]p - Cyklopenta[c,d]piren / Cyclopenta[c,d]pyrene; B[a]a - Benzo[a]antracen / Benzo[a]anthracene; Chr - Chryzen / Chrysene; 5-MChr - 5-Metylochryzen / 5-Methylchrysene; B[b]f - Benzo[b]fluoranten / Benzo[b]fluoranthene; B[k]f - Benzo[k]fluoranten / Benzo[k]fluoranthene.

W badanych herbatkach owocowych i ziołowych nie wykryto następujących WWA: / In the fruit and herbal teas, the following PAHs were not detected:  
**B[j]f** - Benzo[j]fluoranten / Benzo[j]fluoranthene; **B[a]p** - Benzo[a]piren / Benzo[a]pyrene; **D[ah]a** - Dibenzo[a,h]antracen / Dibenzo[a,h]anthracene;  
**D[al]p** - Dibenzo[a,l]piren / Dibenzo[a,l]pyrene; **B[ghi]p** - Benzo[g,h,i]perylen / Benzo[g,h,i]perylene; **I[cd]p** - Indeno[1,2,3-cd]piren / Indeno[1,2,3-cd]pyrene;  
**D[la]p** - Dibenzo[a,l]piren / Dibenzo[a,l]pyrene; **D[ah]p** - Dibenzo[a,h]piren / Dibenzo[a,h]pyrene;

n.w./ n.d. – nie wykryto/ not detected; a1, b1, c1; a2, b2, c2 – wartości średnie oznaczone różnymi literami przy tej samej liczbie (czyli w ramach jednego z 2 porównań sumarycznej zawartości WWA) oznaczają statystycznie istotną różnicę między średnimi na poziomie  $\alpha = 0,5$  / the mean values marked with different letters at the same figure (i.e. within the one of 2 comparisons of the total PAHs content) represent a statistically significant difference between them at  $\alpha = 0,05$  level.

Najwyższym poziomem skażenia poliarenamy odznaczała się herbatka lipowa (112,48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Po przeprowadzeniu analizy statystycznej stwierdzono, że herbatka z bratka wykazała statystycznie nieistotnie mniejszą zawartość WWA w porównaniu z herbatką lipową. Zaobserwowano ponadto, że średnie sumaryczne skażenie herbatek ziołowych (92,23  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) było ponad dwukrotnie wyższe niż herbatek owocowych. Duży wpływ na wielkość skażenia poliarenamy może mieć morfologia i właściwości fizjologiczne liści oraz bliskość źródeł środowiskowego skażenia [5]. Liście mięty, ogonkowe i podłużnie jajowate, zawierają szczególnie duże ilości olejków eterycznych (1,5 - 3,5 %). Są też nieznacznie owłosione i zawierają szparki respiracyjne. Liść melisy zawiera mniej olejku eterycznego (ok. 0,1 %, głównie cytralu), natomiast ma większą powierzchnię z uwagi na sercowaty lub szeroko jajowaty kształt oraz ma więcej włosków, co może sprzyjać skażeniu WWA. Duży poziom zanieczyszczenia herbatki bratkowej może także wynikać ze specyfiki surowca wykorzystywanego do jej produkcji. Są to długo ogonkowe różnokształtne liście, pokryte stożkowymi włoskami z prążkowaną kutykulą, niektóre wypełnione śluzem [13], co również wpływa na stopień kumulacji hydrofobowych WWA. W przeciwieństwie do mięty i melisy, kwiatostan lipy pozyskiwany jest wyłącznie ze stanowisk naturalnych. Lipa drobnolistna jest bowiem pospolitym drzewem, rosnącym wzdłuż ulic i dróg, zatem poziom skażenia herbatki lipowej może wynikać przede wszystkim ze środowiskowego skażenia surowca.

Stwierdzone w niniejszej pracy bardzo duże zróżnicowanie poziomów skażenia herbatek poliarenamy znajduje potwierdzenie w badaniach Lin i wsp. [8]. Wykazali oni, że w różnych rodzajach herbat, w tym herbatkach ziołowych sumaryczna zawartość 16 WWA (wg listy EPA) zawierała się w granicach od 323 do 8800  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Badania wykonane przez Schlemitz i Pfannhausera [12] również potwierdziły zróżnicowany zakres poziomów zanieczyszczenia różnych rodzajów herbatek ziołowych i owocowych przez WWA. Najmniej zanieczyszczoną 16 WWA wg listy EPA była herbata koperkowa (13,41  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) oraz wieloowocowa (17,53  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Z kolei Ciemniak [3] wykazał najmniejszą sumaryczną zawartość 16 WWA (wg listy EPA) w herbatkach z hibiskusa (48,23  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Analogicznie do wyników uzyskanych w niniejszej pracy, najbardziej zanieczyszczoną okazała się herbatka lipowa, w której sumaryczna zawartość 16 WWA wynosiła 1040,47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , a dominujący udział miały lekkie węglowodory [3].

Profile jakościowe zawartości WWA w analizowanych herbatkach charakteryzowały się obecnością fenantrenu, antracenu, fluorantenu i pirenu, a więc lekkich WWA rekomendowanych do badań przez EPA oraz benzo[a]antracenu, chryzenu, 5-metylochryzenu, benzo[b]fluorantenu, benzo[k]fluorantenu, należących do grupy poliarenowych zalecanych do badań przez Komitet Naukowy ds. Żywności UE. W analizowanych herbatkach nie wykryto obecności benzo[a]pirenu oraz najbardziej kancerogennych WWA, a więc dibenzopirenów. Stwierdzono, że lekkie WWA, a więc węglo-

wodory dwu-, trzy- i czteropierścieniowe, miały dominujący udział w całkowitej puli WWA (od ok. 96,9 do 100 %). Wykazano więc bardzo niewielki udział ciężkich węglowodorów, wykazujących właściwości kancerogenne w zanieczyszczeniu analizowanych herbatek. Znajduje to potwierdzenie w innych badaniach naukowych [1, 3, 8]. Uzyskane profile jakościowe i ilościowe WWA jednoznacznie wskazują na środowiskowy charakter skażenia herbatek.

### Wnioski

1. Stwierdzono istotne zróżnicowanie poziomów sumarycznej zawartości WWA pomiędzy poszczególnymi herbatkami w grupie herbatek owocowych, jak i ziołowych.
2. Uzyskano zbliżone profile jakościowe zawartości WWA z bardzo wysokim udziałem lekkich WWA. Stanowiły one od ok. 96,9 do 100 % sumarycznej zawartości WWA.
3. W analizowanych herbatkach nie wykryto obecności benzo[a]pirenu oraz związków zaliczanych do najbardziej kancerogennych WWA, a więc dibenzopirenow.

*Praca, realizowana w ramach grantu KBN nr 501 0928 00 29, była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Bishnoi N.R., Mehta U., Sain U., Pandit G.G.: Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea and coffee samples of Mumbai city (India) by high performance liquid chromatography. *Environm Monit and Assesm*, 2005, **107**, 399-406.
- [2] Bylka W., Witkowska-Banaszczak E.: Zawartość flawonoidów w owocach żurawiny błotnej I wielkoowocowej. *Herba Polonica*, 2007, **53 (2)**, 122.
- [3] Ciemniak A.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w herbatach ziołowych i owocowych. *Roczn. PZH*, 2005, **56 (4)**, 317-322.
- [4] European Commission: Opinion of the Scientific Committee on food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food (expressed on 4 December 2002), [http://ec.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index\\_en.html](http://ec.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html)
- [5] Franzaring J., Eerden L.J.: Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plant. *Basic Appl. Ecol.*, 2000, **1**, 25-30.
- [6] Jánková M., Hajslová J., Tomaniová M., Kocourek V., Vávrová M.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables grown in the Czech Republic. *Environm Contam and Toxicol.*, 2006, **77**, 492-499.
- [7] Kuroda Y., Hara Y.: Antimutagenic and anticarcinogenic activity of tea polyphenols. *Mutat. Research*, 1999, **436**, 69-97.
- [8] Lin D., Tu Y., Zhu L.: Concentrations and health risk of PAHs in tea. *Food Chem Toxicol.*, 2005, **43**, 41-48.

