



# ŻYWNOŚĆ

*Nauka Technologia Jakość*

---

# FOOD

*Science Technology Quality*

**Nr 6 (79)**

**Kraków 2011**

**Rok 18**

# ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość

Organ naukowy PTTŻ – dwumiesięcznik

Nr 6 (79)

Kraków 2011

Rok 18

## SPIS TREŚCI

Od Redakcji.....	3
EWA DOMIAN: Charakterystyka suszonych rozpyłowo emulsji stabilizowanych białkami mleka .....	5
KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK: Rola i znaczenie kwasów tłuszczowych omega-3 .....	24
KATARZYNA NEFFE-SKOCIŃSKA, MARLENA GIEREJKIEWICZ, DANUTA KOŁOŻYŃ-KRAJEWSKA: Optymalizacja warunków procesu fermentacji polędwicy surowo dojrzewających z dodatkiem bakterii probiotycznych.....	36
MARTA CHMIEL, MIROŚLAW SŁOWIŃSKI, PAWEŁ CAL: Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do wykrywania wady PSE mięsa wieprzowego.....	47
URSZULA TRIL, ANNA M. SALEJDA, GRAŻYNA KRASNOWSKA: Próba zwiększenia stabilności oksydacyjnej modelowych przetworów mięsnych poprzez zastosowanie soku z aronii.....	55
MARIA BINDER, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR, ZENON KĘDZIOR, MAGDALENA JANKOWSKA, EWELINA CHOJNACKA: Charakterystyka składu frakcyjnego i właściwości reologicznych białka wypełniającego ziarna żyta.....	67
MAGDALENA JANKOWSKA, ZENON KĘDZIOR, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR, EWELINA CHOJNACKA, MARIA BINDER: Porównanie właściwości funkcjonalnych glutenu z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej.....	79
DOROTA OGRODOWSKA, RYSZARD ZADERNOWSKI, MAŁGORZATA TAŃSKA, SYLWESTER CZAPLICKI: Właściwości fizyczne nasion amarantusa ( <i>Amaranthus cruentus</i> ) pochodzącego z różnych rejonów uprawy w Polsce.....	91
JOANNA KAWA-RYGIELSKA, WITOLD PIETRZAK: Zagospodarowanie odpadowego pieczywa do produkcji bioetanolu.....	105
JADWIGA A. SPIEL, MONIKA A. PLISZKA, JERZY BOROWSKI, AGNIESZKA GUTKOWSKA: Skład chemiczny, cechy sensoryczne i właściwości przeciwutleniające sękacza mazurskiego .....	119
MIROŚLAWA TELESZKO: Żurawina wielkooowocowa – możliwości wykorzystania do produkcji biożywności.....	132
ELŻBIETA KLIMCZAK, ELŻBIETA ROZPARA, BOGUSŁAW KRÓL: Rozmieszczenie elagotaniin w soku, mięszku i nasionach jako dodatkowe kryterium optymalnego zagospodarowania truskawek .....	142
ANDRZEJ CENDROWSKI, IWONA ŚCIBISZ, MARTA MITEK: Wpływ warunków przechowywania na zawartość hydroksymetylofurfuralu, furfuralu i kwasu askorbinowego w dzemach z owoców jagodowych.....	155
ELŻBIETA ŁYSONIEWSKA, STANISŁAW KALISZ, MARTA MITEK: Jakość sensoryczna nektarów i napojów z czarnej porzeczki wzbogaconych ekstraktami z jeżówki purpurowej oraz zielonej herbaty .....	167
DARIUSZ KOWALCZYK: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na trwałość pozbiorną kapusty brukselskiej przechowywanej w symulowanych warunkach obrotu towarowego .....	177
GRZEGORZ SZCZEPANIAK, MARIA WOJTATOWICZ: Dobór szczepów <i>Yarrowia lipolytica</i> i <i>Debaryomyces</i> <i>hansenii</i> do szczepionki wspomagającej proces dojrzewania sera .....	192
ANNA CHOIŃSKA, WOJCIECH ŁABA, ANNA RODZIEWICZ, AGATA BOGACKA: Proteoliza keratyny piór kurzych z wykorzystaniem pozakomórkowych enzymów proteolitycznych szczepu <i>Bacillus cereus</i> B5e/sz .....	204
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interakcje składników żywności .....	214
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym .....	216
ANNA FLOREK-PASZKOWSKA: Nowe książki .....	219
KATARZYNA MAJEWSKA, MAŁGORZATA WRONKOWSKA: XVI Sesja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ .....	223
<b>Technolog Żywności.....</b>	<b>224</b>
Spis treści czasopisma „Żywność” Nr 74–79 .....	226
Wykaz nazwisk Autorów w 2011 roku .....	232
Wykaz nazwisk Recenzentów w 2011 roku .....	236

*Zamieszczone artykuły są recenzowane*

*Czasopismo jest referowane przez: Chemical Abstracts Service, IFIS, Scopus,  
Journal Citation Reports / Science Edition; Citation Index Expanded*

# FOOD. Science. Technology. Quality

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

No 6 (79)

Kraków 2011

Vol. 18

## CONTENTS

From the Editor.....	3
EWA DOMIAN: Profile of spray-dried emulsions stabilised by milk proteins.....	5
KATARZYNA MARCINIĄK-ŁUKASIAK: the role and significance of omega 3 fatty acids.....	24
KATARZYNA NEFFE-SKOCIŃSKA, MARLENA GIĘREJKIEWICZ, DANUTA KOŁOŻYŃ-KRAJEWSKA: Optimization of fermentation conditions for dry-aged sirloins with probiotic bacteria added.....	36
MARTA CHMIEL, MIROSŁAW SŁOWIŃSKI, PAWEŁ CAL: Use of computer vision systems to detect pse defect in pork meat.....	47
URSZULA TRIL, ANNA M. SALEJDA, GRAŻYNA KRASNOWSKA: Attempt to increase oxidative stability of model meat products by applying chokeberry juice.....	55
MARIA BINDER, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR, ZENON KĘDZIOR, MAGDALENA JANKOWSKA, EWELINA CHOJNACKA: Characterisation of fractional composition and rheological properties of wedge proteins in rye grain.....	67
MAGDALENA JANKOWSKA, ZENON KĘDZIOR, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR, EWELINA CHOJNACKA, MARIA BINDER: Comparing functional properties of gluten from einkorn and common wheat.....	79
DOROTA OGRODOWSKA, RYSZARD ZADERNOWSKI, MAŁGORZATA TAŃSKA, SYLWESTER CZAPLICKI: Physical properties of <i>Amaranthus cruentus</i> seeds from different cultivation regions in Poland.....	91
JOANNA KAWA-RYGIELSKA, WITOLD PIETRZAK: Utilization of waste bread for bioethanol production.....	105
JADWIGA A. SPIEL, MONIKA A. PLISZKA, JERZY BOROWSKI, AGNIESZKA GUTKOWSKA: Chemical composition, sensoric features, and antioxidants properties of 'masurian sękacz' cake.....	119
MIROSŁAWA TELESZKO: American cranberry ( <i>Vaccinium macrocarpon</i> L.) – possibility of using it to produce bio-food.....	132
ELŻBIETA KLIMCZAK, ELŻBIETA ROZPARA, BOGUSŁAW KRÓL: Distribution of ellagitannins in juice, flesh, and achenes as additional criterion for optimal utilization of strawberries.....	142
ANDRZEJ CENDROWSKI, IWONA ŚCIBISZ, MARTA MITEK: Effect of storage conditions on the content of hydroxymethylfurfural, furfural, and ascorbic acid in berry jams.....	155
ELŻBIETA ŁYSONIEWSKA, STANISŁAW KALISZ, MARTA MITEK: Sensory quality of black currant nectars and beverages enriched with echinacea and green tea extracts.....	167
DARIUSZ KOWALCZYK: Effect of edible protein-wax coating on post-harvest stability of brussels sprouts stored under simulated commercial storage conditions.....	177
GRZEGORZ SZCZEPANIAK, MARIA WOJTATOWICZ: Screening <i>Yarrowia lipolytica</i> and <i>Debaryomyces hansenii</i> strains for adjunct starter culture to enhance cheese ripening process.....	192
ANNA CHOIŃSKA, WOJCIECH ŁABA, ANNA RODZIEWICZ, AGATA BOGACKA: Proteolysis of chicken feather keratin using extra-cellular proteolytic enzymes of bacillus cereus B5E/SZ strain.....	204
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interactions among food components.....	214
GRAŻYNA MORKIS: Food problems in Polish and EU legislation.....	216
ANNA FLOREK-PASZKOWSKA: Book reviews.....	219
KATARZYNA MAJEWSKA, MAŁGORZATA WRONKOWSKA: The 16th Session of Young Research Scholars, Polish Society of Food Technologists.....	223
<b>The Food Technologist.....</b>	<b>224</b>
Annual contents.....	226
Index of Authors.....	232
Index of Reviewers.....	236

*Only reviewed papers are published*

*Covered by: Chemical Abstracts Service, and IFIS, and Scopus,  
Journal Citation Reports / Science Edition; Citation Index Expanded*

**Redaktor naczelny:** prof. dr hab. Tadeusz Sikora (jakość i bezpieczeństwo żywności, zarządzanie jakością, żywność pochodzenia zwierzęcego i towaroznawstwo żywności);  
tel./fax. 12 293-50-54; e-mail: sikorat@uek.krakow.pl

**Sekretarz redakcji:** dr Ewa Ślawska; tel. 12 662-51-61; e-mail: wnpttz@wp.pl

**Redaktorzy tematyczni:** prof. dr hab. Włodzimierz Grajek (biotechnologia), prof. dr hab. Grażyna Jaworska (żywność pochodzenia roślinnego), prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska (mikrobiologia, bezpieczeństwo i higiena żywności), prof. dr hab. Bogusław Król (analiza i ocena żywności), prof. dr hab. Krzysztof Krygier (technologia tłuszczów, żywność funkcjonalna), prof. dr hab. Mieczysław Pałasiński (technologia węglowodanów), prof. dr hab. Stefan Ziąka (mleczarstwo, zarządzanie jakością)

**Redaktor statystyczny:** dr Antoni Goryl

**Stali współpracownicy:** dr inż. Anna Florek-Paszkowska (Kraków), prof. dr hab. Jacek Kijowski (Poznań), dr Grażyna Morkis (Warszawa), 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 Czarniecki, prof. dr hab. Józef Fornal, prof. dr hab. Teresa Fortuna, prof. dr hab. Jan Gawęcki, 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. 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 Kizza, prof. dr hab. Helena Oberman

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

**WYDAWCA:**

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOCI  
WYDAWNICTWO NAUKOWE PTTŻ

W latach 1994 - 1999 wydawcą kwartalnika był Oddział Małopolski PTTŻ

© Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków 2011  
Printed in Poland

Wydawanie publikacji dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

**ISSN 1425-6959**

Czasopismo w postaci wydrukowanej jest wersją główną (pierwotną)

**ADRES REDAKCJI:**

31-425 KRAKÓW, AL. 29 LISTOPADA 46

Nakład: 600 egz.

**SKŁAD I DRUK:**



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków  
tel./fax (012) 280-71-51; www.akapit.krakow.pl  
e-mail: wn@akapit.krakow.pl

## OD REDAKCJI

Szanowni Czytelnicy,

przekazujemy Państwu nr **6(79)** naszego czasopisma, który zawiera różnorodne tematycznie artykuły naukowe, prezentujące dorobek kilku krajowych środowisk nauki o żywności. W tym numerze większość zamieszczonych artykułów jest autorstwa bądź współautorstwa młodych pracowników nauki, co jest moim zdaniem godne podkreślenia. Jak zwykle w numerze stałe działy z interesującymi informacjami.

Nasz apel jest stale aktualny: **cytujmy polskich autorów publikujących w „Żywności”** w artykułach kierowanych do czasopism zagranicznych! Zwracajmy także większą uwagę na cytowanie wcześniej opublikowanych artykułów w „Żywności”, w opracowaniach nadsyłanych do redakcji. Cytowanie wcześniej opublikowanych artykułów, wiążących się tematycznie z nadsyłanymi opracowaniami, będzie warunkiem przyjęcia pracy do druku.

**W Nowym 2012 Roku wszystkim naszym Autorom, Czytelnikom i Przyjaciółom życzymy wszelkiej pomyślności.**

Kraków, grudzień 2011 r.

Redaktor Naczelny



*Tadeusz Sikora*



EWA DOMIAN

## CHARAKTERYSTYKA SUSZONYCH ROZPYŁOWO EMULSJI STABILIZOWANYCH BIAŁKAMI MLEKA

### Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono zagadnienia z zakresu suszenia rozpyłowego emulsji typu olej w wodzie, stabilizowanych białkami mleka. Omówiono rolę składników emulsji (cukrów i białek mleka) w tworzeniu matrycy cząstek podczas suszenia rozpyłowego oraz opisano te cechy sproszkowanych emulsji, które są powiązane z formą proszku (zwilżalność, sypkość, podatność na zbrylanie). Przedstawiono dane dotyczące efektywności mikrokapsułkowania lipidów, tłuszczu wolnego na powierzchni suchych cząstek i odtwarzania emulsji pierwotnej po rekonstytucji proszku w wodzie, w aspekcie składu emulsji poddanej suszeniu rozpyłowemu. Białka mleka pełnią głównie rolę koloidu stabilizującego emulsję, a cukry rolę wypełniacza w tworzeniu stałej matrycy proszku. Kazeina i kazeiniany, ze względu na większą stabilność cieplną i lepsze właściwości powierzchniowe w porównaniu z białkami serwatkowymi, zapewniają większą trwałość suszonych emulsji. Skuteczną matrycę ścianki, zapewniającą efektywne kapsułkowanie o jak najmniejszym udziale tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek, stanowią szkliste struktury niskocząsteczkowych cukrów, formujące się na skutek szybkiego usuwania wody podczas suszenia.

**Słowa kluczowe:** białka mleka, suszenie rozpyłowe, mikrokapsułkowanie tłuszczu

### Wprowadzenie

Dostępność na rynku różnorodnych preparatów białek mleka, ich wysoka wartość odżywcza i bardzo korzystne właściwości powierzchniowe decydują o ich przydatności w technologii wielu produktów, w tym preparatów białkowo-tłuszczowych w proszku. Otrzymywanie takich sproszkowanych preparatów polega przede wszystkim na zemulgowaniu w wodzie tłuszczu, białka i cukru, a następnie wysuszeniu rozpyłowym wytworzonej emulsji. Przy właściwie dobranej recepturze i technologii wytwarzania emulsji struktura cząstek wysuszonego proszku zapewnia kapsułkowanie kuleczek tłuszczu w stałej matrycy białkowo-cukrowej. Efektywne kapsułkowanie polega na wytworzeniu takiej stałej matrycy, która umożliwi jak najmniejszy udział tłuszczu

wolnego obecnego na powierzchni cząstek, a tym samym zapewnia trwałość tłuszczu w sproszkowanej emulsji. Podczas rekonstrukcji takiego proszku w wodzie, białko i cukry powinny łatwo ulegać hydratacji, by odtworzyć emulsję wyjściową. Białko w układzie stanowi koloid stabilizujący emulsję, a cukry pełnią rolę wypełniacza [52].

Przekształcenie do postaci proszku jest alternatywnym i wygodnym rozwiązaniem zwiększenia okresu przydatności łatwo psujących się, niekoniecznie niestabilnych emulsji. Korzyści wynikające ze sproszkowanej formy emulsji są wielorakie. Oprócz redukcji masy i kosztów związanych z magazynowaniem, transportem, opakowaniem, produkty te charakteryzują się wysoką trwałością, są dogodne do dozowania i wkomponowywania do suchych mieszanek spożywczych jako źródło tłuszczu i białka [44, 52].

O jakości produktu decydują jego właściwości użytkowe powiązane z formą suchego proszku, jak łatwość dozowania, dobra sypkość, brak pylenia, niska higroskopijność, rozpuszczalność i możliwość odtworzenia pierwotnej emulsji [14, 18]. Ilość tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek i ilość zaokludowanego powietrza wewnątrz cząstek wpływa na zachowanie się proszku w odniesieniu do zwilżalności i płynięcia (sypkości) oraz odporności na zbrylanie i reakcje utleniania [53].

Suszone rozpyłowo mleko czy śmietanka są sproszkowanymi naturalnymi emulsjami typu olej w wodzie stabilizowanymi białkiem, trwałymi w temperaturze pokojowej. W analogu mleka czy śmietanki, tłuszcz mlekowy może być zastąpiony tłuszczem roślinnym, a laktoza innym cukrem. Opracowanie technologii stabilnych emulsji niemlecznych czy mlekopodobnych nie jest zadaniem łatwym, stąd zainteresowanie badaniami w tym zakresie.

### **Rola białek w tworzeniu emulsji**

Emulsje typu olej w wodzie ulegają różnym zmianom fizycznym, które przyczyniają się do destabilizacji układu. Niestabilność emulsji objawia się podstojem kuleczek tłuszczowych, flokulacją i koalescencją. Stabilność emulsji oznacza brak dostrzegalnych różnic w rozkładzie wielkości kuleczek olejowych, stanu ich agregacji czy ich przestrzennych przemieszczeń w objętości próbki w zadanym czasie, który może różnić się od godzin do miesięcy zależnie od materiału [1, 6, 48].

Wytworzenie i stabilność emulsji zależy od rodzaju i stężenia zastosowanego emulgatora (mieszaniny emulgatorów), jego aktywności powierzchniowej i szybkości absorbowania na granicy faz, pH i siły jonowej fazy wodnej. Zmniejszenie średnicy kropelek olejowych rozproszonych w fazie ciągłej wodnej powoduje wykładniczy wzrost powierzchni międzyfazowej podczas emulgowania. Aby zapewnić wytworzenie emulsji, emulgator musi być użyty w pewnym nadmiarze. Optymalne stężenie całkowite emulgatora w układzie odpowiada pośrednim wartościom pomiędzy jego niezbędnym stężeniem w przestrzeni międzyfazowej a krytycznym stężeniem micelnym [48].



Właściwości powierzchniowe białek w aspekcie tworzenia i stabilizowania emulsji przedstawiono w wielu pracach przeglądowych [6, 7, 9]. Białko działa jak amfofil. Błona białkowa tworząca się wokół kropeł oleju, mająca ładunek elektryczny, zapobiega flokulacji i koalescencji. Właściwości emulgacyjne białek są odzwierciedleniem naturalnym cech ich cząsteczek: wielkości, kształtu, elastyczności, podatności na denaturację, składu i sekwencji aminokwasów, powierzchniowego ładunku elektrostatycznego, powierzchniowej hydrofobowości, charakteru i liczby struktur mikrodomenowych, a także najważniejszych cech środowiskowych: pH, temperatury, składu i stężenia poszczególnych jonów [10].

Białka mają dużą zdolność emulgowania tylko po rozfałdowaniu. Stabilność konformacji i zdolność do jej przearanżowania na granicy faz ma szczególny wpływ na adsorpcję i formowanie błon. Zasadnicza różnica między białkami i innymi emulgatorami dotyczy rozmiarów. Białka o dużej masie cząsteczkowej dyfundują do obszaru międzyfazowego znacznie wolniej niż emulgator niebiałkowy. Gdy białko osiągnie granicę faz, następuje rozfałdowanie łańcuchów i podział fragmentów między fazy, co także wymaga czasu. Osiągnięcie wymaganej wartości napięcia międzyfazowego do stabilizacji emulsji w przypadku białka może trwać kilka godzin [48].

Hydrokoloidy stabilizują układ emulsyjny poprzez przeszkodę przestrzenną – tworząc usieciowania w fazie wodnej zapobiegają migracji fazy olejowej, jej zlewaniu i wydzielaniu. W przypadku emulsji stabilizowanych białkiem unieruchomione przez łańcuchy hydrofilowe cząsteczki wody tworzą na granicy faz warstwę o przybliżonej grubości 10 - 100 nm [48].

Ilość białka niezbędna do stabilizowania emulsji wzrasta ze zwiększeniem udziału fazy rozproszonej i ze zmniejszeniem średnicy kuleczek lipidowych [28]. Stężenie białka w jednocząsteczkowej warstwie na granicy faz wynosi ok. 0,1 mg/m<sup>2</sup>, a stężenie skutecznie stabilizujące emulsję 0,5 - 20 mg/m<sup>2</sup> [46].

W skład białek mleka wchodzi złożone grupy białek: kazeiny ( $\alpha_{s1}$ -,  $\alpha_{s2}$ -,  $\beta$ -,  $\kappa$ -kazeina), białka serwatkowe ( $\beta$ -laktoglobulina,  $\alpha$ -laktoalbumina, albumina serum i immunoglobuliny) oraz białka otoczki kuleczek tłuszczowych. Różnice strukturalne w obrębie cząsteczek białek mleka wpływają na ich właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne [10]. Przyjmuje się, że  $\beta$ -kazeina jest najbardziej efektywnym stabilizatorem spośród białek mleka, ponieważ najbardziej zmniejsza napięcie powierzchniowe [9].

Najważniejsze dostępne na rynku preparaty kazeiny to kazeinian sodu (NaCas) i kazeinian wapnia (CaCas). Preparaty białek serwatkowych obejmują izolat białek serwatkowych (WPI) oraz koncentraty białek serwatkowych, różniące się pod względem zawartości białek serwatkowych (np. WPC35, WPC60, WPC80).

## Homogenizacja emulsji

Homogenizacja emulsji jest ważnym etapem przed suszeniem rozpyłowym, gdyż efektywność mikrokapsułkowania zależy od wymiarów kuleczek tłuszczowych [26, 30, 49]. Poziom rozdrobnienia fazy zdyspergowanej w dużym stopniu zależy od: rodzaju urządzenia do wytwarzania emulsji, ilości energii dostarczanej podczas emulgowania i czasu przebywania emulsji w strefie homogenizacji [28, 44].

W homogenizacji ciśnieniowej, najczęściej stosowanej, na wielkość kuleczek tłuszczowych wpływ wywiera zastosowane ciśnienie i liczba stopni homogenizacji, temperatura homogenizacji oraz zawartość tłuszczu [28]. Gdy zawartość tłuszczu jest duża, szybkość adsorpcji białek może być zbyt mała, aby zapewnić szybkie pokrycie całej powierzchni kuleczek. Zachodzi wówczas ryzyko flokulacji. Stąd w przypadku homogenizacji emulsji wysokotłuszczowych stabilizowanych białkiem występuje konieczność stosowania homogenizacji dwu- lub kilkustopniowej. Ciśnienie na kolejnych stopniach homogenizacji jest zawsze mniejsze (2 - 10 krotnie) niż na pierwszym stopniu.

W praktyce doświadczalnej stosowane są następujące parametry homogenizacji ciśnieniowej: wysokie ciśnienie rzędu 100 MPa z 8 stopniami [17, 18], ciśnienie 50 MPa z 4 stopniami [30] i niskie ciśnienie rzędu 23 MPa z 2 stopniami [51]. W powyższych badaniach zastosowane parametry homogenizacji pozwoliły uzyskać dostatecznie małe wymiary kuleczek ( $<1\mu\text{m}$ ) gwarantujące pomyślne mikrokapsułkowanie, gdy wybrano odpowiedni materiał matrycy. Sugeruje to, że stosunkowo wysokie ciśnienie homogenizacji nie jest warunkiem koniecznym do tego, aby osiągnąć wysoką efektywność mikrokapsułkowania.

Hogan i wsp. [25, 26] suszyli rozpyłowo emulsje, w których fazę zdyspergowaną stanowił olej sojowy w proporcji do składnika białkowego od 0,25 do 3,0. Średnia średnica objętościowa kuleczek olejowych w emulsji przed suszeniem zmniejszała się wraz ze zwiększającym się od 10 do 50 MPa ciśnieniem homogenizacji (przy czym w mniejszym stopniu przy ciśnieniu  $>30$  MPa) i była niezależna od stosunku olej : białko. Badacze ci wnioskowali, że jeśli wielkość kuleczek olejowych była niezależna od proporcji olej : białko, to stężenie całkowite białka w badanym układzie było większe od jego krytycznego stężenia micelnarnego, a nadmiar białka pełnił rolę składnika tworzącego matrycę (ściankę) kapsułki, nie surfaktanta. Wraz ze wzrostem proporcji olej : białko, ilość zaadsorbowanego białka na powierzchni rozdziału faz zmniejszała się od 3,1 do 2,4  $\text{mg}/\text{m}^2$  w emulsji z kazeinianem sodu oraz od 10,3 do 1,9  $\text{mg}/\text{m}^2$  w emulsji z koncentratem białek serwatkowych WPC 75.

### Znaczenie tłuszczu powierzchniowego

Tłuszcz wolny (powierzchniowy) jest zazwyczaj definiowany jako ilość tłuszczu ekstrahowana rozpuszczalnikiem niepolarnym z suchych cząstek proszku. Ta definicja nie specyfikuje rodzaju rozpuszczalnika, czasu, temperatury i warunków ekstrakcji. W tab. 1. przedstawiono różnice w metodach stosowanych do oznaczenia ilości tłuszczu wolnego. Efektywność mikrokapsułkowania ME, określająca stopień zamknięcia tłuszczu w matrycy, wyrażana jest najczęściej jako różnica ilości tłuszczu całkowitego i ekstrahowanego odniesiona do całkowitej ilości tłuszczu zawartego w proszku.

Tłuszcz ekstrahowany rozpuszczalnikiem z cząstek proszku mlecznego może obejmować cztery frakcje: wolny tłuszcz powierzchniowy, tłuszcz podpowierzchniowy, kapilarny, jak też tłuszcz pochodzący z wnętrza cząstek [3]. Pod względem cech użytkowych niewątpliwie najistotniejsza jest obecność tłuszczu powierzchniowego. Kim i wsp. [33] zaproponowali usystematyzowanie analiz tłuszczu rozdystrybuowanego w cząstkach proszku. Przeprowadzając ekstrakcję metodą stopniową, otrzymywane frakcje tłuszczu kategoryzują odpowiednio, jako wolny tłuszcz powierzchniowy, wolny tłuszcz wewnętrzny i tłuszcz zakapsułkowany.

Fäldt i wsp. [19] jako pierwsi zastosowali technikę spektroskopii fotoelektronów ESCA do analizy składu powierzchni cząstek proszków mlecznych i określenia udziału odpowiednio tłuszczu, białka i węglowodanów na głębokość do 10 nm. Technikę tę następnie stosowano w badaniach analizy powierzchni szeregu suszonych emulsji. W większości przypadków nie znaleziono korelacji pomiędzy tłuszczem powierzchniowym obliczanym na podstawie wyników spektroskopii ESCA a wolnym tłuszczem otrzymywanym przez ekstrakcję niepolarnym rozpuszczalnikiem [16, 17, 18]. Dowiedziono również, że ilość tłuszczu powierzchniowego ESCA, a nie ilość wolnego tłuszczu ekstrahowanego rozpuszczalnikiem korelowała z oksydacyjną stabilnością cholesterolu w proszkach zawierających olej [22]. Można też znaleźć różnice w publikowanych wynikach składu powierzchni, określanego techniką ESCA, materiałów podobnych. Przykładowo udział składników na powierzchni pełnego mleka w proszku według Fäldta i wsp. [19] wynosi: 55 % tłuszczu, 30 % białka i 5 % laktozy, podczas gdy Kim i wsp. [31] wykazali 98 % pokrycie powierzchni tłuszczem.

W sproszkowanych emulsjach stabilizowanych białkami mleka udział składników na powierzchni cząstek różni się istotnie od całkowitej zawartości tych składników w masie. Analizując wyniki badań innych autorów Vega i Ross [52] przedstawili modelowe cząstki sproszkowanych emulsji i określili udział składników na ich powierzchni, zależnie od składu emulsji poddawanej suszeniu rozpyłowemu. Rozpatrywano cztery przypadki układów emulsyjnych: A – z ograniczoną ilością białka (np. kazeinianu czy izolatu białek serwatkowych); B – z nadmiarem białka; C – z wystarczającą ilością białka; D – stabilizowany micelną kazeiną. Według wymienionych

Tabela 1

Grawimetryczne metody oznaczania ilości tłuszczu wolnego (powierzchniowego).  
Gravimetric methods to assess the amount of free (surface) fat.

Nazwa metody [poz. literatury] Name of Method [Literature reference]	Rozpuszczalnik Solvent	Stosunek rozpuszczalnik : proszek Solvent to powder ratio	Czas wyrząsania/temperatura Shaking time/temperature	Wskaźnik tłuszczu wolnego Reported as
Efektywność mikrokapsułkowania (ME) [55, 56] Micro-encapsulation efficiency (ME) [55, 56]	Eter naftowy Petroleum Ether	25 : 1	15 min/25 °C	[(olej całkowity - olej ekstrahowany)/olej całkowity] 100 % [total oil – extracted oil /total oil]100%
Tłuszcz ekstrahowany [39] Extractable fat [39]	CCl <sub>4</sub>	5 : 1	15 min/22 °C 200 rpm	[%] [g oleju /g proszku] [ oil [g] / powder [g]]
Tłuszcz zamknięty [38] Retained fat [38]	CCl <sub>4</sub>	5 : 1	15 min/22 °C 200 rpm	[(olej całkowity - olej ekstrahowany)/olej całkowity] 100% [total oil – extracted oil /total oil]100%
Efektywność mikrokapsułkowania (ME) [24, 25, 26] Micro-encapsulation efficiency (ME) [24, 25, 26]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	15 min/25 °C	[(olej całkowity - olej ekstrahowany)/olej całkowity] 100% [total oil – extracted oil /total oil]100%
Ekstrakcja tłuszczu [31] Extraction of fat [31]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	10 min, 24 i 48 h /22 °C	[g ekstrahowanego oleju/g proszku] [extracted oil [g] / powder [g]]
Efektywność kapsułkowania [8] Encapsulation efficiency [8]	Heksan Hexane	6 : 1	2 min wirowanie + 20 min	[%] [g oleju ekstrahowanego/g oleju całkowitego] [extracted oil [g] / powder [g]]
Ekstrakcja wolnego tłuszczu [37] Free fat extraction [37]	Eter naftowy Petroleum Ether	6 : 1	2 min/22 °C	[%] [g oleju /g proszku] [ oil [g] / powder [g]]
Wolny tłuszcz powierzchniowy [32] Surface free fat [32]	Eter naftowy Petroleum Ether	5 : 1 x 4	Przemywanie wash	[g oleju powierzchniowego/g proszku] [surface oil [g] / powder [g]]
Tłuszcz wewnętrzny [32] Inner fat [32]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	48h	[g oleju wewnętrznego/g proszku] [inner oil [g] / powder [g]]
Ekstrakcja wolnego tłuszczu [51] Free fat extraction [51]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	10 min /22°C	[%] [g oleju ekstrahowanego/g oleju całkowitego] -extracted oil [g] / total oil [g]]

autorów w przypadku A pokrycie tłuszczem powierzchni cząstek będzie wysokie np. >80 %. Po suszeniu układu B można oczekiwać wysokiego udziału białka na powierzchni cząstek, jak też najmniejszego, spośród przedstawionych scenariuszy, po-

krycia powierzchni tłuszczem. Przypadek C przedstawia układ, w którym po suszeniu powinien wystąpić mniej lub bardziej wyrównany udział składników na powierzchni cząstek proszku. Obecność węglowodanów na powierzchni proszku będzie oczekiwana, jeśli ich udział w suchej masie emulsji będzie na poziomie >50 %. Przypadek D dotyczy stabilnych przed suszeniem emulsji tworzonych z udziałem micelarnej kazeiny, jak tłuste mleko, śmietanka czy emulsje stabilizowane koncentratem białek mleka. Pomimo tego, że zaadsorbowane na powierzchni tłuszczu micelle kazeiny zabezpieczają układ przed koalescencją podczas suszenia, to pokrycie tłuszczem powierzchni cząstek prawdopodobnie będzie duże.

### **Właściwości rekonstrycyjne wysuszonych emulsji**

Rekonstrukcja proszku jest zjawiskiem składającym się z kilku faz: zwilżania, przenikania wody do cząstek proszku, opadania, rozpraszania i rozpuszczania. Na przebieg rekonstrukcji proszku oddziałują jego właściwości oraz warunki odtwarzania, jak temperatura i jakość wody, czas i skuteczność mieszania. Zwilżanie cząstek jest najczęściej etapem oceny i kontroli rekonstrukcji. Ogólnie zwilżalność zależy od wielkości, gęstości i porowatości cząstek, a także aktywności i ładunku powierzchni proszku [43].

Jak należy przypuszczać, skład powierzchni odgrywa istotną rolę w zwilżaniu proszków. Warstwa tłuszczu na powierzchni cząstek utrudnia penetrację wody do wnętrza. Wzrost lepkości na granicy faz proszek/woda w wyniku rozpuszczania cukrów i soli oraz pęcznienia białek powoduje zawężanie porów i utrudnia wnikanie wody [31, 34].

Rozpuszczalność odnosi się do stopnia i zakresu, w jakim składniki cząstek proszku przechodzą w stan roztworu koloidalnego lub rzeczywistego. Do zasadniczych czynników, które mogą spowodować spadek rozpuszczalności sproszkowanych emulsji należą denaturacja białek podczas suszenia i reakcje Maillarda, będące wynikiem reakcji białek z cukrami podczas przechowywania [34].

Zmycie części tłuszczu z powierzchni cząstek wiązało się ze znaczną redukcją czasu zwilżania z 15 min do <100 s pełnego proszku mlecznego i śmietanki w proszku. Natomiast przemycie rozpuszczalnikiem cząstek odtłuszczonego mleka i koncentratu białek serwatkowych nie polepszało zwilżalności tych proszków, a wręcz pogarszało, co spowodowane było zwiększającym się udziałem białka na powierzchni po usunięciu części tłuszczu [31]. Wyniki spektroskopii ESCA składu powierzchni proszku przed i po zmyciu tłuszczu z badanych proszków mlecznych zestawiono ze zdjęciami SEM powierzchni. Zobrazowana na zdjęciach po ekstrakcji tłuszczu większa porowatość powierzchniowa cząstek proszku mlecznego i śmietanki w porównaniu z koncentratem białek mleka wyjaśniła uzyskane wyniki czasu zwilżania.

W innych badaniach ci sami autorzy [33] stwierdzili, że frakcja ekstrahowanego tłuszczu wolnego charakteryzowała się większym udziałem triacylogliceroli o wyższej temperaturze topnienia niż frakcja tłuszczu mikrokapsułkowanego, co powiązano z czasem i temperaturą zwilżania tłustego mleka i śmietanki w proszku. W badaniach Vega i wsp. [51] odnotowano znaczne skrócenie czasu zwilżania po ekstrakcji tłuszczu z powierzchni cząstek suszonych rozpyłowo mieszanek lodów w proszku o zróżnicowanej recepturze.

### **Płynięcie proszku**

Kohezja determinuje sypkość proszku (płynięcie), która jest kluczowym parametrem w takich operacjach jednostkowych, jak opróżnianie zbiorników, transport, mieszanie, dozowanie i fluidyzacja. Kohezja, definiowana jako międzycząsteczkowe przyleganie, spójność, jest istotnie powiązana ze składem proszku i warunkami przechowywania [12]. W kontekście sproszkowanych emulsji problem kohezji staje się bardziej złożony, biorąc pod uwagę to, że w skład proszków wchodzi wiele składników i każdy z nich wnosi swój udział do kohezji.

Wykazano, że tłuszcz zawarty w proszku mlecznym przyczynia się do 2-krotnego podwyższenia kohezji przy wzroście temperatury od 30 do 65 °C w porównaniu z proszkiem odtłuszczonym [41]. Zmycie części tłuszczu z powierzchni cząstek śmietanki w proszku wiązało się z poprawą sypkości określaną kątem nasypu [32]. Lody w proszku niezależnie od receptury wykazywały brak płynięcia zarówno przed, jak i po ekstrakcji wolnego tłuszczu powierzchniowego [51]. Sypkość proszków zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem wymiarów cząstek poniżej 200 µm [43]. To, że wymiar cząstek ma istotny wpływ na zdolność do płynięcia potwierdzono w testach bezpośredniego ścinania według procedury Jenike odnoszącej się do śmietanki w proszku [20]. Indeks płynięcia nie zmieniał się wraz ze zwiększaniem się zawartości tłuszczu na powierzchni i proszki o wielkości cząstek <100 µm charakteryzowane były jako bardzo kohezyjne. Zdolność do płynięcia wyraźnie poprawiała się aż do swobodnego płynięcia proszków o wielkości cząstek >200 µm, pomimo wysokiej zawartości tłuszczu powierzchniowego.

### **Podatność na zbrylanie**

Innym ważnym czynnikiem w ocenie stabilności proszków jest zjawisko zbrylania, objawiające się przekształceniem sypkiej formy proszku do grudek, brył i ostatecznie całkowitym skawaleniem. Zbrylanie wiąże się z obniżeniem jakości, utratą funkcjonalności i czyni materiał nieakceptowanym. Zbrylanie może nastąpić w wyniku: krystalizacji amorficznych składników, topnienia lub rozpuszczania powierzchni kryształów (włączając tłuszcz); zwilżenia powierzchni cząstek na skutek adsorpcji



wody z otoczenia lub chłodzenia; sił przyciągania elektrostatycznego i oddziaływania międzycząsteczkowego z rodzaju sił van der Waalsa [2, 42].

W warunkach szybkiego suszenia żywności cząsteczki zestalają się w amorficznej lub mieszanej formie. Stan amorficzny wiąże się z wysoką termoplastycznością i higroskopijnością suszonego materiału, co objawia się przylepianiem do ściany suszarki podczas suszenia oraz wrażliwością na zmiany temperatury i wilgotności podczas przechowywania [2]. Podatność na zbrylanie dotyczy szczególnie materiałów zawierających znaczne ilości niskocząsteczkowych cukrów, charakteryzujących się niską temperaturą przejścia szklistego  $T_g$ . Szkła mają strukturę cieczy, ale właściwości ciała stałego. Zachowują się jak ekstremalnie lepkie ciecze o lepkości powyżej  $10^{12}$  Pas. Amorficzny materiał w temp. poniżej temperatury przejścia szklistego  $T_g$  jest ciałem mechanicznie stałym, sztywnym, twardym, kruchym [42]. Jeżeli lepkość szkła wraz ze wzrostem temperatury obniży się do krytycznej wartości około  $10^7$  Pas staje się ono kleiste. Temperatura odpowiadająca krytycznej lepkości obniża się wraz ze wzrostem zawartości wody. Wykazano, że krytyczna lepkość osiągnięta jest w temp. o 10 - 20 °C wyższej od temperatury  $T_g$  [42]. Na tej podstawie można oszacować pewien poziom temperatury i wilgotności względnej powietrza (i równoważnej zawartości i aktywności wody materiału) zapobiegający zbrylaniu.

Kryształizacja amorficznych cukrów w warunkach podwyższonej wilgotności może zwiększać udział wolnego tłuszczu. Powstające kryształki mogą uszkadzać otoczki kuleczek tłuszczowych oraz wywołują pewne naprężenia ściskające, powodując przeciskanie tłuszczu na powierzchnię [23]. Stabilność przechowalnicza proszków w aspekcie kryształizacji amorficznych cukrów była przedmiotem licznych badań [2, 17, 41]. Proszki emulsji oleju sojowego stabilizowanych kazeinianem sodu przechowywano w wilgotnej atmosferze. Większą ilość tłuszczu powierzchniowego w proszkach zawierających więcej laktozy w porównaniu do tych zawierających odpowiednio mniej laktozy, wyjaśniono kryształizacją laktozy [15]. W przypadku suszonych rozpyłowo emulsji zawierających odpowiednio 30 % oleju rzepakowego, sojowego lub kokosowego, 40 % laktozy i 30 % kazeinianu sodu uzyskiwano wysoką efektywność mikrokapsułkowania, gdyż udział tłuszczu na powierzchni cząstek bezpośrednio po suszeniu wynosił mniej niż 10 % [40]. Z kolei po przechowywaniu w wilgotnej atmosferze udział tłuszczu na powierzchni wzrastał nawet do 75 % na skutek kryształizacji laktozy.

Podwyższona zawartość wolnego tłuszczu oraz duża ilość powietrza wewnątrz i międzycząsteczkowego negatywnie oddziałuje na trwałość sproszkowanych emulsji. Na ilość wolnego tłuszczu ma wpływ dobór ilościowy i jakościowy składników emulsji oraz parametrów procesowych homogenizacji i suszenia. Ilość powietrza okludowanego wewnątrz cząstek podczas suszenia zależy od stopnia denaturacji białek, ilości powietrza i zawartości suchej masy w surowcu, zdolności surowca do tworzenia piany,

rodzaju urządzenia rozpylającego i warunków suszenia (suszenie jedno- lub dwustopniowe) [54]. Ilość powietrza międzyziarnowego w złożu proszku uzależniona jest głównie od rozkładu wielkości cząstek.

### **Rola składników emulsji w mikrokapsułkowaniu tłuszczu**

Efektywne kapsułkowanie polega na wytworzeniu takiej otoczki wokół substancji kapsułkowanej, która gwarantuje jej dobrą trwałość i możliwość uwalniania się w sposób kontrolowany w określonych warunkach. Idealny materiał ścianki (enkapsulant) stosowany do mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego powinien wykazywać następujące cechy: zdolność do tworzenia emulsji i filmu, łatwą rozpuszczalność w wodzie, małą lepkość roztworów wodnych, brak smaku i zapachu oraz niski koszt [13, 16].

Skuteczną matrycę ścianki emulsji stabilizowanych białkami mogą stanowić amorficzne (szkliste) struktury cukrów, formujące się na skutek szybkiego usuwania wody podczas suszenia [2, 42]. Przy wyborze cukru należy unikać monosacharydów o bardzo niskiej temperaturze przejścia szklistego  $T_g$ , wykazujących cechy termoplastyczne i higroskopijne, powodujących w efekcie przyklejanie się suszonego produktu do ścian komory suszarni. Niewskazane jest również stosowanie cukrów redukujących ze względu na niebezpieczeństwo wywołania reakcji Maillarda, które prowadzą do brązowienia produktu, zmniejszenia rozpuszczalności, obniżenia wartości odżywczej i strat aminokwasów egzogennych, głównie lizyny [34].