- [9] Mojska H., Nalewczyńska M., Orłowska K., Szponar L.: Rośliny lecznicze jako składniki żywności. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2003, **36 (Supl.)**, 5-12.
- [10] Commission Recommendation 2005/108/EC of 4 February 2005 on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods. *O.J. EU*, L 34/3.
- [11] Pittler M.H.: Evidence of effectiveness for popular herbal medicines. *Herba Polonica*, 2005, **51 (1/2)**, 60-65.
- [12] Schlemitz S., Pfannhauser W.: Supercritical fluid extraction of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from tea correlation with the PAH concentration. *Z Lebensm Unters Forsch A*, 1997, **205**, 305-310.
- [13] Senderski M.E.: *Prawie wszystko o ziołach*. Wyd. Senderski, Podkowa Leśna 2004.
- [14] Vinson J.A., Dabbagh Y.A.: Tea phenols: Antioxidant effectiveness of teas, tea components, tea fractions and their binding with lipoproteins. *Nutrit Research*, 1998, **18**, 1067-1075.

### CONTAMINATION OF FRUIT AND HERBAL TEAS WITH POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

#### S u m m a r y

The objective of this research was to determine the contamination of fruit and herbal teas with PAHs, among other things with 4 compounds from the group of light PAHs listed by EPA, and 15 compounds listed by The EU Scientific Committee on Food.

The material investigated were popular brands of fruit and herbal teas. The methodology applied to the study consisted of the following: isolation of PAHs from a food matrix, purification of the extract in order to remove interfering compounds by a gel permeation chromatography (GPC), and qualitative-quantitative determination of PAHs by a liquid chromatography with selective detectors (HPLC-FLD/DAD).

Significant differences were found in the contamination level of particular commercial brands of teas in all the analyzed kinds of both the fruit and herbal teas. However, similar quality profiles of PAHs were observed, with a very high level of light PAHs in the total content of these compounds. Among all the teas under investigation, no benzo[a]pyrene nor the most carcinogenic polyarenes, i.e. dibenzopyrenes, were detected.

**Key words:** PAHs, fruit teas, herbal teas, food contaminants ☒

RAFAŁ WOŁOSIAK, MARTA MAZURKIEWICZ, BEATA DRUŻYŃSKA,  
ELWIRA WOROBIEJ

## AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA WYBRANYCH HERBAT ZIELONYCH

### Streszczenie

Celem pracy było porównanie składu związków biologicznie aktywnych, przede wszystkim przeciwutleniających, zawartych w naparach herbat zielonych, a także określenie zróżnicowania właściwości przeciwutleniających tych związków, mierzonych wobec nadtlenków kwasu linolowego oraz kationorodników ABTS. Ponadto celem badań była ocena jakości sensorycznej naparów badanych herbat. Herbaty pochodziły z krajów o różnym położeniu geograficznym.

Stwierdzono duże zróżnicowanie zawartości polifenoli, kwasu askorbinowego, teiny oraz teaniny w uzyskanych naparach, przy czym najmniejszą zawartość związków aktywnych oznaczono w herbacie z Tajwanu. Skutkowało to najslabszymi jej właściwościami przeciwutleniającymi w procesie autooksydacji kwasu linolowego i wobec rodników ABTS. Wykazano ponadto niewielkie różnice aktywności trzech kolejnych naparów uzyskanych z tej samej porcji liści. Pod względem sensorycznym najbardziej akceptowana okazała się, najuboższa w składniki prozdrowotne, herbata z Tajwanu. Herbaty z wyspy Jawa, z Nepalu i Wietnamu nie różniły się istotnie pod względem pożądalności sensorycznej.

**Słowa kluczowe:** herbata zielona, aktywność przeciwutleniająca, ABTS, ocena sensoryczna

### Wprowadzenie

Herbata należy do najbardziej rozpowszechnionych napojów na świecie. Poza krajami azjatyckimi, największą popularnością cieszyła się dotychczas herbata czarna, charakteryzująca się bardziej zdecydowanym smakiem. Jednak w ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie herbatą zieloną, także w naszym kraju, ze względu na stwierdzone jej działanie prozdrowotne. Do najważniejszych oddziaływań herbaty zielonej należy ograniczanie rozwoju chorób układu krążenia, układu nerwowego i nowotworów, działanie ożywcze i odświeżające, a także regulujące pracę mózgu [4, 5].

---

*Dr inż. R. Wołosiak, mgr inż. M. Mazurkiewicz, dr inż. B. Drużyńska, dr inż. E. Worobiej, Zakład Oceny Jakości Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-787 Warszawa*

Właściwościach prozdrowotne herbaty zielonej związane są z obecnością w niej związków biologicznie czynnych, zwłaszcza przeciwutleniaczy [3, 12, 14]. Do najczęściej omawianych składników wykazujących działanie przeciwutleniające należą polifenole, należy jednak pamiętać o obecności innych związków biologicznie aktywnych, mających także właściwości przeciwutleniające [5, 8]. Unikalnym składnikiem herbaty jest teanina – aminokwas o działaniu antagonistycznym do teiny, odprężającym i uspokajającym, pozytywnie wpływający na pracę mózgu [6].

Celem niniejszej pracy było porównanie zawartości najważniejszych związków biologicznie aktywnych (związków fenolowych, kwasu askorbinowego, teaniny i teiny), właściwości przeciwutleniających, a także cech sensorycznych naparów herbat zielonych pochodzących z plantacji o różnym położeniu geograficznym.

### **Material i metody badań**

Badano siedem herbat zielonych dostępnych na polskim rynku, pochodzących z regionów o różnym położeniu geograficznym. Zakupiono sześć herbat azjatyckich (uprawianych w Nepalu, Wietnamie, chińskiej prowincji Yunnan, na wyspach: Cejlon, Jawa i Tajwan) oraz jedną afrykańską (z Tanzanii). Ekstrakcję prowadzono w sposób odpowiadający warunkom zalecanym do przygotowania naparów z tego typu herbat (1 g liści + 100 ml wody o temp. 75°C przez 3 min), nie zaś w sposób pozwalający na maksymalne wydobycie rozpuszczalnych składników liści.

W naparach oznaczano zawartość polifenoli ogółem metodą Folina-Ciocalteu'a, a wyniki wyrażano jako zawartość (+)katechiny [11]. Zawartość kwasu askorbinowego, teaniny, teiny oraz skład związków fenolowych określano metodą HPLC. Warunki rozdzielania: kolumna Discovery C18 z przedkolumną (Supelco), fazę ruchomą stanowił 0,01 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> w gradiencie z metanolem (bufor fosforanowy o pH 4,3 w przypadku teaniny i kwasu askorbinowego), przepływ fazy 0,7 ml/min (1 ml/min w przypadku teaniny i kwasu askorbinowego, pompa Shimadzu LC 20AD), nastrzyk próbki na szczyt kolumny 20 µl (15 µl w przypadku teaniny i kwasu askorbinowego), detektor diodowy (FCV 10AL-VP), zakres zbierania danych: 190-800 nm [13]. Zastosowane wzorce pochodziły z firm Sigma i Fluka. Działanie przeciwutleniające wyekstrahowanych substancji określano wobec kationorodników ABTS [10] oraz w emulsji kwasu linolowego poddanej autooksydacji [7]. Oceny sensorycznej dokonano metodą ilościowej analizy opisowej przez zespół 9 przeszkolonych osób. Po przesączeniu napary przetrzymywano pod przykryciem w cieplarni w temp. 70°C przez 10 min. Po tym czasie zakodowane próbki były podawane oceniającym. Zidentyfikowano sześć wyróżników zapachu (sianowy, trawiasty, kwiatowy, owocowy, dymu, inny – typowy ziemi, błota) oraz osiem wyróżników smaku (gorzki, cierpki, słodki, kwaśny, ziołowy, trawiasty, owocowy). Zadaniem członków zespołu było określenie i zaznaczenie na 10 cm niestrukturyzowanej skali jednokierunkowej (o określeniach brzegowych: nie-

wyczuwalny, intensywny) stopnia wyczuwalności danego wyróżnika. Oceniający mieli również określić i zaznaczyć na 10 cm niestrukturyzowanej skali jednokierunkowej (z określeniami brzegowymi: niepożądany, bardzo pożądaný) stopień pożądalności naparu zgodnie z własnymi preferencjami.

## Wyniki i dyskusja

Napary badanych herbat charakteryzowały się bardzo zróżnicowaną zawartością kwasu askorbinowego i polifenoli ogółem (tab. 1). Herbaty, których liście były najbardziej rozdrobnione (Cejlón i Nepal) zawierały więcej polifenoli ogółem niż w herbaty o liściach zwiniętych (Tajwan i Tanzania). Trzyminutowa ekstrakcja nie doprowadziła do całkowitego rozwinięcia zwiniętych liści, co wpłynęło na stopień wyekstrahowania związków. Zawartość polifenoli ogółem w naparze cejlońskiej herbaty była większa od wyników uzyskanych przez Witkowską i Zujko [15]. W pozostałych naparach oznaczona zawartość była mniejsza. Różnica ta jest prawdopodobnie spowodowana warunkami ekstrakcji liści (niższa temperatura wody i stosunkowo krótki czas ekstrakcji). Metodą HPLC zidentyfikowano od 50 do 100% związków fenolowych, ze zdecydowaną przewagą galusanu epigalokatechiny (rys. 1), co jest zgodne z danymi literaturowymi [1]. Udział zidentyfikowanych związków zależał przede wszystkim od zawartości w naparach trzech katechin, których wzorców nie posiadano. Napar herbaty tajwańskiej wyróżniał się niewielką zawartością polifenoli. Ten sam napar zawierał także najmniejszą ilość teaniny i teiny, podczas gdy napary pozostałych herbat nie różniły się istotnie pod względem zawartości tej ostatniej (tab. 1). Większą zawartość teaniny

Tabela 1

Zawartość związków aktywnych w badanych naparach herbat zielonych [mg/100 ml].  
Content of active compounds in the investigated infusions of green teas [mg/100 ml].

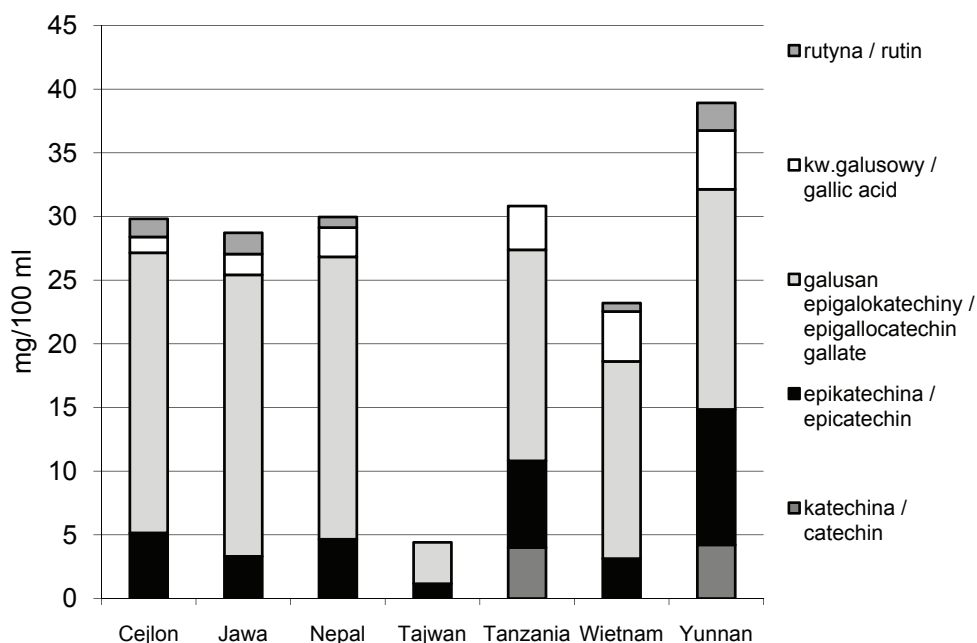
Pochodzenie herbaty Origin of tea	Zawartość polifenoli ogółem Total content of polyphenols	Zawartość kwasu askorbinowego Content of ascorbic acid	Zawartość teaniny Content of theanine	Zawartość teiny Content of theine
Ceylon	68,5 ± 0,3	nw*	2,5 ± 0,4	12,5 ± 0,5
Java	38,0 ± 0,6	nw	2,8 ± 0,5	13,5 ± 0,7
Nepal	48,0 ± 0,3	nw	2,7 ± 0,2	12,7 ± 0,5
Taiwan	9,7 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,4 ± 0,2	2,5 ± 0,6
Tanzania	31,7 ± 0,6	0,4 ± 0,1	4,0 ± 0,1	17,9 ± 2,4
Wietnam	37,1 ± 0,5	0,9 ± 0,1	4,5 ± 0,6	10,9 ± 0,8
Yunnan	39,3 ± 0,3	0,1 ± 0,0	3,8 ± 0,1	13,6 ± 1,0

\*nw – nie wykryto / not detected



odnotowano w herbatach z Tanzanii, Wietnamu i Chin (około 4 mg/100 ml) niż w próbkach pochodzących z Cejlonu, Jawy czy Nepalu (poniżej 3 mg/100 ml).

W badaniach Yao i wsp. [16] zawartość teiny była ponad dwukrotnie większa od wartości oznaczonych w niniejszej pracy. Jednak badacze ci zastosowali inne warunki ekstrakcji. Ekstrakcję prowadzili 10 min, a woda użyta do niej miała temperaturę wrzenia. Dwukrotnie wyższą zawartość teiny otrzymali Cabrera i wsp. [2]. Także i ci badacze zastosowali inną metodę ekstrakcji, do której nie użyli wody, lecz 80 % metanolu. Potwierdza to fakt, że nie całkowita zawartość teiny w danym produkcie jest istotna z punktu widzenia konsumenta, ale jej ilość, jaka w rzeczywistych warunkach ekstrahowana jest do naparu.



Rys. 1. Skład zidentyfikowanych związków fenolowych w badanych naparach herbat zielonych.

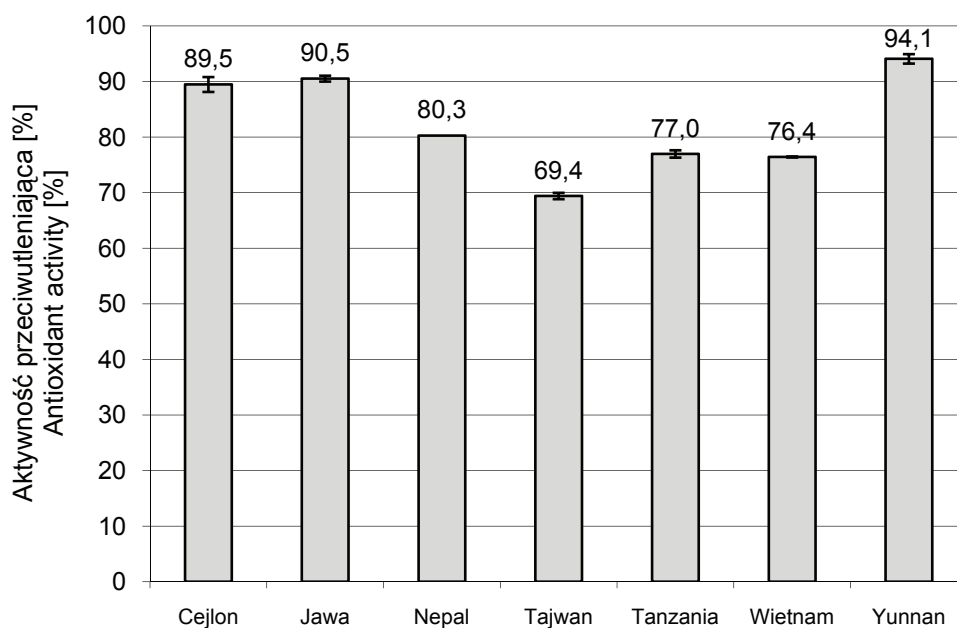
Fig. 1. Composition of the phenolic compounds identified in the investigated infusions of green teas.