**Laktoza** jest dwucukrem redukującym, najprawdopodobniej najczęściej stosowanym do formowania matrycy w suszeniu rozpyłowym emulsji (proszki mleczne). Laktoza wykazuje wiele cech idealnego materiału ścianki: łagodny słodki smak, dostateczna rozpuszczalność w wodzie, niska lepkość roztworów. Suszenie rozpyłowe produktów zawierających znaczne ilości laktozy, jak serwatka, wymagają specjalnego doboru parametrów technologicznych, aby uniknąć niepożądanego zjawiska zlepiania cząstek proszku w czasie suszenia [34, 54]. Suszenie rozpyłowe emulsji stabilizowanych koncentratem białek serwatkowych z dodatkiem laktozy przeprowadza się bez etapu wstępnej krystalizacji cukru [55, 56]. Temperatura  $T_g$  bezwodnej laktozy wynosi 101 °C [42] i obniża się poniżej temperatury pokojowej przy obecności niewielkiej ilości wody, co przyspiesza procesy zmian proszków mlecznych, włączając krystalizację cukru, zbrylanie, utlenianie tłuszczu i reakcje Maillarda.

Suszone rozpyłowo emulsje oleju sojowego stabilizowane kazeinianem sodu zawierające laktozę wykazywały mniejszą zawartość tłuszczu powierzchniowego w porównaniu z emulsją bez dodatku laktozy. Wysoką efektywność mikrokapsułkowania oleju sojowego w matrycy kazeinianu sodowego i laktozy uzyskano przy proporcji kazeinian do laktozy 0,67 : 1 i przy zawartości oleju w emulsji od 1 do 30 %. Udział tłuszczu na powierzchni wynosił poniżej 5 % [17, 18]. W przypadku emulsji zawiera-



jącej tłuszcz, kazeinian sodu i laktozę, w proporcji 30 : 28 : 42, efektywność mikrokap-  
sułkowania uzależniona była od temperatury topnienia fazy tłuszczowej. Udział tłuszczu  
na powierzchni określony metodą spektroskopii ESCA wynosił około 3 %  
w utwardzonym oleju rzepakowym o temp. topnienia 59 °C, 15 % w oleju sojowym  
o temp. topnienia -20 °C oraz 34 % w oleju kokosowym i tłuszczu mlekowym o temp.  
topnienia odpowiednio 33 i 38 °C [16].

Dodatek maltodekstryny hamował krystalizację laktozy i zmniejszał ilość tłuszczu  
powierzchniowego w proszku zawierającym 30 % oleju rzepakowego, sojowego  
lub kokosowego, 28 % kazeinianu sodu, 42 % cukru (42 % laktozy lub 34 % laktozy  
i 8 % maltodekstryny) po przechowywaniu przez 4 dni w wilgotnej atmosferze 75 %  
[40].

Vega i wsp. [50] suszyli rozpyłowo emulsje o zmiennym składzie: tłuszcz mle-  
kowy 33,3 %, laktoza lub trehaloza 40 - 65 % i izolat białek mleka lub kazeinian sodu  
1,1 - 26,7 %. Emulsje wyjściowe wykazywały podobną wielkość kuleczek tłuszczo-  
wych (<1µm) do sproszkowanych emulsji o stosunku masowym tłuszczu do białka  
1 : 1. Na ilość tłuszczu powierzchniowego miał wpływ rodzaj i ilość białka; istotnie  
niższy poziom tłuszczu powierzchniowego wykazywały emulsje stabilizowane kazei-  
nianem. Po przechowywaniu przy RH 65 % w ciągu do 72 h proszki zawierające lak-  
tozę wykazywały większą ilość tłuszczu powierzchniowego w porównaniu z proszka-  
mi z trehalozą w składzie.

**Sacharoza** jest dwucukrem nieredukującym. Przeszkodą wykorzystania sacharo-  
zy w suszeniu rozpyłowym jest jej niska Tg (66 °C) [4]. Z tego względu sacharoza  
stosowana jest łącznie z innymi cukrami, jak laktoza [51] czy wysokocząsteczkowymi  
węglowodanami, jak maltodekstryny, natywna czy modyfikowana skrobia [4, 38, 39].  
Możliwość suszenia rozpyłowego emulsji lodów zawierających sacharozę do 42 %  
s.m. zależna była od Tg składników [51]. Emulsje tłuszczu mlekowego (40 - 60 %)  
zawierające sacharozę tworzyły kapsułki bez wakuoli powietrza [38, 39]. Christensen  
i wsp. [4] badali stabilność przechowalniczą suszonych rozpyłowo emulsji oleju koka-  
sowego, w których materiałem powlekającym była mieszanina sacharozy i hydrokso-  
propylometylocelulozy (HPMC), w proporcji 40 : 30. Po 6-miesięcznym przechowy-  
waniu przy RH 75 % i temp. 20 lub 40 °C sproszkowane emulsje nie wykazywały  
znak zbrzylenia, a obecność HPMC hamowała krystalizację sacharozy.

**Maltodekstryny** są produktami hydrolizy skrobi o różnym pochodzeniu botanicz-  
nym i w zależności od równoważnika glukozy DE mają różny skład węglowodano-  
wy; im wyższy DE tym większa zawartość glukozy, maltozy i oligosacharydów  
o mniejszej masie cząsteczkowej [21]. W zakresie stopnia scukrzenia DE od 5 do 25  
temp. Tg maltodekstryn w stanie bezwodnym wynosi od 190 do 120 °C [2]. Malto-  
dekstryny są łatwo rozpuszczalne w wodzie, tworzą roztwory o niskiej lepkości, nie  
wykazują właściwości emulgujących. Matryce z maltodekstryn dobrze chronią mate-

riał rdzenia przed dostępem tlenu i w kombinacji z innymi emulgatorami są często używane w suszeniu rozpyłowym emulsji [5, 24, 47].

Wykazano, że użycie maltodekstryny średnioscukrzoney (DE 12,6) w emulsji oleju kokosowego stabilizowanej kazeinianem sodu czyniło emulsje stabilnymi, dającymi się wysuszyć rozpyłowo i rekonstruowanymi do ich wyjściowej postaci, jeśli stosunek pomiędzy fazą olejową a maltodekstryną i kazeinianem był  $<0,74$ , co odpowiadało zawartości tłuszczu w proszku  $<42\%$  [11].

Sheu i Rosenberg [45] analizowali wpływ równoważnika glukozy DE maltodekstryny (5, 10, 15 i 24) i proporcji izolat białek serwatkowych : maltodekstryna (1 : 19, 1 : 9, 1 : 1, 3 : 1) na strukturę mikrokapsułek suszonych rozpyłowo emulsji zawierających 30 % oleju kokosowego. Stwierdzono, że cząstki o większej gładkości, mniejszym zakresie powierzchniowych wgłębień i wcięć uzyskuje się przy proporcji izolat : maltodekstryna 1 : 1 lub 3 : 1 oraz wyższym równoważniku DE.

Hogan i wsp. [24], analizując wpływ równoważnika glukozy DE (od 0 do 50), stosunku olej : materiał ściarki (skrobia lub maltodekstryna i kazeinian sodu) oraz proporcji kazeinian : maltodekstryna na efektywność mikrokapsułkowania oleju sojowego, poddali suszeniu rozpyłowemu 24 rodzaje emulsji różniących się składem. Efektywność mikrokapsułkowania ME zwiększała się ze wzrostem równoważnika DE oraz obniżała się przy proporcji kazeinian : maltodekstryna mniejszej niż 1 : 19 i stosunku olej : materiał ściarki większy niż 1,5 : 1. Efektywność ME przyjmowała wartości od 0 do 92 % wraz ze wzrostem DE od 0 do 50, przy czym ME  $>60\%$  uzyskiwano, stosując maltodekstrynę o DE  $> 18,5$ . Wykazano odwrotną korelację pomiędzy ME a wielkością kuleczek tłuszczowych w emulsjach rekonstruowanych. Stosując maltodekstrynę o DE 28, optymalną efektywność mikrokapsułkowania uzyskano przy proporcji kazeinian : maltodekstryna  $\geq 1 : 19$  i stosunku olej : materiał ściarki 1,5.

W badaniach wpływu równoważnika glukozy maltodekstryny DE (10, 20 i 36) na ilość wolnego tłuszczu powierzchniowego, w przypadku emulsji tłuszczu mlecznego stabilizowanej kazeinianem sodu z dodatkiem lecytyny najlepsze efekty uzyskano, gdy DE wynosiło 36. Układy te, przy proporcji składników tłuszcz mleczny: kazeinian : maltodekstryna : lecytyna 40 : 8 : 50 : 2, wykazywały identyczny rozkład wielkości kuleczek tłuszczowych w emulsjach przed suszeniem i po rekonstrukcji [8].

**Białka serwatkowe.** Preparaty białek serwatkowych stosowano albo jako pojedynczy składnik matrycy, albo w kombinacji z kazeinianem sodu czy laktozą [15, 16, 29, 36]. Prawdopodobnie główną negatywną cechą białek serwatkowych jest ich wrażliwość na ciepłą denaturację, co ma wpływ na wielkość kuleczek tłuszczowych w rekonstruowanych emulsjach [47].

Young i wsp. [55] zastosowali różne preparaty białek serwatkowych, jak izolat białek serwatkowych WPI oraz dwa koncentraty białek serwatkowych WPC75 i WPC

50 do oceny efektywności mikrokapsułkowania tłuszczu mlekowego. Niezależnie od zawartości tłuszczu (25, 50 i 75 %) w proszku, najlepszą efektywność wynoszącą od 98 do 70 % uzyskano w odniesieniu do emulsji z koncentratem białek WPC 50, co przypisywano większej zawartości laktozy (37 %) w tym preparacie. Potwierdzono to w innym doświadczeniu, w którym izolat białek serwatkowych WPI częściowo zastępowano laktozą i odnotowano stopniową poprawę efektywności. Przy jednoczesnym stosowaniu WPI i laktozy w proporcji 1 : 1 efektywność wynosiła 95 %. W kolejnych badaniach [56] suszono emulsje z izolatem białek serwatkowych w kombinacji z wysokocząsteczkowymi węglowodanami, jak maltodekstryny i modyfikowane skrobie wykazujące lub nie właściwości powierzchniowo czynne. W emulsjach zawierających tylko izolat białek jako materiał ścianki efektywność mikrokapsułkowania była niska i nie różniła się znacząco od wyników uzyskiwanych w układach zawierających tylko węglowodany. Przy jednoczesnym stosowaniu izolatu i węglowodanu w proporcji 1 : 1, efektywność wynosiła około 90 %.

Keogh i O’Kennedy [30] stwierdzili, że wolny tłuszcz (ekstrahowany rozpuszczalnikiem) w proszkach zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości tłuszczu i białka serwatkowego oraz zmniejszał się ze wzrostem zawartości laktozy w emulsjach poddawanych suszeniu rozpyłowemu. Na udział tłuszczu na powierzchni cząstek, oznaczony metodą spektroskopii ESCA i stopień utlenienia tłuszczu, spośród składników emulsji, miał wpływ tylko poziom zawartości tłuszczu.

Hogan i wsp. [25] studiowali właściwości kapsułkujące koncentratu białek serwatkowych WPC75 w układach, w których fazę zdyspergowaną stanowił olej sojowy i stosunek zawartości oleju do białka zmieniał się w szerokim zakresie od 0,25 do 3,0, co odpowiadało zawartości oleju w proszku od 20 do 75 %. Zadowolającą efektywność uzyskiwano przy stosunku olej : koncentrat białek <0,75.

W emulsjach w układzie olej rzepakowy : białko serwatkowe : laktoza (30 : 30 : 40) stosowano koncentrat białek serwatkowych WPC80 po częściowej denaturacji (obróbka cieplna w temperaturze 80 i 90 °C w ciągu od 0 do 1000 s) [36]. Zakres wielkości kuleczek tłuszczu był szerszy w emulsjach rekonstruowanych, zarówno tych poddanych obróbce cieplnej, jak i nie. Powierzchnia proszków po suszeniu była pokryta w największym stopniu tłuszczem (od 55 do 65 %) i białkiem (od 23 do 32 %). Słabą efektywność mikrokapsułkowania przypisano denaturacji białka, przy czym zastosowane w doświadczeniu zmienne warunki obróbki cieplnej nie miały wyraźnego odzwierciedlenia w wartości tłuszczu zarówno powierzchniowego ESCA, jak i wolnego ekstrahowanego rozpuszczalnikiem.

Emulsje zawierające olej rybi, koncentrat białek serwatkowych WPC i maltodekstrynę DE 18 w proporcji 20 : 60 : 20, przed suszeniem homogenizowano przy zastosowaniu trzech różnych homogenizatorów: młyn koloidalny, ciśnieniowy i ultradźwiękowy [27]. Uzyskiwana w danej metodzie homogenizacji wielkość kuleczek

olejowych w emulsji korelowała z ilością tłuszczu wolnego i powierzchniowego ESCA w proszku po suszeniu. Najlepszą efektywność mikrokapsułkowania uzyskano przy zastosowaniu homogenizatora ciśnieniowego przy ciśnieniu homogenizacji 60 MPa.

Izolat białka serwatkowego (WPI) mieszano z kazeinianem sodu w różnych proporcjach w celach kapsułkowania oleju sojowego w układzie zawierającym olej, białko, maltodekstrynę DE 20 i NaCl, w stosunku 47 : 6 : 46 : 1 [47]. Wykazano, że zmiana proporcji tych dwóch preparatów białkowych przy zawartości WPI do 50 % w ogólnej ilości białka nie miała wpływu na właściwości emulsji po suszeniu rozpyłowym. Emulsje zawierające  $\geq 70$  % frakcji białek serwatkowych po suszeniu i rekonstrukcji w wodzie wykazywały znaczący wzrost rozmiaru kuleczek. Analiza składu białek na powierzchni rozdziału faz w emulsjach przed suszeniem i emulsjach rekonstruowanych, wykazała, że: a) w emulsjach kazeinian adsorbował się preferencyjnie na powierzchni rozdziału i stanowił prawie 90 %, gdy zawartość białek serwatkowych w ogólnej ilości białka była  $< 50$  %; b) w emulsjach rekonstruowanych udział białek serwatkowych na powierzchni rozdziału zwiększał się. Zmianę kompozycji białek na powierzchni rozdziału faz po suszeniu tłumaczono tym, że zdenaturowane podczas suszenia białka serwatkowe uległy interakcjom z kazeiną i utworzone kompleksy adsorbowały się na powierzchni kuleczek tłuszczowych.

**Kazeina i kazeiniany** w porównaniu z białkami serwatkowymi charakteryzują się większą stabilnością cieplną i lepszymi właściwościami powierzchniowo czynnymi [24, 40, 47]. Fäldt i Bergenståhl [15, 16] ocenili efektywność mikrokapsułkowania białek serwatkowych i kazeinianu sodu oraz ich mieszanin w różnych proporcjach z laktozą przy zawartości oleju sojowego do 50 %. Bazując na pokryciu tłuszczem cząstek proszku stwierdzili, że najwyższą efektywność mikrokapsułkowania wykazywały układy zawierające kazeinian z laktozą (udział tłuszczu na powierzchni  $< 10$  %), następnie kolejno kazeinian ( $< 30$  %), białka serwatkowe z laktozą ( $< 55$  %) i białka serwatkowe samodzielnie (do 55 %).

Wyniki badań porównujące właściwości kapsułkujące kazeinianów sodowego NaCas i wapniowego CaCas z uwzględnieniem pH emulsji zostały opublikowane przez Millqvist-Fureby i wsp. [35]. Przy zawartości 30 % oleju pokrycie powierzchni proszku NaCas zmniejszało się od 35 do  $< 10$  % w zakresie pH emulsji od 3 do 7. CaCas wykazywał bardziej złożone zachowanie, maksymalne pokrycie 45 % powierzchni tłuszczem występowało przy pH 3, minimalne  $< 5$  % przy pH 5,5 oraz około 25 % przy pH 7. Uzyskane wyniki autorzy interpretują zależną od pH zmianą konformacji cząsteczek preparatów i szybkością adsorbowania na granicy faz olej-woda oraz powietrze-woda podczas suszenia. Interpretację tę potwierdzał zależny od pH udział białka na powierzchni cząstek i stały niezależny od pH udział laktozy (zawartość ogólna laktozy wynosiła 40 %).

Keogh i wsp. [30] badali stabilność przechowalniczą (ocena sensoryczna) wysuszonych rozpyłowo emulsji oleju rybiego stabilizowanych kazeiną, w postaci kazeinianu sodu, kazeinianu wapnia lub odtłuszczonego mleka w proszku, w układzie o stosunku składników olej, białko i laktoza, odpowiednio 33 : 29 :38. Stabilność przechowalniczą badano w aspekcie warunków homogenizacji, ilości tłuszczu wolnego, tłuszczu powierzchniowego ESCA i objętości wakuoli (odpowiadającej ilości powietrza zamkniętego wewnątrz cząstek). Najmniejsze ilości tłuszczu powierzchniowego wykazywały sproszkowane emulsje stabilizowane kazeinianem sodu bez względu na zastosowane warunki homogenizacji. Jednak stabilność przechowalnicza korelowała z ilością tłuszczu wolnego nie powierzchniowego. Co istotne, najlepszą trwałość przechowalniczą wykazywały sproszkowane emulsje stabilizowane micelną kazeiną w postaci mleka odtłuszczonego (o najwyższych parametrach homogenizacji), a to przypisywano niższej objętości wakuoli.

Hogan i wsp. [25, 26] przeprowadzili badania nad właściwościami kapsułkującymi kazeinianu sodu oraz koncentratu białek serwatkowych WPC75 w układach, w których fazę zdyspergowaną stanowił olej sojowy w proporcji do składnika białkowego od 0,25 do 3,0 (co odpowiadało zawartości oleju w sproszkowanych emulsjach od 20 do 75 %). Wielkość kuleczek tłuszczowych w emulsjach rekonstruowanych zarówno w wodzie, jak i 1 % roztworze Tween 20, była większa w porównaniu z emulsjami wyjściowymi, co wskazywało na koalescencję tłuszczu podczas suszenia, zwłaszcza w układach o wysokim stosunku (>1) oleju do białka. Wraz ze wzrostem proporcji olej : białko obserwowano zmniejszenie efektywności mikrokapsułkowania od 89 do 19 % emulsji z kazeinianem sodu oraz od 59 do 4 % emulsji z koncentratu białek serwatkowych WPC75.

Vega i Roos [52]) twierdzą, że podstawową funkcją białek jest raczej emulgowanie systemu niż kapsułkowanie. Obecność białek na powierzchni proszków jest odpowiedzią na dwie sytuacje: a) nadmiar białek w roztworze, b) większa aktywność powierzchniowa białek w porównaniu z laktozą skutkuje ich adsorpcją na powierzchni rozdziału faz powietrze-woda podczas suszenia rozpyłowego.

### **Podsumowanie**

Preparaty białkowo-tłuszczowe w proszku, otrzymywane metodą suszenia rozpyłowego emulsji stabilizowanych białkami mleka, mogą być wykorzystywane do produkcji koncentratów spożywczych, do celów kulinarnych lub dalszego przetwórstwa spożywczego, jako źródło białka i tłuszczu. Sproszkowana forma preparatów, o odpowiedniej recepturze, dostosowanej do ich przeznaczenia, powinna zapewnić im wysoką funkcjonalność, trwałość i powtarzalną jakość. Struktura cząstek wysuszonego proszku zapewniająca kapsułkowanie tłuszczu w stałej matrycy białkowo-cukrowej zależy od

proporcji podstawowych składników: tłuszczu, białka i cukru oraz warunków homogenizacji emulsji wyjściowej.

Białka mleka, ze względu na swoje właściwości powierzchniowe, głównie pełnią rolę koloidu stabilizującego emulsję, a cukry rolę wypełniacza w tworzeniu stałej matrycy proszku. Skuteczną matrycę ścianki, zapewniającą efektywne kapsułkowanie o jak najmniejszym udziale tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek, stanowią szkliste struktury cukrów, formujące się na skutek szybkiego usuwania wody podczas suszenia. Jednak stosowanie cukrów niskocząsteczkowych o niskiej temperaturze zeszklenia, charakteryzujących się wyjątkowo wysoką termoplastycznością i higroskopijnością w stanie amorficznym, wiąże się z trudnością lub wręcz niemożnością przeprowadzenia procesu suszenia oraz niebezpieczeństwem zbrylania końcowego produktu podczas przechowywania. Laktoza jest tylko jednym z wielu węglowodanów, które mogą być z powodzeniem stosowane w tworzeniu matrycy cząstek o odpowiedniej strukturze i w mikrokapsułkowaniu lipidów metodą suszenia rozpyłowego emulsji stabilizowanych białkami mleka, zwłaszcza kazeinianem sodu.

Oprócz powszechnie stosowanych już maltodekstryn, wydaje się również możliwe wykorzystanie uszlachetnionych preparatów inuliny czy trehalozy, które charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, dostatecznie wysoką temperaturą przejścia fazowego i co istotne, ochronnym działaniem na białka. Technologicznie uzasadniony jest też dodatek innych substancji, jak hydrokoloidy, emulgatory, przeciwutleniacze i sole mineralne, działających stabilizująco na emulsję i produkt gotowy. Wzajemne oddziaływanie wszystkich składników emulsji na jej stabilność przed suszeniem powinno być gruntownie poznane, by właściwie interpretować wpływ samego procesu suszenia rozpyłowego na odtwarzalność proszku do emulsji wyjściowej. Struktura cząstek ostatecznie determinuje zwilżalność, sypkłość i zbrylanie sproszkowanego produktu. Poznanie tych zagadnień wymaga dalszych badań.

## Literatura

- [1] Akhtar M., Dickinson E.: Whey protein–maltodextrin conjugates as emulsifying agents: An alternative to gum arabic. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 607-616.
- [2] Bhandari B.R., Hartel W.: Phase transitions during food powder production and powder stability. In: *Encapsulated and Powdered Foods*. Ch. Onwulata. Ed. CRC Press, Boca Raton, 2005, pp. 261-292.
- [3] Buma T.J.: Free fat in spray-dried whole milk 5. Cohesion. Determination, influence of particle size, moisture content and free-fat content. *Neth. Milk Dairy J.* **25**, 1971, 107-122.
- [4] Christensen K.L., Pedersen G.P., Kristensen H.G.: Physical stability of redispersible dry emulsions containing amorphous sucrose. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2002, **53**, 147-153.
- [5] Christensen K.L., Pedersen G.P., Kristensen H.G.: Preparation of redispersible dry emulsions by spray drying. *Int. J. Pharm.*, 2001, **212**, 187-194.
- [6] Dalgleish D.G.: Food emulsions – their structures and structure-forming properties. *Food Hydrocoll.*, 2006, **20**, 415-422.



- [7] Dickinson E.: Properties of emulsion stabilized with milk proteins: Overview of some recent developments. *J. Dairy Sci.*, 1997, **80**, 2607-2619.
- [8] Danviriyakul S., McClements D. J., Decker E., Nawar W.W., Chinachoti P.: Physical stability of spray-dried milk fat emulsion as affected by emulsifiers and processing conditions. *J. Food Sci.*, 2002, **67(6)**, 2183-2189.
- [9] Darewicz M., Dziuba J.: Struktura a właściwości funkcjonalne białek mleka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **43(2)**, 1-14.
- [10] Darewicz M., Dziuba J.: Peptydy funkcjonalnie aktywne. W: *Biologicznie aktywne peptydy i białka żywności - pod red. J. Dziuby i Ł. Fornal*. WNT, Warszawa, 2009, ss. 71-94.
- [11] Dollo G., Le Corre P., Guerin A., Chevanne F., Burgot J.L., Leverage R.: Spray-dried redispersible o/w emulsions to improve oral bioavailability of poorly soluble drugs. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2003, **19**, 273-280.
- [12] Domian E.: Gęstość i sypkość wybranych produktów spożywczych w proszku. W: *Właściwości geometryczne, mechaniczne i strukturalne surowców roślinnych i produktów spożywczych – pod red. B. Dobrzańskiego jr i L. Mieszkalskiego*. Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Nauk. FRNA, Lublin 2007, ss. 96-108.
- [13] Domian E., Wąsak I.: Microencapsulation of rapeseed oil based on the spray drying method. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58 (4)**, 479-485.
- [14] Domian E., Oręziak S.: Wpływ składnika białkowego na wybrane właściwości fizyczne suszonych rozpyłowo emulsji oleju rzepakowego. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.*, 2010, **553**, 63-73.
- [15] Fäldt P., Bergenståhl B.: Changes in surface composition of spray-dried food powders due to lactose crystallization. *Lebensm.-Wiss.Technol.*, 1995, **29**, 438-446.
- [16] Fäldt P., Bergenståhl B.: Fat encapsulation in spray-dried food powders. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72 (2)**, 171-176.
- [17] Fäldt P., Bergenståhl B.: Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsions.1. Surface composition and particle structure. *Food Hydrocoll.*, 1996, **10 (4)**, 421-429.
- [18] Fäldt P., Bergenståhl B.: Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsions.2. Redispersibility, wettability and particle structure. *Food Hydrocoll.*, 1996, **10 (4)**, 431-439.
- [19] Fäldt P., Bergenståhl B., Carlsson G.: The surface coverage of fat on food powders analyzed by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). *Food Struct.*, 1993, **12**, 225-234.
- [20] Fitzpatrick J., Barry K., Delaney C., Keogh K.: Assessment of the flowability of spray-dried milk powders for chocolate manufacture. *Lait*, 2005, **85**, 269-277.
- [21] Fortuna T., Sobolewska J.: Maltodekstryny i ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **23**, 100-109.
- [22] Granelli K., Fäldt P., Appelqvist L.A., Bergenståhl B.: Influence of surface structure on cholesterol oxidation in model food powders. *J. Sci. Food Agric.*, 1996, **71**, 75-82.
- [23] Hardy J., Scher J., Banon S.: Water activity and hydration of dairy powders. *Lait*, 2002, **82**, 441-452.
- [24] Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan E.D., O’Sullivan M.: Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *Int. Dairy J.*, 2001a, **11**, 137-144.
- [25] Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan E.D., O’Sullivan M.: Microencapsulating properties of whey protein concentrate 75. *J. Food Sci.*, 2001b, **66 (5)**, 675-680.
- [26] Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan E.D., O’Sullivan M.: Microencapsulating properties of sodium caseinate. *J. Agric. Food Chem.*, 2001c, **49 (4)**, 1934-1938.
- [27] Jafari S.M., Assadpoor E., Bhandari B., He Y.: Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Res. Int.*, 2008, **41**, 172-183.
- [28] Jafari S.M., Assadpoor E., He Y., Bhandari B.: Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocoll.*, 2008b, **22**, 1191-1202.

- [29] Keogh M. K., O’Kennedy B. T.: Milk fat microencapsulation using whey proteins. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 657-663.
- [30] Keogh M. K., O’Kennedy B. T., Kelly J., Auty M. A., Kelly P. M., Fureby, A.: Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *J. Food Sci.*, 2001, **66** (2), 217-224.
- [31] Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D.: Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. *Colloid. Surface B*, 2002, **26** (3), 197-212.
- [32] Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D.: Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders. *Colloid. Surface B*, 2005a, **4** (3), 182-187.
- [33] Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D.: Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried dairy powders. *Colloid. Surface B*, 2005b, **42** (1), 1-8.
- [34] Kruk A., Ziajka S.: Koncentraty mleczne. W: *Mleczarstwo zagadnienia wybrane 2.* – pod red. S. Ziajki. Wyd. ART, Olsztyn 1997, ss. 241-294.
- [35] Millqvist-Fureby A., Burns A., Landstrom K., Bergenståhl B.: Surface activity at air-water interface in relation to surface composition of spray-dried milk protein-stabilized emulsions. In: *Food emulsions and foams.* E. Dickinson, J. Rodriguez-Patino, Eds. Royal Society of Chemistry, London 1999, p. 236.
- [36] Millqvist-Fureby A., Elofsson U., Bergenstahl B.: Surface composition of spray-dried milk protein-stabilized emulsions in relation to pre-heat treatment of proteins. *Colloid. Surface B*, 2001, **21**, 47-58.
- [37] Millqvist-Fureby A.: Characterisation of spray-dried emulsions with mixed fat phases. *Colloid. Surface B*, 2003, **31**, 65-79.
- [38] Onwulata C.I., Smith P.W., Cooke P.H., Holsinger H.G.: Physical structures of encapsulated milkfat powders. *Lebensm.-Wiss.Technol.*, 1996, **29**, 163-172.
- [39] Onwulata C.I., Smith P.W., Craig J.C., Holsinger H.G.: Physical properties of encapsulated spray-dried milkfat. *J. Food Sci.*, 1994, **59**, 316-320.
- [40] Pedersen G.P., Fäldt P., Bergenståhl B., Kristensen H.G.: Solid state characterisation of a dry emulsion: a potential drug delivery system. *Int. J. Pharm.*, 1998, **171**, 257-270.
- [41] Rennie P.R., Chen X.D., Hargreaves C., Mackereth A.R.: A study of the cohesion of dairy powders. *J. Food Eng.*, 1999, **39**, 277-284.
- [42] Roos Y.H.: Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*, 2002, **82** (4), 475-484.
- [43] Schubert H.: Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulate food systems. *J. Food Eng.*, 1987, **6**, 1-32.
- [44] Schubert H., Ax K., Behrend O.: Product engineering of dispersed systems. *Trends Food Sci. Technol.*, 2003, **14**, 9-16.
- [45] Sheu T.Y., Rosenberg M.: Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. *J. Food Sci.*, 1998, **63** (3), 491-494.
- [46] Sikorski Z.E.: *Chemia żywności.* WNT, Warszawa 2002.
- [47] Sliwinski E.L., Lavrijsen B.W.M., Vollenbroek J.M., van der Stege H.J., Van Boekel M.A.J.S., Wouters J.T.M.: Effects of spray drying on physicochemical properties of milk protein-stabilised emulsions. *Colloid. Surface B*, 2003, **31**, 219-229.
- [48] Stauffer C.E.: *Emulgatory.* WNT, Warszawa 1999.
- [49] Sułek A., Domian E.: Wpływ ciśnienia homogenizacji na zawartość tłuszczu powierzchniowego w suszonych rozpyłowo emulsjach stabilizowanych białkami mleka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **73** (6), 168-176.



- [50] Vega C., Goff H.D., Roos Y.H.: Casein molecular assembly affects the properties of milk fat emulsions encapsulated in lactose or trehalose matrices. *Int. Dairy J.*, 2007, **17**, 683-695.
- [51] Vega C., Kim E.H.J., Chen X.D., Roos Y.H.: Solid-state characterization of spray-dried ice cream mixes. *Colloid. Surface B*, 2005, **45**, 66-75.
- [52] Vega C., Roos Y.H.: Invited review: Spray-dried dairy and dairy-like – Emulsions compositional considerations. *J. Dairy Sci.*, 2006, **89** (2), 383-401.
- [53] Vignolles M.L., Jeantet R., Lopez C., Schuck P.: Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product. A review. *Lait*, 2007, **87**, 187-236.
- [54] Westergaard V.: *Technologia mleka w proszku. Odparowanie i suszenie rozpyłowe*. Niro A/S, Kopenhaga, Dania 2004.
- [55] Young S.L., Sarda X., Rosenberg M.: Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat. *J. Dairy Sci.*, 1993, **76**, 2868-2877.
- [56] Young S.L., Sarda X., Rosenberg M.: Microencapsulating properties of whey proteins. 2. Combination of whey proteins with carbohydrates. *J. Dairy Sci.*, 1993b, **76**, 2878-2885.

## PROFILE OF SPRAY-DRIED EMULSIONS STABILISED BY MILK PROTEINS

### S u m m a r y

This review highlights the issues referring to spray drying of oil-in-water emulsions that are stabilized by milk proteins. Discussed were the role of emulsion components (sugars and milk proteins) in forming a matrix of particles during the spray drying process, and described were those properties of powdered emulsions that were associated with the powder form (wettability, flowability, caking susceptibility). Presented were the data on the micro-encapsulation efficiency of lipids, free fat on the surface of dry particles, as well as on the reproduction of parent emulsion after the reconstitution of powder in water from the point of view of the composition of emulsion that underwent spray-drying. Milk proteins play mainly the role of an emulsion stabilizing colloid, whereas sugars play the role of filler when a solid powder matrix is being formed. Compared to whey proteins, caseins and caseinians show a higher thermal stability and better surface properties; therefore, they provide a better stability of dried emulsions. Glassy structures of low-molecular-weight sugars that form because water is quickly removed during drying constitute an effective wall matrix, which guarantees efficient encapsulation with the possible lowest content of free fat on the surface of particles.

**Key words:** milk proteins, spray drying, fat micro-encapsulation ☒

KATARZYNA MARCINIAK-LUKASIAK

## ROLA I ZNACZENIE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH OMEGA-3

### Streszczenie

Kwasy tłuszczowe stanowią podstawowy materiał budulcowy, z którego organizm czerpie składniki strukturalne komórek, tkanek i narządów oraz do syntezy niektórych substancji biologicznie czynnych. Spośród kwasów tłuszczowych najistotniejsze znaczenie mają długołańcuchowe polienowe kwasy tłuszczowe. Wyniki wielu badań wykazały, że polienowe kwasy tłuszczowe m.in. pobudzają układ sercowo-naczyniowy, jak również pełnią kluczową rolę w rozwoju układu nerwowego podczas życia płodowego i we wczesnym dzieciństwie. Wyjaśnienie mechanizmu działania polienowych kwasów tłuszczowych umożliwi odpowiednie zbilansowanie diety, tak aby osiągnąć dobry stan zdrowia.

**Słowa kluczowe:** kwasy tłuszczowe omega-3, eikozanoidy, kwas  $\alpha$ -linolenowy, kwas linolowy, EPA, DHA

### Wprowadzenie

Prawidłowe żywienie człowieka polega na całkowitym pokryciu zapotrzebowania organizmu na energię oraz wszystkie składniki pokarmowe potrzebne do rozwoju i zachowania zdrowia.

Najbardziej skoncentrowane źródło energii w pożywieniu człowieka stanowią tłuszcze. Są one źródłem kwasów tłuszczowych, w tym niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach: A, D, E. Stanowią one również źródło, z którego organizm czerpie składniki do budowy komórek, tkanek i narządów oraz do syntezy niektórych substancji biologicznie czynnych (eikozanoidów), a zwłaszcza prostaglandyn zaliczanych do hormonów tkankowych, jak np. prostacyklina ( $PGI_2$ ) [105].

W tłuszczach żywności, w zależności od liczby podwójnych wiązań, kwasy tłuszczowe dzieli się na [92]: nasycone (SFA – Saturated Fatty Acids), jednonienasycone (MUFA – Monounsaturated Fatty Acids), wielonienasycone (PUFA – Polyunsaturated Fatty Acids).

Polienowe kwasy tłuszczowe zawierają więcej niż jedno podwójne wiązanie i w zależności od położenia pierwszego z nich (licząc od metylowego końca) dzieli się je na dwie grupy [74, 106]: n-3 lub  $\omega$ -3, czyli rodzina kwasu  $\alpha$ -linolenowego (ALA) (pierwsze podwójne wiązanie przy 3. atomie węgla, licząc od grupy  $\text{CH}_3$ ); n-6 lub  $\omega$ -6, tzw. rodzina kwasu linolowego (LA) (pierwsze podwójne wiązanie przy 6. atomie węgla).

Macierzyste kwasy tłuszczowe z rodziny  $\omega$ -3 ( $\alpha$ -linolenowy – C18:3) i  $\omega$ -6 (kwas linolowy – C18:2) nie podlegają syntezie w organizmie człowieka i większości zwierząt z powodu braku desaturaz wprowadzających wiązanie podwójne w cząsteczce kwasu przy węglu 3. i 6., licząc od grupy metylowej, dlatego też muszą być dostarczone wraz z pożywieniem [5, 28, 54, 104].

Spśród polienowych kwasów tłuszczowych najistotniejsze znaczenie mają długołańcuchowe polienowe kwasy tłuszczowe (z ang. LC PUFA - Long Chain Polyunsaturated Fatty Acids). Ich źródłem są rośliny [6], ryby (przede wszystkim ryby zimnych wód), małże, ostrygi, krewetki [29], ale także produkty roślinne, takie jak: orzechy (szczególnie angielskie orzechy włoskie), nasiona sezamu [71], siemienia lnianego i oleje roślinne, takie jak sojowy i rzepakowy [102].

Kwas linolowy występuje w większych ilościach w olejach jadalnych, np. w: kukurydzianym, słonecznikowym, sojowym, a w mniejszych ilościach w rzepakowym. Kwas  $\alpha$ -linolenowy występuje w większych ilościach w oleju lnianym (50 %), a w niewielkich ilościach znajduje się w oleju rzepakowym i sojowym oraz powszechnie w błonach chloroplastów roślin [62, 105].

Tłuszcz znajdujący się w warzywach liściastych zawiera bardzo dużą ilość kwasu linolenowego (ok. 40 - 60 %). Ogólna ilość tłuszczu w tych roślinach jest jednak bardzo mała, a tym samym dostarczają one zbyt małych ilości kwasu  $\alpha$ -linolenowego dla potrzeb metabolicznych człowieka [61, 104].

Jedynym rzeczywistym źródłem kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3, a zwłaszcza frakcji długołańcuchowych – kwasu eikozapentaenowego (EPA) i kwasu dokozaheksaenowego (DHA) – jest tłuszcz pochodzący z ryb i zwierząt morskich.

Poziom EPA i DHA oraz ich wzajemne proporcje w rybnym tłuszczu zależą od gatunku i stanu fizjologicznego ryb, pory roku oraz akwenu połowu, np. ryby z zimnych mórz północnych zawierają więcej EPA, zaś z południowych więcej DHA [24, 55]. Ponadto ryby żyjące dziko charakteryzują się większą zawartością kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3, a mniejszą  $\omega$ -6 w porównaniu z rybami hodowlanymi [73, 92].

### **Przemiany enzymatyczne polienowych kwasów tłuszczowych**

Skład kwasów tłuszczowych w organizmie człowieka zależy w dużym stopniu od składu kwasów tłuszczowych pożywienia i wzajemnego stosunku ilościowego pomiędzy poszczególnymi grupami kwasów tłuszczowych [5]. Polienowe kwasy tłuszczowe

dostarczane wraz z pożywieniem mogą ulegać przemianom enzymatycznym, które polegają na wprowadzeniu kolejnych wiązań podwójnych pod wpływem określonej desaturazy ( $\Delta 6$ ,  $\Delta 5$  i  $\Delta 4$ ) oraz wydłużania łańcucha węglowodorowego przy udziale enzymu wydłużającego – elongazy (rys. 1) [5, 73, 92].

Przemiany niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) zachodzą w retikulum endoplazmatycznym komórek, w którym w procesie denaturacji i elongacji przekształcane są w długołańcuchowe LC PUFA – mające zasadniczą aktywność biologiczną. W przemianach tych kwasy  $\omega$ -6 LA i  $\omega$ -3 ANA konkurują o te same enzymy, dlatego przewaga LA w diecie hamuje syntezę EPA i DHA, a zwiększa AA, co może zaburzać równowagę fizjologiczną ustroju [39, 40, 44, 81, 86]. Stwierdzono, że 1 g EPA i DHA powstaje z 3 - 4 g ALA, co wynika ze wspomnianej konkurencji o enzymy oraz z pewnych strat energetycznych w przebiegu elongacji [33, 104]. Kwas linolenowy wywołuje słabsze efekty metaboliczne niż EPA i DHA, dlatego nie należy ich traktować jako ekwiwalenty biologiczne [69, 72, 84, 86].

W wyniku przemian enzymatycznych z kwasów dwudziestowęglowych powstają m.in. eikozanoidy. Są to hormony tkankowe o szerokim spektrum działania. Prekursorami eikozanoidów są: z rodziny  $\omega$ -6 kwas dihomogamma-linolenowy DGLA (C20:3), kwas arachidonowy AA (C20:4) i z rodziny  $\omega$ -3 eikozapentaenowy EPA (C20:5) [5, 35, 54].

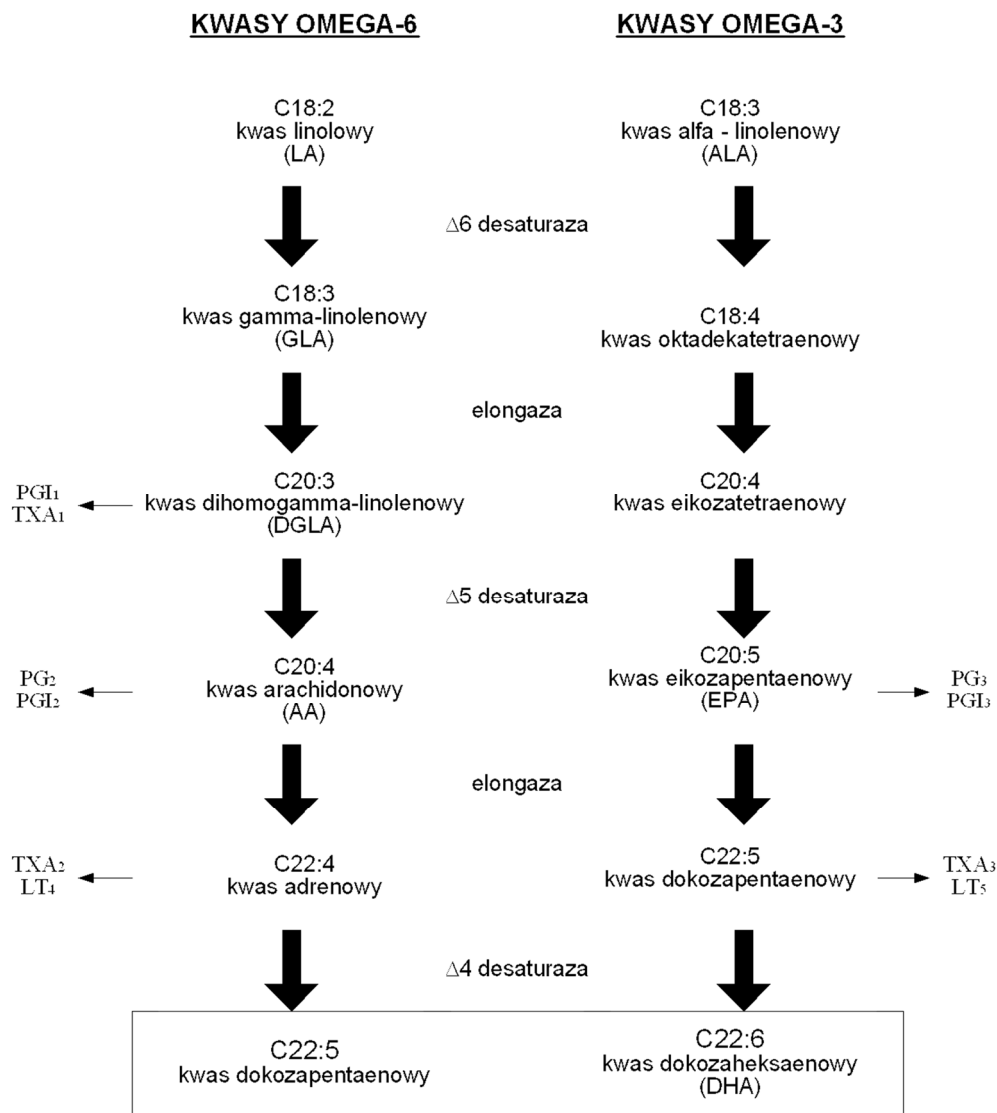
Do grupy eikozanoidów zalicza się fizjologicznie i farmakologicznie czynne związki cykliczne, znane jako: prostaglandyny (PG), prostacykliny (PGI), tromboksany (TXA) oraz związki niecykliczne: leukotrieny (LT) i lipoksyny (LX) [36, 79, 92, 107, 108].