Wszystkie napary bardzo silnie i w dość zbliżony sposób hamowały powstawanie nadtlenków kwasu linolowego w układzie symulującym proces utleniania zachodzący w organizmie człowieka (napary trzykrotnie rozcieńczone, rys. 2), jedynie herbata z Tajwanu wykazała kilkukrotnie mniejszą aktywność (napar nierozcieńczony), co wyraźnie wiąże się z mniejszą zawartością substancji aktywnych oznaczonych w jej



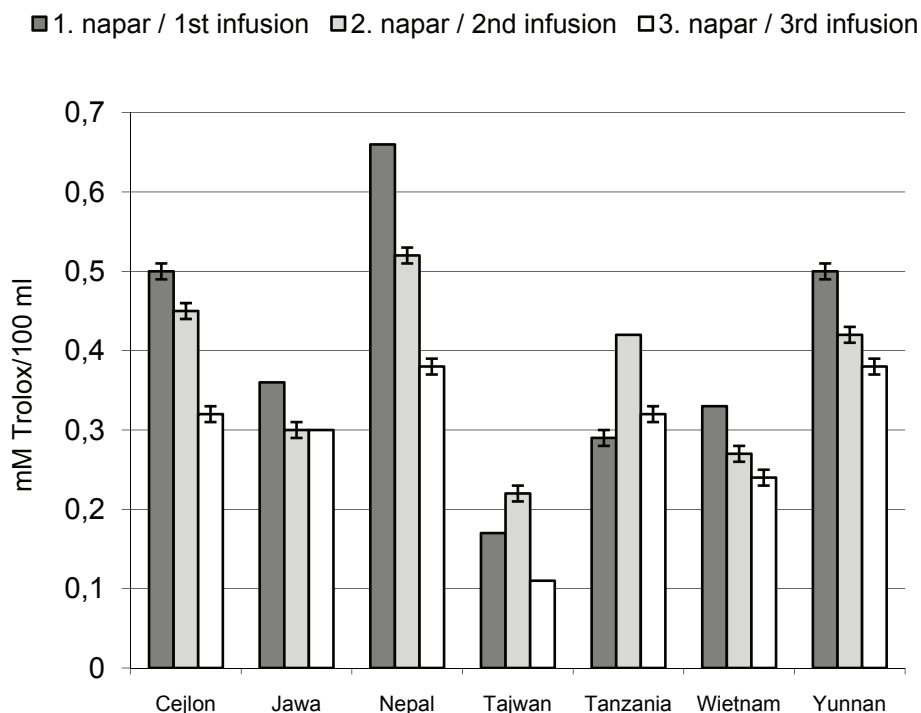
naparze. Kolejne napary uzyskane z tej samej porcji liści nie zmieniały w sposób znaczący swej aktywności przeciwrodnikowej (rys. 3), co po części może być spowodowane niepełną ekstrakcją liści. Najprawdopodobniej przede wszystkim na skutek ich rozdrobnienia lub zwinienia odpowiednie napary wykazały zmniejszoną w niewielkim stopniu lub zwiększoną aktywność wobec kationorodników ABTS po kolejnych ekstrakcjach.

Według Pellegrini i wsp. [9] aktywność przeciwutleniająca zielonej herbaty wynosi około 6 mmol/l Troloxu (i jest ona dwukrotnie niższa w stosunku do wina czerwonego i prawie dwukrotnie wyższa od aktywności soku grejpfrutowego). Badany w niniejszej pracy napar herbaty z Nepalu wykazał więc zbliżoną aktywność, a pozostałe ekstrakty miały nieco słabsze właściwości. Trzeba jednak podkreślić, że w analizie wyników uwzględniono jedynie pierwsze napary przygotowane na drodze dość krótkiej ekstrakcji.



Rys. 2. Aktywność przeciwutleniająca badanych naparów herbat zielonych wobec nadtlenków kwasu linolowego.

Fig. 2. Antioxidant activity of the investigated infusions of green teas towards linoleic acid peroxides.



Rys. 3. Aktywność badanych naparów herbat zielonych wobec kationorodników ABTS.

Fig. 3. Antioxidant activity of the investigated infusions of green teas towards the ABTS radical cations.

Średnie wartości uzyskane w ocenie preferencji sensorycznej naparów były dość zbliżone do siebie (37-61%). Herbaty z wyspy Jawa, z Nepalu i Wietnamu okazały się najintensywniejsze pod względem sensorycznym (intensywność oznaczanych wyróżników – przede wszystkim zapachu sianowego i trawiastego oraz smaku gorzkiego, cierpkiego, ziołowego i trawiastego – była oceniana wysoko), natomiast w przypadku próbek z Cejlonu, Tanzanii i Yunnan intensywność wyróżników była na niskim poziomie, dominował zapach „inny” (ziemi, błota). W herbacie z Tajwanu istotny był smak ziołowy, a także zapach sianowy i kwiatowy. Wyraźnie zaznaczającą się obecność tego ostatniego przy dość zharmonizowanym profilu mogła przyczynić się do najwyższego stopnia preferencji tej herbaty. Jest to herbata, którą zaliczyć można do bardziej wyrazistych pod względem smaku i zapachu, a jednocześnie spośród innych, również wyrazistych napojów była stosunkowo najmniej cierpka i gorzka. Największa liczba osób wybrała zaś herbatę z Cejlonu jako tę, która najmniej im odpowiadała ze wszystkich ocenianych naparów. W herbacie tej oceniający wyczuli dość intensywny zapach ziemi, błota, a w smaku została odebrana raczej jako mało wyrazista. Napary

herbat z Nepalu, Wietnamu, Tanzanii i Chin nie różniły się istotnie pod względem pożądalności sensorycznej.

### Wnioski

1. Badane herbaty charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością związków biologicznie aktywnych – polifenoli, kwasu askorbinowego, teaniny i teiny.
2. Cechy fizyczne liści mogą w większym stopniu niż geograficzne pochodzenie determinować właściwości uzyskiwanych naparów herbat – pierwsze napary herbat o liściach rozdrobnionych miały dobre właściwości przeciwutleniające i zawierały większą ilość polifenoli ogółem niż ekstrakty przygotowane z herbat o liściach zwiniętych; aktywność przeciwoxidkowa tych ostatnich rosła w kolejno przygotowywanych ekstraktach w przeciwieństwie do naparów liści rozdrobnionych.
3. Napar herbaty z Tajwanu charakteryzujący się najmniejszą zawartością substancji aktywnych i w konsekwencji najgorszym działaniem przeciwutleniającym okazał się najbardziej pożądanym sensorycznie.

*Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.*

### Literatura

- [1] Belitz H.-D., Grosch W.: Coffee, tea, cocoa. In: Food chemistry. Springer, Berlin, 1999, pp. 878-894.
- [2] Cabrera C., Giménez R., López C.: Determination of tea components with antioxidant activity. J. Agric. Food Chem., 2003, **51**, 4427-4435.
- [3] Dreosti I.E.: Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. Nutrition, 2000, **7/8(16)**, 692-694.
- [4] Grajek W.: Rola przeciwutleniaczy w zmniejszaniu ryzyka wystąpienia nowotworów i chorób układu krążenia. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2004, **1 (38)**, 3-11.
- [5] Hojden B.: Herbata zielona i jej właściwości lecznicze. Wiad. Ziel., 2000, **9 (42)**, 14-15.
- [6] Juneja L.R., Chu D., Okubo T., Nagato Y., Yokogoshi H.: L-theanine – a unique amino acid of green tea and its relaxation effect in humans. Trends Food Sci. Technol., 1999, **10**, 199-204.
- [7] Kuo J.-M., Yeh D.-B., Pan B.S.: Rapid photometric assay evaluating antioxidative activity in edible plant material. J. Agric. Food Chem., 1999, **47**, 3206-3209.
- [8] Lee Ch.: Antioxidant ability of caffeine and its metabolitem based on the study of oxygen radical absorbing capacity and inhibition of LDL peroxidation. Clin. Chim. Acta, 2000, **295**, 141-154.
- [9] Pellegrini N., Serafini M., Colombi B., Del Rio D., Salvatore S., Bianchi M., Brighenti F.: Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different in vitro assays. Am. Soc. Nutr. Sci., 2003,
- [10] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.A.: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Rad. Biol. Med., 1999, **26**, 1231-1237.

- [11] Singleton V.L., Rossi J.A.: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vit.*, 1965, **16**, 144-158.
- [12] Wang H., Provan G.J., Helliwell K.: Tea flavonoids: their functions, utilisation and analysis. *Trends Food Sci. Technol.*, 2000, **11**, 152-160.
- [13] Wang H., Provan G.J., Helliwell K.: HPLC determination of catechins in tea leaves and tea extracts using relative response factors. *Food Chem.*, 2003, **81**, 307-312.
- [14] Wiseman S.A., Balentine D.A., Frei B.: Antioxidants in tea. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1997, **8 (37)**, 705-718.
- [15] Witkowska A., Zujko M.: Wpływ warunków ekstrakcji na całkowitą zawartość polifenoli oraz właściwości organoleptyczne naparów herbaty. *Bromatol. Chemia Toksykol.*, 2003, Supl., 401-404.
- [16] Yao L., Liu X., Jiang Y., Caffin N., D'Arcy B., Singanusong R., Datta N., Xu Y.: Compositional analysis of teas from Australian supermarkets. *Food Chem.*, 2006, **94**, 115-122.

### ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE SELECTED GREEN TEAS

#### S u m m a r y

The objective of the study was to compare the composition of biologically active compounds, first of all antioxidants, contained in the infusions of green teas, as well as to determine the diversity of antioxidant properties of those compounds measured towards the linoleic acid peroxides and ABTS radical cations. Moreover, the other objective of the study was to assess the sensory quality of the infusions of the teas investigated. The teas studied originated from countries located in various part of the world.

A high diversity was found in the contents of polyphenols, ascorbic acid, theine, and theanine in the infusions made, and the lowest content of active compounds was determined in the tea from Taiwan. This fact resulted in its worst antioxidant properties under the linoleic acid auto-oxidation process and towards the ABTS radicals. Furthermore, small differences were found in the activity of three subsequent infusions obtained from the same batch of leaves. The tea from Taiwan appeared to be the best acceptable one from the sensory point of view, although it contained the lowest amounts of pro-healthy components. The teas from Java, Nepal, and Vietnam significantly differed in their sensory desirability.

**Key words:** green tea, antioxidant activity, ABTS, sensory assessment ☒

GRAŻYNA MORKIS

## PROBLEMATYKA ŻYWNOŚCIOWA W USTAWODAWSTWIE POLSKIM I UNIJNYM

Publikujemy kolejny przegląd aktów prawnych, które ukazały się w Dzienniku Ustaw RP oraz Dzienniku Urzędowym UE. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko omawianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 30 października 2008 r.

### *Polskie akty prawne*

1. Ustawa z dn. 10 lipca 2008 r. o zniesieniu Głównego Inspektora Inspekcji Handlowej, o zmianie ustawy o Inspekcji Handlowej oraz niektórych innych ustaw (Dz. U. 2008 r. Nr 157, poz. 976).  
Z dniem 31 grudnia 2008 r. znosi się Głównego Inspektora Inspekcji Handlowej będącego organem Inspekcji Handlowej oraz likwiduje się Główny Inspektorat Inspekcji Handlowej. Dotychczasowe zadania i kompetencje Głównego Inspektora Inspekcji Handlowej przejmuje Prezes Urzędu Ochrony Konkurencji i Konsumentów.  
Ustawa wchodzi w życie z dn. 31 grudnia 2008 r.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 11 lipca 2008 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowego sposobu wyrobu fermentowanych napojów winiarskich oraz metod analiz tych napojów do celów urzędowej kontroli pod względem jakości handlowej (Dz. U. 2008 r. Nr 133, poz. 846).  
Zmiana dotyczy załącznika nr 4 do niniejszego rozporządzenia - „tabela, obliczanie zawartości ekstraktu ogólnego w g/l”.
3. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 17 lipca 2008 r. w sprawie procedur urzędowych kontroli produktów pochodzenia zwierzęcego przepro-

wadzanych przez organy Inspekcji Weterynaryjnej (Dz. U. 2008 r. Nr 143, poz. 895).

Rozporządzenie określa:

- procedury urzędowych kontroli produktów pochodzenia zwierzęcego przeprowadzanych przez organy Inspekcji Weterynaryjnej, zwanych dalej "urzędowymi kontrolami", w tym
  - szczegółowy sposób i tryb przeprowadzania tych kontroli w produkcji i w obrocie, z uwzględnieniem zakresu czynności kontrolnych obejmujących kontrolę: dokumentacji, obowiązujących w zakładzie wewnętrznych systemów kontroli jakości zdrowotnej produktów pochodzenia zwierzęcego i przestrzegania zasad higieny, w tym systemu HACCP, higieny personelu,
  - procedury pobierania i analizy próbek,
  - wzór świadectwa potwierdzającego wyniki badanych próbek (wzór świadectwa został określony w załączniku do rozporządzenia).
4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 4 września 2008 r. w sprawie rozpuszczalników ekstrakcyjnych, które mogą być stosowane w produkcji żywności (Dz. U. 2008 r. Nr 177, poz. 1093).

W rozporządzeniu zostało określone:

- maksymalne dopuszczalne poziomy zawartości w rozpuszczalnikach ekstrakcyjnych pierwiastków szkodliwych dla zdrowia,
- wykaz substancji i materiałów dopuszczonych do stosowania w produkcji żywności jako rozpuszczalniki ekstrakcyjne,
- warunki stosowania rozpuszczalników ekstrakcyjnych,
- maksymalne dopuszczalne poziomy pozostałości rozpuszczalników ekstrakcyjnych w żywności lub w składnikach żywności,
- szczegółowe wymagania w zakresie oznakowania rozpuszczalników ekstrakcyjnych.

Akt prawny nie dotyczy rozpuszczalników ekstrakcyjnych stosowanych w produkcji dozwolonych substancji dodatkowych, witamin i innych składników żywności.

5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 4 września 2008 r. w sprawie stosowania oraz oznakowania aromatów (Dz. U. 2008 r. Nr 177, poz. 1092)

Zostały określone:

- warunki stosowania aromatów w żywności, w tym maksymalne dopuszczalne poziomy zawartości w aromatach pierwiastków szkodliwych dla zdrowia oraz maksymalne dopuszczalne poziomy zawartości w żywności substancji aktywnych pochodzących z aromatów i innych składników żywności o właściwościach aromatyzujących, mogących niekorzystnie oddziaływać na zdrowie człowieka,

- szczegółowe wymagania w zakresie oznakowania aromatów przeznaczonych i nieprzeznaczonych bezpośrednio dla konsumenta finalnego.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych (Dz. U. 2008 r. Nr 177, poz. 1094).  
Rozporządzenie określa:
- dopuszczalne cele stosowania w żywności substancji dodatkowych,
  - funkcje technologiczne substancji dodatkowych,
  - wykaz substancji dodatkowych (dozwolonych substancji dodatkowych), które mogą być wprowadzane do obrotu i stosowane w żywności zgodnie z ich funkcjami technologicznymi, oraz szczegółowe warunki ich stosowania, w tym rodzaj środków spożywczych, do których mogą być stosowane oraz dopuszczalne maksymalne poziomy,
  - szczegółowe wymagania w zakresie oznakowania substancji dodatkowych przeznaczonych i nieprzeznaczonych bezpośrednio dla konsumenta finalnego.
7. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 7 października 2008 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wykazu artykułów rolno-spożywczych przywożonych z zagranicy oraz ich minimalnych ilości podlegających kontroli jakości handlowej (Dz. U. 2008 r. Nr 190, poz. 1166).  
W załączniku rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 30 czerwca 2008 r. w sprawie wykazu artykułów rolno-spożywczych przywożonych z zagranicy oraz ich minimalnych ilości podlegających kontroli jakości handlowej wprowadzono zmiany dotyczące m.in. jaj, orzechów i owoców przetworzonych.
8. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 14 października 2008 r. w sprawie szczegółowych wymagań weterynaryjnych dla prowadzenia działalności w zakresie sektora akwakultury (Dz. U. 2008 r. Nr 190, poz. 1167).  
Rozporządzenie określa szczegółowe wymagania weterynaryjne dla prowadzenia przedsiębiorstwa produkcyjnego sektora akwakultury oraz zasad i częstotliwości przeprowadzania kontroli w ramach programu nadzoru stanu zdrowia zwierząt i kontroli urzędowej.

### ***Unijne akty prawne***

1. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1070/2008 z dn. 30 października 2008 r. rejestrujące w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych nazwę: Rogal świętomarciński (ChOG) (Dz. Urz. UE L 2008 r. Nr 290, poz. 16).  
Została zarejestrowana nazwa „rogal świętomarciński” - Klasa 2.4. Chleb, ciasto, ciastka, wyroby cukiernicze, herbatniki i inne wyroby piekarskie. POLSKA. Rogal świętomarciński (ChOG) w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych. ☒

HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, ANNA WOCIÓR

### WSPÓŁCZESNY LEKSYKON WIEDZY O ŻYWNOSCI

Prezentujemy 32. część haseł Współczesnego leksykonu wiedzy o żywności. Druk leksykonu rozpoczęliśmy w Żywności nr 3 (28), 2001.