Z kwasu dihomogamma-linolenowego DGLA powstają prostaglandyny, prostacykliny i tromboksany monoenowe (PGI<sub>1</sub>, TXA<sub>1</sub>), z kwasu arachidonowego AA – dienowe (PGI<sub>2</sub>, PG<sub>2</sub>, TXA<sub>2</sub>), a z kwasu eikozapentaenowego EPA – trienowe (PGI<sub>3</sub>, PG<sub>3</sub>, TXA<sub>3</sub>). Ponadto kwas arachidonowy jest prekursorem leukotrienów (LT) serii 4 (A4-E4), a kwas eikozapentaenowy – LT serii 5 (A5-E5) [5, 54].

Działanie PUFA w organizmie związane jest w dużym stopniu z efektami aktywności eikozanoidów syntetyzowanych z DGLA, AA i EPA [7, 84]. Eikozanoidy m.in. wpływają na [21, 37, 54, 72, 76, 92, 97, 108]: regulację czynności układu sercowo-naczyniowego; ciśnienie krwi; formowanie się skrzepów wewnątrznaczyniowych; stężenie triacylogliceroli w osoczu; procesy zapalne.

U osób będących na diecie charakterystycznej dla krajów wysoko rozwiniętych wytwarzane są prawie wyłącznie eikozanoidy dienowe powstające z kwasu arachidonowego, natomiast w tkankach populacji spożywających znaczne ilości ryb i zwierząt morskich powstają głównie eikozanoidy trienowe, syntetyzowane z kwasu eikozapentaenowego [54, 73, 85, 106, 107]. Udowodniono, że nadmiar kwasów tłuszczowych  $\omega$ -6 w diecie hamuje metabolizm kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3, co może doprowadzić do

zaburzenia równowagi fizjologicznej syntetyzowanych z nich związków biologicznie czynnych, dlatego należy zachować odpowiednią proporcję obu grup polienowych kwasów tłuszczowych [37, 78].



Rys. 1. Schemat metabolizmu polienowych kwasów tłuszczowych z rodziny ω-3.

Fig. 1. Diagram of metabolism process of polyenic fatty acids from ω-3 and ω-6 family.

Źródło: Source: opracowano na podstawie / developed based on [5, 29, 37, 55, 92].

Istnieją różnice między efektami aktywności eikozanoidów, będących pochodnymi różnych grup kwasów tłuszczowych [37, 63, 85, 107, 108]. Eikozanoidy powstałe z kwasu arachidonowego charakteryzują się wysoką aktywnością biologiczną nawet w bardzo małych ilościach, natomiast w nadmiarze stymulują zmiany zakrzepowe, zapalne i alergiczne, proliferację komórek (także nowotworowych) [26, 38, 86, 97]. Dlatego nadmierne spożycie kwasów tłuszczowych  $\omega$ -6 uważane jest za niekorzystne, szczególnie przy małym spożyciu  $\omega$ -3 [36, 92]. Eikozanoidy trienowe powstające z kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3 (podobnie jak monoenowe) wykazują znacznie łagodniejsze działanie i chronią organizm przed niepożądanymi skutkami nadmiernej aktywności eikozanoidów dienowych [72]. EPA przyjmowany z dietą zastępuje część AA w fosfolipidach błon komórkowych stając się prekursorem syntezy eikozonoidów o działaniu przeciwwakrzepowym, przeciwzapalnym, hamującym karcinogenezę i nadmierną kurczliwość naczyń krwionośnych [17, 43, 53, 70, 86].

### **Wpływ kwasów tłuszczowych omega-3 na organizm**

Działanie kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3 w organizmie jest wielokierunkowe. Wchodzi w skład fosfolipidów i estrów cholesterolu, które tworzą struktury błonowe w komórkach [5].

Pozytywne działanie kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3 polega na:

- redukowaniu stężenia triacylogliceroli w osoczu krwi poprzez hamowanie ich re-syntezy w ścianie jelit i wątrobie nawet o 30 % [22, 43, 48, 53, 68, 86, 89, 97],
- normalizacji ciśnienia krwi związanej ze zwiększeniem poziomu prostacyklin oraz hamowaniem syntezy TXA2 i PGE2 [4, 8, 25, 86, 88, 106],
- działaniu przeciwwakrzepowym wynikającym z przedłużenia czasu krwawienia poprzez zmniejszanie podatności płytek krwi do zlepiania się w wyniku hamowania tworzenia substancji silnie protrombotycznych [2, 85, 86, 95, 107],
- hamowaniu rozwoju choroby niedokrwiennej serca [10, 31, 64, 93, 99] i choroby wieńcowej serca [83],
- działaniu przeciwmiażdżycowym wynikającym m.in. z modyfikacji w syntezie eikozanoidów, redukcji poziomu cholesterolu w osoczu oraz hamowania adhezji płytek [27, 30, 32, 48, 50, 67, 72, 80, 86, 88, 103, 106, 107],
- działaniu przeciwzapalnym i przeciwalergicznym polegającym na hamowaniu nadmiernej odpowiedzi immunologicznej, a także ostrości przebiegu procesów zapalnych w etiologii wirusowej i bakteryjnej [7, 16, 24, 26, 27, 51, 52, 75, 94, 101],
- hamowaniu rozwoju cukrzycy typu II, gdyż wykazano, że niski poziom  $\omega$ -3 i wysoki  $\omega$ -6 PUFA w fosfolipidach błon komórkowych mięśni szkieletowych jest związany ze wzrostem ich oporności na insulinę, co sprzyja rozwojowi tego typu cukrzycy [60, 72, 86, 87],

- działaniu przeciwnowotworowym [13, 15, 27, 34, 38, 45, 72, 86, 106],
- ochronie układu immunologicznego [3, 14, 65],
- działaniu przeciwdepresyjnym poprzez sprzyjanie prawidłowemu działaniu funkcji błon komórek nerwowych kory mózgu [1, 46, 57],
- przeciwdziałaniu otyłości poprzez hamujący wpływ na lipogenezę [11, 72, 77, 86],
- korzystnym oddziaływaniu na skórę i działaniu leczniczym w przypadku schorzeń skórnych (np. atopowym zapaleniu skóry) [9, 76].

Wyniki wielu badań wykazały, że EPA i DHA wywołują różne efekty biologiczne [87]. EPA pobudza głównie układ sercowo-naczyniowy poprzez wpływ na syntezę eikanozoidów, zaś DHA jest ważnym składnikiem strukturalnym wysoko aktywnej tkanki nerwowej. DHA stanowi do 60 % sumy kwasów tłuszczowych w fosfolipidach neuronów [37] i odgrywa kluczową rolę w rozwoju układu nerwowego, zachodzącym podczas życia płodowego i we wczesnym dzieciństwie [7, 18, 19, 41, 42, 47, 56, 72, 82]. Największy przyrost DHA w mózgu obserwuje się w okresie życia płodowego i przez pierwsze dwa lata życia dziecka [100]. Zbyt niski poziom DHA w diecie kobiet powoduje skrócenie trwania ciąży i niską masę urodzeniową dzieci [47, 49, 50, 72, 82, 87]. Niedobór DHA u niemowląt przyczynia się także do obniżenia ostrości widzenia i zdolności uczenia się w wieku późniejszym, a w ekstremalnych przypadkach może zaburzać proces mielinizacji komórek nerwowych i sprzyjać powstawaniu pewnych niedorozwojów umysłowych [12, 20]. Wraz z wiekiem spada aktywność  $\Delta 4$  desaturazy, prowadząc do hamowania syntezy DHA i możliwości zaburzeń funkcjonowania układu nerwowego ludzi starszych [27, 37].

### Zalecenia spożycia kwasów tłuszczowych

W diecie współczesnego człowieka tłuszcze dostarczają ok. 35 - 40 % energii w całodobowej racji pokarmowej, a proporcja PUFA  $\omega$ -6 do  $\omega$ -3 wynosi od ok. 10 : 1 do 25 : 1, a nawet mniej [24]. Zmieniła się także struktura spożycia polienowych kwasów tłuszczowych z rodziny  $\omega$ -3, bowiem w dawnych czasach znacznie więcej spożywano długołańcuchowych  $\omega$ -3 PUFA, tj. kwasu eikozapentaenowego (EPA) i dokozaheksaenowego. Spożycie EPA przez osoby dorosłe w USA waha się od 40 – 70 mg/dobę, a spożycie DHA od 50 - 90 mg/dobę. Według American Heart Association [66] i The American Dietetic of Canada [59] dzienne spożycie EPA i DHA powinno być na poziomie 0,5 - 1,0 g.

Według zaleceń International Society for the Study of Fatty Acids and Lipids [109] ilość energii pochodzącej ze spożycia kwasu linolenowego (LA) powinna stanowić 2 %, natomiast w przypadku kwasu  $\alpha$ -linolenowego (ALA) powinno to stanowić 0,7 %. W celu obniżenia ryzyka chorób układu krążenia spożycie kwasów eikozapentaenowego (EPA) i dokozaheksaenowego (DHA) powinno wynosić 0,65 g/dzień (min.

0,5 g/dzień, min. 0,22 g/dzień każdego z nich). Jednak spożycie kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3 PUFA w wielu rozwiniętych krajach (średnia 0,15 g dziennie) jest poniżej zalecanego poziomu [98]. European Food Safety Authority (EFSA) podaje, że zalecane dzienne spożycie ALA w krajach europejskich wynosi 2 g, a długołańcuchowych kwasów  $\omega$ -3 (DHA i EPA) jedynie 0,25 g [96]. Według FAO/WHO zalecana dawka polienowych kwasów (PUFA) w zdrowej diecie w codziennym żywieniu to (5 - 10) : 1 ( $\omega$ -6 :  $\omega$ -3) [97]. Dawka ta okazała się mieć negatywny wpływ na metabolizm [90]. Jednak nie ma badań wskazujących na poważne działania niepożądane (takie jak wewnętrzne krwawienie), które wynikają z nadmiernego spożycia  $\omega$ -3 PUFA. Tak więc, nadal powinny być prowadzone badania w celu określenia odpowiedniego spożycia tych kwasów. Nie ma wątpliwości co do ich korzystnego wpływu, więc mogą być zaliczone do jednego z niezbędnych składników codziennej diety. Ich skuteczność zależy jednak od stosunku  $\omega$ -6 :  $\omega$ -3 i stanu zdrowia. Przyjęto, że tylko niższe proporcje między 2,5 : 1 ( $\omega$ -6 :  $\omega$ -3) i 5 : 1 ( $\omega$ -6 :  $\omega$ -3) są korzystne, podczas gdy dzienne spożycie 2,5 : 1 ( $\omega$ -6 :  $\omega$ -3) okazało się korzystne w przypadkach raka jelita grubego, (2-3) : 1 ( $\omega$ -6 :  $\omega$ -3) w przypadku reumatoidalnego zapalenia stawów, a 5 : 1 ( $\omega$ -6 :  $\omega$ -3) w przypadku astmy [91]. Zalecenia dziennego spożycia w przypadku nowotworów, cukrzycy, chorób jelita grubego, astmy, czy depresji nie zostały ustalone i tym samym stanowią ważny obszar przyszłych badań, które są niezbędne.

### Podsumowanie

Obecnie istnieje wiele dowodów naukowych potwierdzających korzystne i ochronne działanie kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3 PUFA. Od niedawna w centrum zainteresowania wielu ośrodków badawczych jest wyjaśnienie mechanizmów korzystnego działania kwasów tłuszczowych  $\omega$ -3 PUFA u chorych z chorobami nowotworowymi, a także w ochronie układu immunologicznego [3, 65], co może przyczynić się do skuteczniejszej terapii chorób nowotworowych i o podłożu immunologicznym.

Nowe kierunki badań dotyczących mechanizmów działania kwasów tłuszczowych wytyczają odkrycia z dziedziny biologii molekularnej [5]. Na początku lat 90. XX w. postawiono tezę, że tłuszcze pożywienia mogą powodować zmiany w ekspresji genów. Prowadzone badania wykazały, że nienasycone kwasy tłuszczowe hamują ekspresję genów białek zaangażowanych w procesy lipogenezy w tkance tłuszczowej, a kwasy polienowe obniżają ekspresję genów białek kontrolujących syntezę i odkładanie się kwasów tłuszczowych i promują ekspresję genów białek kontrolujących utlenianie kwasów tłuszczowych [58].

Wiele kwasów tłuszczowych jest naturalnymi ligandami receptorów z rodziny PPAR (z ang. Peroxyme Poliferator-Activated Receptor – receptory aktywowane przez poliferytory peroksyzomów) występujących w narządach różnych tkanek i narządów [5]. Bezpośrednie działanie kwasów omega-3 na czynnik PPAR prowadzi do zwiększenia



szania jego aktywności i pobudzania ekspresji odpowiednich genów. Właśnie to czynnik PPAR może być m.in. odpowiedzialny za mechanizm antyarytmicznego działania kwasów  $\omega$ -3 [23].

Wyjaśnienie mechanizmu działania polienowych kwasów tłuszczowych umożliwi także odpowiednie zbilansowanie diety, by osiągnąć dobry stan zdrowia oraz zaplanowane działanie profilaktyczne.

### Literatura

- [1] Adams P.B., Lawson S., Sinklar A.J.: Arachidonic acid to eicosapentaenoic acid ratio in blood correlates positively with clinical symptoms of depression. *Lipids*, 1996, **31** Suppl, 157.
- [2] Allman M.A.: Supplementation with flaxseed oil versus sunflowerseed oil in healthy young men consuming a low fat diet: effects on platelet composition and function. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 1995, **3**, 252.
- [3] Anderle P., Farmer P., Berger A., Roberts M.A.: Nutrigenomic approach to understanding the mechanisms by which dietary long-chain fatty acids induce gene signals and control mechanisms involved in carcinogenesis. *Nutrition*, 2004, **20** (1), 103-8.
- [4] Banning M.: The role of omega-3-fatty acids in the prevention of cardiac events. *Br. J. Nurs.*, 2005, **25**, 503-508.
- [5] Bartnikowska E.: Fizjologiczne działanie polienowych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3. *Tłuszcze Jadal.*, 2008, **1-2**, 10-15.
- [6] Behr S.R.: Effects of fish oil and vegetable oil formule on platelet aggregation and neutrophils. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1994, **5**, 717.
- [7] Bjerve K.S., Brubak A.M.: N-3 fatty acids - essential fatty acids with important biological effects, and serum phospholipids fatty acids as markers of dietary n-3 fatty acids intake. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1993, **5(S)**, 801.
- [8] Block R.C., Pearson T.A.: Wpływ kwasów tłuszczowych omega-3 na układ sercowo-naczyniowy. *Folia Kardiol. Excerpta*, 2006, **1** (7), 362-376.
- [9] Bojarowicz H., Woźniak B.: Wielonienasycone kwasy tłuszczowe oraz ich wpływ na skórę. *Prob. Hig. Epidemiol.*, 2008, **89(4)**, 471-475.
- [10] Bucher H.C., Hengstler P., Schindler C., Meier G.: N-3 polyunsaturated fatty acids in coronary heart disease: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Am. J. Med.*, 2002, **112**, 298-304.
- [11] Buckley J.D., Howe P.R.C.: Long-chain omega-3 polyunsaturated fatty acids may be beneficial for reducing obesity. A review. *Nutrients*, 2010, **2**, 1212-1230.
- [12] Carlson S.E.: The role of PUFA in infant nutrition. *INFORM*, 1995, **8**, 940.
- [13] Carroll K.K.: Tłuszcz pokarmowy a nowotwory, Czynniki Ryzyka, 1996, **1**, 54.
- [14] Chapkin R.S., Kim W., Lupton J.R., McMurray D.N.: Dietary docosahexaenoic and eicosapentaenoic acid: emerging mediators of inflammation. *Prostaglandins Leukot. Essent. Fatty Acids*, 2009, **81**, 187-191.
- [15] Chapkin R.S., McMurray D.N., Davidson L.A., Patil B.S., Fan Y.Y., Lupton J.R.: Bioactive dietary long-chain fatty acids: emerging mechanisms of action. *Br. J. Nutr.*, 2008, **100**, 1152-1157.
- [16] Cleland L.C., James M.J.: Inhibition of human neutrophil LTB<sub>4</sub> synthesis. *Lipids*, 1994, **3**, 151.
- [17] Connor W.E.: The beneficial effects of n-3 fatty acids: cardiovascular disease and neurodevelopment. *Curr. Opin. Lipidol.*, 1997, **8**, 1.
- [18] Crawford M.A.: The role of dietary fatty acids in biology: their place in the evolution of the human brain. *Nutr. Rev.*, 1992, **4** (2), 3.

- [19] Crawford M.A.: The role of EFAs in neural development: implications for prenatal nutrition. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1993, **5 (S)**, 751.
- [20] Crawford M.A., Golfetto I., Ghebremeskel K., Min Y., Moodley T., Poston L., Phylactos A., Cunnane S., Schmidt W.: The potential role for arachidonic and docosahexaenoic acids in protection against some central nervous system injuries in preterm infants. *Lipids*, 2003, **38 (4)**, 303-15.
- [21] Curtis-Prior P.B.: Prostaglandins: biology and chemistry of prostaglandins and related eicosanoids. Churchill Livingstone, Edinburgh 1989.
- [22] Dagnelie P.C., Rietveld T.: Effect of dietary fish oil on blood levels of EFA, ketone bodies and triacylglycerols in human. *Lipids*, 1994, **1**, 41.
- [23] Di Nunzio M., Danesi F., Bordoni A.: n-3 PUFA as regulators of cardiac gene transcription: a new link between PPAR activation and fatty acid composition. *Lipids*, 2009, **44**, 1073-1079.
- [24] Drevon C.A.: Marine oils and their effects. *Nutr. Rev.*, 1992, **4 (50)**, 38-45.
- [25] Duda M.K., O'Shea K.M., Stanley W.C.: Wielonienasycone kwasy tłuszczowe omega-3 w niewydolności serca. *Kard. Pol.*, 2010, **68SV**, 400-404.
- [26] Fernandes G.: Effects of calorie restriction and n-3 fatty acids on autoimmunity and aging. *Nutr. Rev.*, 1993, **4 (II)**, 72.
- [27] Fernandes G., Verkatraman J.T.: Role of n-3 fatty acids in health and disease. *Nutr. Res.*, 1993, **13 (1)**, 19-45.
- [28] Flachs P., Rossmeisl M., Bryhn M., Kopecky J.: Cellular and molecular effects of n-3 polyunsaturated fatty acids on adipose tissue biology and metabolism. *Clin. Sci.*, 2009, **116**, 1-16.
- [29] Friedman A., Moe S.: Review of the effects of omega-3 supplementation in dialysis patients. *Clin. J. Am. Soc. Nephrol.*, 2006, **1**, 182-192.
- [30] Fonarow G.C.: Statins and n-3 fatty acid supplementation in heart failure. *Lancet*, 2008, **372**, 1195-1196.
- [31] Gogus U., Smith C.: n-3 Omega fatty acids: a review of current knowledge. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2010, **45**, 417-436.
- [32] Galli C.: N-3 polyunsaturated fatty acids are effective agents in the treatment of hypertriglyceridemia. *ISSFAL Newsletter*, 1996, **1**, 2.
- [33] Galli C., Simopoulos A.P.: Executive summary. Dietary n-3 and n-6 fatty acids – Biological effects and nutritional essentiality. Plenum, New York 1990.
- [34] Gavia M.H., Couto R.C., Oyama L.M.: Diets rich in polyunsaturated fatty acids effect on hepatic metabolism in rats. *Nutrition*, 2003, **19**, 144-149.
- [35] Gerster H.: Can adults adequately convert alpha-linolenic acid (18:3n<sub>3</sub>) to eicosapentaenoic acid (20:5n<sub>3</sub>) and docosahexaenoic acid (22:6n<sub>3</sub>)? *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, 1998, **68**, 159.
- [36] Gertig H., Przysławski J.: Rola tłuszczów w żywieniu człowieka. *Żyw. Czł. Met.*, 1994, **21 (4)**, 375-382.
- [37] Gertig H., Przysławski J.: Tłuszcze pokarmowe a biosynteza eikozanoidów. *Żyw. Czł. Met.*, 1995, **22 (3)**, 272-279.
- [38] Gonzales M.J., Schemel R.A.: Dietary fish oils inhibit human breast carcinoma growth. *Lipids*, 1993, **9**, 827.
- [39] Gurr M.J.: The metabolism of fats. The contribution of nutrition to human and animal health. Cambridge University Press, Cambridge 1992.
- [40] Gurr M.J.: Fats. Human Nutrition and Dietetics. Churchill Livingstone, Edinburgh 1993.
- [41] Hackey D.L.: Benefits and risk of modifying maternal fat intake in pregnancy and lactation. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1994, **2 (S)**, 454.
- [42] Hansen H.S.: New biological roles of omega 6 and omega 3 fatty acids. *Nutr. Rev.*, 1994, **5**, 162.
- [43] Hall G.M.: Fish processing technology. Chapman&Hall, New York 1992.

- [44] Hamilton E.M., Whitley E.N., Sizer F.: Nutrition. Concepts and Controverses. West Publishing Company, New York 1998.
- [45] Hatala M.A., Raiburn J., Rose D.P.: Comparison of linoleic acid and eicosapentaenoic acid incorporation into human breast cancer cells. *Lipids*, 1994, **12**, 831.
- [46] Hibbeln J.R., Salem M.: Dietary PUFAs and depression. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995, **1**, 42.
- [47] Hornstra C.: Essential fatty acids pregnancy and pregnancy complications, *Nutr. Today*, 1994, **4**, 26.
- [48] Howard B.V.: Polyunsaturated fatty acids results in greater cholesterol lowering and less triglyceride elevation than monounsaturated fatty acids. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995, **2**, 392.
- [49] Jordan R.G.: Prenatal Omega-3 Fatty Acids: Review and Recommendations. *Journal of Midwifery & Women's Health*. 2010, 6(55).
- [50] Katan M.B., Zock P.L., Mensink R.P.: Dietary oils, serum lipoproteins circulatory and circulatory heart disease. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995, **6**, 1368.
- [51] Kelley D.S.: Modulation of human immune and inflammatory responses by dietary fatty acids. *Nutrition*, 2001, **17**, 669-673.
- [52] Kelly D.S., Brand L.B., Love J.E.: Dietary LNA and immunocompetence in humans. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1991, **1**, 40.
- [53] Kinsella J.E.: Seafoods and fish oils in human health and disease. Marcel Dekker, New York 1987.
- [54] Kolanowski W.: Bioavailability of omega-3 PUFA from foods enriched with fish oil – a mini review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2005, **14/55 (4)**, 335-340.
- [55] Kolanowski W.: Długołańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe omega-3 – znaczenie zdrowotne w obniżaniu ryzyka chorób cywilizacyjnych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2007, **3**, 229-237.
- [56] Koletzko B.: Long-chain polyunsaturated fatty acids in infant formulae in Europe. *ISSFAL Newsl.*, 1995, **1**, 3.
- [57] Krawczyk K., Rybakowski J.: Zastosowanie kwasów tłuszczowych omega-3 w leczeniu depresji. *Farmakol. Psychiatr. Neurol.*, 2007, **2**, 101-107.
- [58] Kitajka K., Sinclair A.J., Weisinger R.S., Weisinger H.S., Mathai M., Jayasooriya A.P., Halver J.E., Puska L.G.: Effects of dietary omega-3 polyunsaturated fatty acids on brain gene expression. *PNAS*, 2004, **30** (101).
- [59] Kris-Etherton P.M., Innis S.: Position of the American Dietetic Association and Dietitians of Canada: dietary fatty acids. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2007, **107**, 1599-1611.
- [60] Kromhout D.: Dietary fats: long term implication for health. *Nutr. Rev.*, 1992, **4 (2)**, 49.
- [61] Krygier K.: Współczesne roślinne tłuszcze jadalne. *Przem. Spoż.*, 1997, **51 (4)**, 11.
- [62] Kunachowicz H., Nadolna I.: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. IŻŻ, Warszawa 1998.
- [63] Lauritzen D.: Food enrichment with marine n-3 fatty acids. *Food Ingrid.*, 1994, **(1/2)**, 41.
- [64] Lecerf J.M.: Fatty acids and cardiovascular disease. *Nutr. Rev.*, 2009, **67**, 273-283.
- [65] Leitzmann M.F., Stampfer M.J., Michaud D.S., Augustsson K., Colditz G.C., Willett W.C., Giovannucci E.L.: Dietary intake of n-3 and n-6 fatty acids and the risk of prostate cancer. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2004, **80 (1)**, 204-16.
- [66] Lichtenstein A.H., Appel L.J., Brands M.: Diet and life style recommendations revision 2006: a scientific statement from the American Heart Association Nutrition Committee. *Circulation*, 2006, **114**, 82-96.
- [67] Linga V., Leight M.A.: Dietary fish oil induced decrease in LDL binding to fibroblasts is mediated by apolipoprotein. *J. Lipid Res.*, 1994, **3**, 491.
- [68] Mackness M.J., Bhatuagar P., Durrington P.N.: Effects of a new fish oil concentrate on plasma lipida and lipoproteins in patients with hipertrigliceridemiae. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 1994, **12**, 859.


- [69] Mantzioris E.: Dietary substitution with an LNA – rich vegetable oil increases EPA concentration in tissues. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1994, **6**, 1304.
- [70] Mantzioris E., James M.J., Gibson R.A.: Differences exist in the relationship between dietary LA and LNA and their respective long chain metabolites. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995, **2**, 320.
- [71] Namiki M.: Nutraceutical functions of sesame: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2007, **47**, 651-673.
- [72] Nettleton J.A.: Omega 3 fatty acids and health. Chapman&Hall, New York 1995.
- [73] Newton J.S.: Long chain fatty acids in health and nutrition. *J. Food Lipids*, 1996, **31 (3)**, 233.
- [74] Niewiadomski H.: Technologia tłuszczów jadalnych. Wyd. II. WNT, Warszawa 1993, s. 131.
- [75] Nowak J.Z.: Przeciwwzapalne „prowygaszeniowe” pochodne wielonienasyconych kwasów tłuszczowych omega 3 i omega 6. *Post. Hig. Med. Dośw.*, 2010, **64**, 115-132.
- [76] Nowicki R., Barańska-Rybak W.: Olej z wątroby rekina jako terapia wspomagająca w atopowym zapaleniu skóry. *Pol. Merk. Lek.*, 2007, **130**, 312-313.
- [77] Pan D.A., Hulbert A.J.: Dietary fats, membrane phospholipids and obesity. *J. Nutr.*, 1994, **9**, 1555.
- [78] Pike I.H., Barlow S.M.: The fats of life - the role of fish. *Lipid Technol.*, 2000, **12 (3)**, 58.
- [79] Porter J.: The role of Long Chain Fatty acid (n-3 PUFA) supplementation in Rheumatoid arthritis. *The Plymouth Student J. of Health & Social Work*, 2010, **2**, 12-18.
- [80] Rennie K.L., Hughes J., Lang R., Jebb S.A.: Nutritional management of rheumatoid arthritis: a review of the evidence. *J. Hum. Nutr. Diet.*, 2003, **16**, 97-109.
- [81] Salem N. Jr, Pawlosky R, Wegher B, Hibbeln J.: *In vivo* conversion of linoleic acid to arachidonic acid in human adults. *Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids*, 1999, **60**, 407-410.
- [82] Sanders T.A.B.: Marine oils – metabolic effects and role in human nutrition. *The Proceeding of the Nutrition Society*, 1993, **52 (3)**, 457.
- [83] Saravanan P., Davidson N.C., Schmidt E.B., Calder P.C.: Cardiovascular effects of marine omega-3 fatty acids. *Lancet*, 2010, **375**, 540-50.
- [84] Pawlosky R.J., Hibbeln J.R., Novotny J.A., Salem N.J.: Physiological compartmental analysis of alpha-linolenic acid metabolism in adult humans. *J. Lipid Res.*, 2001, **42**, 1257-1265.
- [85] Simopoulos A.P.: N-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1991, **54 (3)**, 438.
- [86] Simopoulos A.P. Fatty acids composition of skeletal muscle membrane, phospholipids, insulin resistance and obesity. *Nutr. Today*, 1994, **1**, 12.
- [87] Simopoulos A.P.: Summary of The 2<sup>nd</sup> ISSFAL Congress. *ISSFAL Newsl*, 1995, **2**, 2.
- [88] Simopoulos A.P.: N-3 fatty acids. Part II. *Handbook of Lipids in Human Nutrition*. CRC Press, New York 1996.
- [89] Simopoulos A. P.: Evolutionary aspects of diet, the omega-6/omega-3 ratio and genetic variation: nutritional implications for chronic diseases. *Biomed. Pharmacother.*, 2006, **60**, 502-507.
- [90] Simopoulos A.P.: The importance of the ratio of omega 6/omega 3 essential fatty acids. *Biomed. Pharmacother.*, 2002, **56**, 365-379.
- [91] Simopoulos A.P.: The importance of the omega-6 / omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. *Exp. Biol. Med.*, 2008, **233**, 674-688.
- [92] Spiller G.A. (ed.): *Handbook of lipids in human nutrition*. CRC Press, New York 1996, p. 5.
- [93] Stone N.J.: Fish consumption, fish oil, lipids, and coronary heart disease. *Circulation*, 1996, **94**, 2337-2340.
- [94] Sylard E.: The effects of CLV n-3 fatty acids in immune-related skin diseases. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 1993, **3**, 381.
- [95] Szostak-Węgierek D.: Efekty biologiczne olejów rybich II. Wpływ na hemostazę. *Żyw. Człow. Met.*, 1992, **1**, 42.

- [96] The EFSA Journal: Labelling reference intake values for n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids. *The EFSA J.*, 2009, **1176**, 1-11.
- [97] Turley E., Strain J.J.: Fish oil, eicosanoid biosynthesis and cardiovascular disease, an overview. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 1993, **2**, 145.
- [98] Trautwein E.A.: n-3 Fatty acids-physiological and technical aspects for their use in food. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2001, **103**, 45-51.
- [99] Undeland I., Ellegard L., Sandberg A-S.: Fish and cardiovascular health. *Food Nutr. Res.*, 2004, **48** (3), 119-130.
- [100] Walczewska A., Stępień T., Bewicz-Binkowska D., Górzyńska E.: Rola kwasu dokozaheksaenowego w czynności komórek nerwowych. *Post. Hig. Med. Dośw.*, 2011, **65**, 314-327.
- [101] Watanabe S.: A high linolenate diet suppresses antigen induced Immunoglobulin E response and anaphylactic shock in mice. *J. Nutr.*, 1994, **9**, 1566.
- [102] Whelan J., Rust C.: Innovative dietary sources of n-3 fatty acids. *Ann. Rev. Nutr.*, 2006, **26**, 75-103.
- [103] Zampelas A., Peel A.S., Gould P.J.: PUFA of n-6 and n-3 series, effects on postprandial lipid and apolipoprotein levels in healthy men. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 1994, **12**, 842.
- [104] Ziemiański Ś.: Tłuszcze w żywieniu człowieka. *Żyw. Czł. Met.*, 1997, **24** (2), 35.
- [105] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: Tłuszcze żywienia i lipidy ustrojowe. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1991.
- [106] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: Współczesne poglądy na rolę fizjologiczną wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3. *Żyw. Czł. Met.*, 1992, **19** (2), 100.
- [107] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: Rola wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3 w zapobieganiu i leczeniu miażdżycy. *Czynn. Ryz.*, 1993, **2** (2), 55.
- [108] Ziemiański Ś.: Fizjologiczna rola kwasów tłuszczowych n-6 i n-3 w ustroju człowieka, ze szczególnym uwzględnieniem profilaktyki cywilizacyjnych chorób metabolicznych. Zbiór Prac z Sympozjum „Olej z nasion wiesiołka i inne oleje zawierające kwasy tłuszczowe n-6 lub n-3 w profilaktyce i terapii”, Sulejów, 15-16 maj 1998.
- [109] 2004 ISSFAL Recommendations For Intake of Polyunsaturated Fatty Acids in Healthy Adults, <http://www.issfal.org/>

## THE ROLE AND SIGNIFICANCE OF OMEGA 3 FATTY ACIDS

### S u m m a r y

Fatty acids constitute the basic building material, from which human organisms draw structural compounds for their cells, tissues, and organs, as well as compounds to synthesize some biologically active substances. From among the fatty acids, the long-chain polyenic fatty acids are of the highest significance. The results of many studies have proved that polyenic fatty acids stimulate the cardiovascular system, as well as play a key role in the development of nervous system during intrauterine life and in early childhood. Based on the mode of action of polyenic fatty acids that has been explained, it will be possible to properly balance human diet in order to get and keep good health.

**Key words:** omega3 fatty acids, eicosanoids,  $\alpha$ -linoleic acid, linoleic acid, EPA, DHA 

KATARZYNA NEFFE-SKOCIŃSKA, MARLENA GIEREJKIEWICZ,  
DANUTA KOŁOŻYN-KRAJEWSKA

## OPTIMALIZACJA WARUNKÓW PROCESU FERMENTACJI POŁĘDWIC SUROWO DOJRZEWAJĄCYCH Z DODATKIEM BAKTERII PROBIOTYCZNYCH

### Streszczenie

Celem badań była optymalizacja warunków fermentacji polędwic wieprzowych oraz ocena ich wpływu na jakość sensoryczną wyrobów surowo dojrzewających z dodatkiem bakterii probiotycznych.

Materiałem badawczym były surowo dojrzewające polędwice wieprzowe oraz szczep probiotyczny *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 (zgłoszenie patentowe nr P-382760). Przygotowano dwa warianty polędwic: próbę kontrolną z dodatkiem glukozy oraz próbę z dodatkiem glukozy i szczepu probiotycznego, które poddawano dojrzewaniu w trzech zakresach temperatury (16, 20 i 24 °C). Podczas 21-dniowego procesu dojrzewania co 7 dni pobierano próby do badań mikrobiologicznych. Analizę sensoryczną wykonano po zakończeniu dojrzewania produktu. Wykonano dwie serie doświadczenia. Liczbę bakterii mlekowych (LAB) oznaczano przy użyciu aparatu do pomiaru liczby drobnoustrojów – Tempo® (bioMérieux, Francja), natomiast ocenę sensoryczną prowadzono metodą Ilościowej Analizy Opisowej (QDA).

Największy wzrost bakterii LAB, w tym szczepu probiotycznego *Lb. casei* ŁOCK 0900, w polędwicach wieprzowych stwierdzono podczas 21-dniowego dojrzewania w temperaturze 20 °C (od  $10^7$  do  $10^8$  log jtk/g). Wysoką liczbę bakterii LAB zaobserwowano również w próbach mięsa dojrzewającego w temp. 24 °C (od  $10^6$  do  $10^7$  log jtk/g). Najślabszy wzrost bakterii LAB, w tym szczepu probiotycznego, stwierdzono w próbach polędwic dojrzewających w temp. 16 °C (od  $10^4$  do  $10^6$  log jtk/g). Natomiast najwyższą jakością ogólną charakteryzowały się próby produktu dojrzewające w 16 i 20 °C. Pod względem jakości mikrobiologicznej i sensorycznej można uznać, że optymalnymi warunkami procesu fermentacji polędwic surowo dojrzewających z dodatkiem bakterii probiotycznych są: temperatura 20 °C i czas 21 dni.

**Słowa kluczowe:** polędwice surowo dojrzewające, fermentacja, probiotyki, *Lactobacillus casei*

## Wprowadzenie

Żywność fermentowana pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, szczególnie o właściwościach probiotycznych, zyskuje coraz większe znaczenie wśród konsumentów. Dlatego też opracowanie technologii nowych artykułów żywnościowych otrzymywanych na drodze fermentacji, w tym produktów mięsnych surowo dojrzewających wykazujących właściwości probiotyczne, jest koniecznością.

Fermentacja mięsa wywodzi się z czasów starożytnych, z rejonu Morza Śródziemnego, gdzie zachodziła samoczynnie na skutek dogodnych warunków klimatycznych (odpowiednia temperatura i wilgotność powietrza) [16]. Jednak niekontrolowany, przypadkowy proces uniemożliwiał produkcję wyrobów żywnościowych o powtarzalnej jakości. Dopiero od 1940 r. bakterie kwasu mlekowego (LAB) z rodzaju *Lactobacillus*, wyizolowane przez Jensena i Paddocka, zostały użyte jako kultury startowe. Efektem tego było skrócenie czasu dojrzewania mięsa oraz uzyskiwanie produktów mięsnych o powtarzalnych cechach sensorycznych [17]. Obecnie w tradycyjnej technologii mięsa mikroflorą dominującą w procesie fermentacji wyrobów surowo dojrzewających są bakterie LAB, których końcowe produkty przemiany materii przyczyniają się nie tylko do przedłużenia trwałości, ale też do uzyskania korzystnego zapachu, smaku i tekstury [6]. Równolegle, jako kultur startowych, używa się także szczepów nienależących do bakterii kwasu mlekowego, np. *Micrococcus varians*, *Staphylococcus xylo-sus*, *Staphylococcus carnosus*, czy *Streptomyces griseus*. Jeszcze innym rozwiązaniem jest zastosowanie szczepionki składającej się ze szczepów bakterii o właściwościach probiotycznych. Branża mięsna, wzorując się na innych sektorach przemysłu spożywczego, podjęła próby opracowania technologii produktów funkcjonalnych o cechach prozdrowotnych, w tym mięsnych wyrobów otrzymanych na drodze fermentacji przez probiotyczne kultury startowe [3]. Szczepionki startowe są drobnoustrojami wyselekcjonowanymi, które wprowadza się w postaci czystej kultury lub kultur mieszanych z wyżej wymienionych mikroorganizmów.

Jednym z podstawowych problemów technologicznych jest ustalenie optymalnej temperatury fermentacji mięsa. Zastosowanie zbyt wysokiej temperatury skraca czas fermentacji, przez co może się przyczynić do rozwoju niepożądanej mikroflory. Natomiast niższa temperatura, a tym samym dłuższy czas trwania procesu fermentacji, pozwala na optymalny rozwój bakterii kwasu mlekowego (LAB) oraz na wytworzenie się w mięsie dojrzewającym większej ilości korzystnych substancji smakowo-zapachowych [5].

Celem podjętych badań była optymalizacja warunków fermentacji polędwiczek wieprzowych oraz ocena ich wpływu na jakość sensoryczną wyrobów surowo dojrzewających z dodatkiem bakterii probiotycznych.

## Material i metody badań

Material do badań stanowiły surowe polędwice wieprzowe wolne od wad jakościowych oraz szczep probiotyczny *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900. Polędwice pochodziły ze świń rasy Wielka Biała Polska o masie przyżyciowej około 120 kg. Szczep bakterii o właściwościach probiotycznych *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 (zgłoszenie patentowe nr P-382760) pochodził z kolekcji Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej. Szczepy zdeponowano w Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu pod numerem B/00019. Proces ożywienia zamrożonej hodowli bakterii probiotycznych był prowadzony w Zakładzie Higieny i Zarządzania Jakością Żywności SGGW w Warszawie i obejmował dwa etapy:

- ożywianie – 5 ml bulionu MRS (BIOKAR DIAGNOSTICS) zaszczerpiono szczepem bakterii *Lb. casei* ŁOCK 0900. Następnie zawiesinę poddano inkubacji w temp. 37 °C przez 24 h;
- przygotowanie hodowli wyjściowej – otrzymaną po pierwszym etapie hodowlę bakterii odwirowano (5 min, 10000 obr./min), zlano bulion MRS i dodano 10 ml bulionu spożywczego. Następnie ponownie przeprowadzono inkubację w 37 °C przez 24 h. Liczbę bakterii, po zakończeniu inkubacji, określono za pomocą aparatu do pomiaru liczby drobnoustrojów – TEMPO® (bioMérieux, Francja). Liczba bakterii w hodowli wyjściowej wynosiła 9 log jtk/ml.

Produkty mięsne charakteryzują się własną, naturalną mikroflorą, w skład której wchodzi bakterie LAB [2]. Dlatego dobór odpowiednich warunków fermentacji jest ważny z powodu wysokich wymagań dotyczących wzrostu i rozwoju bakterii dodawanych do mięsa podczas procesu produkcyjnego, zwłaszcza gdy szczepionka startowa składa się ze szczepów probiotycznych. Probiotyczne kultury muszą się dobrze przystosowywać do warunków panujących w fermentowanych wędlinach i stać się w nich mikroflorą dominującą [12]. W tym celu w przeprowadzonych badaniach polędwic wieprzowych stosowano dodatek 0,6 % glukozy oraz podjęto próbę doboru temperatury procesu dojrzewania na optymalnym poziomie, aby pogodzić wymagania kultur probiotycznych z procesem technologicznym produkcji mięsa surowo dojrzewającego.

Proces produkcji polędwic surowo dojrzewających przeprowadzono w Katedrze Technologii Mięsa i Zarządzania Jakością Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. W pierwszym etapie surowiec poddano peklowaniu przez 72 h w temperaturze 2 °C (na 1 kg mięsa wykorzystano 28 g mieszanki peklosoli, azotanu sodu i soli morskiej). Następnie przygotowano dwa warianty polędwic: próbę kontrolną z dodatkiem 0,6 % glukozy oraz próbę z dodatkiem 0,6 % glukozy zaszczerpioną hodowlą bakterii o właściwościach probiotycznych *Lb. casei* ŁOCK 0900. Tak przygotowane polędwice poddawano dojrzewaniu przez 21 dni w komorach o trzech zakresach temperatury: 16, 20 i 24 °C. W układzie doświadczenia (2 warianty polędwic, 3 temperatury dojrzewania) zastosowano następujące oznaczenie prób: próby kontrolne z dodatkiem glukozy –



K16, K20, K24 oraz próby z dodatkiem glukozy i szczepu probiotycznego *Lb. casei* ŁOCK 0900 – P16, P20, P24.