**ALLOANTYGEN / ALLOANTIGEN** – antygen pochodzący od innego osobnika tego samego gatunku. Takie antygeny cechują się wysoką immunogennością i są przyczyną odrzucania przeszczepów, jeśli dany antygen jest różnie zbudowany u dawcy i biorcy. Najsilniejszymi alloantygenami są: antygeny grup krwi oraz antygeny głównego układu zgodności tkankowej

**ANTYGEN NOMINALNY / NOMINAL ANTIGEN** - każdy antygen spoza danego organizmu, niezależnie od jego pochodzenia

**CHIMAZA / CHYMASE** - chimazy są rodziną proteaz serynowych znalezionych początkowo w komórkach sutka, chociaż są one także obecne w granulocytach zasadochłonnych. Wykazują szeroką peptydylolityczną aktywność i są włączone w różne funkcje. Np. chimazy są uwalniane przez komórki błony śluzowej sutka po prowokacji parazytami i antygenami parazytów, sprzyjającej odpowiedzi zapalnej. Chimazy są także znane z przekształcania angiotensyny I w angiotensynę II i dlatego odgrywają rolę w nadciśnieniu miażdżycy tętnic

**HETEROANTYGEN / HETEROANTIGEN** - antygen pochodzący od innego gatunku, w tym od bakterii, wirusów itp. Zwykle heteroantygeny są immunogenne

**GRANULIZYNA / GRANULOLYSINE** – białko należące do rodziny saporzyn, które wykazuje zdolność wiązania lipidów. Ekspresja genu na granulizynie daje dwa główne produkty białkowe o masie  $15 \cdot 10^3$  Da i  $9 \cdot 10^3$  Da. Białka te są odpowiedzialne za przeprowadzenie lizy błony komórkowej bakterii gram

---

*Prof. dr hab. H. Kostyra, dr A. Wociór, Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN, Oddział Nauki o Żywności, 10-747 Olsztyn, ul. Tuwima 10, prof. dr hab. E. Kostyra, Wydział Nauk o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-957 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 7*



dotatnich i gram ujemnych, pierwotniaków i innych drobnoustrojów. Granulizyna jest również zdolna do degradacji błon mitochondrialnych i aktywacji kaspazy 9 prowadząc do indukcji apoptozy

**IZOANTYGEN / ISOANTIGEN** - antygen pochodzący od innego organizmu o takim samym genomie, np. od bliźniaka w przypadku bliźniąt monozygotycznych. Ze względu na fakt, że takie antygeny są identyczne z autoantygenami danego osobnika, po dodaniu izoantygeny nie dochodzi do reakcji odpornościowej na ten antygen. Ma to praktyczne znaczenie w przypadku przeszczepów, gdyż jeśli dawcą jest bliźniak, nie dochodzi do odrzucenia przyjętego organu

**TRYPTAZA / TRYPTASE** - tryptaza jest jednym z mediatorów uwalnianych z komórek tucznych, które odgrywają ważną rolę w reakcjach alergicznych typu natychmiastowego. Najwięcej komórek tucznych znajduje się w miejscu pierwszego kontaktu z obcymi alergenami, szczególnie w skórze, błonach śluzowych przewodu pokarmowego i dróg oddechowych. Po aktywacji komórki tuczne uwalniają mediatory preformowane, m.in. histaminę, heparynę, tryptazę. Przypuszcza się, że tryptaza działa jako miogen w liniach fibroblastów. Podwyższone poziomy tryptazy surowicy krwi pojawiają się zarówno w anafilaktycznych, jak i rzekomo anafilaktycznych reakcjach, ale ujemny test nie wyklucza anafilaksji

**REAGINY / REAGINES** - swoiste immunoglobuliny należące do klasy typu IgE, występujące u osób uczulonych (alergików), m.in.: na pyłki kwiatów i pyłki traw (alergeny roślinne, alergen pyłkowy), złuszczone naskórek sierść i inne



## NOWE KSIĄŻKI

### **The Sensory Evaluation of Dairy Products**

[Ocena sensoryczna produktów mlecznych]

Clark S., Costello M., Washington State University, USA;

Pullman W.A., Drake M., North Carolina State University, Raleigh, USA;

Bodyfelt F., Oregon Stet University, Corvails, USA

Wydawnictwo: Springer, 2008, ISBN 9780387774060, stron 500, cena 62,95 USD

Zamówienia: [www.springer.com](http://www.springer.com)

Książka przeznaczona jest dla czytelników, którzy poszukują informacji dot. sensorycznej oceny produktów mlecznych. Zawiera materiał szkoleniowy w zakresie przeprowadzania oceny sensorycznej produktów mlecznych, jak również opisuje sposoby przygotowywania próbek do tej oceny. Zagadnienia omówione w podręczniku uwzględniają ocenę produktów (i półproduktów) w przetwórstwie i zapewnianiu jakości. Mogą być także pomocne w projektowaniu nowego produktu oraz w marketingu związanym z produktami mlecznymi.

### **Thermal Processing of Packaged Foods**

[Obróbka cieplna żywności pakowanej]

Holdsworth D., Stretton-Fosse Glos., UK

Simpson R., Universidad Tecnica Federico Santa Mariaa, Casilla, Vaparaaiso, Chile

Wydawnictwo: Springer, 2008, ISBN 9780387709291, stron 412, cena 88,50 USD

Zamówienia: [www.springer.com](http://www.springer.com)

W podręczniku omówiono fizyczne oraz techniczne aspekty obróbki cieplnej żywności pakowanej i metodykę stosowaną do ustalania warunków skutecznej sterylizacji lub pasteryzacji, uwzględniającą głównie wymagania czasowe i temperaturowe tej obróbki. Ze względu na specyfikę obróbki autorzy podkreślili konieczność powiązania techniki przetwarzania z bezpieczeństwem przetworzonych produktów żywnościowych. Książka zawiera omówienie wielu zagadnień szczegółowych z zakresu obróbki cieplnej żywności pakowanej, a mianowicie:

- stosowanie nowych materiałów na opakowania, w tym woreczków do sterylizacji i pojemników wykonanych z kompozytowych tworzyw sztucznych;

- stosowanie metod obróbki wykorzystujących nośniki wymiany ciepła, takie jak: gorąca woda, powietrze/para wodna, para wodna/woda, które są konieczne do wyjalowienia nowych materiałów opakowaniowych;
- metody teoretycznego obliczania charakterystyki wymiany ciepła podczas obróbki, w tym modelowanie trójwymiarowe oraz stosowanie technik komputerowej dynamiki płynów (CFD);
- konsekwencje stosowania modeli niszczenia drobnoustrojów;
- poprawione techniki oceny procesu przy użyciu modeli komputerowych;
- rozwój planowania procesów optymalizacji jakości przy użyciu nowych materiałów opakowaniowych;
- nowe aspekty metod sterowania procesem sterylizacji (retort control).

### **Tradycyjne i regionalne technologie oraz produkty w żywieniu człowieka**

Traditional and regional technologies and products in humans nourishment

Monografia pod red. Z. J. Dolatowskiego i D. Kołożyn-Krajewskiej

Wydawnictwo: Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków 2008, ISBN 978-83-924646-4-8, stron 123

Zamówienia: [admin@pttz.org](mailto:admin@pttz.org)

W dobie przemysłowej produkcji i przetwarzania żywności produkty regionalne i tradycyjne stanowią swoistą alternatywę w stosunku do produktów wytwarzanych metodami przemysłowymi, zarówno na rynkach światowych, jak i na rynku wewnętrznym. Produkcja z zastosowaniem metod tradycyjnych najczęściej dotyczy regionów o przewadze rolnictwa nieprzemysłowego, ekstensywnego, a więc regionów ubogich. Produkty regionalne i tradycyjne są traktowane w Unii Europejskiej jako dobro wyjątkowe i niepowtarzalne dziedzictwo kulturowe całego kontynentu. Jedną z dróg służących realizacji polityki unijnych standardów jakości jest wdrożenie systemu ochrony oznaczeń geograficznych i nazw pochodzenia. Obserwuje się jednak również wiele problemów związanych z produkcją tradycyjną i regionalną. Do najważniejszych można zaliczyć: nieznaną prawa żywnościowego wśród producentów, stosowanie tradycyjnych technologii tylko w nazwie produktu, niedostateczną higienę produkcji, brak rynku produktów tradycyjnych i regionalnych itp.

Książka jest głosem w dyskusji, która toczy się zarówno wśród naukowców, jak i producentów, a zawarte w niej autorskie opracowania zagadnień dotyczących żywności tradycyjnej i regionalnej w żywieniu człowieka mogą być przydatne w dalszej pracy naukowej i działalności przetwórczej żywności.

**Mikrobiologia techniczna tom II.**

Mikroorganizmy w biotechnologii, ochronie środowiska i produkcji żywności

Pod red.: Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z.

Wydawnictwo: Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2008, ISBN 978-83-011552-3-0, stron 554, cena 59,90

Ten nowoczesny podręcznik poświęcony jest zjawiskom wywoływanym przez mikroorganizmy podczas realizacji procesów przemysłowych. Zadaniem mikrobiologii technicznej jest badanie i gromadzenie informacji o mikroorganizmach wprowadzonych do procesów przemysłowych przez człowieka w sposób świadomy, jak i o mikroorganizmach powodujących zakłócenia ich prawidłowego przebiegu. Obejmuje mikrobiologię żywności oraz mikrobiologię środowisk bytowania mikroorganizmów, a więc gleby, wody i powietrza. Opisano również funkcję mikroorganizmów w ochronie środowiska, czyli w "gospodarce" przyrodą.