Podczas 21-dniowego dojrzewania co 7 dni pobierano próby polędwic w celu oznaczenia ogólnej liczby bakterii LAB. Wykonano dwie serie doświadczenia z zastosowaniem automatycznego systemu do pomiaru liczby drobnoustrojów – TEMPO<sup>®</sup>. W oznaczeniach mikrobiologicznych używano oryginalnych testów TEMPO<sup>®</sup> LAB, służących do określania liczby bakterii kwasu mlekowego w produktach żywnościowych. Czas inkubacji testów zaszczerpionych badaną próbą wynosił 40 h w temp. 37 °C. Zastosowany system oznaczeń mikrobiologicznych – Tempo<sup>®</sup> pozwolił na uzyskanie poziomów wiarygodności podobnych do standardów NF ISO 15214 oraz zaleceń metod Kompendium Mikrobiologicznych Badań Żywności American Health Association [1, 13]. Wyniki badań podano w jednostkach tworzących kolonie w jednym gramie produktu [jtk/g].

Po zakończeniu 3-tygodniowego procesu dojrzewania badane polędwice poddano analizie sensorycznej z zastosowaniem metody Ilościowej Analizy Opisowej (QDA) [9, 10]. Analizę QDA wykonywał stały 10-osobowy zespół oceniających, przeszkolony zgodnie z wymaganiami normy PN-ISO 8586-2:1996 [11]. Dodatkowo panel oceniających charakteryzowało wieloletnie doświadczenie w tego typu metodach badawczych oraz dobra znajomość specyfiki jakości sensorycznej mięsa i produktów mięsnych.

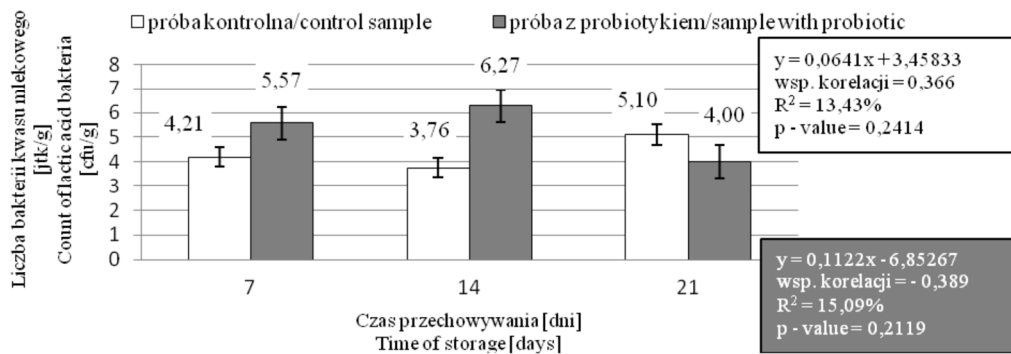
Wyróżniki sensoryczne zostały wybrane i zdefiniowane przez zespół oceniających w dyskusji panelowej. Wybrano 5 wyróżników zapachu (wędzonego mięsa, suszonego mięsa, ostrego, starego tłuszczu, inny), 8 wyróżników smaku (wędzonego mięsa, suszonego mięsa, słony, gorzki, przechowalniczy, piekący, kwaśny, inny), 2 wyróżniki barwy (ton barwy, jednolitość barwy) i wyróżnik określający soczystość. W ocenie określano też jakość ogólną produktu. Podczas badania zespół oceniał intensywność wybranych wyróżników jakości sensorycznej polędwicy surowo dojrzewającej. Oceny były nanoszone na nieustrukturywaną skalę graficzną (0 – 10 j.u.) z oznaczeniami na obu jej biegunach:

- ocena zapachu i smaku („niewyczuwalny” – „bardzo intensywny”),
- ocena barwy (ton barwy: „ciemny” – „jasny”; jednolitość barwy: „niejednolita” – jednolita”),
- ocena soczystości („suche” – „bardzo soczyste”),
- ocena jakości ogólnej („zła – „bardzo dobra”).

Opracowanie statystyczne wyników oznaczeń mikrobiologicznych przeprowadzono za pomocą programu Microsoft Excel oraz Statistica 8.0. Analizowano wyniki dotyczące przeżywalności bakterii LAB, w tym badanego szczepu *L. casei* ŁOCK 0900 w polędwicach dojrzewających w trzech zakresach temperatury: 16, 20 i 24 °C. W tym celu zastosowano analizę regresji liniowej i korelacji. Uzyskane wyniki analizy sensorycznej QDA przedstawiono graficznie przy użyciu wykresów biegunowych.

## Wyniki i dyskusja

Analiza statystyczna uzyskanych wyników mikrobiologicznych dotyczyła określenia liczby bakterii w zależności od zastosowanej temperatury (16, 20 i 24 °C) i czasu dojrzewania produktu (7, 14 i 21 dni). Otrzymane zależności statystyczne przedstawiono na rys. 1 - 3.

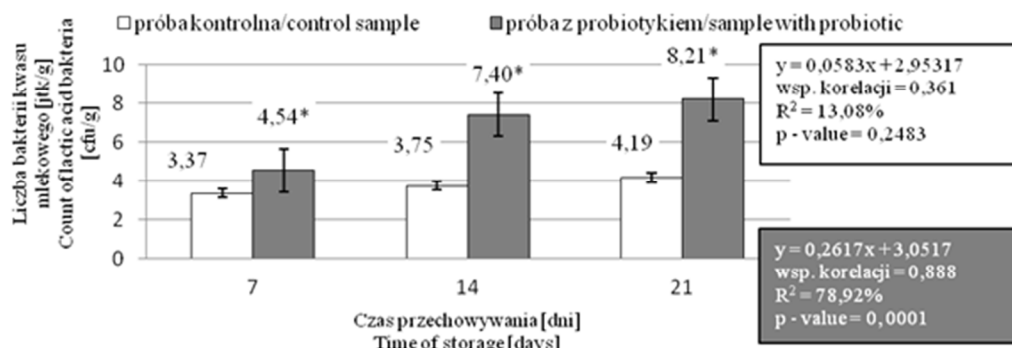


Rys. 1. Wzrost i przeżywalność bakterii kwasu mlekowego w polędwicach wieprzowych z dodatkiem glukozy (próby kontrolne) oraz z dodatkiem szczepu probiotycznego *Lb. casei* ŁOCK 0900 i glukozy, dojrzewających przez 21 dni w temp. 16 °C.

Fig. 1. Growth and survival of lactic acid bacteria in pork sirloins that aged for 21 days at 16 °C, with the addition of glucose (control samples) and *Lb. casei* ŁOCK 0900 probiotic bacteria and glucose.

Podczas 21-dniowego dojrzewania polędwic wieprzowych w temp. 16, 20 i 24 °C bez dodatku inokulum szczepu probiotycznego, liczba bakterii mlekowych we wszystkich okresach badawczych wynosiła średnio  $10^4$  log jtk/g produktu. Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej prób kontrolnych nie stwierdzono istotnych różnic pod względem liczby bakterii LAB pomiędzy 7., 14. i 21. dniem dojrzewania (rys. 1 - 3).

Podczas procesu dojrzewania w temp. 16 °C liczba bakterii kwasu mlekowego, w tym szczepu probiotycznego *L. casei* ŁOCK 0900, wynosiła od  $10^4$  do  $10^6$  log jtk/g. Ostatniego dnia badawczego odnotowano obniżenie liczby bakterii LAB o dwa rzędy logarytmiczne do poziomu  $10^4$  log jtk/g w stosunku do 14. dnia procesu dojrzewania. Analiza statystyczna potwierdziła, że zastosowana temperatura fermentacji 16 °C nie miała istotnego wpływu na wzrost i rozwój bakterii LAB, w tym szczepu probiotycznego, podczas 21 dni dojrzewania produktu (rys. 1).



Objaśnienia: / Explanatory notes:

\*oznacza różnice statystycznie istotne przy  $p < 0,05$ / means the statistically significant differences at  $p < 0,05$ .

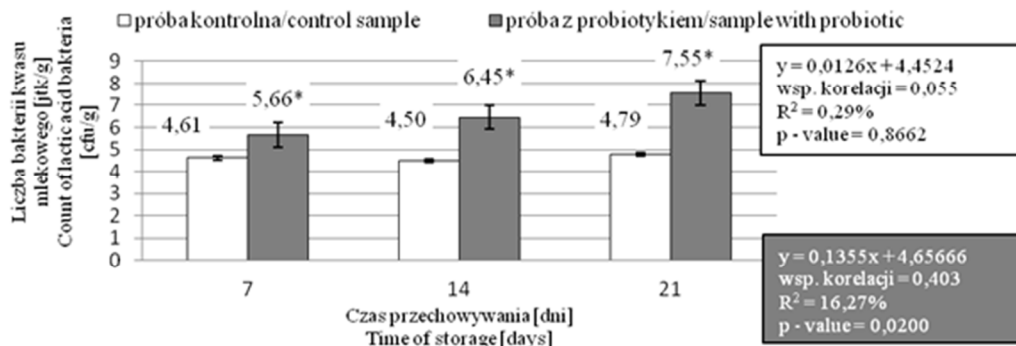
Rys. 2. Wzrost i przeżywalność bakterii kwasu mlekowego w połówkach wieprzowych z dodatkiem glukozy (próby kontrolne) oraz z dodatkiem szczepu probiotycznego *Lb. casei* LOCK 0900 i glukozy, dojrzewających przez 21 dni w temp. 20 °C.

Fig. 2. Growth and survival of lactic acid bacteria in pork loins aged for 21 days at 20 °C, with the addition of glucose (control samples) and *Lb. casei* LOCK 0900 probiotic bacteria and glucose.

Temperatura 20 °C była najkorzystniejszym parametrem dojrzewania połówki wieprzowych. W tym przypadku liczba bakterii LAB, w tym szczepu probiotycznego *Lb. casei* LOCK 0900, w każdym dniu analiz (7., 14. i 21.) była istotnie wyższa niż w produktach wytwarzanych w obu pozostałych zakresach temperatury. Ostatniego dnia dojrzewania to właśnie w tej grupie badanych połówki oznaczono najwyższą liczbę bakterii LAB, na poziomie  $10^8$  log jtk/g (rys. 2).

Na podstawie uzyskanych wyników mikrobiologicznych oraz analizy statystycznej można zauważyć, że temp. dojrzewania 24 °C również stanowiła dobre warunki rozwoju bakterii kwasu mlekowego. Liczba bakterii LAB 14. i 21. dnia badawczego wynosiła odpowiednio  $10^6$  i  $10^7$  log jtk/g produktu (rys. 3). Wyniki te jednak są nieznacznie niższe od liczby bakterii LAB stwierdzonej w połówkach dojrzewających w temp. 20 °C.

Optymalną temperaturą wzrostu bakterii z rodzaju *Lactobacillus* jest zakres 30 - 40 °C, gdyż są to bakterie wyizolowane z przewodu pokarmowego człowieka [4, 14]. Na podstawie tego można stwierdzić, że wartości temperatury procesu dojrzewania 20 i 24 °C były najbardziej zbliżone do optymalnych warunków wzrostu bakterii kwasu mlekowego. Warto zauważyć, że liczba bakterii LAB 21. dnia badawczego w próbach dojrzewających w temp. 20 °C była większa o cztery rzędy logarytmiczne w stosunku do procesu dojrzewania w temp. 16 °C oraz zwiększyła się o jeden rząd logarytmiczny w porównaniu z procesem dojrzewania w temp. 24 °C.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

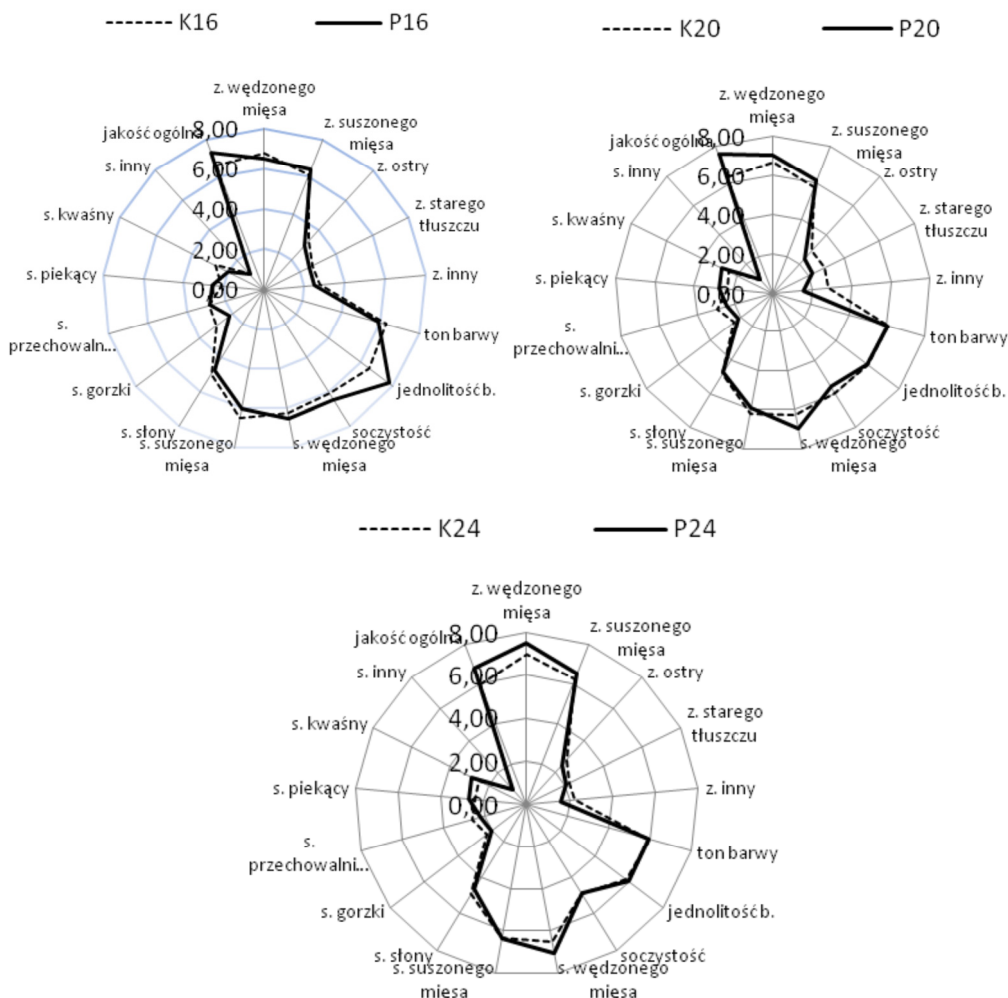
\*oznacza różnice statystycznie istotne przy  $p < 0,05$  / means the statistically significant differences at  $p < 0,05$ .

Rys. 3. Wzrost i przeżywalność bakterii kwasu mlekowego w połówkach wieprzowych z dodatkiem glukozy (próby kontrolne) oraz z dodatkiem szczepu probiotycznego *Lb. casei* ŁOCK 0900 i glukozy dojrzewających przez 21 dni w temp. 24 °C.

Fig. 3. Growth and survival of lactic acid bacteria in pork loins aged for 21 days at 24 °C, with the addition of glucose (control samples) and *Lb. casei* ŁOCK 0900 probiotic bacteria and glucose.

Dobrze opracowana technologia produkcji fermentowanych wyrobów mięsnych dostarcza wyroby charakteryzujące się korzystnymi walorami zapachowo-smakowymi. W przeprowadzonej ocenie sensorycznej badanych połówiec surowo dojrzewających wykazano, że trzy różne wartości temperatury dojrzewania oraz dodatek bakterii probiotycznych *Lb. casei* ŁOCK 0900 wpływają na jakość końcową produktu (rys. 4). Wszystkie badane próby kontrolne, czyli bez dodatku szczepu probiotycznego, charakteryzowały się niższą ogólną jakością sensoryczną. Jednak w przypadku połówiec z dodatkiem bakterii probiotycznych najwyższą jakość ogólną stwierdzono w przypadku prób dojrzewających w temp. 16 i 20 °C. Połówce z grupy kontrolnej, jak i z dodatkiem szczepu probiotycznego, dojrzewające w temp. 24 °C uznano za produkty zbyt suche, o niskiej soczystości i niejednolitej, zbyt ciemnej barwie.

W ocenie sensorycznej wykazano również, że wyższa temperatura dojrzewania oraz dodatek bakterii probiotycznych mogą potęgować odczuwanie korzystnego zapachu i smaku wędzonego mięsa. Różnic tych nie stwierdzono w przypadku połówiec dojrzewających w temp. 16 °C oraz w przypadku prób kontrolnych, czyli bez dodatku bakterii *Lb. casei* ŁOCK 0900, dojrzewających w temp. 20 i 24 °C.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

1. Zapach: / Smell: z. wędzonego mięsa – charakterystyczny dla dojrzewającego mięsa / smoked meat s. – typical of dry fermented meat; z. suszonego mięsa – charakterystyczny dla dojrzewającego mięsa / dried meat s. – typical of dry fermented meat; z. ostry – drażniące wrażenie przy wachaniu / sharp s. – irritating impression when smelling; z. starego tłuszczu – wrażenie związane ze zmianami oksydacyjnymi w tłuszczu; brak świeżości / rancid s. – off- flavour associated with changes in fat oxidation; lack of freshness; z. inny – pozostałe wrażenia nie wymienione w karcie oceny / other s. – other sensation, out of the list.
2. Wygląd i tekstura: / Appearance and texture: ton barwy – intensywność koloru czerwonego charakterystyczna dla mięsa / meat colour – intensity of the red colour associated to the meat; jednolitość barwy – równomierne rozłożenie koloru czerwonego charakterystyczna dla dojrzewającego mięsa / homogeneity of colour – uniform distribution of red colour typical of dry fermented meat.
3. Smak: / Flavour: s. wędzonego mięsa – charakterystyczny dla dojrzewającego mięsa / smoked meat f. – typical of dry fermented meat; s. suszonego mięsa – charakterystyczny dla dojrzewającego mięsa / dried meat f. – typical of dry fermented meat; s. słony – podstawowa jakość smaku / salty f. – basic quality of taste; s. gorzki – podstawowa jakość smaku / bitter f. – basic quality of taste; s. przechowalnicy – brak

świeżości / stored f. – lack of freshness; s. piekący – podstawowa jakość smaku / stinging f. – basic quality of taste; s. kwaśny – podstawowa jakość smaku / sour f. – basic quality of taste; s. inny – pozostałe wrażenia nie wymienione w karcie oceny / other f. – other sensation, out of the list.

4. Jakość ogólna – ogólne wrażenie uwzględniające wszystkie badane wyróżniki / Overall quality – the general impression of sensory quality based on all tested attributes.

Rys. 4. Wyniki akceptacji sensorycznej prób polędwic z dodatkiem (P16, P20, P24) lub bez (K16, K20, K24) bakterii probiotycznych *Lb. casei* ŁOCK 0900 dojrzewających przez 21 dni w temp. 16, 20 i 24 °C.

Fig. 4. Sensory acceptance results of sirloin samples that aged for 21 days at 16, 20, and 24 °C, with the addition (P16; P20; P24) or without the addition (K16; K20; K24) of *Lb. casei* ŁOCK 0900 probiotic bacteria.

Uzyskane profile smakowo-zapachowe polędwic wieprzowych dowodzą również, że badane produkty charakteryzowały się niską intensywnością odczuwania negatywnych cech sensorycznych, czyli zapachu ostrego, starego, innego oraz takich posmaków, jak: gorzki, przechowalniczy, piekący czy kwaśny. Również wyróżnik sensoryczny „smak inny” charakteryzował się niską wyczuwalnością we wszystkich badanych próbach polędwic, a w szczególności w produktach dojrzewających w temp. 20 °C. Należy też podkreślić niską intensywność odczuwania posmaku gorzkiego. Jak wiadomo, mięso jest ubogim źródłem cukrów prostych, które stanowią substancje niezbędne do prawidłowego przebiegu fermentacji mlekowej. W takim przypadku bakterie LAB zaczynają wykorzystywać do swoich procesów metabolicznych aminokwasy naturalnie występujące w mięsie [5]. Procesy degradacji białek są z kolei odczuwane właśnie jako niepożądany smak gorzki. Do produkcji fermentowanych wyrobów mięsnych stosuje się dodatek monosacharydów na poziomie 0,4 - 0,8 % [7, 15]. Do produkcji wszystkich badanych prób polędwic wieprzowych przed procesem fermentacji dodawano 0,6 % glukozy. Dodatek cukru prostego do polędwic wieprzowych mógł korzystnie wpłynąć na optymalny wzrost i rozwój bakterii kwasu mlekowego, w tym szczepu probiotycznego *Lb. casei* ŁOCK 0900 w badanym produkcie [8]. Świadczą o tym nie tylko wyniki analiz mikrobiologicznych, ale również niska intensywność odczuwania posmaku kwaśnego w badanych próbach mięsa.

Na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że stugramowa porcja polędwicy z dodatkiem szczepu *Lb. casei* ŁOCK 0900, surowo dojrzewająca przez 21 dni w temp. 20 °C, stanowi dobre źródło bakterii probiotycznych dla organizmu człowieka, w porównaniu z pozostałymi badanymi próbkami mięsa. Również temp. fermentacji 20 °C pozwoliła na wyprodukowanie polędwicy surowo dojrzewającej odznaczającej się dobrą jakością sensoryczną.

Zastosowanie bakterii probiotycznych, jako szczepionek startowych do produkcji wędlin fermentowanych, w tym polędwic wieprzowych surowo dojrzewających, znajduje się na początkowym etapie badań laboratoryjnych, jak i pierwszych próbach produkcji w zakładzie przetwórstwa mięsnego. Uzyskane wyniki badań dowodzą, że

oprócz selekcji odpowiedniego szczepu probiotycznego, równie ważną rolę odgrywa dobór optymalnych warunków procesu fermentacji mięsa. Natomiast szczegółowo dopracowana technologia produkcji wyrobów dojrzewających pozwala na uzyskanie produktów o wysokiej jakości mikrobiologicznej i sensorycznej.

### Wnioski

1. Największy wzrost bakterii kwasu mlekowego, w tym szczepu probiotycznego *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900, stwierdzono podczas 21-dniowego procesu dojrzewania polędwic wieprzowych w temp. 20 °C (od 10<sup>7</sup> do 10<sup>8</sup> log jtk/g). Wysoką liczbę bakterii kwasu mlekowego zaobserwowano również w próbach mięsa dojrzewającego w 24 °C (od 10<sup>6</sup> do 10<sup>7</sup> log jtk/g). Natomiast najniższy wzrost bakterii LAB, w tym szczepu probiotycznego, stwierdzono w przypadku prób polędwic dojrzewających w 16 °C (od 10<sup>4</sup> do 10<sup>6</sup> log jtk/g).
2. Pod względem jakości mikrobiologicznej i sensorycznej, optymalnymi warunkami procesu fermentacji polędwic surowo dojrzewających z dodatkiem bakterii probiotycznych *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 są: temperatura 20 °C i czas 21 dni.

*Praca wykonana w ramach grantu MNiSzW nr NN 312275435, pod kierownictwem prof. dr hab. Zbigniewa Dolatowskiego.*

### Literatura

- [1] American Public Health Association 4<sup>th</sup> Edition. Compendium of methods for the Microbiological Examination of Foods. Chapter 19, Acid-Producing Microorganisms, § 19.522 Acidified MRS Agar, 2004.
- [2] Bystron J., Molenda J.: Rola bakterii kwasu mlekowego w utrwalaniu fermentowanych przetworów mięsnych. *Życie Wet.*, 2004, **12**, 688-690.
- [3] Cegiełka A., Masłowska K.A.: Możliwości zastosowania bakterii probiotycznych w przetwórstwie mięsa. *Med. Wet.*, 2009, **65 (11)**, 735-738.
- [4] De Vuyst L., Falony G.: Lactic Acid Bacteria as a functional starter culture for the food fermentation industry. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2004, 67-78.
- [5] Dolatowski Z.J., Kołożyn-Krajewska D.: Bakterie probiotyczne w produktach mięsnych. *Przem. Spoż.*, 2010, **64**, 21-25.
- [6] Knauff H.: Drobnoustroje stosowane w produkcji wędlin. *Mięso i Wędliny*, 2002, **04**, 26-29.
- [7] Libudzisz Z., Kowal K.: *Mikrobiologia techniczna*. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000, ss. 99-101.
- [8] Neffe K., Kołożyn-Krajewska D.: Możliwości zastosowania bakterii probiotycznych w dojrzewających produktach mięsnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5 (72)**, 167-177.
- [9] PN-ISO 6658:1998. Analiza sensoryczna. Metodologia. Wytyczne ogólne.
- [10] PN-ISO 11035:1999. Analiza sensoryczna. Identyfikacja i wybór deskryptorów do ustalania profilu sensorycznego z użyciem metod wielowymiarowych.
- [11] PN-ISO 8586-2:1996. Analiza sensoryczna – Ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania oceniających – Eksperci.

- [12] Riuz-Moyano S., Martin A., Benito J.M., Nevado F.P., Cordoba M.: Screening of lactic acid bacteria and bifidobacteria for potential probiotic use in Iberian dry fermented sausages. *Meat Sci.*, 2008, **80**, 715-721.
- [13] Standard NF ISO 15214:1998. Microbiology of food and animal feeding stuffs. Horizontal method for the numeration of mesophilic lactic acid bacteria. Colony-count technique at 30 °C.
- [14] Szarafińska-Kwaszewska J., Wysocki P., Lisiecki P.: Nieprzetrwalnikujące pałeczki Gram dodatnie. W: *Mikrobiologia szczegółowa i diagnostyka mikrobiologiczna – pod red. J. Mikuckiego i E.M. Szewczyk*. Wyd. AM w Łodzi, Łódź 2001, s. 73.
- [15] Tyopponen S., Petaja E., Mattila- Sandholm T.: Bioprotectives and probiotics for dry sausages. *Int. J. Food Microbiol.*, 2003, **83**, 233-244.
- [16] Wójciak K.M., Dolatowski Z.J.: Wpływ warunków dojrzewania na jakość fizykochemiczną fermentowanych kiełbas surowych z dodatkiem probiotyku. W: *Probiotyki w żywności – pod red. D. Kolożyn-Krajewskiej i Z. J. Dolatowskiego*. Wyd. Nauk. PTTŻ, Kraków 2010, ss. 81-102.
- [17] Ziarno M., Zaręba D.: Charakterystyka komercyjnych kultur startowych stosowanych w przetwórstwie mięsa. *Med. Wet.*, 2008, **64 (9)**, 1078-1082.

#### OPTIMIZATION OF FERMENTATION CONDITIONS FOR DRY-AGED SIRLOINS WITH PROBIOTIC BACTERIA ADDED

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

The objective of the research conducted was to optimize the fermentation conditions of pork sirloins and to assess the impact thereof on the sensory quality of dry-aged raw meat products with the addition of probiotic bacteria.

The research material consisted of dry-aged pork sirloins and a probiotic strain of *Lactobacillus casei* LOCK 0900 (Patent Claim No.: P-382760). Two sirloin variants were studied: a control sample with the glucose added and a sample with the probiotic strain and glucose added. The samples of those two variants were aged in three temperature ranges (16, 20, and 24 °C). During the 21-day aging period, the aging meat samples were taken every 7 days in order to analyze them microbiologically. A sensory analysis was performed upon the completion of the aging process of the product. The number of lactic acid bacteria (LAB) was determined using a Tempo ® (bioMérieux, France) apparatus, which counted the number of micro-organisms, whereas the sensory evaluation was carried out by a Quantitative Descriptive Analysis (QDA) method.

The highest LAB growth of bacteria, including the *Lb. casei* LOCK 0900 probiotic strain, was found in the pork sirloins during the 21-day aging period at 20 °C (from 10<sup>7</sup> to 10<sup>8</sup> log CFU/g). A high number of LAB was also found in the meat samples that aged at 24 °C (from 10<sup>6</sup> to 10<sup>7</sup> log CFU/g). The lowest growth of LAB, including the probiotic strain, was determined in the sirloin samples that aged at 16 °C (from 10<sup>4</sup> to 10<sup>6</sup> log CFU / g). The product samples that aged at 16 and 20 °C were characterized by the highest overall quality. As regards the microbiological and sensory quality, the optimal fermentation conditions of the dry aged raw sirloins with probiotic bacteria added are: aging temperature of 20°C and aging time of 21 days.

**Key words:** dry-aged sirloins, fermentation, probiotics, *Lactobacillus casei* ☒



MARTA CHMIEL, MIROSŁAW SŁOWIŃSKI, PAWEŁ CAL

## ZASTOSOWANIE KOMPUTEROWEJ ANALIZY OBRAZU DO WYKRYWANIA WADY PSE MIĘSA WIEPRZOWEGO

### Streszczenie

Celem pracy było określenie możliwości wykorzystania komputerowej analizy obrazu (CVS – ang. computer vision systems) do wykrywania wady PSE mięsa wieprzowego. Materiał badawczy stanowiły 42 wieprzowe mięśnie najdłuższe pozyskane w warunkach przemysłowych. Na podstawie pomiarów wartości pH oraz jasności barwy ( $L^*$ ) dokonano klasyfikacji surowca do trzech grup jakościowych: mięso normalne (RFN), mięso obciążone wadą PSE oraz mięso niespełniające kryteriów przynależności do żadnej z dwóch powyższych grup (NZ). Wykonano zdjęcia badanych próbek mięsa, a następnie przeprowadzono analizę obrazu, polegającą na określeniu wartości składowych barwy trzech modeli: RGB, HSV i HSL. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że CVS może znaleźć zastosowanie do wykrywania wady PSE mięsa wieprzowego. Najbardziej przydatne do tego celu okazały się składowe: V (z modelu HSV), L (z modelu HSL) oraz R, G, B (z modelu RGB).

**Słowa kluczowe:** komputerowa analiza obrazu, wieprzowina, PSE

### Wprowadzenie

Jednym z najczęściej występujących odchyłeń jakościowych mięsa wieprzowego jest wada PSE (ang. pale, soft, exudative – jasne, miękkie, wodniste). Mięso obciążone tą wadą cechuje się słabszą wodochłonnością, zwiększonym wyciekami soku mięsnego, miękką konsystencją oraz jaśniejszą barwą [22, 24]. Z tych powodów wykazuje ono obniżoną przydatność jako surowiec do produkcji mięsa kulinarnego oraz do przetwórstwa. Prawidłowe wykrywanie mięsa o obniżonej jakości technologicznej jest bardzo istotne, gdyż od właściwości surowców uzależniona jest jakość gotowego produktu. Ocena jakości surowca mięsnego bardzo często przeprowadzana jest wzrokowo. Pracownik na podstawie swojego doświadczenia klasyfikuje mięso do różnych grup jakościowych. Jest to więc ocena subiektywna, obciążona błędem wynikającym np.

---

*Mgr inż. M. Chmiel, dr hab. M. Słowiński, prof. SGGW, mgr inż. P. Cal, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

z wyszkolenia pracownika, warunków otoczenia oraz ze zmęczenia. W praktyce przemysłowej do oceny jakości surowca wrywkowo stosowane są także pomiary: pH i jasności barwy. Jednak jednoznaczne zidentyfikowanie występowania wady PSE w mięsie wieprzowym jest trudne [3, 5, 18, 27, 28, 29].

Wartość pH jest podstawowym kryterium pozwalającymi na kontrolę występowania wad jakości mięsa. Niedogodnością pomiaru pH jest konieczność dobrego kontaktu elektrod pH-metru z mierzonym surowcem. Istnieje także możliwość wystąpienia zakażeń krzyżowych mięsa. Ponadto elektroda szklana ma małą wytrzymałość mechaniczną, ulega silnemu zabrudzeniu podczas pomiaru i musi być często kalibrowana. Pomocniczym wskaźnikiem w ocenie jakości mięsa może być pomiar jasności barwy ( $L^*$ ). Pomiar tego parametru dokonywany metodą odbiciową w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  stosowany jest do selekcji mięsa wieprzowego na obarczone wadą PSE oraz normalne (RFN; ang. reddish-pink, firm, non-exudative – czerwonoróżowe, twarde, niecieknące) [1, 4, 15, 29, 30]. Określenie jasności barwy przy użyciu kolorymetru obarczone wadami. Przede wszystkim do pomiarów powierzchnia produktu musi być jednolita, a więc by uzyskać reprezentatywne wyniki, niezbędne jest wykonanie dużej liczby pomiarów. Dodatkowo jest to metoda kontaktowa.

Zastosowanie wyżej wymienionych pomiarów w praktyce przemysłowej jest pracochłonne oraz trudne organizacyjnie. Brak jest także wyraźnie określonej klasyfikacji mięsa na podstawie wyników tych pomiarów, a wartości graniczne określonych cech jakości mięsa podawane przez różnych badaczy często się różnią [16, 19]. Należy więc dążyć do zastąpienia tradycyjnych sposobów oceny przez metody, które w krótkim czasie i w obiektywny sposób informowałyby o jakości mięsa. Metodą, która znajduje coraz szersze zastosowanie w przemyśle spożywczym, także w przemyśle mięsnym, jest komputerowa analiza obrazu [6, 7, 8, 10, 14, 18, 26].

Celem pracy było określenie możliwości zastosowania komputerowej analizy obrazu do wykrywania wady PSE wieprzowego mięśnia najdłuższego (*m. longissimus*).

### **Material i metody badań**

Material badawczy stanowiły 42 wieprzowe mięśnie najdłuższe (*m. longissimus*) pozyskane w warunkach przemysłowych. Po 24 h od uboju z 42 prawych półtuszy pobrano próbki (z części *longissimus lumborum*) o masie około 1 kg. W każdej z nich oznaczano pH, a następnie wykrawano plaster o grubości około 50 mm. Plastry mięsa posłużyły do oznaczenia barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  oraz przy użyciu komputerowej analizy obrazu. Pomiaru wartości pH mięsa dokonywano poprzez wbicie elektrody szklano-kalomelowej pH-metru Elmetron CP-411 w próbkę mięsa. Przed rozpoczęciem pomiarów pH-metr wykalibrowano w buforach o pH 4 i pH 7. Pomiaru barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  dokonywano na świeżo przeciętej powierzchni plastra mięsa przy użyciu kolorymetru Minolta CR 200 (źródło światła  $D_{65}$ , obserwator  $2^\circ$ , otwór

głowicy pomiarowej 8 mm) wykalibrowanego na wzorcu bieli ( $L^* 97,83$ ,  $a^* -0,45$ ,  $b^* +1,88$ ). Do obliczenia bezwzględnej różnicy barwy (między barwą mięsa PSE i RFN) zastosowano równanie [2]:

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2},$$

gdzie:

$\Delta E$  – bezwzględna różnica barw,

$L^*_1, a^*_1, b^*_1$  – składowe barwy mięsa normalnego,

$L^*_2, a^*_2, b^*_2$  – składowe barwy mięsa obarczonego wadą PSE.

W opracowaniu wyników posłużono się kryterium przyjętym przez Międzynarodową Komisję Oświeceniową. Według tego kryterium sklasyfikowane są bezwzględne różnice barw  $\Delta E$ , adekwatnie do postrzegania barw przez człowieka. Przyjęto, że bezwzględne różnice barw pomiędzy 0 i 2 są nierozpoznawalne, od 2 do 3,5 rozpoznawalne przez niedoświadczonego obserwatora, natomiast powyżej 3,5 obserwuje się wyraźną różnicę barwy [2]. Każdy pomiar wartości pH oraz jasności barwy ( $L^*$ ) wykonywano w 3 powtórzeniach, przyjmując wartość średnią za wynik oznaczenia.

Na podstawie wyników pomiarów wartości  $pH_{24}$  i jasności barwy ( $L^*$ ) dokonano podziału próbek badanego mięsa wieprzowego na 3 grupy jakościowe. Pierwszą grupę stanowiły próbki o  $pH_{24} \leq 5,5$  i  $L^* > 50$ , czyli mięso obarczone wadą PSE, drugą próbki o  $pH_{24}$  od 5,5 do 5,7 i  $L^* < 50$ , czyli mięso normalne – RFN [20], trzecią grupę stanowiły próbki mięsa niespełniające kryteriów przynależności do żadnej z dwóch powyższych grup (NZ). Po wykonaniu wyżej wymienionych pomiarów każdą próbkę umieszczano w stanowisku pomiarowym i fotografowano.

Stanowisko komputerowej analizy obrazu składało się z trzech podstawowych elementów: źródła światła, aparatu fotograficznego oraz oprogramowania do przetwarzania i analizy obrazów. Standardowe warunki wykonywania zdjęć stanowiły: oświetlenie (oświetlenie żarowe – 4 matowe żarówki o mocy 25 W każda, temperatura barwowa 2700 K, współczynnik oddawania barw charakteryzujący źródło światła (CRI) 90 - 100), barwa tła (matowe niebieskie) oraz odległość 50 cm pomiędzy obiektywem a fotografowaną powierzchnią mięsa. Zdjęcia wykonywano w pomalowanej na biały matowy kolor komorze, z zastosowaniem folii rozpraszającej światło, aparatem cyfrowym Canon EOS 350D z obiektywem EF-S 60 mm, umieszczonym pionowo w stabilny sposób nad badanymi próbkami. Aparat podłączono do portu USB komputera klasy PC. Zainstalowane oprogramowanie EOS Utility umożliwiło podgląd i uzyskiwanie zdjęć bezpośrednio na monitorze komputera.

Cyfrowy obraz przetwarzano i poddawano analizie, przy użyciu programu Image Analyzer [12], co umożliwiło uzyskanie danych na temat jasności oraz barwy badanego mięsa na zdjęciach. W programie wyliczone zostały średnie wartości składowych barwy modelu RGB (ang. Red, Green, Blue; czerwony, zielony, niebieski) ze zdjęć

próbek mięsa, a następnie przeliczone na wartości w pozostałych dwóch modelach: HSV (ang. Hue, Saturation, Value; odcień, nasycenie, wartość) i HSL (ang. Hue, Saturation, Lightness; odcień, nasycenie, jasność) [12]. Do dalszej analizy wykorzystano składowe barwy związane z jasnością badanych obrazów, czyli składowe R, G, B z modelu RGB oraz V i L (odpowiednio z modeli HSV i HSL). W modelu RGB zmiana jasności obrazu jest wynikiem jednoczesnej proporcjonalnej zmiany wszystkich trzech wartości R, G i B. Natomiast składowe V i L są parametrami liniowo związanymi z jasnością obrazu. Dlatego też wzrost tych wartości oznacza wzrost jasności obrazu i analogicznie, gdy wartości te obniżają się, oznacza to zmniejszenie jasności obrazu.

Zebrane dane archiwizowano w postaci tabeli w programie Microsoft Excel. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej [9], wykorzystując program Statgraphics 4.1, przeprowadzając jednoczynnikową analizę wariancji (One-Way ANOVA) oraz test Tuckey'a przy poziomie istotności  $\alpha \leq 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Na podstawie wyników pomiarów wartości  $pH_{24}$  oraz jasności barwy ( $L^*$ ), z 42 próbek badanego mięsa wieprzowego 4 sklasyfikowano jako mięso o cechach PSE (9,5 % całej badanej populacji), natomiast 24 próbki zaklasyfikowano jako mięso RFN, co stanowiło 57,1 % całej badanej populacji. Pozostałych próbek mięsa (14 próbek, 33,3 % całej badanej populacji) nie uwzględniono w dalszej analizie, gdyż nie spełniały one wymaganych kryteriów mięsa normalnego oraz obciążonego wadą PSE podanych w podrozdziale Materiał i metody badań. W niniejszych badaniach stwierdzono niewielką liczbę próbek mięsa o cechach PSE. Przyczyną mógł być okres prowadzonych badań (zima – wiosna), gdyż wtedy udział tusz wieprzowych z wadą PSE jest znacznie mniejszy niż w okresie letnim [17, 23, 28].

Za najważniejsze kryterium jakości mięsa wieprzowego uznawane jest pH. W mięsie, w którym proces glikolizy przebiega typowo, kwasowość czynna powinna się kształtować w granicach 5,6 - 5,8 [20]. Natomiast w przypadku nietypowego przebiegu glikolizy w mięsie po uboju mogą wystąpić różne wady m.in. PSE. W niniejszych badaniach średnie  $pH_{24}$  mięsa obciążonego wadą PSE oraz RFN wynosiło odpowiednio 5,5 i 5,7. Kolejnym kryterium uwzględnianym podczas klasyfikacji próbek mięsa była jasność barwy –  $L^*$ . Dodatkowo wyznaczono pozostałe dwie składowe barwy:  $a^*$  i  $b^*$ . Średnia wartość składowej barwy  $L^*$  mięsa obciążonego wadą PSE wynosiła 55,7 jednostki, natomiast wartość tej składowej mięsa RFN wynosiła 47,2 jednostki. Pozostałe składowe barwy kształtowały następująco:

- mięso PSE –  $a^* = 8,97$ ;  $b^* = 0,42$ ;
- mięso RFN –  $a^* = 7,59$ ;  $b^* = -2,74$ .

Otrzymane wartości pH oraz L\* obu grup jakości mięsa kształtowały się na poziomie zbliżonym do podawanego w literaturze [10, 12, 20, 24].

Obliczono bezwzględną różnicę pomiędzy barwą próbek mięsa obarczonego wadą PSE a RFN. Bezwzględna różnica barwy wyniosła  $\Delta E \sim 9$ , a więc mięso PSE charakteryzowało się inną barwą niż mięso RFN. Wykazane zależności pomiędzy pH oraz jasnością barwy (L\*) a jakością mięsa są potwierdzeniem badań Normana i wsp. [16], Strzyżewskiego i wsp. [25], van de Perre i wsp. [28] oraz innych autorów [4, 15, 29].

W niniejszej pracy do podziału mięsa na PSE oraz RFN wykorzystano parametry barwy wyznaczone metodą analizy obrazu. Zdjęcia próbek badanego mięsa wieprzowego poddano analizie za pomocą programu komputerowego. Uzyskano informacje o barwie mięsa, w tym jej jasności. Do analizy wykorzystane zostały dane określające jasność obrazu z trzech modeli barw: RGB, HSV i HSL.

Tabela 1

Wartości R, G, B, V i L mięsa obarczonego wadą PSE oraz RFN, wyznaczone metodą komputerowej analizy obrazu (CVS).

R, G, B, V and L values of PSE and RFN meat determined by a method Computer Vision Systems (CVS).