Tom 2 składa się z czterech części, w których omówiono:

- Mikroorganizmy czynne w procesach biotechnologicznych - bakterie fermentacji mlekowej, bakterie kwasu octowego, mikroorganizmy wykorzystywane w produkcji aminokwasów i antybiotyków, bakterie z rodzaju *Bacillus*, drożdże, grzyby strzępkowe oraz mikroorganizmy ekstremofilne. Odrębny rozdział poświęcono wirusom i ich znaczeniu w medycynie, przemyśle i ochronie środowiska.
- Mikrobiologię żywności - zanieczyszczenia mikrobiologiczne żywności, udział mikroorganizmów w psuciu żywności, zatrucia i zakażenia pokarmowe, analizę mikrobiologiczną żywności oraz metody jej utrwalania, prawo żywnościowe, system HACCP i żywność transgeniczną.
- Higienę produkcji - elementy urządzeń jako źródło zanieczyszczeń mikrobiologicznych w przemyśle, mycie i dezynfekcję w przemyśle, znaczenie opakowań w zachowaniu jakości produktów, badanie stanu higienicznego warunków produkcji.
- Mikroorganizmy w ochronie środowiska - zanieczyszczenia środowiska pochodzenia naturalnego, ksenobiotyki, metale ciężkie, biologiczne metody oczyszczanie środowiska oraz drobnoustroje udoskonalone genetycznie w ochronie środowiska.

**Żywnienie człowieka. Słownik terminologiczny**

Gawęcki J., Gertig H.

Wydawnictwo: Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2008, ISBN 978-83-011507-3-0, stron 152, cena 26,00

Drugie zmienione wydanie słownika, który w 2001 roku ukazał się pt. „Słownik terminów żywieniowych”. Zawiera około 1350 haseł z następujących obszarów wiedzy

o żywieniu: podstawowe pojęcia żywieniowe; składniki odżywcze; jednostki chorobowe, w których powstawaniu lub zapobieganiu decydującą rolę odgrywają jakość zdrowotna żywności i sposób żywienia; wybrane zagadnienia związane z fizjologią i biochemią żywienia. W nowym wydaniu dodano 145 terminów, niektóre hasła zostały przeredagowane, co jest związane z definicjami przygotowanymi na podstawie jednolitego tekstu ustawy *o bezpieczeństwie żywności i żywienia* dostosowanego do ustawodawstwa Unii Europejskiej. Na końcu książki podano odpowiedniki angielskie haseł, aby ułatwić posługiwanie się nimi w tłumaczeniach tekstów żywieniowych

Opracował: *Stanisław Poppek*

## TECHNOLOG ŻYWNOSCI

### INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

Rok 18 Nr 4

październik 2008

---

#### DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

##### Zarząd Główny

1. Pod egidą PTTŻ został uruchomiony portal na temat żywności zmodyfikowanej genetycznie. Portal można znaleźć pod adresem: <http://zywnosc-gmo.pl/>
2. W dniach 22 - 23 kwietnia 2008 r. na seminarium "Badania w zakresie przetwórstwa owoców i warzyw", zorganizowanym przez Zakład Technologii Owoców i Warzyw Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, w którym wzięło udział 40 członków PTTŻ. Wystąpiono z wnioskiem o powołanie Sekcji Technologii Owoców i Warzyw. Jednocześnie zaproponowano skład zarządu sekcji w składzie: przewodniczący – prof. dr hab. Janusz Czapski - Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, wiceprzewodniczący - prof. dr hab. Jan Oszmiański - Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, członek zarządu – prof. dr hab. Witold Płocharski, Instytut Sadownictwa i Kwiaciarnictwa w Skierniewicach
3. W wyniku konkursu na najlepszą publikację w czasopiśmie „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość” w 2007 roku najwyższą punktację otrzymały artykuły:
  - spośród prac przeglądowych:  
Robert Duliński: Metody identyfikacji genetycznie zmodyfikowanych organizmów w żywności. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2007, 4(53), 5-16.
  - spośród prac badawczych:  
Małgorzata Ziarno, Piotr Bartosz: Wiązanie cholesterolu przez bakterie jogurtowe w modelowym soku jelitowym. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2007, 4(53), 126-138.Gratulujemy!
4. Informujemy, że z tytułu wpłat 1% podatku za 2007 r., dokonanych przez 16 osób, w 2008 r. na rzecz PTTŻ w Warszawie przekazano 1 951,60 zł.
5. Polskie Towarzystwo Technologów Żywności zawarło umowę z Krajowym Związkiem Spółdzielni Mleczarskich na wykonanie raportu pt.: „Analiza zwyczajów i postępowania konsumentów na rynku mleka i przetworów mlecznych” na podstawie badań rynkowych.

WAŻNIEJSZE MIĘDZYNARODOWE I KRAJOWE KONFERENCJE  
I KONGRESY NAUKOWE 2008 r.

Październik

19 – 24 SHANGHAI, China = The 14<sup>th</sup> 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)

Listopad

4 – 9 LUBLJANA, Slovenia = First European Food Congress – “Food Production, Nutrition, Healthy Consumers” [www.foodcongress.eu](http://www.foodcongress.eu)

Contact: Richard Hart; Tel: +44 (0) 1460 259776; fax: +44 (0) 1460 258783, e-mail: [info@event-logistics.co.uk](mailto:info@event-logistics.co.uk)

5 – 7 **ROGÓW = III Międzynarodowa Konferencja Naukowa nt. „Fizjologiczne uwarunkowania postępowania dietetycznego”**

[www.wnzczk.sggw.pl](http://www.wnzczk.sggw.pl)

Kontakt: e-mail: [fizj\\_diet@sggw.pl](mailto:fizj_diet@sggw.pl)

WAŻNIEJSZE MIĘDZYNARODOWE I KRAJOWE  
KONFERENCJE NAUKOWE W 2009 r.

Kwiecień

1 – 3 ROMA, Italy = The 3<sup>rd</sup> International IUPAC Symposium on Trace Elements in Food (TEF-3)

[www.tef3-2009.it](http://www.tef3-2009.it)

Contact: e-mail: [lupac2009@fasiweb.com](mailto:lupac2009@fasiweb.com)

Czerwiec

18-19 **KRAKÓW = IX Konferencja Naukowa z cyklu “Żywność XXI wieku” pt.: „Żywność wzbogacona i nutraceutyki”**. Organizator Oddział Małopolski PTTŻ.

Sierpień

16 – 21 COPENHAGEN, Denmark = 55th International Congress of Meat Science and Technology “Meat – Muscle, Manufacturing and Meals”

[www.ICoMST2009.dk](http://www.ICoMST2009.dk)

Contact: e-mail: [congress@IMc.dk](mailto:congress@IMc.dk)

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: **TECHNEX 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 4 (59)/2008 Biuletynu podano według stanu informacji do 10 października 2008 r.*

*Materiały do Nr 5(60) /2008 prosimy nadsyłać do 1 grudnia 2008 r. na adres Redakcji Czasopisma.*

---

KOMUNIKAT

Informujemy P.T. Autorów, że aktualne *Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne* publikujemy na stronie **www.pttz.org**