Grupa jakości mięsa Meat quality group		Składowe barwy Colour values					Jasność barwy wyznaczona przy użyciu kolorymetru Colour lightness determined by colorimeter
		R	G	B	V	L	L*
PSE	$\bar{X} \pm s$	129,8 <sup>a</sup> ± 3,4	94,7 <sup>a</sup> ± 2,9	95,9 <sup>a</sup> ± 3,6	50,9 <sup>a</sup> ± 3,0	43,0 <sup>a</sup> ± 2,6	55,7 <sup>a</sup> ± 3,6
RFN	$\bar{X} \pm s$	113,8 <sup>b</sup> ± 2,9	81,1 <sup>b</sup> ± 2,3	82,1 <sup>b</sup> ± 2,7	44,6 <sup>b</sup> ± 2,8	38,1 <sup>b</sup> ± 3,4	47,2 <sup>b</sup> ± 1,7

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{X} \pm s$  – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 42

a, b – wartości średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha \leq 0,05$  / mean values in the rows, and denoted using diverse letters, differ statistically significantly at  $\alpha \leq 0.05$

Przeprowadzona jednoczynnikowa analiza wariancji (One-Way ANOVA) wykazała istotny wpływ grupy jakościowej mięsa na składowe barwy wyznaczone metodą CVS (tab. 1). Obraz mięsa obarczonego wadą PSE charakteryzował się istotnie wyższymi wartościami składowych R, G, B w porównaniu z mięsem normalnym. Stwierdzono także jednoczesny proporcjonalny wzrost wszystkich trzech wartości (R, G i B) w przypadku zdjęć mięsa obarczonego wadą PSE (tab. 1). Oznacza to wzrost jasności

obrazu, a więc barwa mięsa PSE była jaśniejsza od barwy mięsa normalnego. Świadczy to o możliwości wykorzystania tego modelu, czyli komputerowej analizy obrazu, do wykrywania wady PSE mięsa wieprzowego. Parametrami bezpośrednio związanymi z jasnością obrazu w modelach HSV i HSL są składowe V oraz L. Zdjęcia mięsa normalnego charakteryzowały się istotnie niższymi wartościami składowych V oraz L (odpowiednio 44,6 i 38,1 jednostki) w porównaniu ze zdjęciami mięsa PSE (odpowiednio 50,9 i 43,0 jednostki). Mięso PSE charakteryzowało się zatem większą jasnością w porównaniu z mięsem RFN. Potwierdza to możliwość wykorzystania także tych składowych barwy do wykrywania wady PSE mięsa wieprzowego.

Wyliczony w niniejszych badaniach współczynnik korelacji i determinacji pomiędzy jasnością barwy ( $L^*$ ) wyznaczoną w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  a pH mięsa ( $r = -0,77$ ,  $R^2 = 0,59$ , błąd średni szacunków parametrów: 2,37) zbliżone są do danych literaturowych [25]. W pracy dokonano analizy regresji i korelacji pomiędzy składowymi barwy charakteryzującymi jasność (V oraz L), wyznaczonymi metodą CVS, a pH mięsa. Wykazano istotne zależności pomiędzy wymienionymi parametrami, które miały następującą postać:

- w przypadku składowej barwy V:  $V = -18,733 \cdot \text{pH} + 151,233$ ;  $R^2 = 0,50$ , błąd średni szacunków parametrów: 2,08
- w przypadku składowej barwy L:  $L = -15,1228 \cdot \text{pH} + 124,252$ ;  $R^2 = 0,55$ , błąd średni szacunków parametrów: 1,51.

Ze względu na wyliczone wartości współczynników determinacji ( $R^2$ ) na poziomie 0,50 – 0,59 należy przypuszczać, że oprócz pH istnieją inne czynniki wpływające na jasność barwy. Wyróżnik ten jest jednak decydujący, gdyż wpływa w ponad 50 % na jasność barwy, wyznaczoną zarówno w systemie CIE  $L^*a^*b^*$ , jak i metodą komputerowych systemów wizyjnych.

Na podstawie równań regresji obliczono graniczne wartości tych składowych w badanych grupach jakości mięsa. W obliczeniach uwzględniono  $\text{pH}_{24}$ , stanowiące kryterium podziału (t.j. 5,5). Wyniosły one odpowiednio:  $V = 48,2$ ;  $L = 41,1$  jednostki.

Wartości graniczne poszczególnych składowych barwy pozwalające na odróżnienie mięsa PSE od RFN zostały zaproponowane w warunkach doświadczenia. Podanie dokładnych wartości tych składowych wymaga dalszych badań przeprowadzonych na większej populacji próbek.

### Podsumowanie

Mierząc składowe barwy charakteryzujące jasność, uzyskane metodą komputerowej analizy obrazu, można dokonać selekcji mięsa wieprzowego na mięso PSE oraz RFN. Do tego celu mogą zostać zastosowane składowe V oraz L (odpowiednio z modeli HSV oraz HSL) oraz R, G, B z modelu RGB.

Praca finansowana z grantu nr N N312 068739 MNiSW w latach 2010-2012.

### Literatura


- [1] Adzitey F., Nurul H.: Pale soft exudative (PSE) and dark firm dry (DFD) meats: causes and measures to reduce these incidences – a mini review. *Int. Food Res. J.*, 2011, **18**, 11-20.
- [2] Anonim: Barwa i jakość. Heidelberg Druckmaschinen AG, Kurfursten-Anlage, 1999, pp. 52-60.
- [3] Barbut S., Sosnicki A.A., Lonergan S., Knapp T., Ciobanu D.C., Gatcliffe L.J., Huff-Lonergan E., Wilson E.W.: Progress in reducing the pale, soft and exudative (PSE) problem in pork and poultry meat. *Meat Sci.*, 2008, **79**, 46-63.
- [4] Brewer M.S., Zhu L.G., Bidner B., Meisinger D.J., McKeith F.K.: Measuring pork color: effects of bloom time, muscle, pH and relationship to instrumental parameters. *Meat Sci.*, 2001, **57**, 169-176.
- [5] Brewer M., Jansen J., Sosnicki A.A., Fields B., Wilson E., McKeith F.K.: The effect of pigs genetics on palatability, color and physical characteristics of fresh pork loin chops. *Meat Sci.*, 2002, **61**, 249-256.
- [6] Brosnan T., Sun D.W.: Improving quality inspection of food products by computer vision – a review. *J. Food Eng.*, 2004, **61**, 3-16.
- [7] Cheng J.D., Sun D.W.: Recent developments in the applications of image processing techniques for food quality evaluation. *Trends Food Sci. Technol.*, 2004, **15**, 230-249.
- [8] Dasiewicz K., Pisula A., Słowiński M., Noga A.: Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do szacowania jakości peklowanego drobnego mięsa wieprzowego klasy II. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **4 (59)**, 52-60.
- [9] Gawęcki J., Wagner W.: Podstawy metodologii badań doświadczalnych w nauce o żywieniu i żywności. PWN, Warszawa 1984.
- [10] Gerrard D.E., Gao X., Tan J.: Determining beef marbling and color scores by image processing. *J. Food Sci.*, 1998, **61**, 145-148.
- [11] Grześkowiak E., Borzuta K., Lisiak D., Strzelecki J., Janiszewski P.: Właściwości fizykochemiczne i sensoryczne oraz skład kwasów tłuszczowych mięśnia *longissimus dorsi* mieszańców pbz x wbp oraz pbz x (d x p). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **6 (73)**, 189-198.
- [12] Instrukcja programu komputerowego Image Analyzer, 2008.
- [13] Kajak K., Przybylski W., Jaworska D., Rosiak E.: Charakterystyka jakości technologicznej, sensorycznej i trwałości mięsa wieprzowego o zróżnicowanej końcowej wartości pH. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **1 (50)**, 26-34.
- [14] Lu J., Tan J., Shatadal P., Gerrard D. E.: Evaluation of pork color by using computer vision. *Meat Sci.*, 2000, **56**, 57-60.
- [15] Mancini R.A., Hunt M.C.: Current research in meat color. *Meat Sci.*, 2005, **71**, 100-121.
- [16] Norman J.L., Berg E.P., Eilersieck M.R., Lorenzen C.L.: Prediction of color and pH measurement throughout boneless center-cut pork loins. *Meat Sci.*, 2004, **66**, 273-278.
- [17] O'Neill D.J., Lynch P.B., Troy D.J., Buckley D.J., Kerry J.P.: Influence of the time of year on the incidence of PSE and DFD in Irish pig meat. *Meat Sci.*, 2003, **64**, 105-111.
- [18] O'Sullivan M.G., Byrne D.V., Martens H., Gidskehaug L.H., Andersen H.J., Martens M.: Evaluation of pork colour: prediction of visual sensory quality of meat from instrumental and computer vision methods of colour analysis. *Meat Sci.*, 2003, **65**, 909-918.
- [19] Papadakis S.E., Abdul-Malek S., Kamdem R.E., Yam K.L.: A versatile and inexpensive technique for measuring color foods. *Food Technol.*, 2000, **54**, 48-51.
- [20] Pospiech E.: Diagnostowanie odchyłań jakościowych mięsa. *Gosp. Mięś.*, 2000, **52 (4)**, 68-71.

- [21] Strzelecki J., Borzuta K., Grześkowiak E., Lisiak D.: Wpływ pór roku na występowanie wad jakości mięsa tusz wieprzowych. *Rocz. Inst. Przem. Mięś. i Tł.*, 2006, **1 (44)**, 89-92.
- [22] Strzelecki J., Borzuta K.: Objawy PSE w tuszy wieprzowej oraz przemysłowa metoda selekcji jakościowej mięsa. *Gosp. Mięś.*, 2002, **54 (12)**, 26-28.
- [23] Strzelecki J., Lisiak D., Borzuta K., Winiarski R., Borys A., Wajda S., Kondratowicz J., Janiszewski P., Chwastowska I., Burczyk E.: Stan jakościowy tusz wieprzowych z pogłowia masowego ocenianego w 2007 roku. *Rocz. Inst. Przem. Mięś. i Tł.*, 2008, **1 (46)**, 105-110.
- [24] Strzelecki J.: Rozkład mięsa bladego (PSE) w mięśniach szkieletowych tuszy wieprzowej. *Gosp. Mięś.*, 2006, **58 (2)**, 20-26.
- [25] Strzyżewski T., Bilka A., Krzysztofiak K.: Zależność pomiędzy wartością pH mięsa a jego barwą. *Nauka. Przyroda. Technologie*, 2008, **2 (2)**, #12.
- [26] Tan J.: Meat quality evaluation by computer vision. *J. Food Eng.*, 2004, **61**, 27-35.
- [27] Torley P.J., D'Arcy B.R., Trout G.R.: The effect of ionic strength, polyphosphates type, pH, cooking temperature and preblending on the functional properties of normal and pale, soft, exudative (PSE) pork. *Meat Sci.*, 2000, **55**, 451-462.
- [28] Van de Perre V., Ceustermans A., Leyten J., Geers R.: The prevalence of PSE characteristics in pork and cooked ham – Effects of season and lairage time. *Meat Sci.*, 2010, **86**, 391-397.
- [29] Van Oeckel M. J., Warnants N.: Variation of the sensory quality within the *m. longissimus thoracis et lumborum* of PSE and normal pork. *Meat Sci.*, 2003, **63**, 293-299.
- [30] Warriss P.D., Brown S.N., Paściak P.: The colour of the adductor as a predictor of pork quality in the loin. *Meat Sci.*, 2006, **73**, 565-569.

#### USE OF COMPUTER VISION SYSTEMS TO DETECT PSE DEFECT IN PORK MEAT

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

The objective of the research study was to determine the possibility of using computer vision systems (CVS) to detect a PSE defect in pork meat. The research material comprised 42 pork *longissimus dorsi* muscles obtained under the industrial conditions. Based on the measurements of pH and colour lightness ( $L^*$ ), the raw material studied was classified into three quality groups: normal meat (RFN, i.e. reddish-pink, firm, non-exudative), PSE meat (pale, soft, exudative), and meat that did not meet any criteria of being classified into any of the two quality groups as above (NZ). The meat samples analyzed were photographed and their images were analyzed in order to determine the values of colour components of the three models: RGB, HSV, and HSL. Based on the results obtained, it was found that CVS could be applied to detect a PSE defect in pork meat. For this purpose, the colour components of V (from the HSV model), L (from the HSL model), and R, G, B (from the RGB model) appeared to be most useful.

**Key words:** computer vision systems, pork meat, PSE 



URSZULA TRIL, ANNA M. SALEJDA, GRAŻYNA KRASNOWSKA

## PRÓBA ZWIĘKSZENIA STABILNOŚCI OKSYDACYJNEJ MODELOWYCH PRZETWORÓW MIĘSNYCH POPRZEZ ZASTOSOWANIE SOKU Z ARONII

### Streszczenie

Celem pracy było określenie przebiegu zmian o charakterze oksydacyjnym, zachodzących w modelowych przetworach mięsnych, wyprodukowanych z dodatkiem soku z aronii o właściwościach przeciwutleniających oraz ocena wpływu zastosowanego dodatku na wybrane wyróżniki jakościowe. Modelowe farsze mięsno-tłuszczowe poddano obróbce cieplnej i przechowywano przez 30 dni w warunkach chłodniczych ( $4 \pm 1$  °C). W gotowych produktach oznaczono wyciek termiczny i wydajność procesu, przeprowadzono analizę profilu tekstury oraz oznaczono składowe barwy w systemie CIE L\*a\*b\*. Intensywność zachodzących procesów oksydacyjnych mierzono poprzez oznaczenie produktów reakcji z kwasem 2-tiobarbiturowym (TBARS), natomiast zmiany pojemności przeciwutleniającej modelowych przetworów mięsnych w trakcie przechowywania oznaczono testem DPPH. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że procesy oksydacyjne zachodziły podczas 30-dniowego przechowywania modelowych przetworów, a ich intensywność w istotnym stopniu zależała od ilości zastosowanego dodatku soku. Wykazano, że dodatek soku z aronii do farszów mięsno-tłuszczowych zapobiegał zmianom o charakterze oksydacyjnym oraz miał istotny wpływ na wyróżniki jakościowe wyprodukowanych przetworów.

**Słowa kluczowe:** przetwory mięsne, sok z aronii, przeciwutleniacze, zmiany oksydacyjne

### Wprowadzenie

Specyfika produktów oferowanych przez branżę mięsną powoduje, że oprócz zapewnienia walorów sensorycznych, najważniejszym celem starań producentów jest zapewnienie ich bezpieczeństwa zdrowotnego. Trwają poszukiwania nowych źródeł substancji zapobiegających niekorzystnym zmianom właściwości funkcjonalnych i sensorycznych, zachodzących w żywności wskutek szkodliwych procesów utleniania tłuszczów. Ich zadaniem byłoby przede wszystkim przedłużenie trwałości przechowywalniczej produktów. Dotychczas stosowano na szeroką skalę substancje syntetyczne

---

*Mgr inż. U. Tril, dr inż. A. M. Salejda, dr hab. G. Krasnowska, prof. UP, Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chelmońskiego 37/41, 51-630 Wrocław*

(m.in.: BHA, BHT, TBHQ, galusan propylu), jednak proekologiczne trendy w gospodarce wymuszają na producentach środków spożywczych poszukiwanie alternatywnych źródeł dodatków o właściwościach przeciwutleniających [16]. Naturalne przeciwutleniacze znajdują się niemal we wszystkich roślinach, mikroorganizmach, a nawet w tkankach zwierzęcych [18]. Spośród wielu substancji aktywnych biologicznie na podkreślenie zasługują karotenoidy, tokoferole, kwas askorbinowy oraz polifenole znajdujące się w systemach roślinnych [2, 4, 16].

Do surowców roślinnych zawierających silne, naturalne przeciwutleniacze należą owoce aronii czarnoowocowej (*Aronia melanocarpa*) [3, 11, 17]. Zawierają one związki polifenolowe zwane bioflawonoidami oraz procyjanidami. Bioflawonoidy i inne składniki zawarte w aronii zapobiegają tworzeniu się wolnych rodników, w tym: hydroksylowych, ponadtlenkowych, azotynowych i chlorowych [9].

Celem niniejszej pracy była próba wyprodukowania modelowych przetworów mięsnych z udziałem soku z aronii o właściwościach przeciwutleniających oraz ocena wpływu zastosowanego dodatku na wybrane wyróżniki jakościowe tych przetworów.

### **Material i metody badań**

Material doświadczalny stanowiły modelowe przetwory mięsne wyprodukowane z surowca mięsnego i tłuszczowego (szynka wieprzowa kl. II i słonina kl. I) z udziałem: peklosoli, wody, izoaskorbinianu sodu oraz roślinnego dodatku o właściwościach przeciwutleniających w postaci 100 % soku z aronii. Próbę kontrolną stanowiły modelowe przetwory mięsne bez dodatku soku z aronii. Skład recepturowy podano w tab. 1. Zastosowane ilości dodatku soku z aronii wyznaczono na podstawie wyników przeprowadzonych analiz wstępnych, mających na celu określenie jego potencjału przeciwutleniającego.

Proces produkcji modelowych farszów mięsnych obejmował homogenizację surowców podstawowych wraz z dodatkami recepturowymi w temp. 10 °C oraz obróbkę termiczną we wrzącej łaźni wodnej, w czasie pozwalającym na uzyskanie temp. 72 °C w centrum geometrycznym prób. Następnie gotowe produkty chłodzono do temperatury  $20 \pm 1$  °C i po zapakowaniu próżniowym umieszczano w komorze chłodniczej (temp.  $4 \pm 1$  °C).

Bezpośrednio po wyprodukowaniu przetworów oznaczano wyciek termiczny metodą Pohja [13] oraz wydajność procesu poprzez określenie stosunku ilości uzyskanego produktu finalnego do ilości surowca mięsno-tłuszczowego użytego do produkcji.

Tabela 1

Skład recepturowy modelowych przetworów mięsnych.  
Composition of formula for model meat products.

Składnik recepturowy Formula Component	Wariant produkcyjny* Production variant*			
	1	2	3	4
Surowce podstawowe: / Basic raw materials:				
- szynka wieprzowa kl. II [g] / 2 <sup>nd</sup> class pork ham [g]	70	70	70	70
- słonina kl. I [g] / 1 <sup>st</sup> class backfat [g]	30	30	30	30
Dodatki: / Additives:				
- peklosól [g] / curing salt [g]	2	2	2	2
- woda [ml] / water [ml]	25	18	4	0
- sok z aronii [ml] / chokeberry juice [ml]	0	7	21	25
- izoaskorbinian sodu [g] / sodium isoascorbate [g]	0,15	0,15	0,15	0,15

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\*) Warianty produkcyjne różniły się zawartością soku z aronii. Warianty 1, 2, 3 i 4 zawierały odpowiednio 0 %, 6 %, 17 % i 20 % soku z aronii, w stosunku do masy przetworu. / Production variants differed in the content of chokeberry juice. Variants 1, 2, 3 and 4 contained 0%, 6%, 17%, and 20% of chokeberry juice, respectively, in relation to the weight of the product.

Dodatkowo w wyprodukowanych przetworach i po 30-dniowym przechowywaniu przeprowadzono analizę profilu tekstury, wykorzystując urządzenie do badań wytrzymałościowych Zwic/Roell Z010. Analizę wykonywano na cylindrycznych próbach o wymiarach 15×27 mm (wysokość × średnica podstawy). Ściskanie próbek wykonywano pomiędzy dwoma równoległymi płytkami, każdy z cykli wykonywany był z tą samą prędkością przesuwu głowicy (60 mm/min). Próby ścismano do 75 % odkształcenia w czasie relaksacji wynoszącym 30 s. Oceniano następujące parametry tekstury: twardość [N], spoistość [-], sprężystość [mm], żuwalność [Nm] oraz gumowatość [N]. Pomiar składowych barwy modelowych przetworów mięsnych wg skali L\*a\*b\* w systemie CIE L\*a\*b\*, wykonywano przy użyciu kolorymetru odbiciowego firmy Minolta CR-200b. Oznaczenia wykonywano na przekrojach batonów bezpośrednio po produkcji, po 24 h oraz po 30 dniach chłodniczego przechowywania. Wszystkie oznaczenia wykonywano w co najmniej trzech powtórzeniach w każdej z pięciu serii produkcyjnych.

Intensywność zachodzących procesów oksydacyjnych w modelowych przetworach mięsnych mierzono poprzez oznaczenie zawartości aldehydu malonowego, jako jednego z pierwszych produktów utleniania lipidów [7], natomiast zmiany pojemności

przeciwutleniającej w trakcie przechowywania mierzono testem DPPH (określenie siły wiązania wolnych rodników 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylowych) wg Brand-Wiliamsa i wsp. [1].

Ponadto przeprowadzano ocenę sensoryczną gotowych przetworów mięsnych. Próby oceniał pięciosobowy, przeszkolony zespół. Oceniano: wygląd ogólny, konsystencję, zapach, barwę oraz smak stosując 5-punktową skalę akceptacji [12].

Analizę statystyczną wyników (jedno- oraz wieloczynnikową analizę wariancji) przeprowadzono w programie Statistica 9.0. Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem Duncana ( $\alpha \leq 0,05$ ).

### Wyniki i dyskusja

Białka zawarte w przetworach mięsnych kształtują strukturę wyrobów, zwiększają wydajność produkcji oraz zapobiegają wydzielaniu się wody i rozpuszczonych w niej składników. Niektóre substancje dodatkowe mogą wspomagać właściwości funkcjonalne białek, poprawiając parametry technologiczne w produkcji przetworów mięsnych. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie soku z aronii, zawierającego substancje o właściwościach przeciwutleniających, do produkcji modelowych przetworów mięsnych miało wpływ na wielkość wycieku termicznego (tab. 2). Zawartość soku z aronii w ilości 20 % w przetworach skutkowało istotnym zwiększeniem wycieku po obróbce termicznej (7,23 %). Zwiększony ubytek wody wiązał się jednocześnie ze zmniejszeniem wydajności produkcji przetworów mięsnych (tab. 2). Największą wydajność procesu uzyskano w próbach kontrolnych (92,85 %) i nie różniła

Tabela 2

Wybrane parametry technologiczne modelowych przetworów mięsnych.  
Selected technological parameters of model meat products.

Udział soku z aronii Content of chokeberry juice [%]	Wyciek termiczny Thermal drip [%]	Wydajność produkcji Production yield [%]
0	6,63 <sup>ab</sup> ± 0,39	92,85 <sup>a</sup> ± 0,29
6	6,59 <sup>b</sup> ± 0,45	92,34 <sup>ab</sup> ± 0,37
17	6,36 <sup>b</sup> ± 0,61	92,82 <sup>a</sup> ± 0,25
20	7,23 <sup>a</sup> ± 0,37	91,91 <sup>b</sup> ± 0,37

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 15; a, b – wartości średnie oznaczone w kolumnach w obrębie tego samego wyróżnika tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha \leq 0,05$ ) / mean values, denoted by the same letter in the columns within the same variant, do not differ statistically significantly ( $\alpha \leq 0,05$ ).

Tabela 3

Wartości wybranych parametrów tekstury modelowych przetworów mięsnych w zależności od czasu przechowywania oraz udziału soku z aronii.

Values of selected texture parameters of model meat products depending on the storage period and content of chokeberry juice.

Udział soku z aronii Content of chokeberry juice [%]	Czas przechowywania [dni] Storage period [days]	Parametry tekstury / Texture parameters				
		Twardość Hardness [N]	Sprężystość Springiness [mm]	Spoistość Cohesiveness [-]	Żuwalność Chewiness [Nm]	Gumowatość Gumminess [N]
0	0	36,04 <sup>c</sup> ± 0,53	0,78 <sup>bc</sup> ± 0,04	0,39 <sup>c</sup> ± 0,02	10,99 <sup>e</sup> ± 0,76	14,09 <sup>c</sup> ± 0,76
	30	51,09 <sup>a</sup> ± 0,63	0,84 <sup>a</sup> ± 0,04	0,44 <sup>b</sup> ± 0,04	18,66 <sup>a</sup> ± 0,93	22,30 <sup>d</sup> ± 0,55
6	0	31,79 <sup>d</sup> ± 0,70	0,79 <sup>bc</sup> ± 0,01	0,39 <sup>c</sup> ± 0,02	9,89 <sup>e</sup> ± 0,65	12,53 <sup>c</sup> ± 0,73
	30	45,58 <sup>b</sup> ± 0,89	0,84 <sup>a</sup> ± 0,04	0,48 <sup>a</sup> ± 0,05	16,36 <sup>b</sup> ± 0,41	21,36 <sup>a</sup> ± 0,35
17	0	23,84 <sup>e</sup> ± 0,95	0,73 <sup>d</sup> ± 0,03	0,36 <sup>d</sup> ± 0,07	6,13 <sup>g</sup> ± 0,89	8,43 <sup>d</sup> ± 0,86
	30	48,14 <sup>ab</sup> ± 0,98	0,85 <sup>a</sup> ± 0,07	0,37 <sup>cd</sup> ± 0,03	15,02 <sup>c</sup> ± 0,94	17,78 <sup>b</sup> ± 0,86
20	0	21,41 <sup>e</sup> ± 0,91	0,68 <sup>e</sup> ± 0,05	0,31 <sup>e</sup> ± 0,03	4,51 <sup>f</sup> ± 0,96	6,69 <sup>e</sup> ± 0,86
	30	46,26 <sup>b</sup> ± 0,78	0,80 <sup>b</sup> ± 0,07	0,36 <sup>d</sup> ± 0,05	13,04 <sup>d</sup> ± 0,88	16,47 <sup>b</sup> ± 0,71

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 25; a, b, c, d, e, f, g – wartości średnie oznaczone w kolumnach w obrębie tego samego wyróżnika tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha \leq 0,05$ ) / mean values, denoted by the same letter in the columns within the same variant, do not differ statistically significantly ( $\alpha \leq 0,05$ ).

się ona istotnie od prób z 6 i 17 % dodatkiem soku z aronii (odpowiednio 92,34 i 92,82 %).

W przeprowadzonej ocenie tekstury wyrobów dowiedziono, że zwiększający się udział soku z aronii powodował obniżenie wartości wybranych parametrów tekstury gotowych przetworów mięsnych (tab. 3). W miarę wzrostu stężenia soku z aronii w recepturze farszów mięsnych istotnie zmniejszała się twardość finalnego produktu. Najniższą wartość tego parametru oznaczono w przetworach mięsnych zawierających 20 % soku z aronii (21,41 N), natomiast najwyższą w próbach kontrolnych (36,04 N). Po 30-dniowym przechowywaniu modelowe przetwory charakteryzowały się większą twardością, kształtującą się na poziomie 51,09 N (próby kontrolne) oraz 45,58 N - 48,14 N (próby z dodatkiem soku z aronii).

Największą sprężystością oraz spoistością cechowały się kontrolne przetwory mięsne oraz zawierające najmniejszy, 6 % dodatek soku z aronii. Wraz ze wzrostem stężenia składnika roślinnego parametry te ulegały obniżeniu. Największym spadkiem sprężystości i spoistości charakteryzowały się modelowe przetwory mięsne z dodatkiem aronii w stężeniu 20 % (od wartości, odpowiednio 0,78 mm, 0,39 – próby kontrolne, do 0,68 mm, 0,31 – próby z dodatkiem soku). Czas przechowywania miał istotny wpływ na wartości wyżej wymienionych parametrów tekstury. Przetwory mięsne przechowywane w warunkach chłodniczych przez 30 dni były bardziej sprężyste i spoiste niż bezpośrednio po wyprodukowaniu.

Wartości kolejnych analizowanych parametrów tekstury modelowych przetworów, tj. zuwalności i gumowatości, również zmniejszały się wraz ze wzrostem dodatku soku z aronii. Modelowe przetwory mięsne zawierające 6 % dodatek soku z aronii cechowały się wysoką wartością oznaczanych parametrów (odpowiednio 9,89 Nm i 12,53 N), która ulegała zwiększeniu podczas przechowywania (odpowiednio 16,36 Nm i 21,36 N) i nie różniła się istotnie od wyników pomiarów uzyskanych w próbach kontrolnych.

Olkiewicz i wsp. [10] podjęli próbę powiązania parametrów reologicznych z poziomem substancji funkcjonalnych zawartych w produktach mięsnych oraz określenia ich wpływu na ww. parametry. Przebadane rynkowe produkty mięsne wykazały dużą zmienność właściwości reologicznych, co m.in. wynikało ze zróżnicowanych składów surowcowych, różnego stopnia uwodnienia białka i poziomu dodatku wybranych składników funkcjonalnych.

Wyniki pomiarów parametrów barwy modelowych przetworów mięsnych przedstawiono w tab. 4.

Zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem ilości dodatku przeciwutleniającego obniżała się wartość parametru  $L^*$ , odpowiadającego jasności fotometrycznej farszów mięsnych. Zjawisko to związane jest z wysoką zawartością w soku z aronii antocyjanów, czyli związków odpowiadających przede wszystkim za intensywną barwę owoców tej rośliny. Czas przechowywania miał istotny wpływ na jasność modelowych farszów mięsnych. Podczas przechowywania przetworów początkowo następował wzrost wartości parametru  $L^*$ , następnie jednak ulegał on obniżeniu, przy czym najjaśniejsze były próby kontrolne po 24-godzinnym przechowywaniu ( $L^* = 78,26$ ), natomiast najciemniejsze przetwory z 20 % dodatkiem soku z aronii po 30-dniowym przechowywaniu ( $L^* = 56,07$ ). Potwierdzeniem stwierdzonej zależności są wyniki badań prowadzonych przez Yu i wsp. [19], którzy wykazali, że dodatek wodnego ekstraktu innej rośliny, rozmarynu, powodował ciemnienie gotowanego mięsa drobiowego w miarę zwiększania zawartości tego składnika. Obniżenie wartości parametru  $L^*$  może być spowodowane postępującymi reakcjami chemicznymi w produkcie, związanymi między innymi z dostępnością tlenu.

Tabela 4

Wartości składowych barwy modelowych przetworów mięsnych w zależności od czasu przechowywania oraz udziału soku z aronii.

Values of colour components of model meat products depending on the storage period and content of chokeberry juice.

Udział soku z aronii Content of chokeberry juice [%]	Składowa barwy Colour component	Czas przechowywania [dni] Storage period [days]		
		0	1	30
0	L*	72,89 <sup>b</sup> ± 0,77	78,26 <sup>a</sup> ± 0,78	69,05 <sup>c</sup> ± 0,84
	a*	7,07 <sup>b</sup> ± 0,23	5,78 <sup>a</sup> ± 0,23	7,38 <sup>b</sup> ± 0,63
	b*	7,69 <sup>c</sup> ± 0,25	7,92 <sup>b</sup> ± 0,10	8,34 <sup>a</sup> ± 0,30
6	L*	66,74 <sup>b</sup> ± 0,88	72,21 <sup>a</sup> ± 0,32	62,67 <sup>c</sup> ± 0,72
	a*	6,51 <sup>a</sup> ± 0,50	5,72 <sup>b</sup> ± 0,06	4,93 <sup>c</sup> ± 0,61
	b*	6,06 <sup>c</sup> ± 0,23	6,49 <sup>b</sup> ± 0,09	8,26 <sup>a</sup> ± 0,12
17	L*	60,07 <sup>b</sup> ± 0,92	65,36 <sup>a</sup> ± 0,67	56,45 <sup>c</sup> ± 0,79
	a*	8,77 <sup>a</sup> ± 0,39	5,72 <sup>b</sup> ± 0,41	5,79 <sup>b</sup> ± 0,83
	b*	6,84 <sup>b</sup> ± 0,24	6,49 <sup>c</sup> ± 0,09	9,38 <sup>a</sup> ± 0,20
20	L*	58,22 <sup>b</sup> ± 0,76	63,00 <sup>a</sup> ± 0,29	56,07 <sup>c</sup> ± 0,68
	a*	9,05 <sup>a</sup> ± 0,34	8,22 <sup>b</sup> ± 0,18	6,32 <sup>c</sup> ± 0,74
	b*	6,84 <sup>b</sup> ± 0,29	6,91 <sup>b</sup> ± 0,28	9,53 <sup>a</sup> ± 0,47

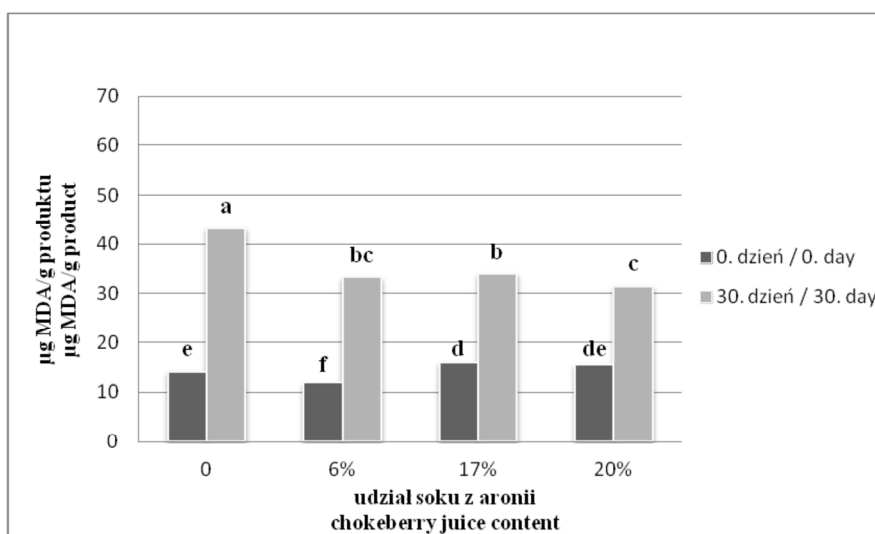
Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 25; a, b, c – wartości średnie oznaczone w wierszach w obrębie tego samego wyróżnika tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha \leq 0,05$ ) / mean values, denoted by the same letter in the columns within the same variant, do not differ statistically significantly ( $\alpha \leq 0.05$ ).

Dodatknie wartości fizycznych parametrów chromatyczności, tj. a\* i b\* określają odpowiednio udział barwy czerwonej i żółtej. W produktach, do których wprowadzono sok z aronii największy udział barwy czerwonej zaobserwowano przy wyższych stężeniach tego składnika w modelowym przetworze mięsnym (17 i 20 %). Bezpośrednio po produkcji wartość tego parametru wynosiła odpowiednio a\* = 8,77 i a\* = 9,05, natomiast w 30. dniu chłodniczego przechowywania stwierdzono obniżenie do poziomu: odpowiednio a\* = 5,79 i a\* = 6,32. Największy udział barwy żółtej w widmie odbiciowym przetworów mięsnych stwierdzono w próbach wyprodukowanych z dodatkiem soku na poziomie 17 i 20 % po 30 dniach przechowywania (odpowiednio b\* = 9,38 i b\* = 9,53), natomiast najniższą wartość parametru b\* zmierzono w próbach zawierających 6 % soku z aronii (b\* = 6,06).

Stopień zaawansowania procesów peroksydacji frakcji lipidowej w produktach żywnościowych określa między innymi zawartość aldehydu dimalonowego oraz in-

nych związków barwnie reagujących z kwasem 2-tiobarbiturowym. Wykazano, że procesy utleniania lipidów zachodziły w modelowych przetworach mięsnych przez 30-dniowy okres przechowywania, a ich tempo ulegało spowolnieniu dzięki zastosowaniu dodatku soku w procesie produkcji (rys. 1). Modelowe produkty, które w składzie recepturowym zawierały sok z aronii, charakteryzowały się niższym, w porównaniu z próbami kontrolnymi wyprodukowanymi bez tego dodatku, wskaźnikiem TBARS, w szczególności po przechowywaniu. Najmniejsza zawartość produktów reagujących z kwasem 2-tiobarbiturowym została oznaczona w próbie z 6 % zawartością soku z aronii (0,12  $\mu\text{g}$  MDA/g produktu).



a, b, c, d, e, f – wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha \leq 0,05$ ) / mean values, denoted by the same letter do not differ statistically significantly ( $\alpha \leq 0.05$ ); n = 15.

Rys. 1. Wartości wskaźnika TBARS oznaczone w modelowych przetworach mięsnych.

Fig. 1. Values of TBARS index as determined in the model meat products.

Niekorzystne procesy utleniania postępowały w miarę upływu czasu przechowywania. Niemniej jednak w przetworach mięsnych wyprodukowanych z dodatkiem soku z aronii zostały one ograniczone, co przejawiało się mniejszą zawartością związków reagujących z kwasem tiobarbiturowym (0,32 - 0,34  $\mu\text{g}$  MDA/g produktu) w porównaniu z wartością uzyskaną w próbach kontrolnych (0,43  $\mu\text{g}$  MDA/g produktu).

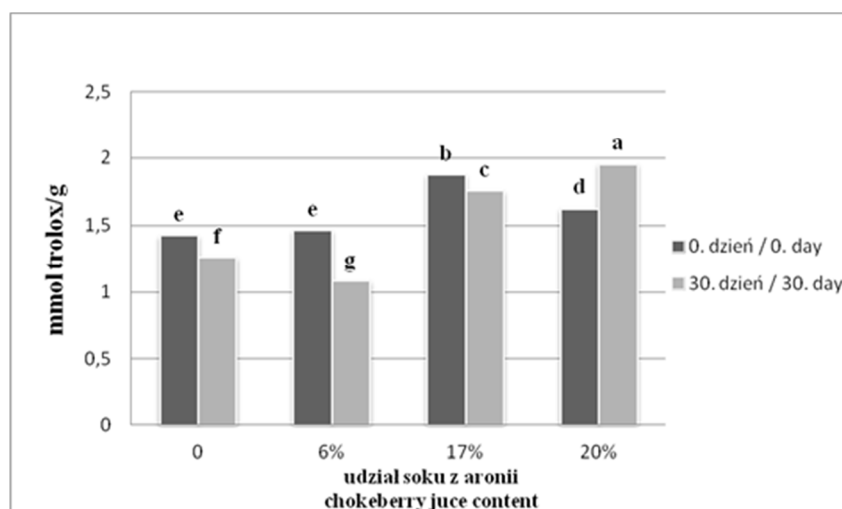
Badania przeprowadzone w ostatniej dekadzie wskazują, że owoce *Aronia melanocarpa* i przetwory z nich wyprodukowane zawierają wysoki poziom związków biologicznie aktywnych, charakteryzujących się silnymi właściwościami przeciwutlenia-



jącymi, co zostało potwierdzone w niniejszych badaniach. Roślina ta może być potencjalnym źródłem przeciwutleniaczy mających zastosowanie komercyjne [6, 11].

Wyniki oznaczenia aktywności przeciwutleniającej, tj. siły wygaszania trwałego, silnie zabarwionego na purpurowo, rodnika 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu (DPPH) przedstawiono w formie wykresu (rys. 2). Substancje o właściwościach przeciwutleniających zawarte w soku z aronii, stanowiącym dodatek w produkcji modelowych przetworów mięsnych, wykazywały działanie przeciwutleniające porównywalne z występującym w próbach kontrolnych, jedynie przy zastosowaniu najmniejszego dodatku tego składnika. Większe dodatki (17 i 20 %) soku z aronii wywoływały efekt odwrotny od pożądanego – zmniejszenie pojemności przeciwutleniającej układu, a nawet zaobserwowano działanie prooksydacyjne. Najmniejsze stężenie wolnych rodników w środowisku reakcji wystąpiło w próbach z 6 % dodatkiem soku z aronii, przechowywanych przez 30 dni w warunkach chłodniczych (1,08  $\mu\text{mol}$  troloxu/g produktu).

Przeciwutleniacze, np. kwas askorbinowy, w zależności od stężenia i zawartości tlenu w środowisku mogą wykazywać działanie prooksydacyjne [14]. W badaniach własnych zastosowanie większych dodatków soku z aronii o działaniu przeciwutleniającym nie wiązało się ze zwiększeniem potencjału przeciwutleniającego.

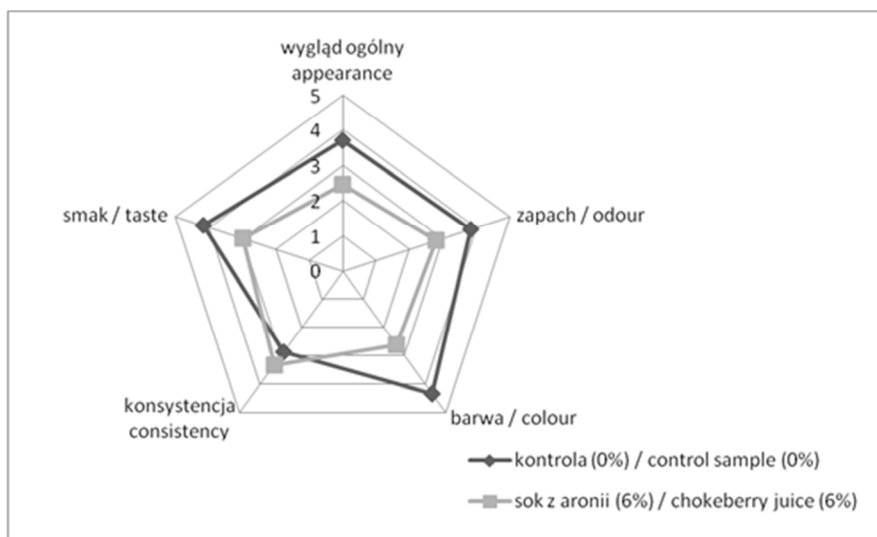


a, b, c, d, e, f, g – wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha \leq 0,05$ ) / mean values denoted by the same letter do not differ statistically significantly ( $\alpha \leq 0.05$ ); n = 15.

Rys. 2. Siła wygaszania wolnych rodników DPPH oznaczona w modelowych przetworach mięsnych.  
Fig. 2. Effect of DPPH free radical-scavenging activity as determined in model meat products.

Badania przeprowadzone przez Nawirską i wsp. [8] wykazały, że wytloki wybranych owoców kolorowych mają zdolność wygaszania wolnych rodników. Dowiedziono, że wytloki z aronii wykazują największą aktywność przeciwutleniającą, co ma bezpośredni związek z dużą zawartością polifenoli, w tym antocyjanów, jako związków o potwierdzonych właściwościach przeciwutleniających. Silne właściwości przeciwutleniające owoców o czarnej barwie, potwierdzają badania innych autorów. Szajdek i wsp. [15] udowodnili, że spośród wielu badanych musów owocowych największą aktywnością wygaszania rodników DPPH charakteryzowały się musy jabłkowo-porzeczkowe. Należy podkreślić, że mus ten charakteryzował się jednocześnie największą zawartością związków fenolowych ogółem, które są odpowiedzialne za ograniczanie procesów utleniania [5].