**Adresy Zarządu Głównego, Oddziałów i Sekcji  
Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności**

<b>PREZES / ODDZIAŁ</b>	<b>ADRES</b>
Prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska Prezes PTTŻ	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel./fax: 022 843 87 11 e-mail: danuta_kolozyn_krajewska@sggw.pl
Dr inż. Stanisław Kalisz Sekretarz PTTŻ	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA e-mail: stanislaw_kalisz@sggw.pl
Prof. dr hab. Piotr Przybyłowski Oddział Gdański	AM, ul. Morska 81-87, 81-225 GDYNIA Tel.: 058 621 70 41; Fax.: 058 62 02 831
Prof. dr hab. Stanisław Mleko Oddział Lubelski	AR, ul. Skromna 8, 20-704 LUBLIN Tel.: 081 444 63 10
Prof. PŁ, dr hab. Lucjan Krala Oddział Łódzki	PŁ, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 ŁÓDŹ Tel.: 042 613 34 68; Fax. 042 636 74 88
Dr hab. Grażyna Jaworska Oddział Małopolski	AR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW Tel. 012 661 47 50; e-mail: rrgjawor@cyf-kr.edu.pl
Dr hab. inż. Katarzyna Majewska Oddział Olsztyński	UWM, ul. Słoneczna 44A, 10-718 OLSZTYN Tel.: 089 523 32 70; e-mail: kasia@uwm.edu.pl
Prof. dr hab. Kazimierz Lachowicz Oddział Szczeciński	AR, ul. Kazimierza Królewicza 3, 71-550 SZCZECIN Tel.: 091 423 10 61
Prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert Oddział Warszawski	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel./fax: 022 593 75 68 e-mail: dorota_witrowa_rajchert@sggw.pl
Dr hab. Grażyna Lewandowicz Oddział Wielkopolski	AR, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 061 848 72 60, Fax.: 061 848 71 46
Prof. dr hab. Zygmunt Gil Oddział Wrocławski	AR, ul. Norwida 25/27, 50-375 WROCŁAW Tel.: 071 320 52 04; Fax: 071 320 54 77
<b>SEKCJE</b>	
Doc. dr hab. Renata Jędrzejczak Analizy i Oceny Żywności	IBPRS, ul. Rakowiecka 36, 02-532 WARSZAWA Tel. 022 849 02 24; 0606 38 76; Fax: 022 849 04 26
Dr Karol Krajewski Ekonomiczna	WSliZ, ul. Rakowiecka 32, 02-532 WARSZAWA Tel.: 022 646 20 60; e-mail: krajewski@wsliiz.pl
Prof. dr hab. Edward Pospiech Technologii Mięsa	AR, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 061 848 72 60; e-mail: pospiech@au.poznan.pl
Prof. dr hab. Krzysztof Krygier Chemii i Technologii Tłuszczów	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel.: 022 847 58 17
Prof. dr hab. Waclaw Leszczyński Technologii Węglowodanów	AR, ul. Norwida 25/27, 50-375 WROCŁAW Tel.: 071 320 52 21; Fax: 071 320 52 73
Dr inż. Katarzyna Marciniak-Łukasiak Młodej Kadry Naukowej	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA e-mail: katarzyna_marciniak_lukasiak@sggw.pl

## CONTENTS

From the Editor.....	3
ADRIANA NOWAK, ZDZISŁAWA LIBUDZISZ: Carcinogens in human gastrointestinal tract .....	9
DANUTA JAWORSKA, LESZEK HEJDUK: Instrumental method of controlling smoothness of natural yoghurt.....	26
ELWIRA WOROBIJ, ANETA WUJKOWSKA, BEATA DRUŻYŃSKA, RAFAŁ WOŁOSIAK: Antioxidant activity of commercial preparations of whey proteins.....	35
WIESŁAW PRZYBYLSKI, DANUTA JAWORSKA, EWA CZARNIECKA-SKUBINA, KATARZYNA KAJAK-SIEMASZKO: Estimating the possibility of isolating high quality culinary meat on the basis of fattener meatiness and colour & pH measurements using cluster analysis.....	43
KRZYSZTOF DASIEWICZ, ANDRZEJ PISULA, MIROŚLAW SŁOWIŃSKI, ADAM NOGA: The use of video image analysis to estimate quality of cured pork trimmings of class II .....	52
MIROŚLAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK, WŁODZIMIERZ DOLATA, MICHAŁ PIĄTEK, KRYSZTIAN MICHALSKI: Effect of replacing animal fat with vegetable fat & with wheat fibre on the quality of batters and finely comminuted sausages ....	61
DOROTA DEREWIAKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, KATARZYNA ROBAK: Content of fat, cholesterol and cholesterol oxidation products in meat dumpling stuffing during storage in cooling and freezing conditions.....	68
JOLANTA KOWALSKA, ANNA BZDUCHA, DOROTA DEREWIAKA, KATARZYNA KOPAŃSKA, ANETA NITEK: Assessing the authenticity of some selected chocolates .....	74
MAŁGORZATA WRONIAK, MAŁGORZATA LUBIAN: Assessing the oxidative stability of cold pressed rapeseed and sunflower oils with oregano extract added using the Rancimat & schaal oven tests .....	80
ANNA ŻBIKOWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA: Composition of fatty acids against quality & technological usefulness of fats in the baking process .....	90
KATARZYNA RATUSZ, MAGDALENA WIRKOWSKA: Content of trans isomers of fatty acids in some selected confectionery products and potato chips.....	96
JACEK ANIOŁA, ELŻBIETA PIOTROWSKA, KATARZYNA WALCZAK, DANUTA GÓRECKA: Applying micronized high-fibre preparations in cookies.....	103
TERESA FORTUNA, IZABELA PRZETACZEK: Effect of saccharose and artificial sweeteners on the selected rheological properties of commercial modified starches .....	111

JOLANTA KRZYCZKOWSKA, IZABELA STOLARZEWICZ, EWA BIAŁECKA- FLORJAŃCZYK: Research into the catalytic effect of <i>Saccharomyces cerevisiae</i> baker's yeast on the hydrolysis of esters using gas chromatography .....	124
KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MARTA SKRZYPACZ: Gluten-free bread concentrate with addition of amaranthus flour .....	131
PRZEMYSŁAW KRAWCZYK, ALICJA CEGLIŃSKA, KAROLINA IZDEBSKA: Comparing rheological properties of dough and quality of bread made of spelt and common wheat flours .....	141
EWA GONDEK, AGATA MARZEC: Correlations among some selected characteristics of crispbread texture, determined instrumentally and sensorily .....	152
AGATA MARZEC, EWA JAKUBCZYK, GRAŻYNA CACAK-PIETRZAK: Attempt to apply acoustic emission method to study grains of spring and winter wheat varieties .....	161
HANNA MOJSKA, IWONA GIELECINŚKA, LUCJAN SZPONAR: Study on the acrylamide content in processed cereal products .....	158
EWA GONDEK, PIOTR P. LEWICKI: Moisture diffusion in mixtures of the muesli type .....	173
HANNA KOWALSKA: effect of temperature on mass transfer in apples osmotically dehydrated in sucrose solution .....	181
MONIKA JANOWICZ, EWA DOMIAN, ANDRZEJ LENART, WANDA POMARAŃSKA-ŁAZUKA: Profile of convective drying process of osmotically dehydrated apples in sucrose solution .....	190
EWA JAKUBCZYK, EDYTA WNOROWSKA: Effect of air temperature on the drying profile of foamed concentrated apple juice .....	199
KAROLINA LENTAS, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Effect of blanching conditions of celeriac tissue on the texture properties of dried material .....	207
DARIUSZ PIOTROWSKI, JOANNA BIRONT, ANDRZEJ LENART: Colour and physical proprieties of osmotically dehydrated and freeze-dried strawberries .....	216
DOROTA NOWAK, MARCIN KIDOŃ, MAGDALENA SYTA: Assessing changes in antioxidant activity of dried red beet and celeriac depending on individual operations applied .....	227
DOROTA NOWAK, MAGDALENA SYTA: Kinetics of water sorption by dried red beet as a method of quality estimation .....	236
SYLWIA SKĄPSKA, LUBOMIŁA OWCZAREK, URSZULA JASIŃSKA, AURELIA HAŁASIŃSKA, JOANNA DANIELCZUK, BARBARA SOKOŁOWSKA: Changes in the antioxidant capacity of edible mushrooms during lactic acid fermentation ....	243
RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA: Changes in the content of nitrates (iii) and (v) in the minimally processed spinach packed and stored in modified atmosphere .....	251

---

ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK, RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK: Effect of packaging and storage in modified atmosphere on the content of nitrates (V) & (III) in coleslaw mix and on its sensory and physicochemical properties .....	261
ARKADIUSZ SZTERK, EWA SOSIŃSKA, MIECZYŚLAW W. OBIEDZIŃSKI, PIOTR P. LEWICKI: Method for obtaining natural $\alpha$ - and $\beta$ -carotene preparation from carrot .....	269
ARKADIUSZ SZTERK, PIOTR SZTERK, PIOTR P. LEWICKI: Detecting hydrogen peroxide using a 'chemiluminometer' device constructed by the authors .....	275
MARTA CIECIERSKA, MIECZYŚLAW OBIEDZIŃSKI, MARTA ALBIN: Contamination of fruit and herbal teas with polycyclic aromatic hydrocarbons.....	283
RAFAŁ WOŁOSIAK, MARTA MAZURKIEWICZ, BEATA DRUŻYŃSKA, ELWIRA WOROBIJ: Antioxidant activity of the selected green teas .....	290
GRAŻYNA MORKIS: Food Problems in Polish and EU Legislation.....	298
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, ANNA WOCIÓR: Food Science Lexicon – Contemporary Terms.....	301
STANISŁAW POPEK: Book Reviews .....	303
<b>The Food Technologist .....</b>	<b>307</b>