Sok z aronii w ilości 17 oraz 20 % zastosowany do produkcji modelowych przetworów z mięsa wieprzowego powodował intensywne zmiany tekstury oraz barwy produktów finalnych (nieakceptowane przez zespół oceniających w ocenie wstępnej), dlatego analizę sensoryczną wykonano jedynie w przypadku dwóch wariantów badawczych: próby kontrolnej bez dodatku soku z aronii oraz próby właściwej z 6 % dodatkiem soku z aronii.



Rys. 3. Wyniki oceny sensorycznej wybranego modelowego przetworu mięsnego; n = 25.

Fig. 3. Sensory assessment of model meat products n = 25.

Wprowadzenie soku z aronii do farszu mięsno-tłuszczowego skutkowało pogorszeniem cech sensorycznych modelowych przetworów tj. wyglądu ogólnego, zapachu,

barwy i smaku (rys. 3). Przetwory oceniono wyżej jedynie pod względem konsystencji (3,32 pkt).

### Wnioski

1. Zastosowanie soku z aronii do produkcji modelowych przetworów mięsnych spowodowało zmiany tekstury oraz barwy gotowych produktów.
2. Substancje o właściwościach przeciwutleniających zawarte w soku z aronii ograniczały procesy oksydacyjne zachodzące w modelowych przetworach mięsnych, jednak wzrost ich zawartości w układzie nie powodował wzmocnienia inhibicji zmian oksydacyjnych.
3. Potwierdzono możliwość wykorzystania soku z aronii do produkcji przetworów mięsnych jako dodatku o właściwościach przeciwutleniających, jednak jego zastosowanie wiąże się ze zmianami właściwości sensorycznych i technologicznych finalnego produktu. Celowe wydaje się wykorzystanie aronii jako substancji ograniczającej utlenianie tłuszczów w przetworach o bardziej smarowej konsystencji i ciemniejszej barwie, np. w wędlinach podrobowych.

### Literatura


- [1] Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C.: Use of a free radical to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 1995, **28**, 25-30.
- [2] Ćwierniewski K., Polak E.: Zastosowanie naturalnych antyoksydantów żywności w chłodzonych i mrożonych produktach mięsnych. *Przem. Spoż.*, 2007, **5**, 45-47.
- [3] Danielczuk J.: Aronia w przetwórstwie spożywczym – właściwości i kierunki wykorzystania. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2003, **12**, 26-28.
- [4] Drużyńska B., Klepacka M.: Charakterystyka preparatów polifenoli otrzymanych z okrywy nasiennej fasoli czerwonej, brązowej i białej i ich właściwości przeciwutleniające. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2005, **4**, 119-128.
- [5] Horubała A.: Pojemność przeciwutleniająca i jej zmiany w procesach przetwarzania owoców i warzyw. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1999, **3**, 30-32.
- [6] 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.
- [7] Mei L., Cromwell G.L., Crum A.D., Decker E.A.: Influence of dietary  $\beta$ -alanine and histidine on the oxidative stability of pork. *Meat Sci.*, 1998, **49**, 55-64.
- [8] Nawirska A., Sokół-Lętowska A., Kucharska A.Z.: Właściwości przeciwutleniające wyłoków z wybranych owoców kolorowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **4 (53)**, 120-125.
- [9] Niedworok J.: Właściwości biologiczne i terapeutyczne standaryzowanych preparatów z aronii czarnoowocowej (*Aronia melanocarpa elliot*). *Lek w Polsce*, 2002, **11**, 57-63.
- [10] Olkiewicz M., Tyszkiewicz S., Wawrzyniewicz M.: Effect of Basic chemical composition and functional additives on rheological characteristics of selected meat products. *Acta Agrophysica*, 2007, **9**, 147-169.
- [11] Oszmiański J., Wojdyło A.: *Aronia melanocarpa* phenolics and their antioxidant activity. *Eur. Food Res. Technol.*, 2005, **221**, 809-813.

- [12] PN-ISO 4121:1998. Analiza sensoryczna. Metodologia. Ocena produktów żywnościowych przy użyciu metod skalowania.
- [13] Pohja M.S.: Methode zur Bestimmung Hitzestabilitat von Wurstbrat. Fleishwirtschaft, 1974, **54**, 1984-1989.
- [14] Serafini M.: Back to the origin of the ‘antioxidant hypothesis’: the lost role of the antioxidant network in disease prevention. J. Sci. Food Agric., 2006, **86** (13), 1989-1991.
- [15] Szajdek A, Borowska E.J., Borowski J., Saczuk B.: Musy owocowe jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2007, **6** (55), 100-108.
- [16] Szukalska E.: Przeciwwutleniacze i ich rola w opóźnieniu niepożądanych przemian tłuszczów spowodowanych utlenianiem. Żyw. Człow. Met., 1999, **1**, 81-86.
- [17] Wolski T., Kalisz O., Prasał M., Rolski A.: Aronia czarnoowocowa – *Aronia melanocarpa* (Michx) Elliot – zasobne źródło antyoksydantów. Postępy Fitoterapii, 2007, **3**, 145-154.
- [18] Yanishlieva-Maslarova N.V.: Inhibiting oxidation. Antioxidants in Food: Practical Applications. Woodhead Publishing Limited/CRC Press, 2001, pp. 22-70.
- [19] Yu L., Scanlin J., Schmidt G.: Rosemary extracts as inhibitors of lipid oxidation and colour change in cooked turkey products during refrigerated storage. J. Food Sci., 2002, **67**, 582-585.

#### ATTEMPT TO INCREASE OXIDATIVE STABILITY OF MODEL MEAT PRODUCTS BY APPLYING CHOKEBERRY JUICE

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

The objective of the research study was to assess the sequence of oxidative changes occurring in the model meat products produced with the added chokeberry juice known for its antioxidant properties, and to evaluate the impact of the additive used on the selected quality determinants. A model forcemeat, i.e. a raw meat finely ground and emulsified with fat, was thermally treated and cold stored ( $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) for 30 days. In the final products, the thermal drip and the production yield were determined, as were the texture profile and the colour parameters using a CIE  $L^*a^*b^*$  system. The intensity of the ongoing oxidative processes was measured while determining the products of the reaction with a 2-thiobarbituric acid (TBARS), and the changes in the anti-oxidant status of the model meat products during storage were determined using a DPPH test. Based on the research results, it was found that during the 30-day storage of the model meat products, oxidative processes took place therein and their intensity significantly depended on the amount of the juice added. It was proved that the chokeberry juice added to the forcemeat analyzed prevented the oxidative changes and had a significant impact on the quality determinants of the final products.

**Key words:** meat products, chokeberry juice, antioxidants, oxidative changes 

MARIA BINDER, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR, ZENON KĘDZIOR,  
MAGDALENA JANKOWSKA, EWELINA CHOJNACKA

## CHARAKTERYSTYKA SKŁADU FRAKCYJNEGO I WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH BIAŁKA WYPEŁNIAJĄCEGO ZIARNA ŻYTA

### Streszczenie

Celem pracy było określenie metodą reologii podstawowej, czy struktura utworzona przez uwodnione, wypełniające białko żyta wykazuje cechy reologiczne charakterystyczne dla glutenu pszennego. Ziarno trzech odmian żyta przemielono na mąkę, z której metodą pneumoseparacji otrzymano wysokobiałkową frakcję o granulacji  $<15 \mu\text{m}$ . Przeprowadzono charakterystykę technologiczną ziarna żyta, mąki i frakcji mąki o granulacji  $<15 \mu\text{m}$ . Frakcja mąki o granulacji  $<15 \mu\text{m}$  zawierała prawie dwukrotnie więcej białka niż mąka wyjściowa. Z frakcji tej wyodrębniono metodą sedymentacji różnicowej preparaty białka wypełniającego o zawartości  $\geq 90\%$  białka ( $N \times 6,25$ ). Metodą ekstrakcji trójstopniowej oznaczono zawartość albumin i globulin oraz prolamin i glutelin w białku mąki i frakcji mąki o granulacji  $<15 \mu\text{m}$ . Właściwości lepkosprężyste uwodnionych preparatów białka wypełniającego badano metodą reometrii dynamicznej ścinania oscylacyjnego. Spektra mechaniczne wyznaczono w zakresie częstotliwości  $0,001 - 200 \text{ rad/s}$ , a następnie analizowano metodą Cole-Cole, wyznaczając parametry:  $J_N^0$  – podatność lepkosprężystego plateau, moduł lepkosprężystego plateau  $G_N^0$ ,  $\omega_0$  – charakterystyczną częstotliwość pików stratności i  $n$  – parametr określający szerokość pików stratności. Wyznaczone spektra mechaniczne dowodzą jednoznacznie, że w uwodnionych preparatach białka wypełniającego powstała struktura sieci glutenowej, która jest podobna fizycznie do sieci przestrzennej glutenu pszennego, lecz o mniejszej gęstości usieciowania.

**Słowa kluczowe:** żyto, białko wypełniające, gluten żytni, reologia dynamiczna, spektrum mechaniczne, metoda Cole-Cole

### Wprowadzenie

Z ciasta żytniego nie można uzyskać glutenu w standardowych warunkach wymywania, jak to ma miejsce w przypadku ciasta pszennego. Jest to pochodną znacznie większej zawartości polisacharydów nieskrobiowych, zwłaszcza pentozanów [7, 8, 11, 12] oraz odmiennej proporcji prolamin (sekaliny I) do glutelin (sekaliny II). Jednak

---

*Mgr inż. M. Binder, dr hab. inż. A. Pruska-Kędzior, dr hab. inż. Z. Kędzior, mgr inż. M. Jankowska, mgr inż. E. Chojnacka, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*

w latach 50. ubiegłego wieku udowodniono, że po wyodrębnieniu preparatu białka wypełniającego z mąki żytniej można z uformowanego z niego ciasta wymyc substancję podobną do glutenu pszennego [7, 9, 10, 16]. Od tamtych badań nie pojawiły się publikacje poświęcone glutenowi żytniemu, pomimo że rozwinięte zostały metody reologii oscylacyjnej badania właściwości układów lepkosprężystych.

W formowaniu struktury ciasta chlebowego pszennego największe znaczenie mają uwodnione białka glutenowe tworzące lepkosprężystą matrycę o dużej zdolności utrzymywania pęcherzyków gazu [2, 9, 13, 16, 17, 29]. Ciasto chlebowe pszenne badane metodami reologii podstawowej wykazuje właściwości cieczy lepkosprężystej [5]. W zakresie dużych odkształceń względnych ciasto pszenne wykazuje właściwości ciała lepko-plastyczno-sprężystego [1, 10, 20].

W kształtowaniu struktury żytniego ciasta chlebowego największe znaczenie mają skrobia i pentozany rozpuszczalne w wodzie, które wraz ze spęcznianymi białkami glutenowymi żyta (sekalinami) tworzą skoncentrowany układ koloidalny o właściwościach lepkoplastycznych, charakteryzujący się znacznie mniejszą zdolnością utrzymywania pęcherzyków gazu w porównaniu z ciastem pszenным [1, 21, 25]. Powszechnie uważa się, że białka mąki żytniej, mimo zbliżonego składu chemicznego i frakcyjnego do białek mąki pszennej, nie biorą udziału w tworzeniu matrycy ciasta. Za czynnik hamujący możliwość tworzenia przez białka zapasowe mąki z ziarna żyta struktury przestrzennej typu matrycy glutenu pszennego podaje się dużą zawartość pentozanów w ziarnie żyta oraz ich zdolność pochłaniania znacznych ilości wody [1, 7, 29].

W literaturze przedmiotu publikowane są głównie badania dotyczące charakterystyki chemicznej i biochemicznej białek zapasowych żyta oraz struktury mikroskopowej ciasta żytniego w powiązaniu z jego wartością wypiekową i żywieniową [7, 10, 15, 17, 18]. Również bardzo nieliczne i powierzchowne są prace dotyczące reologii technologicznej ciasta żytniego [2, 10, 12, 24]. Dotychczas nie opublikowano żadnych danych dotyczących badania i kwantyfikacji właściwości reologicznych glutenu żytniego wyznaczonych metodami reologii podstawowej.

Celem pracy było określenie metodą reologii podstawowej, czy struktura utworzona przez uwodnione, wypełniające białko żyta wykazuje cechy reologiczne glutenu oraz charakterystyka właściwości reologicznych glutenu żytniego.

### **Material i metody badań**

Wyjściowy materiał doświadczalny stanowiło ziarno żyta ozimego 3 odmian: 'Amilo', 'Dańkowskie Diament' i 'Dańkowskie Nowe', pochodzące ze zbiorów z roku 2010 z Zakładu Hodowli Roślin „Danko” w Choryni. Kryterium doboru prób była wartość przemiałowa i wypiekowa, w tym zawartość białka w ziarniaku.

Ziarno żyta dowilżono na dobę przed przemiałem do wilgotności 14,75 %, następnie przemielono na mąkę w młynie laboratoryjnym Quadrumat Senior (Brabender, RFN). Otrzymaną mąkę rozdrabniano 1 h w młynie kulowym; stosunek masy mąki żytniej do masy kul porcelanowych wynosił jak 0,174 : 1,0. Mąkę żytnią miałką poddano sortowaniu metodą pneumoseparacji w pneumoseparatorze laboratoryjnym MultiPlex Labor ZZ Sichter A100 MZ (Alpine, RFN). Przyjęto punkt podziału między frakcją lekką (bogatą w białko) i ciężką (bogatą w skrobię) równy 15  $\mu\text{m}$ , przy założeniu, że gęstość białka wypełniającego żyta wynosi 1,36 g/ml [1-3, 12, 28].

Z mąki wysokobiałkowej o granulacji <15  $\mu\text{m}$  wyodrębniono preparat białka wypełniającego metodą sedymentacji różnicowej w środowisku niepolarnym o gęstości 1,38 g/ml [11, 12]. Sedymentacja zachodziła w sposób naturalny, grawitacyjnie, w ciągu 48 h. Warstwę preparatu białka wypełniającego zbierano z powierzchni płynu, a osad skrobi odrzucano. Preparat białka wypełniającego suszono w temp. 20 °C. Suchy preparat proszkowano i przechowywano w szczelnie zamkniętych kapsułkach.

Suchą masę badanych materiałów oznaczano metodą suszarkową [23], a zawartość białka metodą Kjeldahla, przyjmując wartość przelicznika azotu  $\text{N} \times 6,25$  [7, 11, 17].

Właściwości układu białkowo-proteolitycznego mąk żytnich charakteryzowano, wykonując oznaczenie liczby sedymentacyjnej. Wysokość osadu została przeliczona na mąkę o wilgotności 14 %. Właściwości układu skrobiowo-amylopolitycznego prób mąki charakteryzowano oznaczając liczbę opadania.

Skład frakcyjny układu białkowego mąki żytniej oraz frakcji mąki o granulacji <15  $\mu\text{m}$  oznaczano metodą ekstrakcji trójstopniowej metodą Coatesa i Simmonsa w wersji zmodyfikowanej przez Jankiewicza [1, 22]. Zespół białek albuminowych i globulinowych ekstrahowano przy użyciu 0,01 M buforu pirofosforanowego o pH 7,0. Prolaminy (sekaliny I) ekstrahowano za pomocą 0,05 M kwasu octowego, natomiast gluteliny (sekaliny II) dyspergowano w środowisku 0,1 M NaOH.

Badania właściwości lepkosprężystych uwodnionych preparatów białka wypełniającego żyta wykonywano za pomocą reometru rotacyjno-oscylacyjnego DSR 500, firmy Rheometric Scientific, USA. Badania wykonywano w układzie pomiarowym stożek – płytka (średnica stożka 25 mm, kąt pomiędzy tworzącą stożka i płytką 0,1 rad). Przed rozpoczęciem badań stabilizowano temperaturę układu pomiarowego na poziomie 20 °C.

Próbkę 550 mg preparatu białka wypełniającego żyta uwadniano dwustopniowo. Hydratację wstępną prowadzono w naczyniu wirówkowym wprawionym w ruch wirowy na mieszadle „Vortex”, dosypując małe porcje preparatu do 1 ml wody destylowanej, tak by czynność ta nie przekroczyła 15 min, po czym próbkę pozostawiano w spoczynku do uwodnienia i napęcznienia przez 30 min. Po tym czasie w celu uniknięcia spontanicznych reakcji wymiany SH/S-S podczas pomiarów reometrycznych

dodawano do naczynia 4 ml 0,1 M wodnego roztworu N-etylomaleinimidu (NEMI) i poddawano ponownemu wytrząsaniu wibracyjnemu przez 1 min. Po kolejnych 30 min uwodnione próbki preparatu białka wypełniającego wirowano w wirówce Janetzki K-24 przez 15 min przy 10 000 obr./min w temp. 4 °C. Po wirowaniu zlewano płyn nadosadowy, krążek osadu umieszczano na płytce reometru i ustawiano szczelinę pomiarową 0,056 mm. Swobodną powierzchnię próbki zabezpieczano przed wysychaniem warstwą oleju parafinowego. Próbkę pozostawiano w spoczynku na 1 h w celu relaksacji naprężeń indukowanych w materiale podczas ustalania szczeliny pomiarowej.

Wyznaczono spektra mechaniczne uwodnionych preparatów białka wypełniającego żyta w zakresie częstotliwości oscylacji  $\omega = 0,001 - 200$  rad/s i przy odkształceniu względnym  $\gamma = 3$  %. Warunek liniowej lepkości sprężystości był zachowany przez badane preparaty do wartości odkształcenia względnego  $\gamma = 10$  %.

Wszystkie oznaczenia chemiczne i technologiczne, bilans ekstrakcyjny białka, jak również doświadczenia reologiczne wykonano co najmniej w dwóch powtórzeniach. Podstawowe obliczenia wykonano za pomocą programu Microsoft Office Excel. Analizę matematyczną danych reologicznych przeprowadzono z użyciem programów obliczeniowych Sigma Plot, wersja 9 i Table Curve 2D, wersja 4, firmy Systat.

## Wyniki i dyskusja

Ogólną charakterystykę badanych materiałów przedstawiono w tab. 1. Zawartość białka w mące żytniej mieściła się w przedziale od 4,8 % ('Dańkowskie Nowe') do 6,3 % ('Dańkowskie Diament'). Frakcja mąki o granulacji  $<15$   $\mu\text{m}$  zawierała przeciętnie dwukrotnie więcej białka. Preparaty białka wypełniającego zawierały od 89,5 % ('Amilo') do 91,4 % białka ('Dańkowskie Nowe'), co odpowiada największym zawartościom białka w glutenie z pszenicy zwyczajnej [8, 17, 27]. W mące żytniej w zasadzie nie oznacza się liczby sedymentacyjnej, jednak w celu oszacowania różnic zdolności pęcznienia białka wypełniającego żyta wykonano to oznaczenie. Mąki z żyta 'Amilo' i 'Dańkowskie Nowe' wykazały taką samą zdolność pęcznienia, tj. ok. 8,5, a mąka z żyta 'Dańkowskie Diament' – wyraźnie większą. Zjawisko to można wiązać z ogólną zawartością białka w mące, zbliżoną w przypadku żyta 'Amilo' i 'Dańkowskie Nowe' i wyraźnie większą w mące z żyta 'Dańkowskie Diament' (tab. 1).

Na rys. 1. przedstawiono bilans zdolności dyspergowania białek badanych mąk żytnich i wyodrębnionej z nich frakcji mąki o granulacji  $<15$   $\mu\text{m}$ . Wyraźnie zaznaczyła się różnica w składzie białkowym między mąką a frakcją mąki o granulacji  $<15$   $\mu\text{m}$ . Nastąpiło istotne zmniejszenie udziału albumin i globulin w składzie białek frakcji mąki o granulacji  $<15$   $\mu\text{m}$  w porównaniu z mąką wyjściową, dochodzące do 50 % w przypadku żyta odmiany 'Amilo'.



Tabela 1

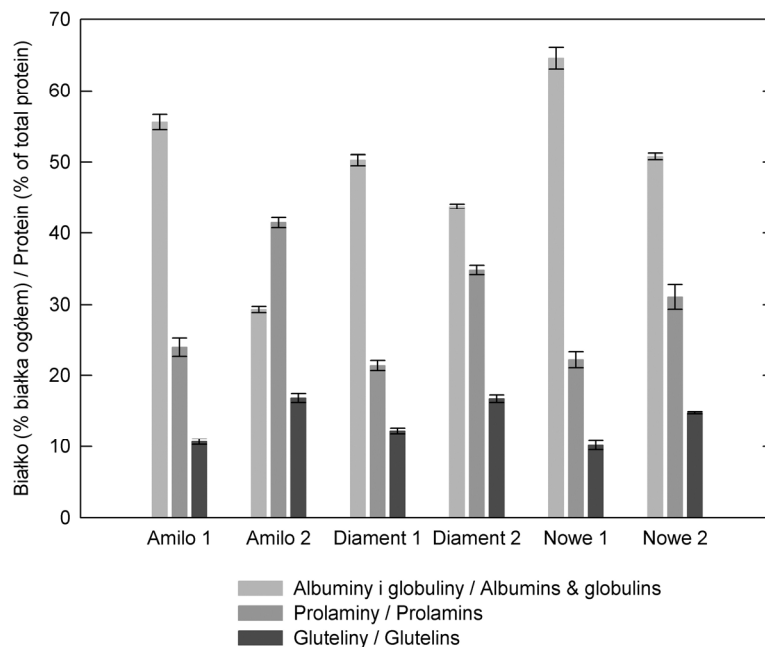
Charakterystyka chemiczna i technologiczna mąki żytniej, frakcji mąki o granulacji <15 µm oraz preparatów białka wypełniającego żyta.

Proximate and technological analysis of rye flour, flour fraction of particles sized <15 µm, and of wedge rye protein isolates.

Materiał Material	Wilgotność Moisture [%]		Białko (N×6,25) Protein (N×6,25) [%]		Liczba sedymentacyjna Sedimentation value [ml]		Liczba opadania Falling number [s]	
	$\bar{X}$	s / SD	$\bar{X}$	s / SD	$\bar{X}$	s / SD	$\bar{X}$	s / SD
Amilo								
Mąka / Flour	13,39	0,08	5,64	0,02	8,94	0,00	302,67	5,51
Mąka / Flour <15 µm	11,13	0,01	12,91	0,01	-	-	-	-
Białko wypełniające Wedge protein	10,94	0,03	89,49	0,04	-	-	-	-
Dańkowskie Diament								
Mąka / Flour	13,25	0,11	6,63	0,10	12,39	0,70	225,67	3,51
Mąka / Flour <15 µm	10,54	0,04	12,29	0,31	-	-	-	-
Białko wypełniające Wedge protein	10,29	0,01	90,67	0,29	-	-	-	-
Dańkowskie Nowe								
Mąka / Flour	13,39	0,06	4,79	0,02	8,44	0,70	183,00	1,00
Mąka / Flour <15 µm	10,81	0,03	8,82	0,01	-	-	-	-
Białko wypełniające Wedge protein	10,73	0,01	91,36	0,45	-	-	-	-

Wszystkie oznaczenia wykonano w 3 powtórzeniach / All analysis were performed in 3 replications.

Z kolei udział białek prolaminowych w układzie białkowym frakcji mąki o granulacji <15µm był prawie dwukrotnie większy w stosunku do zawartości tych białek w mące wyjściowej. Stwierdzono też prawie 1,5-krotny wzrost udziału białek glutelinowych we frakcji mąki o granulacji <15 µm w porównaniu z mąką wyjściową. Łączny udział prolamin (sekaliny I) i glutelin (sekaliny II) w układzie białkowym mąki wynosił od 32,4 % ('Dańkowskie Nowe') do 34,6 % ('Amilo'), natomiast we frakcji mąki o granulacji <15 µm udział ten wynosił od 45,9 % ('Dańkowskie Nowe') do 58,3 % ('Dańkowskie Diament').

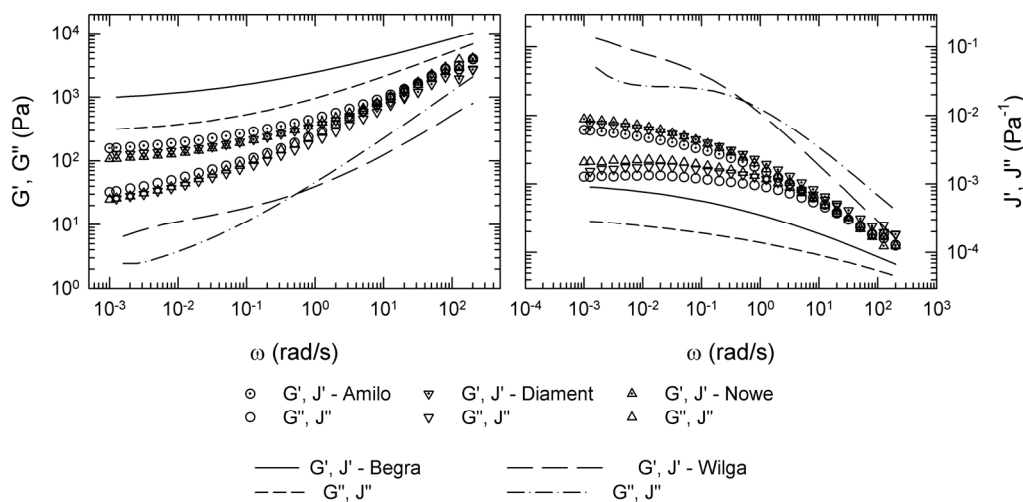


Rys. 1. Skład frakcyjny układu białkowego mąki żytniej (1) oraz frakcji mąki o granulacji  $<15\mu\text{m}$  (2) oznaczonego metodą ekstrakcji trójstopniowej.

Fig. 1. Fractional composition of the protein system of rye flour (1) and of flour fraction of particles sized  $<15\mu\text{m}$  (2) determined using a three-step extraction method.

Na rys. 2. przedstawiono spektra mechaniczne uwodnionych preparatów białka wypełniającego żyta w układzie współrzędnych  $G', G'' = f(\omega)$ , gdzie  $G'$  jest modułem zachowawczym i określa ilościowo cechy sprężyste materiału, natomiast  $G''$  jest modułem stratności i określa ilościowo cechy lepkie materiału. Na wszystkich uzyskanych spektrach mechanicznych wystąpił punkt przecięcia krzywych  $G'$  i  $G''$ , leżący w zakresie  $10 < \omega < 2 \cdot 10^2$  rad/s, wyznaczający przejście ciała lepkosprężystego ze stanu plateau lepkosprężystego po lewej stronie punktu przecięcia do obszaru mięknięcia po stronie prawej. W obszarze plateau moduł zachowawczy  $G'$  dążył do stałej wartości równowagowej, natomiast moduł stratności  $G''$  dążył do minimum. Zgodnie z klasycznymi wzorcami materiałów lepkosprężystych preparaty białka wypełniającego żyta można więc zaklasyfikować jako materiały usieciowane przestrzennie o strukturze sieciowej, mającej charakter żelu fizycznego [19, 26, 27].

Na rys. 2. przedstawiono w celu porównania spektra mechaniczne glutenu z pszenicy zwyczajnej o bardzo dobrej wartości wypiekowej (odmiana 'Begra') i słabej technologicznie odmiany 'Wilga' [19, 27].

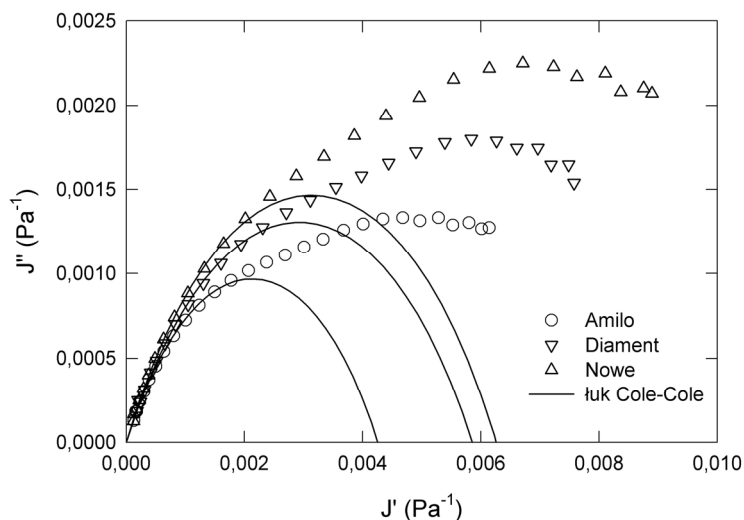


Rys. 2. Spektre mechaniczne preparatów białek żyta i glutenu pszennego.

Fig. 2. Mechanical spectra of wedge rye protein and wheat gluten preparations.

Spektre mechaniczne preparatów białka wypełniającego badanych odmian żyta zajmowały obszar pośredni pomiędzy spektrum mechanicznym glutenu pszenicy odmiany 'Begra' i spektrum mechanicznym glutenu pszenicy odmiany 'Wilga'. Stwierdzono podobieństwa przebiegu spektrów preparatów białka wypełniającego badanych odmian żyta i spektrów mechanicznych glutenu pszenicy. Spektre preparatów białka żyta miały identyczny kształt części obejmującej lepkość sprężyste plateau jak spektrum pszenicy mocnej [27]. Wyznaczone spektra mechaniczne glutenu żytniego dowodzą jednoznacznie, że powstała struktura sieci glutenowej można przyjąć jako tożsamą z siecią przestrzenną tworzoną przez gluten pszeniczny.

Najważniejszym dowodem istnienia struktury sieciowej jest wystąpienie na krzywej podatności  $J''(\omega)$  charakterystycznego maksimum [6, 19, 27] nazywanego pikiem stratności. Pik ten usytuowany jest w pobliżu granicy pomiędzy obszarem mięknięcia i obszarem lepkości sprężyste plateau. Pik stratności odpowiada procesom dyssypacyjnym związanym z ruchem łańcuchów lub fragmentów łańcuchów biopolimerów w zakresie wysokich wartości częstotliwości oscylacji, to jest w krótkich przedziałach czasu. Procesy dyssypacyjne w obszarze piku stratności można opisać fenomenologicznie trzema parametrycznymi równaniami Cole-Cole [6], wyznaczając łuk przechodzący przez początek układu współrzędnych (rys. 3).



Rys. 3. Spektre mechaniczne preparatów białka wypełniającego żyta przedstawione na płaszczyźnie zespolonej z zaznaczonymi łukami dopasowania funkcji Cole-Cole (linie) do danych doświadczalnych [punkty].

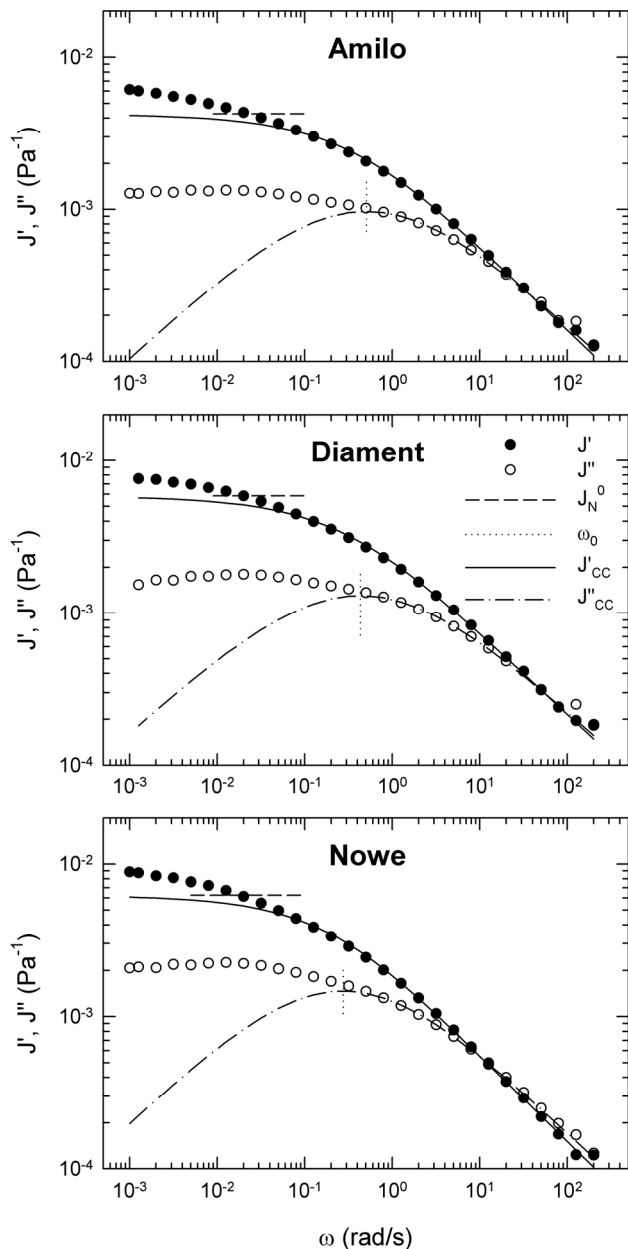
Fig. 3. Mechanical spectra of wedge rye protein preparations shown in the complex plane with marked Cole-Cole arcs (lines) fitted to the experimental data [points].

Z równań Cole-Cole wyznaczone zostały parametry:  $J_N^0$  – podatność równowagowa materiału w obszarze lepkosprężystego plateau,  $G_N^0$  – moduł lepkosprężystego plateau, charakterystyczna częstotliwość oscylacji  $\omega_0$  oraz parametr  $n$  związany z szerokością piku lepkiego rozproszenia energii (tab. 2).

Tabela 2

Parametry reologiczne glutenu żytniego wyznaczone ze spektrów mechanicznych metodą Cole-Cole.  
Rheological parameters of rye gluten computed from mechanical spectra using a Cole-Cole method.

Materiał Material	$J_N^0 \times 10^3$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$G_N^0 = 1/J_N^0$ [Pa]	$\omega_0$ [rad s <sup>-1</sup> ]	$n$	$r$
'Amilo'	4,256	235,00	0,508	0,457	0,9996
'Dańkowskie Diament'	5,857	170,75	0,433	0,419	0,9990
'Dańkowskie Nowe'	6,260	159,74	0,276	0,421	0,9996



Rys. 4. Spektre mechaniczne  $J', J'' = f(\omega)$  preparatów białka wypełniającego żyta.  $J'_{cc}$  i  $J''_{cc}$  – odpowiednio krzywa podatności i krzywa piku stratności wyznaczone z równań Cole-Cole.  
 Fig. 4. Mechanical spectra  $J', J'' = f(\omega)$  of the wedge rye protein preparations.  $J'_{cc}$  and  $J''_{cc}$  – compliance curve and curve of dissipation peak, respectively, determined from Cole-Cole equation.

Wystąpienie pików stratności na krzywej  $J''(\omega)$  (rys. 4) oraz możliwość opisanie tego pików równaniami Cole-Cole stanowi bezsprzeczny dowód, że uwodniony preparat białka wypełniającego żyta trzech badanych odmian utworzył strukturę sieci glutenowej porównywalną z siecią przestrzenną glutenu pszennego (żel fizyczny), lecz o zdecydowanie różnej gęstości usieciowania.

Najsilniejszą strukturę sieci żelowej wykazał gluten z żyta odmiany 'Amilo' ( $G_N^0 = 235$  Pa). Gluten z żyta odmiany 'Dańkowskie Diament' i 'Dańkowskie Nowe' wykazał słabszą strukturę ( $G_N^0$  odpowiednio 171 i 160 Pa). Dla porównania wartość modułu  $G_N^0$  glutenu z pszenicy odmiany 'Begra' wynosiła 1980 Pa [27]. Wystąpiła zauważalna zależność między udziałem cech sprężystych we właściwościach lepko-sprężystych glutenu żytniego i zawartością białek gluteninowych, a zwłaszcza ich frakcji nierozpuszczalnej w 0,1 M NaOH w ziarnie żyta.

### Wnioski

1. Zawartość białka w ziarnie trzech badanych odmian żyta zmieniała się w wąskim przedziale, przy czym nie zachodził bezpośredni związek pomiędzy zawartością białka w ziarnie a zdolnością pęcznienia mąki w cieście sedymentacyjnym.
2. Frakcja mąki o granulacji  $<15 \mu\text{m}$  zawierała dwukrotnie więcej białka niż mąka wyjściowa i mogła być wykorzystana do otrzymania preparatu białka wypełniającego z wykorzystaniem metody sedymentacji naturalnej w środowisku niepolarnym o odpowiedniej gęstości.
3. We frakcji mąki o granulacji  $<15 \mu\text{m}$  wyraźnie zmniejszył się udział procentowy białek albuminowych i globulinowych, natomiast zwiększył się udział prolamin i glutelin w porównaniu z układem białkowym w mące.
4. Wyznaczone spektra mechaniczne uwodnionych preparatów białka wypełniającego żyta trzech badanych odmian dowodzą jednoznacznie, że powstała struktura sieci glutenowej porównywalna fizycznie z siecią przestrzenną glutenu pszennego (żel fizyczny), lecz o zdecydowanie różnej gęstości usieciowania. Metoda Cole-Cole umożliwiła ilościowe zróżnicowanie właściwości lepko sprężystych badanych glutenów.

### Literatura

- [1] Autio K., Flander L., Heinonen R., Kinnunen A.: Comparison of small and large deformation measurements of whole meal rye doughs. *Cereal Chem.*, 1999, **6** (76), 912-914.
- [2] Biskupski A.: Zawartość i jakość glutenu w ziarnie odmian żyta. *Hodowla Roślin, Aklimatyzacja i Nasiennictwo*, 1965, **6** (9), 669-679.
- [3] Callejo M. J., Bujeda C., Rodríguez G., Chaya C.: Alveoconsistograph evaluation of rheological properties of rye doughs. *Spanish J. Agric. Res.*, 2009, **3** (7), 638-644.

- [4] Coates J. H., Simmonds D. H.: Proteins of wheat and flour. Extraction, fractionation, and chromatography of the buffer-soluble proteins of flour. *Cereal Chem.*, 1961, **3** (38), 256-271.
- [5] Dobraszczyk B. J.: The physics of baking: Rheological and polymer molecular structure-function relationships in breadmaking. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2004, **1-3 SPEC. ISS.** (124), 61-69.
- [6] Ferry J. D.: *Viscoelastic properties of polymers*. Ed. Wiley, New York 1980.
- [7] Gąsiorowski H.: *Żyto chemia i technologia*. PWRiL, Poznań 1994.
- [8] Gąsiorowski H.: *Pszenica chemia i technologia*. PWRiL, Poznań 2004.
- [9] Golenkov V. F.: On interaction of gums and rye proteins. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1965, **3** (161), 711.
- [10] Hartmann G., Piber M., Koehler P.: Isolation and chemical characterisation of water-extractable arabinoxylans from wheat and rye during breadmaking. *Eur. Food Res. Technol.*, 2005, **3-4** (221), 487-492.
- [11] Hartmann S., Koehler P.: Fractionation of cereal flour by sedimentation in non-aqueous systems. I. Development of the method and chemical characterisation of the fractions. *J. Cereal Sci.*, 2008, **3** (47), 576-586.
- [12] Hartmann S., Koehler P.: Fractionation of cereal flour by sedimentation in non-aqueous systems. II. Rheological characterisation and baking performance of the protein fraction. *J. Cereal Sci.*, 2008, **2** (48), 548-555.
- [13] Hess K.: Protein, Kleber und Lipoid in Weizenkorn und Mehl. *Kolloid-Zeitschrift*, 1954, **2-3** (136), 93.
- [14] Jankiewicz M., Pomeranz Y.: Isolation and characterisation of wheat flour proteins. I. Separation of salt- and acid dispersible proteins by gel filtration, polyacrylamide gel electrophoresis and sucrose gradient ultracentrifugation. *J. Sci. Food Agric.*, 1965, **11** (16), 644-652.
- [15] Jankiewicz M., Michniewicz J.: The effect of soluble pentosans isolated from rye grain on staling of bread. *Food Chem.*, 1987, **4** (25), 241-249.
- [16] Kozmina N. P., Iljina V. N., Butman L. A.: Gluten proteins in rye grain. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1956, **4** (110), 610-612.
- [17] Koźmina N. P.: *Biochemia technologii pieczywa*. WNT, Warszawa 1974.
- [18] Kučerová J.: Pentosans relate to rye quality. *Pentosany ve vztahu k jakosti žita*, 2008, **4** (56), 115-120.
- [19] Lefebvre J., Pruska-Kędzior A., Kędzior Z., Lavenant L.: A phenomenological analysis of wheat gluten viscoelastic response in retardation and in dynamic experiments over a large time scale. *J. Cereal Sci.*, 2003, **3** (38), 257-267.
- [20] Lefebvre J., Mahmoudi N.: The pattern of the linear viscoelastic behaviour of wheat flour dough as delineated from the effects of water content and high molecular weight glutenin subunits composition. *J. Cereal Sci.*, 2007, **1** (45), 49-58.
- [21] Lefebvre J.: Nonlinear, time-dependent shear flow behaviour, and shear-induced effects in wheat flour dough rheology. *J. Cereal Sci.*, 2009, **2** (49), 262-271.
- [22] PN-A-74101:1992. *Pieczywo żytnie*.
- [23] PN-A-74012:1993. *Ziarno zbóż i przetwory zbożowe - oznaczanie wilgotności (podstawowa metoda odwoławcza)*.
- [24] Nowotna A., Buksa K., Gambuś H., Gnela M., Ziobro R., Sabat R., Krawontka J.: Użycie mąki całoziarnowej z różnych odmian żyta w piekarstwie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **52** (3), 90-97.
- [25] Pruska-Kędzior A., Kędzior Z.: Właściwości reologiczne ciasta. W: *Pszenica chemia i technologia – pod red. H. Gąsiorowskiego*. PWRiL, Poznań 2004, ss. 378-394.
- [26] Pruska-Kędzior A., Kędzior Z., Klockiewicz-Kamińska E.: Comparison of viscoelastic properties of gluten from spelt and common wheat. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, **1** (227), 199-207.

- [27] Pruska-Kędzior A.: Zastosowanie metod reologii fenomenologicznej do kwantyfikacji właściwości lepkością glutenu pszennego. Wyd. AR w Poznaniu, Rozprawy Naukowe, 2006, **(373)**, s. 141.
- [28] Repeckiene A., Eliasson A. C., Juodeikiene G., Gunnarsson E.: Predicting baking performance from rheological and adhesive properties of rye meal suspensions during heating. *Cereal Chem.*, 2001, **2 (78)**, 193-199.
- [29] Vones F., Podrazky V., Simova J., Vesely Z.: Significance of wedge protein of rye flour for dough properties. *Cereal Chem.*, 1964, **(41)**, 456-464.

### CHARACTERISATION OF FRACTIONAL COMPOSITION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WEDGE PROTEINS IN RYE GRAIN

#### S u m m a r y

The objective of this study was to determine, by applying fundamental principles of rheology, whether or not the structure formed by hydrated rye wedge proteins shows rheological properties typical for the wheat gluten. Grains of three rye cultivars were milled into the flour that underwent an air classification process (pneumoseparation) to release a high-protein fraction of particles sized  $< 15 \mu\text{m}$ . The rye grain, flour, and flour fraction of particles sized  $< 15 \mu\text{m}$  were technologically characterized. The flour fraction of particles sized  $< 15 \mu\text{m}$  contained almost two times more protein than the initial flour. The wedge protein preparations containing  $\geq 90\%$  protein ( $N \times 6.25$ ) were prepared from the flour fraction of particles sized  $< 15 \mu\text{m}$  using a differential sedimentation. Using a three-stage extraction method, determined were the contents of albumins and globulins, prolamins and glutelins in the flour protein and in the flour fractions of particles sized  $< 15 \mu\text{m}$ . Viscoelastic properties of the hydrated wedge protein preparations were studied using a shear oscillation dynamic rheology method. Mechanical spectra were determined within a frequency range from 0.001 to 200 rad/s, and analyzed using a Cole-Cole method to determine the following parameters:  $J_N^0$  – viscoelastic plateau compliance;  $G_N^0$  – viscoelastic plateau modulus;  $\omega_0$  – characteristic frequency of loss peak;  $n$  – a parameter showing the broadness of loss peak. The mechanical spectra determined explicitly prove that a structure of gluten network has been formed within the hydrated wedge protein preparations and this structure is identical with a three-dimensional network of wheat gluten; however, its bonding density is lower.

**Key words:** rye, wedge protein, rye gluten, dynamic rheology, mechanical spectrum, Cole-Cole method





MAGDALENA JANKOWSKA, ZENON KĘDZIOR, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR,  
EWELINA CHOJNACKA, MARIA BINDER

## PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNYCH GLUTENU Z PSZENICY SAMOPSZY I PSZENICY ZWYCZAJNEJ

### Streszczenie

Badano skład frakcyjny białek mąki z ziarna samopszy (*Triticum monococcum* L. ssp. *monococcum*) odmiany Svenskaja, Terzino i Tifi oraz pszenicy zwyczajnej (*T. aestivum* L. ssp. *aestivum*) odmiany Figura oraz właściwości reologiczne glutenu wymytego z tych mąk. Skład frakcyjny białek mąki z samopszy i pszenicy zwyczajnej oznaczono metodą ekstrakcji trójstopniowej. Białka glutenowe stanowiły od 79,9 (Terzino) do 81 % (Tifi) układu białkowego mąki z samopszy i wykazały całkowitą zdolność dyspergowania. Wyznaczono spektra mechaniczne glutenu w zakresie  $\omega$  0,001 - 200 rad/s, w temperaturze 20 °C. Spektra mechaniczne opisano za pomocą równań Cole-Cole i wyznaczono moduł plateau lepkosprężystego  $G_N^0$ , podatność  $J_N^0$ , częstotliwość charakterystyczną  $\omega_0$  i parametr  $n$ . W porównaniu z glutenem z pszenicy zwyczajnej gluten z samopszy wykazał większy udział cech lepkich w ogólnej lepkosprężystości układu. Gluten z poszczególnych odmian samopszy różnił się w istotny sposób zakresem cech lepkich i sprężystych w ogólnej lepkosprężystości, o czym świadczą różnice kąta opóźnienia fazowego  $\delta$  w badanym zakresie częstotliwości oscylacji. Różnice wielkości  $G_N^0$ ,  $J_N^0$  oraz  $\omega_0$  i  $n$  glutenu trzech badanych odmian samopszy wskazują na duże zróżnicowanie gęstości sieci matrycy glutenowej, przy czym najsłabszą strukturę sieci wykazał gluten z samopszy odmiany Tifi. Podczas ścinania oscylacyjnego w zakresie najmniejszych badanych częstotliwości oscylacji ujawnia się pewna labilność struktury sieciowej glutenu z samopszy.

**Słowa kluczowe:** pszenica samopsza, pszenica zwyczajna, gluten, reologia, równania Cole-Cole, lepkosprężystość, prolaminy, gluteniny

### Wprowadzenie

Od początku lat 90. XX w. narasta zainteresowanie uprawą pszenic pierwotnych, tj. diploidalnej samopszy (*Triticum monococcum* L. ssp. *monococcum*), tetraploidalnej płaskurki (*T. turgidum* ssp. *dicoccum* (Schrank ex Schubler) Thell.) i heksaploidalnego

---

Mgr inż. M. Jankowska, dr hab. inż. Z. Kędzior, dr hab. inż. A. Pruska-Kędzior, mgr inż. E. Chojnacka, mgr inż. M. Binder, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

orkiszu (*T. aestivum* ssp. *spelta* (L.) Thell.). W rozwoju tych upraw upatruje się szansy na podtrzymanie bioróżnorodności środowiska rolniczego [4, 28, 29] oraz pozyskania ziarna konsumpcyjnego o potencjalnie większej zawartości składników biologicznie czynnych, korzystnych w żywieniu człowieka, niż wynosi ich zawartość w ziarnie pszenicy zwyczajnej [4, 15, 17, 20, 21, 25, 26].

Mąka z samopszy ma niską wartość wypiekową, co oznacza, że konieczne jest dostosowanie procesu prowadzenia ciasta i wypieku pieczywa do specyfiki tego surowca [1, 10, 13, 30]. Jednym z czynników determinujących właściwości technologiczne mąki z samopszy jest skład frakcyjny zespołu białek glutenowych i determinowane przez ten czynnik właściwości fizykochemiczne matrycy glutenowej. Jeżeli badaniami składu frakcyjnego białek samopszy poświęcono wiele uwagi [3, 8, 30], to nadal nieopoznane pozostają podstawowe właściwości reologiczne glutenu z samopszy.

Celem pracy było scharakteryzowanie właściwości reologicznych glutenu z samopszy za pomocą metody reologii oscylacyjnej z uwzględnieniem wpływu składu frakcyjnego układu białek glutenowych na lepkość matrycy glutenowej.

### **Materiał i metody badań**

Materiał wyjściowy do badań stanowiło ziarno trzech odmian ozimych samopszy (*Triticum monococcum* L. ssp. *monococcum*): Svenskaja, Terzino i Tifi (K.-J. Mueller Getreidezüchtungsforshung Darzau, 29490 Neu Darchau, Niemcy) oraz ziarno pszenicy zwyczajnej (*T. aestivum* L. ssp. *aestivum*) odmiany Figura (DANKO, Hodowla Roślin Sp. z o.o. w Choryni).

Ziarno obu gatunków pszenic przemielono na mąkę w młynie laboratoryjnym Brabender, model Quadrumat Senior. Na dobę przed przemiałem wilgotność prób ziarna przeznaczonych do przemiału doprowadzono do poziomu 14,75 %.

Wilgotność surowców oznaczano metodą suszarkową wg Polskiej Normy [19]. Zawartość białka w surowcach oznaczano metodą Kjeldahla stosując przelicznik N×5,7. Dokonano ogólnej charakterystyki technologicznej otrzymanych mąk laboratoryjnych, oznaczając liczbę sedimentacyjną wg Zeleny'ego, wydajność i rozplywalność glutenu oraz liczbę opadania.

Określano skład frakcyjny układu białkowego mąki z samopszy i pszenicy zwyczajnej, posługując się metodą ekstrakcji trójstopniowej wg Coatesa i Simmondsa [9] w modyfikacji Jankiewicza [14], wyodrębniając ekstrakt albumin i globulin w 0,01 M buforze pirofosforanowym o pH 7,0, ekstrakt prolamin w 0,05 M kwasie octowym oraz ekstrakt glutelin w 0,1 M NaOH.

Właściwości reologiczne glutenu z samopszy i pszenicy zwyczajnej badano za pomocą reometru oscylacyjnego o kontrolowanym naprężeniu firmy Rheometric Scientific, model DSR 500, stosując geometrię pomiarową stożek-płytką (średnica stożka 25 mm, kąt rozwarcia 0,1 rad, szczelina pomiarowa 0,056 mm). Pomiar pro-

wadzano w temp.  $20 \pm 0,1$  °C. Próbkę glutenu przeznaczonego do badań zabezpieczano przed zachodzeniem spontanicznych reakcji wymiany SH - SS lub powstawania nowych wiązań SS, prowadząc końcową fazę hydratacji glutenu (30 min) i pomiary reometryczne w środowisku 0,1 M roztworu NEMI (n-etylomaleinimid) [16, 22]. W celu zapobieżenia efektom parowania roztworu NEMI i/lub wysychania próby podczas pomiarów, powierzchnię warstwy roztworu zabezpieczającego próbkę glutenu pokrywano warstwą oleju parafinowego. Wyznaczano spektra mechaniczne glutenu w zakresie częstotliwości oscylacji 0,001 – 200 rad/s. Otrzymane spektra mechaniczne poddawano analizie za pomocą funkcji Cole-Cole (równania 1 - 3), w wyniku czego wyznaczano moduł plateau lepkosprężystego  $G_N^0$ , podatność plateau lepkosprężystego  $J_N^0$ , częstotliwość charakterystyczną  $\omega_0$  i parametr  $n$  powiązany z szerokością piku lepkiego rozproszenia energii.

$$J' = J_N^0 \frac{\left[ \left( \frac{\omega_0}{\omega} \right)^n + \cos \pi \frac{n}{2} \right]}{\left[ \left( \frac{\omega_0}{\omega} \right)^n + 2 \cos \pi \frac{n}{2} + \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^n \right]} \quad (1)$$

$$J'' = J_N^0 \frac{\sin \pi \frac{n}{2}}{\left[ \left( \frac{\omega_0}{\omega} \right)^n + 2 \cos \pi \frac{n}{2} + \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^n \right]} \quad (2)$$

$$J'' = \left( \frac{J_N^0}{2 \tan \left( \pi \frac{n}{2} \right)} \right) \left[ \left( 1 + 4 \frac{J'}{J_N^0} \left( 1 - \frac{J'}{J_N^0} \right) \tan^2 \left( \pi \frac{n}{2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (3)$$

Wszystkie oznaczenia chemiczne i technologiczne, bilans ekstrakcyjny białka, jak również doświadczenia reologiczne wykonano co najmniej w dwóch powtórzeniach.

## Wyniki i dyskusja

W mące laboratoryjnej z samopszy oznaczono zawartość białka od ok. 10,5 % (Terzino i Tifi) do 11,1 % (Svenskaja). Nie stwierdzono znaczącej różnicy pomiędzy zawartością białka w mące z pszenicy zwyczajnej odmiany Figura i z samopszy odmiany Svenskaja w granicach dokładności oznaczenia (tab. 1).

Choć ziarno samopszy zawiera zwykle więcej białka niż ziarno pszenicy zwyczajnej, od 12,5 do ponad 22 % [5, 6, 11, 18], to zawartość białka w mące jasnej z samopszy wg różnych autorów [2, 11] wynosi od 11,3 do 18,3 % przy wyciągu mąki powyżej 70 %. Wyciąg mąki uzyskanej w tej pracy z ziarniaków samopszy różnych odmian wynosił  $67 \pm 3$  %, co tłumaczy nieco mniejszą zawartość białka od wartości podawanych w literaturze.

Zdolność pęcznienia białek glutenowych samopszy jest mała, co w teście sedymentacyjnym Zeleny'ego wyraziło się wartością liczby sedymentacyjnej 9,1 do 10,6 (tab. 1). Podobny wynik odnotował Abdel-Aal [1]. Również mniejsza jest wydajność glutenu mokrego z samopszy niż z pszenicy zwyczajnej. W badanych próbach wynosiła ona od 24,5 (Tifi) do 30,8 % (Terzino) i była znacznie mniejsza niż z pszenicy chlebowej o dobrej wartości wypiekowej. Gluten z samopszy cechowała duża rozpląwalność (10,2 - 12). Liczba opadania badanych mąk z samopszy mieściła się w przedziale od 334 do 365 i była zbliżona do wyników innych autorów [1, 5, 7, 18]. Należy podkreślić, że dotychczas nie opracowano skali oceny technologicznej jakości ziarna i mąki z samopszy na podstawie oznaczenia wydajności i rozpląwalności glutenu, liczby sedymentacyjnej lub liczby opadania.

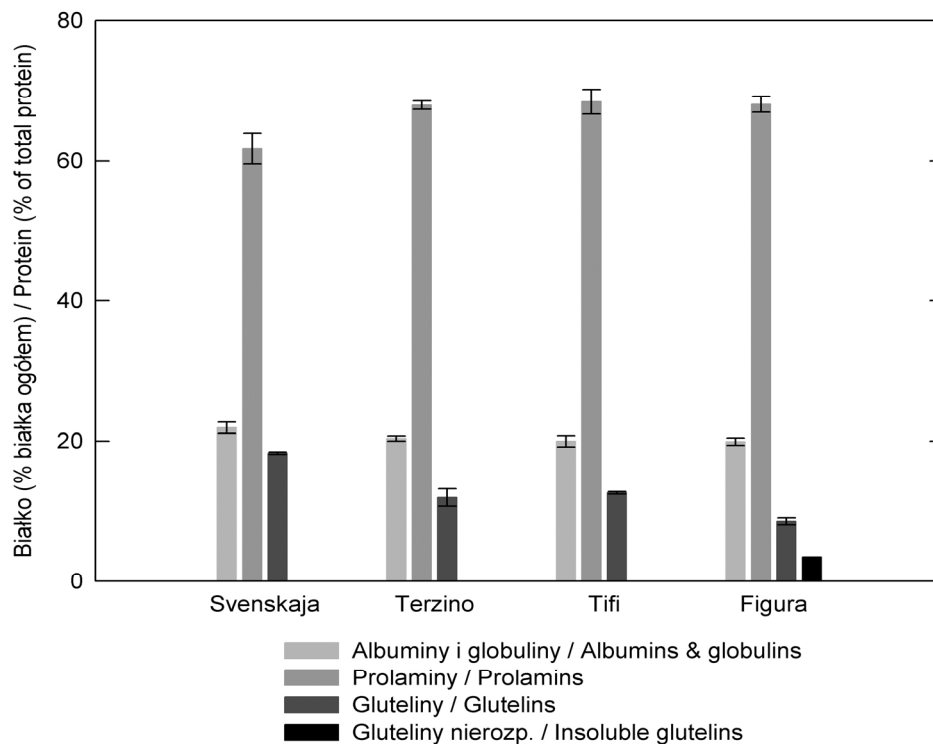
Tabela 1

Ogólna charakterystyka chemiczna i technologiczna mąki z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej.  
Proximate and technological analysis of einkorn and common wheat flours.

Odmiana Variety	Wilgotność Moisture [%]	Białko (N×5,7) Protein (N×5,7) [% s.m / d.m.]	Liczba sedymenta- cyjna Sedimentation Number [ml]	Charakterystyka glutenu Gluten Profile			Liczba opadania Falling number [s]
				Wydajność Yield [%]	Rozpląwal- ność Spreadability [mm]	Liczba glutenowa Gluten number	
Svenskaja	14,6 ± 0,2	11,07 ± 0,20	10,6 ± 0,7	26,9 ± 1,6	10,2 ± 0,8	36,1 ± 3,1	334,3 ± 5,5
Terzino	14,5 ± 0,2	10,64 ± 0,16	9,1 ± 0,1	30,8 ± 0,6	12,0 ± 1,7	37,6 ± 1,0	364,5 ± 5,5
Tifi	14,6 ± 0,1	10,44 ± 0,13	9,1 ± 0,1	24,5 ± 0,2	10,8 ± 0,6	31,7 ± 0,4	337,3 ± 1,5
Figura	12,3 ± 0,2	11,15 ± 0,13	31,7 ± 0,7	38,0 ± 1,0	8,3 ± 0,4	55,6 ± 2,0	279,3 ± 5,5

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 3

Mąki z trzech badanych odmian samopszy wykazały duże podobieństwo składu frakcyjnego układu białkowego i zarazem wyraźnie różniły się od mąki z pszenicy zwyczajnej, w której występowała kilkuprocentowa frakcja glutelin nierozpuszczalnych w 0,1 M NaOH, mająca duży wpływ na kształtowanie cech sprężystych struktury glutenowej (rys. 1).



Rys. 1. Porównanie składu frakcyjnego białek mąki z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej.

Fig. 1. Comparing fractional composition of proteins in einkorn and common wheat flour.

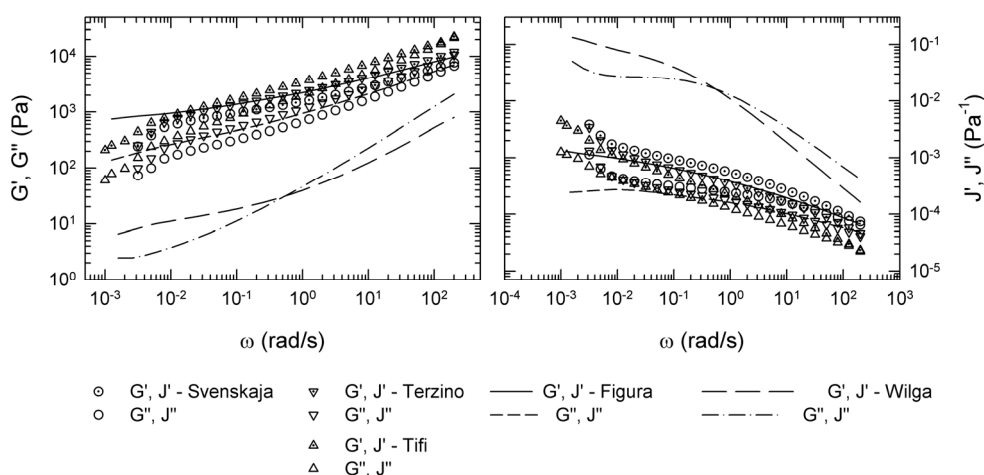
Mąka z samopszy nieznacznie różniła się łączną zawartością albumin i globulin, od 20 (Tifi) do 21,9 % (Svenskaja). Zawarość prolamin rozpuszczalnych w 0,05 M kwasie octowym zmieniała się w zakresie od 61,8 (Svenskaja) do 68,5 % (Tifi), a glutelin od 11,9 (Terzino) do 18,3 % (Svenskaja). Łącznie białka glutenowe stanowiły 79,9 (Terzino) do 81 % (Tifi) układu białkowego mąki z samopszy i wykazały całkowitą zdolność dyspergowania. Mimo odmienności metody analitycznej oraz innego rocznika zbioru samopszy, otrzymane wyniki są bardzo podobne do wyników oznaczenia składu frakcyjnego białek tych trzech odmian samopszy uzyskanych metodą RP-HPLC przez Wiesera i wsp. [30]. Sumując zawartość poszczególnych frakcji albumin i globulin oraz gliadyn i podjednostek LMW i HMW glutenin autorzy ci ustalili, że albuminy i globuliny stanowiły od 14,1 (Terzino) do 16,8 % (Tifi), prolaminy (gliadyny) od 68,4 (Svenskaja) do 76,8 % (Tifi), a gluteniny od 9,1 (Terzino) do 15,6 % (Svenskaja); łącznie białka glutenowe stanowiły od 83,2 (Tifi) do 85,9 % (Terzino). Przy tak znacznym podobieństwie ogólnego składu frakcyjnego białek glutenowych samopszy trzech badanych odmian przyczyn zróżnicowania właściwości fizykochemicznych otrzymanego z nich glutenu należy upatrywać w różnicach zawartości i wła-

ściwości fizykochemicznych poszczególnych frakcji gliadyn i podjednostek LMW i HMW glutenu.

Badania właściwości reologicznych glutenu z samopszy wykonano w zakresie bardzo małych odkształceń względnych metodą dynamicznego ścinania oscylacyjnego, stosując amplitudę odkształcenia  $\gamma = 3\%$ .

W badaniach wstępnych zweryfikowano zakres lepkości liniowej ciast glutenowych przy częstotliwości oscylacji  $\omega = 1$  rad/s oraz metodą Kroniga-Kramersa [22]. We wszystkich badanych preparatach glutenu stwierdzono zachowanie liniowe w całym zakresie częstotliwości oscylacji.

Na rys. 2. przedstawiono spektra mechaniczne glutenu w układzie współrzędnych  $G', G'' = f(\omega)$  oraz  $J', J'' = f(\omega)$ . Podatność zachowawczą  $J'$  wiąże z modulem zachowawczym  $G'$  zależność  $J' = G'/(G'^2 + G''^2)$ , a podatność stratności  $J''$  z modulem stratności zależność  $J'' = G''/(G'^2 + G''^2)$ .



Rys. 2. Spektra mechaniczne glutenu otrzymanego z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej.

Fig. 2. Mechanical spectra of gluten obtained from einkorn and common wheat.

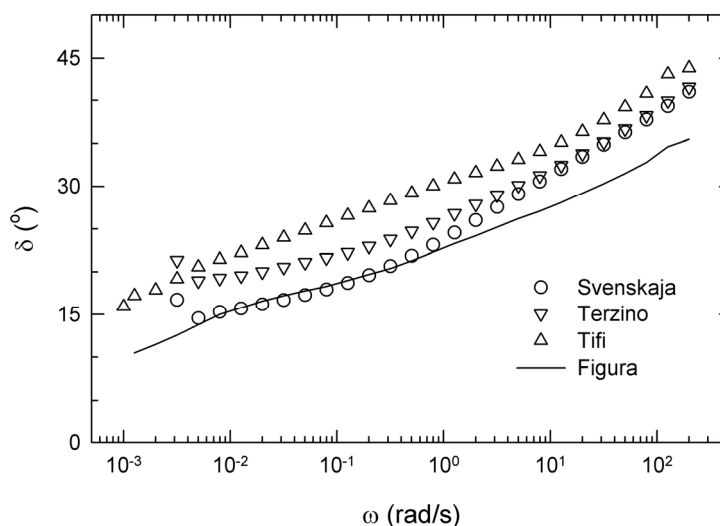
Spektra mechaniczne glutenu z samopszy zajmują obszar wartości modułów  $G'$  i  $G''$  oraz podatności  $J'$  i  $J''$  typowy dla glutenu z pszenicy zwyczajnej o przeciętnej lepkości. Dla porównania, na wykresach umieszczono również spektrum mechaniczne glutenu z badanej w tej pracy pszenicy o dobrej wartości wypiekowej (Figura) oraz bardzo słabej pszenicy zwyczajnej odmiany Wilga [22, 24]. Jak wykazano [24], spektra mechaniczne glutenu z pszenicy zwyczajnej o bardzo dobrej wartości wypiekowej, jak np. odmiana Begra, przebiegają w układzie współrzędnych  $G', G'' = f(\omega)$  powyżej obszaru zajętego na rys. 2. przez spektrum mechaniczne glutenu z pszenicy 'Figura'.

Krzywe modułów  $G'$  i  $G''$  oraz podatności  $J'$  i  $J''$  w całym badanym zakresie częstotliwości oscylacji są nachylone do osi  $\omega$  bardziej stromo niż w przypadku glutenu z pszenicy Figura, a w zakresie  $\omega$  między 100 a 200 rad/s zbliżają się do punktu przecięcia, lecz go nie osiągają, powyżej którego krzywa  $G''$  biegnie powyżej  $G'$  ( $J''$  biegnie poniżej  $J'$ ).

W zakresie małych częstotliwości oscylacji  $\omega$  na spektrach mechanicznych glutenu z pszenicy zwyczajnej zaznacza się początek obszaru plateau lepkosprężystego, podczas gdy w glutenie z samopszy zaznacza się pewne osłabienie struktury glutenu o niewyjaśnionym podłożu, najprawdopodobniej związanym z labilnością sieci wiązań wodorowych.

Na rys. 3. przedstawiono spektra mechaniczne glutenu z samopszy i pszenicy zwyczajnej jako zależność kąta opóźnienia fazowego  $\delta$  od częstotliwości oscylacji. Ciała lepkosprężyste wykazujące wielkość kąta fazowego  $0 < \delta \leq 45^\circ$  mają przewagę cech sprężystych tym większą, im bardziej wartość  $\delta$  maleje [12].

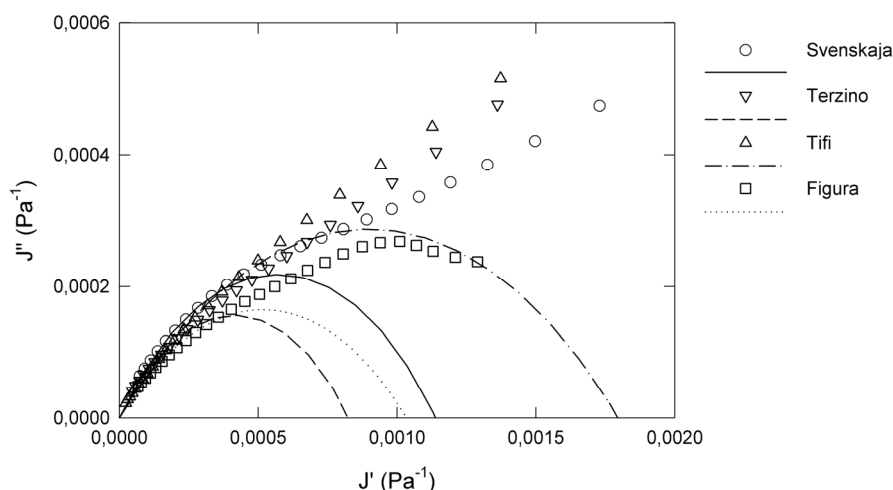
Gluten z samopszy w całym badanym zakresie częstotliwości oscylacji wykazał mniej cech sprężystych niż gluten z pszenicy zwyczajnej. Tylko w zakresie częstotliwości oscylacji 0,007 do 0,03 rad/s krzywe kąta  $\delta$  glutenu z samopszy 'Svenskaja' i pszenicy 'Figura' pokrywały się. Największy udział cech lepkich w całym badanym zakresie częstotliwości oscylacji wykazał gluten z samopszy 'Tifi', osiągając przy  $\omega = 200$  rad/s wartość  $43,7^\circ$ , a zatem blisko granicy przejścia do obszaru przewagi właściwości lepkich nad sprężystymi.



Rys. 3. Spektra mechaniczne glutenu z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej jako funkcja  $\delta=f(\omega)$ .

Fig. 3. Mechanical spectra of einkorn and common wheat gluten as a function of  $\delta=f(\omega)$ .

Na rys. 4. spektra mechaniczne glutenu z samopszy i pszenicy zwyczajnej przedstawiono na płaszczyźnie zespolonej z zaznaczonymi łukami dopasowania funkcji Cole-Cole do danych doświadczalnych. Dzięki liniowej skali osi  $J'$  i  $J''$  silniej wyeksponowane zostały różnice ilościowe i jakościowe w przebiegu spektrów mechanicznych. W pewnym obszarze dużych i największych częstotliwości oscylacji  $\omega$  punkty doświadczalne układają się na łuku przechodzącym przez początek układu, który można opisać równaniami Cole-Cole [24, 27]. Uzyskano bardzo dobre dopasowanie parametrów równań Cole-Cole do danych doświadczalnych, wyrażające się współczynnikiem determinacji  $R^2 > 0,99$  (tab. 2).



Rys. 4. Spektra mechaniczne glutenu z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej przedstawione na płaszczyźnie zespolonej z zaznaczonymi łukami dopasowania funkcji Cole-Cole (linie) do danych doświadczalnych (punkty).

Fig. 4. Mechanical spectra of einkorn and common wheat gluten in the complex plane with marked Cole-Cole arcs (lines) fitted to experimental data (points).

Największą wartość modułu plateau lepkościowego  $G_N^0$ ,  $\sim 1210$  Pa wykazał gluten z samopszy ‘Terzino’, a najmniejszą,  $\sim 556$  Pa, gluten z odmiany ‘Tifi’ (tab. 2, rys. 5). Z dotychczasowych badań wynika, że rozpiętość  $G_N^0$  glutenu z pszenicy zwyczajnej, wyznaczonego w temp.  $20$  °C, mieści się w przedziale od  $14$  do  $\sim 3300$  Pa, podczas gdy w przypadku glutenu z krajowych odmian pszenicy stwierdzono rozpiętość od  $96$  do  $\sim 2000$  Pa [16, 22 - 24].

Wystąpiło bardzo silne zróżnicowanie wartości częstotliwości charakterystycznej  $\omega_0$  między poszczególnymi preparatami glutenu z samopszy, obejmujące trzy rzędy wielkości, co wiąże się z szerokością piku stratności na krzywej  $J''$  (tab. 2, rys. 5).

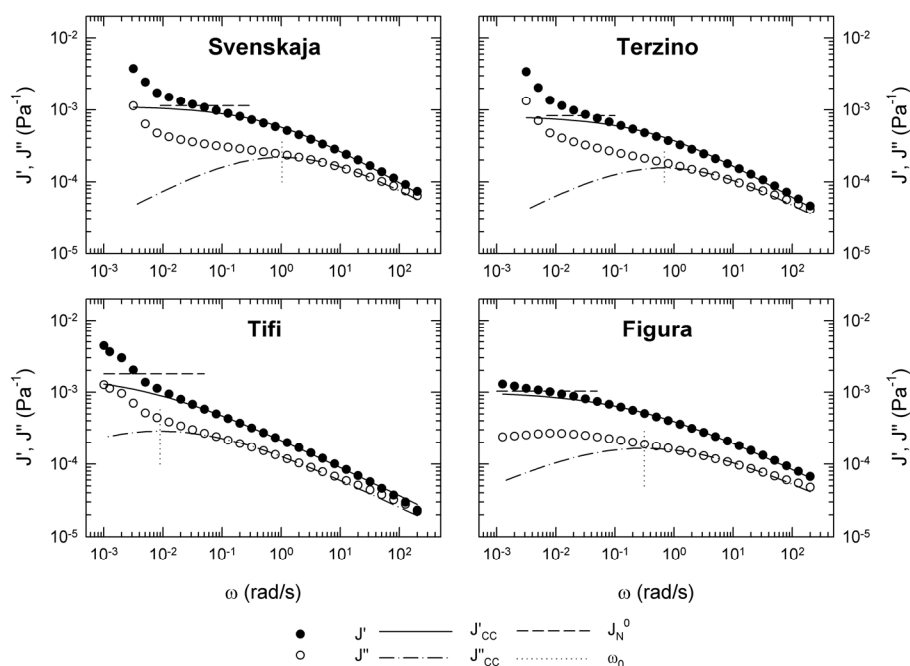


Tabela 2

Parametry reologiczne glutenu z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej wyznaczone z równań Cole-Cole.

Rheological parameters of gluten obtained from einkorn and common wheat computed using Cole-Cole equations.

Gluten	$G_N^0$ [Pa]	$J_N^0$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\omega_0$ [rad s <sup>-1</sup> ]	$n$	$r$
Svenskaja	877,7	$1,139 \cdot 10^{-3}$	1,03	0,467	0,9985
Terzino	1209,6	$8,267 \cdot 10^{-4}$	0,68	0,460	0,9977
Tifi	556,4	$1,797 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,395	0,9985
Figura	967,2	$1,034 \cdot 10^{-3}$	0,31	0,393	0,9970



Rys. 5. Spektra mechaniczne glutenu z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej jako funkcja  $J', J'' = f(\omega)$  z zaznaczonymi, obliczonymi z równań Cole-Cole, krzywymi  $J'$  ( $J'_{CC}$ ) i pikiem stratności ( $J''_{CC}$ ) na krzywej  $J''$  oraz zaznaczonym położeniem parametrów  $J_N^0$  i  $\omega_0$ .

Fig. 5. Mechanical spectra of gluten from einkorn and common wheat as a function  $J', J'' = f(\omega)$ . The curves computed using Cole-Cole equations, i.e.  $J'_{CC}$  and loss peak  $J''_{CC}$ , as well as the position of the parameters:  $J_N^0$  on  $J'$  curve and  $J_N^0$  on  $J''$  curve are shown.

Im szerszy jest pik stratności (lepkiego rozproszenia energii) na krzywej  $J''$ , a jego częstotliwość charakterystyczna (środkowa)  $\omega_0$  przesunięta w lewo, tym większą ruchliwość wykazują elementy strukturalne sieci lepkosprężystej [27], w tym przypadku glutenowej. Wielkość tego łuku w odniesieniu do glutenu z samopszy Tifi (rys. 5) wskazuje na wyjątkowo słabą strukturę sieci wiązań w matrycy glutenowej. Równie małą wartość  $\omega_0$ , jak na spektrum mechanicznym glutenu z samopszy Tifi, tj. 0,01 rad/s, zaobserwowano również w przypadku glutenu z orkisz odmiany Schwabenkorn [22]. Porównanie wyników badań 14 próbek glutenu z pszenicy zwyczajnej odmiany Begra i Wilga ze zbiorów 1996 - 2002 wykazało, że wartość ta mieściła się w przedziale 0,14 - 3,8 rad/s [24].

### Wnioski

1. Układ białek glutenowych mąki z pszenicy samopszy wykazuje mniejszą zdolność pęcznienia niż układ białek glutenowych mąki z pszenicy zwyczajnej; mniejsza jest wydajność glutenu mokrego oraz większa rozplywalność w porównaniu z glutenem pszenicy zwyczajnej.
2. Białka glutenowe mąki z samopszy wykazują zdolność całkowitego dyspergowania w środowisku 0,05 M kwasu octowego i 0,1 M NaOH, natomiast w skład białek glutenowych pszenicy zwyczajnej o dobrej wartości wypiekowej wchodzi pewna ilość białek glutenowych nierozpuszczalnych w tych środowiskach.
3. Gluten z samopszy odmian Svenskaja, Terzino i Tifi różni się w istotny sposób proporcjami udziału cech lepkich i sprężystych w ogólnej lepkosprężystości, o czym świadczą różnice kąta opóźnienia fazowego  $\delta$  w badanym zakresie częstotliwości oscylacji. W porównaniu z glutenem z pszenicy zwyczajnej gluten z samopszy wykazuje większy udział cech lepkich.
4. Różnice wielkości modułu plateau lepkosprężystego  $G_N^0$ , podatności plateau  $J_N^0$  i szerokości oraz wielkości piku lepkiego rozproszenia energii na krzywej  $J''$ , wyrażone jako częstotliwość charakterystyczna  $\omega_0$  i parametr  $n$  glutenu trzech badanych odmian samopszy wskazują na duże zróżnicowanie gęstości sieci matrycy glutenowej, przy czym najsłabszą strukturę sieci wykazuje gluten z samopszy odmiany Tifi.
5. Labilność struktury sieci matrycy glutenu z samopszy ujawnia się podczas badań metodą ścinania oscylacyjnego w zakresie najmniejszych badanych częstotliwości oscylacji, tj.  $<0,007$  rad/s.

### Literatura

- [1] Abdel-Aal E.S.M., Hucl P., Sosulski F.W., Bhirud P.R.: Kernel, milling and baking properties of spring-type spelt and einkorn wheats. *J. Cereal Sci.*, 1997, **3** (26), 363-370.

- [2] 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, **6 (15)**, 737-747.
- [3] Alvarez J.B., Moral A., Martín L.M.: Polymorphism and genetic diversity for the seed storage proteins in spanish cultivated einkorn wheat (*Triticum monococcum* L. ssp. *monococcum*). *Genetic Resources and Crop Evolution*, 2006, **5 (53)**, 1061-1067.
- [4] Bavec F., Bavec M.: *Organic production and use of alternative crops*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton 2007.
- [5] Borghi B., Castagna R., Corbellini M., Heun M., Salamini F.: Breadmaking quality of einkorn wheat (*Triticum monococcum* L. ssp. *monococcum*). *Cereal Chem.*, 1996, **2 (73)**, 208-214.
- [6] Brandolini A., Hidalgo A., Moscaritolo S.: Chemical composition and pasting properties of einkorn (*Triticum monococcum* L. ssp. *monococcum*) whole meal flour. *J. Cereal Sci.*, 2008, **3 (47)**, 599-609.
- [7] Brandolini A., Hidalgo A., Plizzari L.: Storage-induced changes in einkorn (triticum monococcum L.) and breadwheat (*Triticum aestivum* L. ssp. *aestivum*) flours. *J. Cereal Sci.*, 2010, **2 (51)**, 205-212.
- [8] Ciaffi M., Dominici L., Lafiandra D.: Gliadin polymorphism in wild and cultivated einkorn wheats. *Theor Appl Genet*, 1997, **1 (94)**, 68-74.
- [9] Coates J.H., Simmonds D.H.: Proteins of wheat and flour. Extraction, fractionation, and chromatography of the buffer-soluble proteins of flour. *Cereal Chem.*, 1961, **3 (38)**, 256-271.
- [10] Corbellini M., Empilli S., Vaccino P., Brandolini A., Borghi B., Heun M., Salamini F.: Einkorn characterization for bread and cookie production in relation to protein subunit composition. *Cereal Chem.*, 1999, **5 (76)**, 727-733.
- [11] D'Egidio M.G., Nardi S., Vallega V.: Grain, flour, and dough characteristics of selected strains of diploid wheat, *Triticum monococcum* L. *Cereal Chem.*, 1993, **3 (70)**, 298-303.
- [12] Ferry J.D.: *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, New York 1980.
- [13] Hidalgo A., Brandolini A.: Tocols stability during bread, water biscuit and pasta processing from wheat flours. *J. Cereal Sci.*, 2010, **2 (52)**, 254-259.
- [14] Jankiewicz M., Pomeranz Y.: Isolation and characterisation of wheat flour proteins. I. Separation of salt- and acid dispersible proteins by gel filtration, polyacrylamide gel electrophoresis and sucrose gradient ultracentrifugation. *J. Sci. Food Agric.*, 1965, **11 (16)**, 644-652.
- [15] Lampi A.M., Nurmi T., Ollilainen V., Piironen V.: Tocopherols and tocotrienols in wheat genotypes in the HEALTHGRAIN diversity screen. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **21 (56)**, 9716-9721.
- [16] Lefebvre J., Pruska-Kedzior A., Kedzior Z., Lavenant L.: A phenomenological analysis of wheat gluten viscoelastic response in retardation and in dynamic experiments over a large time scale. *J. Cereal Sci.*, 2003, **3 (38)**, 257-267.
- [17] Li L., Shewry P.R., Ward J.L.: Phenolic acids in wheat varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **21 (56)**, 9732-9739.
- [18] Løje H., Møller B., Laustsen A. M., Hansen Å.: Chemical composition, functional properties and sensory profiling of einkorn (*Triticum monococcum* L.). *J. Cereal Sci.*, 2003, **2 (37)**, 231-240.
- [19] PN-A-74012:1993. Ziarno zbóż i przetwory zbożowe. Oznaczanie wilgotności (podstawowa metoda odwoławcza).
- [20] Nurmi T., Nystrom L., Edelmann M., Lampi A.M., Piironen V.: Phytosterols in wheat genotypes in the HEALTHGRAIN diversity screen. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **21 (56)**, 9710-9715.
- [21] Piironen V., Edelmann M., Kariluoto S., Bedo Z.: Folate in wheat genotypes in the HEALTHGRAIN diversity screen. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **21 (56)**, 9726-9731.
- [22] Pruska-Kedzior A., Kedzior Z., Klockiewicz-Kaminska E.: Comparison of viscoelastic properties of gluten from spelt and common wheat. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, **1 (227)**, 199-207.
- [23] Pruska-Kędzior A., Kędzior Z., Bera E., Hryciuk K., Golińska-Krysztofiak J.: Application of dynamic rheology methods to describing viscoelastic properties of wheat gluten. *EJPAU*, 2005, **2 (8)**.

- [24] Pruska-Kędzior A.: Zastosowanie metod reologii fenomenologicznej do kwantyfikacji właściwości lepkością glutenu pszennego. Rozpr. nauk., Wyd. AR w Poznaniu, Poznań 2006, (373), 141.
- [25] Serpen A., Gokmen V., Karagoz A., Koxsel H.: Phytochemical quantification and total antioxidant capacities of emmer (*Triticum dicoccum* Schrank) and einkorn (*Triticum monococcum* L.) wheat landraces. J. Agric. Food Chem., 2008, 16 (56), 7285-7292.
- [26] Suchowilska E., Wiwart M., Borejszo Z., Packa D., Kandler W., Krska R.: Discriminant analysis of selected yield components and fatty acid composition of chosen *Triticum monococcum*, *Triticum dicoccum* and *Triticum spelta* accessions. J. Cereal Sci., 2009, 2 (49), 310-315.
- [27] Tschoegl N.W.: The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior: An introduction. Springer-Verlag, Berlin 1989.
- [28] Tyburski J.: Organic farming in Poland: Past, present and future perspectives. In: Organic agriculture: Sustainability, markets, and policies, OECD Ed. CABI Pub., 2003, pp. 301-309.
- [29] Tyburski J., Babalski M.: Uprawa i przetwórstwo pszenicy orkisz. CDR, Radom 2006.
- [30] Wieser H., Mueller K.J., Koehler P.: Studies on the protein composition and baking quality of einkorn lines. Eur. Food Res. Technol., 2009, 3 (229), 523-532.

## COMPARING FUNCTIONAL PROPERTIES OF GLUTEN FROM EINKORN AND COMMON WHEAT

### Summary

The research comprised the fractional composition of proteins in the flour from einkorn grain (*Triticum monococcum* L. ssp. *monococcum*) of the Svenskaja, Terzino, and Tifi cultivars, as well as in the flour from common wheat (*T. aestivum* L. ssp. *aestivum*) of the Figura cultivar; the rheological properties of gluten, washed-out from the flours studied, were also analyzed. The fractional composition of proteins in einkorn and wheat flours was determined using a three-step extraction method. The gluten proteins consisted of 79.9 (Terzino) to 81 % (Tifi) of the protein system in the flour from einkorn grain and proved to have the ability to fully disperse. Determined were the mechanical spectra of gluten within the frequency range from 0.001 to 200 rad/s, at a temperature of 20 °C. Those mechanical spectra were described using Cole-Cole equations; the following was computed:  $G_N^0$  - viscoelastic plateau modulus;  $J_N^0$  - plateau compliance;  $\omega_0$  - characteristic frequency;  $n$  parameter. Compared to the wheat gluten, the einkorn gluten showed a higher contribution of its viscous properties to the overall viscoelasticity. The gluten obtained from the individual einkorn cultivars significantly differed in the contribution range of its viscous and elastic properties to the overall viscoelasticity; this was proved by the differences in the values of  $\delta$  phase angle in the analyzed range of the oscillation frequency. The differences in  $G_N^0$ ,  $J_N^0$ ,  $\omega_0$ , and  $n$  values of gluten found in three einkorn cultivars studied indicate a strong differentiation in their gluten matrix network density, and the weakest network structure shows gluten of Tifi einkorn cultivar. During the oscillatory shearing, in the range of the lowest oscillation frequencies analyzed, a certain lability of the network structure of the einkorn gluten is displayed.

**Key words:** einkorn, common wheat, gluten, rheology, Cole-Cole equations, viscoelasticity, prolamins, glutenins ☒

DOROTA OGRODOWSKA, RYSZARD ZADERNOWSKI, MAŁGORZATA  
TAŃSKA, SYLWESTER CZAPLICKI

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE NASION AMARANTUSA (*AMARANTHUS CRUENTUS*) POCHODZĄCEGO Z RÓŻNYCH REJONÓW UPRAWY W POLSCE

### Streszczenie

Celem pracy było określenie zmienności cech fizycznych nasion amarantusa w zależności od rejonu uprawy oraz roku zbioru. Materiał do badań stanowiły nasiona *Amaranthus cruentus* odmiany Aztek, pochodzące ze zbiorów w 2006, 2007 i 2008 r., z upraw zlokalizowanych w województwach: lubelskim, małopolskim oraz dolnośląskim. Oznaczono podstawowe cechy masowe (masę 1000 nasion, gęstość w stanie zsypanym i porowatość) i powierzchniowe (kąt usypu, kąt zsypania i współczynnik tarcia). Cechy geometryczne (długość, szerokość, średnicę zastępczą, obwód rzutu, pole powierzchni rzutu i kolistość rzutu) oraz barwę nasion analizowano, stosując technikę cyfrowej analizy obrazu.

Stwierdzono, że największą masą 1000 nasion charakteryzowała się próbka pochodząca z plantacji w Piaskach Górnych z roku 2008 (0,79 g). Gęstość w stanie zsypanym nasion amarantusa w zależności od roku oraz miejsca uprawy mieściła się w przedziale od 819,56 kg/m<sup>3</sup> do 867,48 kg/m<sup>3</sup>. Wartość kąta usypu zawierała się w przedziale od 25,6° (próbki z okolic Lublina) do 30,6° (próbki z Piasków Górnych) – rok 2008 oraz kątem zsypania zawierającym się w przedziale od 22,7° do 29,4° z plantacji z okolic Lublina, odpowiednio w roku 2008 i 2007. Nasiona amarantusa uprawianego w 2007 r. w Piaskach charakteryzowały się najmniejszą długością (1,27 mm) oraz szerokością (1,10 mm). Natomiast nasiona roślin uprawianych w tym samym regionie, lecz w 2008 r. miały największą długość (1,39 mm) oraz szerokość (1,20 mm). Jaśniejsze okazały się nasiona pochodzące z roku 2008, w przypadku których składowa L\* wynosiła > 86 %.

**Słowa kluczowe:** amarantus, nasiona, cechy powierzchniowe, cechy masowe, cechy geometryczne, barwa

### Wprowadzenie

Amarantus (szarłat) zaliczany jest do rodziny *Amaranthaceae*, rodzaj *Amaranthus*, gatunek *Amaranthus cruentus*. Należy on do najstarszych roślin uprawnych na świecie [2]. Szarłat uprawia się w wielu krajach obu Ameryk, południowo-wschodniej

---

*Mgr inż. D. Ogrodowska, prof. dr hab. R. Zadernowski, dr inż. M. Tańska, dr inż. S. Czaplicki, Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Pl. Cieszyński 1, 10-957 Olsztyn*

Azji oraz w Afryce. Plantacje zlokalizowane są również w wielu państwach europejskich, w tym także od początku lat 90. XX w. w Polsce.

Przeprowadzone doświadczenia polowe w wybranych kilkudziesięciu gospodarstwach rolnych wykazały, że szarłat może być uprawiany w różnych regionach klimatyczno-glebowych Polski, uzyskując plon od 1,8 do 3,5 t/ha [15]. Obecnie największe plantacje tej rośliny zlokalizowane są w województwach: lubelskim, małopolskim oraz świętokrzyskim. Jak podaje przedstawiciel firmy „Szarłat” – pierwszego w Polsce przedsiębiorstwa zajmującego się przetwarzaniem amarantusa – koszty uprawy szarłatu są dużo mniejsze niż innych zbóż. Najwyższą pozycję w nakładach finansowych stanowią koszty zbioru i dosuszania nasion. Zbiór nasion, przypadający na okres od końca września do końca października, można przeprowadzać ręcznie, jedno- lub wieloetapowo. Zbiór jednoetapowy kombajnem zbożowym polecany jest na dużych plantacjach, gdy dojrzałe rośliny tworzą zwarty, równy łan. Zbiór ręczny lub wieloetapowy umożliwia właściwe dosuszenie nasion i zachowanie większej ich czystości. Stosuje się go w przypadku małych plantacji, silnych opadów w okresie zbiorów oraz plantacji nasiennych [3, 7]. Suszenie nasion amarantusa stanowi istotny element ich obróbki pozbiorecznej, przygotowujący je do dalszego przerobu. Wraz ze wzrostem zawartości wody w ziarnie zmieniają się jego właściwości fizyczne, których znajomość jest konieczna przy projektowaniu maszyn i urządzeń rolniczych [24]. Wiedza na temat właściwości fizycznych przetwarzanych materiałów oraz poznanie wzajemnych relacji zachodzących pomiędzy materiałem a systemem technicznym będzie mieć niewątpliwie wpływ na jakość produktu oraz bezpieczny przebieg zachodzących procesów technologicznych [6].

Spośród materiałów roślinnych, najlepiej poznanym pod względem właściwości fizycznych, w tym strukturalno-mechanicznych, są ziarniaki pszenicy. Nasiona amarantusa niewspółmiernie różnią się wielkością i kształtem od ziaren zbóż chlebowych [1, 4] i należą do najdrobniejszych spośród pozyskiwanych w Polsce nasion roślin uprawnych [22]. Areał ich uprawy zwiększa się corocznie od kilku hektarów na początku lat 90. XX w. do kilkuset obecnie. Zarówno konsumenci, jak i rolnicy przekonują się do tej niekonwencjonalnej rośliny. Nasiona szarłatu wykorzystuje się do produkcji oleju, mąki, płatków, nasion ekspandowanych – poppingu, niektórych rodzajów pieczywa [8] oraz wyrobów cukierniczych [21].

Nasiona amarantusa są poddawane wielu operacjom technologicznym (m.in. rozdrabnianiu, płatkowaniu, ekspandowaniu), w których właściwości fizyczne surowca mają istotne znaczenie, dlatego celem pracy było określenie zmienności ważnych cech fizycznych nasion amarantusa w zależności od rejonu uprawy oraz roku zbioru nasion. Znajomość tych cech może zostać wykorzystana w doskonaleniu technologii w zakresie energooszczędności, wydajności, doskonalenia jakości produktu końcowego itp.

**Materiał i metody badań**

Materiał do badań stanowiły nasiona *Amaranthus cruentus* odmiany Aztek, oczyszczone na etapie zbioru. Nasiona pochodziły ze zbiorów w latach: 2006, 2007 i 2008, z upraw zlokalizowanych w województwach: lubelskim, małopolskim oraz dolnośląskim (tab. 1).

Tabela 1

Oznakowanie próbek nasion amarantusa.  
Amaranth seed samples identification.

Próbka Sample	Miejsce uprawy (miejsowość/województwo) Place of growing (locality/Province)	Rok uprawy Year of growing
1	Hebdów/małopolskie	2007
2	Łaziska/lubelskie	2007
3	Piaski/lubelskie	2007
4	Oleśnica/dolnośląskie	2007
5	ok. Lublina/lubelskie	2007
6	Nowy Gaj/lubelskie	2007
7	Piaski Górne/lubelskie	2006
8	Piaski/lubelskie	2008
9	ok. Lublina/lubelskie	2008
10	Nowy Gaj/lubelskie	2008
11	Piaski Górne/lubelskie	2008

Przed wykonaniem właściwych analiz, w nasionach amarantusa oznaczono wilgotność [16], a następnie ujednotcono w nich zawartość wody.

Badania wykonywano w dwóch etapach: W pierwszym etapie oznaczano podstawowe cechy masowe oraz powierzchniowe nasion amarantusa. Spośród cech masowych do charakterystyki fizycznej próbek wybrano: masę tysiąca nasion [17] oraz gęstość w stanie zsylnym [5].

Masę tysiąca nasion oznaczano, ważąc 100 nasion amarantusa (odliczanych ręcznie) na wadze analitycznej serii WPA-WAA firmy Radwag ( $\pm 0,0001$  g) w 10 powtórzeniach. Uzyskane wyniki mnożono przez 10, a następnie uśredniano. Oznaczanie gęstości w stanie zsylnym wykonywano następująco: do zważonego, na wadze laboratoryjnej Medicat LTD 1600 C, skalibrowanego cylindra klasy A o pojemności 250 cm<sup>3</sup> wsypywano powoli, ruchem jednostajnym, nasiona o objętości 100 cm<sup>3</sup>, po czym ca-

łość ważono. Masę netto o podanej objętości przeliczano na  $\text{kg/m}^3$ . Porowatość badanych nasion obliczano z równania zaproponowanego przez Rajabipour i wsp.[17]:

$$P = [(\gamma - \gamma_2) / \gamma] \times 100 \%,$$

gdzie:  $\gamma$  – masa właściwa ziarna [ $\text{kg/m}^3$ ],  $\gamma_2$  – gęstość w stanie zsypanym [ $\text{kg/m}^3$ ].

Analizując cechy powierzchniowe nasion amarantusa mierzono kąt usypu i kąt zsypania wg zmodyfikowanej metody Szota [22] oraz wyznaczano współczynnik tarcia [23].

Kąt usypu oznaczano w przyrządzie składającym się z komory o średnicy 80 mm i wysokości 60 mm, mającej ruchomą zasuwę nad otworem zsypanym. Po napełnieniu komory ok. 280 g nasion i wysunięciu zasuw, nasiona swobodnie przesywały się do naczynia ustawionego poniżej. Kąt usypu odczytywano ze skali przyrządu umieszczonej na ścianie komory.

W przypadku pomiaru kąta zsypania przyrząd do pomiaru tej cechy (naczynie o szerokości 40 mm, którego bok stanowi trójkąt prostokątny równoramienny o długości przyprostokątnych 140 mm) napełniano całkowicie nasionami (ok. 280 g). Powolnym, jednostajnym ruchem przechyleno część roboczą przyrządu do pozycji pomiarowej i oczekiwano aż nasiona przestały się zsypywać. Wartość kąta zsypania odczytywano ze skali przyrządu.

Przyrząd do pomiaru współczynnika tarcia statycznego (równia pochyła o szerokości 80 mm i długości 600 mm) składał się z rynny pomiarowej, na którą nakłada się wybrany rodzaj materiału, skali pomiarowej oraz pokrętła podnoszącego ramię dźwigni. Na ustawione poziomo ramię dźwigni (położenie „0”), w jego górnej części rozsypanyo niewielką ilość ziarna (w jednej warstwie i linii). Pokręcając pokrętłem doprowadzano do pozycji, w której nasiona zaczęły się zsypywać. Wówczas odczytywano wynik ze skali wyrażonej w stopniach katowych (z tablic odczytywano wartość  $\text{tg } \alpha$ ).

Wszystkie analizy tego etapu wykonano w 10 powtórzeniach.

W drugim etapie badań analizowano cechy geometryczne oraz barwę powierzchni nasion amarantusa. Charakterystyki wybranych losowo nasion z każdej próbki dokonywano według metodyki własnej przy użyciu zestawu do cyfrowej analizy obrazu, składającego się z kamery cyfrowej Nikon DXM 1200 (rozdzielczość  $1280 \times 1024$  pikseli = 1,4 mln pikseli), oświetlenia KAISER RB HF składającego się z 4 lamp fluorescencyjnych 36 W o temp. barwowej ok. 5400 K, komputera z kartą akwizycji obrazu przeznaczoną do Digital Camera DXM 1200 oraz oprogramowania LUCIA G (Laboratory Universal Computer Image Analysis) wersja 4,80.

Mierzono sześć cech geometrycznych: długość, szerokość, średnicę zastępczą, obwód rzutu, pole powierzchni rzutu oraz kolistość. Uzyskane wartości zostały przeliczone przy użyciu oprogramowania LUCIA G ver. 4,80.



Do analizy z każdej próbki pobierano po 100 nieuszkodzonych nasion, które układano pojedynczo na płytce pomiarowej w odległości 13 cm od obiektywu kamery.

Barwę powierzchni nasion wyrażano za pomocą składowych modelu CIE  $L^*a^*b^*$ , w którym:

$L^*$  – jasność barwy,

$a^*$  – barwa: zielona (ujemne wartości  $a^*$ ), czerwona (dodatnie wartości  $a^*$ ),

$b^*$  – barwa: niebieska (ujemne wartości  $b^*$ ), żółta (dodatnie wartości  $b^*$ ), przyjmuje wartości z zakresu od -120 do +120; jeśli  $a^* = 0$  oraz  $b^* = 0$  – barwa szara.

Uzyskane wyniki badań analizowano statystycznie z użyciem programu Statistica 9.0 PL (StatSoft Polska). Do wykazania istotności różnic pomiędzy próbkami zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) z testem Duncana, w którym jako krytyczny poziom istotności przyjęto  $\alpha < 0,05$ .

### Wyniki i dyskusja

Wilgotność jest ważnym parametrem technologicznym nasion. Jak podają Waszkiewicz i Nowakowski [24], wraz ze wzrostem zawartości wody w ziarnie zmieniają się jego właściwości fizyczne. Ze względu na wysokie wymagania termiczne, amarantus wysiewa się w drugiej połowie maja by uniknąć wiosennych przymrozków. Jednak z uwagi na długi okres wegetacyjny nie należy nadmiernie opóźniać siewu, gdyż wpłynie to na znaczne zmniejszenie plonu oraz utrudni zbiór w warunkach jesiennych opadów [3]. Opady w okresie zbioru utrudniają omłot, a zebrane nasiona mają dużą wilgotność. Bez natychmiastowego dosuszania nasion wilgotność ta może być przyczyną utraty całego plonu w infekcji grzybowych [7].

Wilgotność nasion amarantusa była zróżnicowana i kształtowała się na poziomie od 6,18 % (próbka 7) do 12,05 % wody (próbka 9) (tab. 2). Nasiona próbki 7. zostały zebrane w 2006 r., a ich średnia wilgotność była najmniejsza i różniła się istotnie od pozostałych wyników. Wilgotność nasion zebranych w 2007 r. wynosiła od 8,06 % (próbka 6) do 10,56 % (próbka 1), natomiast w 2008 r. od 7,63 % (próbka 10) do 12,05 % (próbka 9). Różnice statystycznie istotne można tłumaczyć warunkami pogodowymi w poszczególnych latach. W ujęciu hydrologicznym suma opadów w Polsce z 2006 r. wynosiła 574,4 mm i była mniejsza od przeciętnych o 16,8 mm [18]. W 2007 r. wynosiła natomiast 777,4 mm i była wyższa od poprzedniego roku aż o 203,0 mm. Rok 2007 był rokiem wilgotnym [19]. W 2008 r. suma opadów wynosiła 621,6 mm [13].

Tabela 2

Wilgotność nasion amarantusa.  
Moisture content in amaranth seeds.

Próbka Sample	Zawartość wody [%] / Water content [%] ( $\bar{X} \pm s$ )	Istotność statyst. Statistical significance
1	10,56 ± 0,54	a
2	9,14 ± 0,03	b
3	10,42 ± 0,23	a
4	9,43 ± 0,22	b
5	8,21 ± 0,21	c
6	8,06 ± 0,06	c
7	6,18 ± 0,38	d
8	9,98 ± 0,17	e
9	12,05 ± 0,20	f
10	7,63 ± 0,03	g
11	11,73 ± 0,07	f

Wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie na poziomie istotności  $\alpha < 0,05$  (test Duncana) / Mean values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at  $\alpha < 0.05$  (Duncan's test).

Tabela 3

Charakterystyka cech masowych nasion amarantusa.  
Profile of mass features of amaranth seeds.

Próbka Sample	Masa 1000 nasion [g] Weight of 1000 seeds		Gęstość w stanie zsypanym Bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]		Porowatość warstwy ziarna Porosity of seed layer [%]	
1	0,719 ± 0,001	a	841,35 ± 0,54	a	41,46 ± 0,89	a
2	0,767 ± 0,005	b	867,48 ± 1,49	b	47,94 ± 0,11	b
3	0,722 ± 0,001	a	841,41 ± 2,04	a	46,40 ± 0,96	c
4	0,773 ± 0,009	b	857,99 ± 2,06	c	45,62 ± 0,26	c
5	0,662 ± 0,002	c	862,95 ± 2,56	d	45,21 ± 0,48	c
6	0,750 ± 0,004	d	860,75 ± 0,38	d	43,14 ± 0,12	d
7	0,760 ± 0,003	e	840,67 ± 2,16	a	41,54 ± 0,53	e
8	0,643 ± 0,001	g	839,07 ± 1,16	a	34,18 ± 1,11	g
9	0,745 ± 0,004	d	849,29 ± 0,51	f	30,99 ± 0,94	h
10	0,661 ± 0,003	c	819,56 ± 1,37	g	34,02 ± 0,21	g
11	0,793 ± 0,002	f	829,67 ± 0,34	e	32,58 ± 0,43	i

Objaśnienie jak pod tab. 2. / Explanatory note as in Tab. 2.

Masa 1000 nasion charakteryzuje dorodność nasion i stopień ich wykształcenia. Na ogół, im nasiona są większe i lepiej wykształcone, tym większą mają wartość jako materiał siewny [24]. Największą masą 1000 nasion, spośród nasion niefrakcjonowanych, charakteryzowała się próbka 11. (0,79 g), natomiast najmniej dorodne były nasiona próbek: 8. (0,64 g), 10. (0,66 g) oraz 5. (0,66 g). Masa 1000 nasion pozostałych próbek była zbliżona i kształtowała się w zakresie 0,72 - 0,75 g (tab. 3). Podobne wyniki uzyskał Szot [22], który badał masę 1000 nasion amarantusa w zakresie wilgotności od 5,5 do 37,4 % (odmiana populacyjna), uzyskując wyniki od 0,603 do 0,780 g oraz w zakresie wilgotności od 7,8 do 38,0 % (odmiana Rawa), uzyskując wyniki od 0,747 do 1,053 g. W podobnym, jak w niniejszej pracy, przedziale wilgotności (tab. 2) Szot [22] uzyskał masę 1000 nasion wynoszącą od 0,635 do 0,686 g (odmiana populacyjna) oraz od 0,747 do 0,790 g (odmiana Rawa). Dla porównania, Kaur i wsp. [9] podczas charakterystyki nasion *Amaranthus hypochondriacus* oraz *Amaranthus caudatus* oznaczyli masę 1000 nasion na poziomie 0,62 - 0,88 g i 0,46 - 0,70 g. Nasiona amarantusa w porównaniu z nasionami innych roślin uprawnych są lekkie, np. masa 1000 nasion komosy, która jest również pseudozbożem, wynosi od 2,53 do 3,11 g [23].

Gęstość w stanie zsypanym nasion amarantusa wynosiła od 819,56 kg/m<sup>3</sup> (próbka 10) do 867,48 kg/m<sup>3</sup> (próbka 2). Wartości tej cechy są porównywalne z uzyskanymi przez innych autorów. Diakun i Kaczor [4] oznaczyli gęstość nasypową nasion na poziomie 820 - 850 kg/m<sup>3</sup>, natomiast Abalone i wsp. [1] uzyskali 720 - 840 kg/m<sup>3</sup> nasion o wilgotności od 7,7 do 43,9 %. Szot [22], podczas badań nad cechami fizycznymi nasion amarantusa, stwierdził mniejszą gęstość w stanie zsypanym (802,00 - 784,00 kg/m<sup>3</sup>), analizując nasiona o wilgotności od 7,8 do 12,5 %.

Porowatość masy nasion jest to cecha, która odgrywa bardzo ważną rolę w procesie suszenia nasion. Jest to cecha bardzo istotna w przypadku nasion amarantusa, zbieranych późną jesienią, a więc w okresie krótkiego dnia, niskiej temperatury powietrza i wysokiej wilgotności. Nasiona po zbiorze mogą mieć powyżej 35 % wilgotności. Przy suszeniu takiego materiału ważny jest przepływ czynnika suszącego przez warstwę nasion i opór na jaki może napotkać [22]. Wartość porowatości zależy od wielkości, wilgotności, kształtu i sprężystości nasion, ich stanu powierzchni, ilości i rodzaju zanieczyszczeń, a także od rozmieszczenia masy zbożowej w silosie [14]. Analizując porowatość badanych próbek stwierdzono, że istotny wpływ na tę cechę masy nasiennej miał rok i rejon uprawy. Różnica pomiędzy próbkami z tego samego rejonu uprawy, ale z różnych lat zbiorów wynosiła 9 - 15 %. Wykazano, że istotnie mniejszą porowatością, w zakresie 31 - 34 %, cechowały się próbki z roku 2008. Porowatość pozostałych próbek kształtowała się w zakresie 41 - 48 %. Podobne wartości otrzymał Szot [22]. Wykazał on, że najmniejsza porowatość nasion amarantusa wynosiła ok. 40 %, a największa sięgała 48,5 % (przy nasionach bardzo wilgotnych). W przypadku amarantusa odmiany Rawa skrajne wartości wynosiły od 45,0 do 53 %.

Tabela 4

Charakterystyka cech powierzchniowych nasion amarantusa.  
Profile of surface characteristics of amaranth seeds.

Próbka Sample	Kąt usypu Repose angle [°]		Kąt zsyphu Chute angle [°]		Współczynnik tarcia Friction coefficient [tg $\alpha$ ]	
1	28,6 ± 0,2	af	27,5 ± 0,2	a	0,28 ± 0,004	af
2	26,0 ± 0,0	b	24,6 ± 0,2	b	0,29 ± 0,011	abf
3	29,1 ± 0,1	ad	27,5 ± 0,1	a	0,29 ± 0,003	abf
4	28,4 ± 0,2	a	26,8 ± 0,2	c	0,30 ± 0,004	bc
5	30,2 ± 0,2	cg	29,4 ± 0,3	d	0,32 ± 0,002	cd
6	29,1 ± 0,1	ae	28,0 ± 0,1	e	0,30 ± 0,006	ab
7	30,5 ± 0,0	c	28,9 ± 0,0	f	0,28 ± 0,001	af
8	29,9 ± 0,1	dce	27,1 ± 0,1	c	0,35 ± 0,025	e
9	25,6 ± 0,4	b	22,7 ± 0,4	h	0,28 ± 0,003	f
10	29,5 ± 0,5	defg	25,8 ± 0,3	i	0,33 ± 0,016	d
11	30,6 ± 1,5	c	28,3 ± 0,3	e	0,32 ± 0,002	cd

Objaśnienie jak pod tab. 2. / Explanatory note as in Tab. 2.

W tab. 4. zestawiono wyniki dotyczące cech powierzchniowych nasion amarantusa: kąta usypu, zsyphu oraz współczynnika tarcia. Zmienność wartości kątów zsyphu i usypu nasion jest bardzo istotna w ustalaniu parametrów technologii związanych z suszeniem, czyszczeniem, transportem, przeładunkiem i składowaniem [22]. Próbki charakteryzowały się kątem usypu w przedziale od 25,6° (próbka 9) do 30,6° (próbka 11). Szot [22], analizując odmiany populacyjne amarantusa uzyskał wartości w zakresie od 23,5° do 41,0°. Ten sam autor analizował również kąt usypu nasion odmiany Rawa, uzyskując wartości z przedziału od 38,0 do 53,3°.

Kąt zsyphu jest to najmniejszy kąt nachylenia płaszczyzny, przy którym ziarno się z niej ześlizguje. Wg Szota [22] kąt zsyphu nasion amarantusa zależy przede wszystkim od ich wilgotności i waha się w przedziale od 24,8 do 40,0°. W niniejszej pracy wartości tego parametru zawierały się w przedziale od 22,7° (próbka 9) do 29,4° (próbka 5).

Współczynnik tarcia statycznego jest definiowany podobnie jak kąt zsyphu, lecz wyrażany jest wartością tangensa kąta  $\alpha$ . Cecha ta określa wielkość tarcia między cząsteczką a materiałem konstrukcyjnym. Występuje głównie w procesach rozdzielania i transportu jako właściwość tarciowa [11]. Współczynnik badanych nasion oznaczono

na zróżnicowanym poziomie, w zakresie od 0,28 (próbka 9) do 0,35 (próbka 8). Vilche i wsp. [23] uzyskali znacznie niższe wartości współczynnika tarcia nasion komosy, zawierające się, w zależności od wilgotności, w zakresie od 0,145 do 0,265.

Nasiona amarantusa należą do najdrobniejszych spośród pozyskiwanych w Polsce nasion roślin uprawnych [22]. Mają one kształt pogrubionej soczewki, zbliżonej do kuli [1, 4, 12, 22]. Zarodek ma postać pierścienia obejmującego bielmo [12].

Tabela 5

Cechy geometryczne nasion amarantusa.

Geometrical features of amaranth seeds.

Próbka Sample	Miara statyst. Statistical measure	Długość Length [mm]		Szerokość Width [mm]		Średnica zastępcza Diamete- reivalent [mm]		Obwód rzutu Projection perimeter [mm]		Pole powierzchni rzutu Projection area [mm <sup>2</sup> ]		Kolistość Circularity	
1	$\bar{X} \pm s$	1,35±0,10	a	1,16±0,08	ad	1,23±0,08	a	3,92±0,27	a	1,19±0,16	a	0,97±0,030	a
	Zakres	1,14-1,35		0,98-1,31		1,05-1,38		3,35-4,46		0,86-1,50		0,79-1,00	
2	$\bar{X} \pm s$	1,34±0,11	a	1,17±0,10	ad	1,23±0,10	a	3,91±0,31	a	1,20±0,19	a	0,98±0,017	b
	Zakres	1,11-1,55		0,95-1,39		1,00-1,44		3,18-4,58		0,79-1,64		0,87-1,00	
3	$\bar{X} \pm s$	1,27±0,11	b	1,10±0,09	b	1,16±0,09	b	3,70±0,30	b	1,07±0,17	b	0,98±0,016	b
	Zakres	1,06-1,58		0,89-1,33		0,96-1,41		3,03-4,49		0,72-1,56		0,91-1,00	
4	$\bar{X} \pm s$	1,34±0,10	a	1,16±0,09	ad	1,22±0,09	a	3,89±0,28	ac	1,18±0,17	ac	0,97±0,030	b
	Zakres	1,07-1,58		0,82-1,35		0,98-1,43		3,11-4,54		0,75-1,61		0,94-1,00	
5	$\bar{X} \pm s$	1,29±0,13	b	1,11±0,11	bc	1,17±0,12	b	3,75±0,38	b	1,09±0,21	b	0,97±0,035	a
	Zakres	0,98-1,58		0,82-1,34		0,88-1,40		2,84-4,93		0,61-1,53		0,71-1,00	
6	$\bar{X} \pm s$	1,34±0,11	a	1,16±0,10	ad	1,22±0,10	a	3,89±0,32	ac	1,18±0,19	ac	0,98±0,017	b
	Zakres	1,11-1,55		0,93-1,39		1,02-1,44		3,24-4,53		0,81-1,62		0,89-0,99	
7	$\bar{X} \pm s$	1,33±0,12	a	1,16±0,09	ad	1,22±0,10	a	3,89±0,32	ac	1,18±0,19	ac	0,98±0,011	b
	Zakres	1,02-1,63		0,89-1,43		0,93-1,50		3,01-4,76		0,68-1,77		0,91-1,00	
8	$\bar{X} \pm s$	1,32±0,12	a	1,13±0,10	ce	1,20±0,11	d	3,82±0,34	c	1,14±0,21	c	0,97±0,015	a
	Zakres	1,06-1,68		0,89-1,37		0,96-1,43		3,07-4,63		0,73-1,61		0,86-0,99	
9	$\bar{X} \pm s$	1,33±0,11	a	1,18±0,10	a	1,23±0,10	a	3,90±0,36	ac	1,19±0,19	a	0,97±0,02	b
	Zakres	1,03-1,59		0,85-1,36		0,96-1,41		3,07-4,54		0,73-1,55		0,81-1,00	
10	$\bar{X} \pm s$	1,34±0,11	a	1,14±0,09	ae	1,21±0,09	a	3,87±0,29	ac	1,16±0,17	ac	0,97±0,020	a
	Zakres	1,03-1,62		0,85-1,34		0,92-1,43		3,02-4,60		0,66-1,61		0,81-1,00	
11	$\bar{X} \pm s$	1,39±0,12	c	1,20±0,10	f	1,27±0,10	e	4,04±0,33	d	1,27±0,21	d	0,97±0,021	a
	Zakres	1,06-1,65		0,85-1,44		0,99-1,50		3,13-4,89		0,76-1,77		0,76-0,99	

Objaśnienie jak pod tab. 2. / Explanatory note as in Tab. 2.

W tab. 5. przedstawiono wyniki analizowanych cech geometrycznych nasion amarantusa. Próbka 3. charakteryzowała się najmniejszą długością (1,27 mm) oraz szerokością (1,10 mm). Podobne wyniki uzyskano w przypadku próbki 5., natomiast nasiona próbki 11. miały największą długość (1,39 mm) oraz szerokość (1,20 mm). Różnice te były statystycznie istotne na poziomie istotności  $\alpha < 0,05$ . Największą grupę jednorodną statystycznie pod względem długości nasion stanowiły próbki: 1., 2., 4., 6., 7., 8., 9. i 10. Podobnie kształtowała się szerokość, z wykluczeniem próbki 8. Na tej podstawie można stwierdzić, że zarówno rok uprawy, jak i rejon uprawy nie były czynnikami różnicującymi badane próbki pod względem wymiarów nasion. Diakun i Kaczor [4], analizując nasiona *Amaranthus cruentus* określili ich szerokość od 1,36 mm do 1,40 mm. Abalone i wsp. [1], analizując cechy geometryczne nasion amarantusa uprawianego w Argentynie, ustalili, że w zależności od wilgotności długość nasion kształtuje się od 1,35 mm do 1,50 mm, natomiast szerokość od 1,22 mm do 1,37 mm. Według Szota [22] natomiast średnia szerokość nasion wynosi 1,19 mm, a długość 1,34 mm. Nieznacznie niższe wyniki uzyskali Zapotoczny i wsp. [25] (długość 1,21 mm, szerokość – 1,01 mm).

Średnica zastępcza badanych partii nasion amarantusa mieściła się w zakresie od 1,16 mm (próbka 3) do 1,27 mm (próbka 11). Nasiona amarantusa uprawianego w 2007 r. charakteryzowały się średnicą zastępczą w przedziale od 1,16 mm (próbka 3) do 1,23 mm (próbka 2), natomiast uprawianego w 2008 r. – w zakresie od 1,19 mm (próbka 8) do 1,26 mm (próbka 11). Nasiona pochodzące z 2006 r. miały średnią, w stosunku do omówionych lat, wartość średnicy zastępczej, równą 1,22 mm. Wynika z tego, że parametr ten był zróżnicowany pomiędzy poszczególnymi latami, ale różnica nie była statystycznie istotna. Rasio i wsp. [20] podczas badania nasion amarantusa uprawianego w Argentynie wyznaczyli ich średnicę równą 0,90 mm, natomiast Abalone i wsp. [1] podczas analizy nasion pochodzących z tego samego regionu ustalili, że wartości tej cechy mieściły się w zakresie od 1,10 mm do 1,24 mm.

Obwód rzutu jest uzależniony od ilości i głębokości deformacji powierzchni nasienia. W badanych nasion amarantusa zawierał się w przedziale od 3,70 mm (próbka 3, 2007 r.) do 4,04 mm (próbka 11, 2008 r.). Nasiona ze zbiorów w 2006 r. charakteryzowały się obwodem rzutu równym 3,89 mm. Wyniki te są zbliżone do uzyskanych przez Zapotoczno i wsp. [25], którzy określili tę cechę na poziomie 3,65 mm. Wymienieni autorzy analizowali również pole powierzchni rzutu nasion amarantusa, uzyskując wartość równą 1,07 mm<sup>2</sup>. W badaniach własnych wielkość pola powierzchni rzutu zawierała się w przedziale od 1,07 mm<sup>2</sup> (próbka 3) do 1,27 mm<sup>2</sup> (próbka 11).

Najmniej różnicującą badane próbki cechą geometryczną okazała się kolistość nasion. Średnie wartości tej cechy, opisującej kształt nasion, zawierały się we wszystkich próbkach w wąskim przedziale 0,97 - 0,98. Takie wartości wskazują, że rzut nasion jest bliski koła. Abalone i wsp. [1] uzyskali niższe wartości tej cechy (od 0,81 do 0,83).

Tabela 6

Charakterystyka barwy nasion amarantusa (model L\*a\*b\*).  
Profile of colour of amaranth seeds (model L\*a\*b\*).

Próbka Sample	Miara statyst. Statistical measure	L* [%]		a* [-]		b* [-]	
1	$\bar{X} \pm s$	84,16 ± 2,33	a	-3,97 ± 0,61	a	22,34 ± 4,10	a
	Zakres	74,66 - 87,57		(-5,36) - (-2,52)		16,96 - 42,92	
2	$\bar{X} \pm s$	86,70 ± 1,21	b	-2,89 ± 0,51	b	18,01 ± 2,10	b
	Zakres	81,52 - 89,20		(-4,29) - (-1,65)		14,16 - 26,09	
3	$\bar{X} \pm s$	84,96 ± 1,81	c	-3,92 ± 0,46	a	20,85 ± 2,68	ce
	Zakres	78,37 - 87,90		(-5,21) - (-2,72)		15,18 - 29,86	
4	$\bar{X} \pm s$	85,22 ± 1,83	cd	-3,84 ± 0,46	ac	20,44 ± 3,80	cd
	Zakres	79,14 - 87,79		(-5,69) - (-2,76)		15,45 - 32,63	
5	$\bar{X} \pm s$	85,53 ± 1,58	d	-3,77 ± 0,38	c	21,18 ± 3,14	c
	Zakres	77,79 - 88,14		(-5,05) - (-2,85)		16,08 - 30,60	
6	$\bar{X} \pm s$	85,23 ± 1,76	cd	-3,95 ± 0,43	a	20,59 ± 3,52	cd
	Zakres	78,87 - 88,05		(-5,32) - (-2,54)		15,43 - 34,19	
7	$\bar{X} \pm s$	84,82 ± 1,85	c	-3,63 ± 0,54	d	19,72 ± 2,97	d
	Zakres	72,45 - 88,41		(-5,17) - (-1,84)		15,44 - 33,70	
8	$\bar{X} \pm s$	87,48 ± 2,18	e	-2,14 ± 0,56	d	18,70 ± 3,40	b
	Zakres	77,36 - 91,20		(-3,91) - (-0,43)		13,29 - 33,97	
9	$\bar{X} \pm s$	86,54 ± 2,37	b	-2,52 ± 0,61	e	20,44 ± 4,41	cd
	Zakres	78,16 - 90,49		(-4,14) - 1,25		12,64 - 47,57	
10	$\bar{X} \pm s$	86,33 ± 2,78	b	-2,48 ± 0,55	e	21,18 ± 4,35	c
	Zakres	74,84 - 90,74		(-5,02) - 1,80		13,13 - 42,83	
11	$\bar{X} \pm s$	86,36 ± 2,27	b	-2,52 ± 0,46	e	20,05 ± 3,85	de
	Zakres	77,84 - 90,95		(-4,02) - 0,05		13,14 - 44,51	

Objaśnienie jak pod tab. 2. / Explanatory note as in Tab. 2.

Barwę nasion amarantusa oceniono za pomocą składowych modelu L\*a\*b\* (tab. 6). Największą jasnością L\* charakteryzowały się nasiona próbki 8. (87,48 %), natomiast najmniejszą - nasiona próbki 1. (84,16 %). Generalnie jaśniejsze okazały się nasiona pochodzące z roku 2008, w przypadku których składowa L\* wynosiła >86 %. Składowa a\* przyjmowała we wszystkich próbkach wartości ujemne od -3,97 (próbka 1) do -2,14 (próbka 8), co wskazywało na udział barwy zielonej w barwie powierzchni

nasion. Większym udziałem zieloności ( $a^* < -2,8$ ) cechowały się nasiona pochodzące z lat 2006 i 2007. Z kolei składowa  $b^*$  przyjmowała dodatnie wartości, co świadczyło o udziale barwy żółtej. Średnia wartość tej składowej mieściła się w zakresie od 18,01 (próbka 2) do 22,34 (próbka 1). Na podstawie wartości składowych modelu CIE  $L^*a^*b^*$  stwierdzono, że nasiona amarantusa pochodzące z uprawy zlokalizowanej w rejonie Małopolski najbardziej odróżniały się od pozostałych. Barwa okrywy owo-cowo-nasiennej tych nasion była najciemniejsza, z największym udziałem zieloności i żółtości. Barwa nasion była także zależna od roku uprawy amarantusa, przy czym w większości przypadków istotne zmiany dotyczyły składowych  $L^*$  oraz  $a^*$ . Zapotoczny i wsp. [25] stwierdzili, że jasność nasion *Amaranthus cruentus* kształtuje się na poziomie równym 63,6 %. Autorzy ci uzyskali ponadto odmienny wynik składowej  $a^*$  (6,54), ale zbliżony składowej  $b^*$  (22,5). Kaur i wsp. [9], analizując barwę nasion *Amaranthus hypochondriacus*, uzyskali wartości składowych  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  w zakresach odpowiednio 61,38 - 68,29 %; 5,26 - 6,80; 19,71 - 23,84. Dla porównania Konopka i wsp. [10], podczas charakterystyki różnych odmian pszenicy uprawianej w Polsce, otrzymali odpowiednio wartości w przedziałach: 77,5 - 85,5 %; (-5,5) - (-5,0), 29,4 - 16,6.

### Wnioski

1. Rok uprawy, a tym samym warunki pogodowe, miał istotny wpływ na cechy masowe nasion, a w szczególności na ich porowatość.
2. Miejsce uprawy oraz rok uprawy nie miały istotnego wpływu na wymiary badanych nasion.
3. Cechą geometryczną najmniej różnicującą badane próbki była kolistość nasion.
4. Rok oraz miejsce uprawy miały wpływ na barwę nasion, przy czym w większości przypadków istotne zmiany dotyczyły składowych  $L^*$  oraz  $a^*$ .

*Praca współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego "DrInno – zwiększenie podaży technologicznej w województwie warmińsko-mazurskim przez stypendia dla doktorantów, numer umowy: 8/DRINNO/16/2008,1.10.2008-30.09.2010".*

### Literatura

- [1] Abalone R., Cassinera A., Gastón A., Lara M.A.: Some Physical Properties of Amaranth Seeds. *Biosystems Eng.*, 2004, **89** (1), 109-117.
- [2] Black M, Bewley J.D, Halmer P.: *The Encyclopedia of Seeds, Science, Technology and Use*. Eds. CABI, Wallingford, UK, 2003, p. 336.
- [3] Bobel B.K., Sokół J.: Wartość pokarmowa nasion szarlatu (*Amaranthus ssp.*) i ich wykorzystanie w żywieniu ludzi i zwierząt. *Post. Nauk Rol.*, 2002, **2**, 69-80.




- [4] Diakun J., Kaczor A.: Badanie wpływu wilgotności ziaren amarantusa na efekt ich zgniatania. Inżynieria Rolnicza, 2005, **9 (69)**, 43-49.
- [5] Frączek J., Kaczorowski J., Ślipek Z., Horobik J., Molenda M.: Standaryzacja metod pomiaru właściwości fizyczno-mechanicznych roślinnych materiałów ziarnistych. Acta Agrophysica, 2003, **92**, 94-95.
- [6] Frączek J., Wróbel M.: Zastosowanie grafiki komputerowej w rekonstrukcji 3D nasion. Inżynieria Rolnicza, 2009, **6 (115)**, 87-94.
- [7] Gontarczyk M.: Szkarłat uprawny – *Amaranthus* ssp. Nowe rośliny uprawne na cele spożywcze, przemysłowe i jako odnawialne źródła energii. Wyd. SGGW, Warszawa 1996, ss. 21-43.
- [8] Januszewska-Józwiak K., Synowiecki J.: Charakterystyka i przydatność składników szkarłatu w biotechnologii i żywności. Biotechnologia, 2008, **3 (82)**, 89-102.
- [9] Kaur S., Singh N., Chand Rana J.: *Amaranthus hypochondracus* and *Amaranthus caudatus* germplasm: Characteristic of plants, grain and flours. Food Chem., 2010, **123**, 1227-1234.
- [10] Konopka I., Kozirook W., Rotkiewicz D.: Lipids and carotenoids of wheat grain and flour and attempt of correlating them with digital image analysis of kornel surface and cross-section. Food Res. Int., 2004, **37**, 429-438.
- [11] Konopka S., Jeliński T., Sadowska J., Błaszczak W., Fornal J., Rybiński W.: Basic physical properties of seeds of *Lathyrus sativus* (*Lathyrus sativus* L.). Acta Agrophysica, 2009, **14 (1)**, 95-108.
- [12] Konopko H.: Analiza procesu ekspandowania nasion w przewodzie pneumatycznym. Rozpr. nauk. AR w Lublinie, Wyd. AR, Lublin 2004, zeszyt 280.
- [13] Kruszyk R.: Raport o stanie geoeosystemów Polski w 2008 roku. (<http://www.gios.gov.pl/zmsp/stan2008/ZMSP2008.pdf>)
- [14] Kusinska E.: Wpływ porowatości ziarna owsa na opór przepływu powietrza. Inżynieria Rolnicza, 2007, **8 (96)**, 149-155.
- [15] Nalborczyk E.: *Amaranthus* roślina uprawna ponownie odkryta. Przegl. Piek. Cuk., 1995, **43 (6)**, 34-35.
- [16] PN-ISO 712:2002. Zboża i przetwory zbożowe. Oznaczanie wilgotności. Rutynowa metoda odwoławcza.
- [17] Rajabipour A., Tabatabaeifar A., Farahani M.: Effect of moisture on terminal velocity of wheat varieties. Int. J. Agric. Biol., 2006, **8 (1)**, 10-13.
- [18] Raport ZMŚP. Rozdz. 4.1 – Metrologia. Stacja Bazowa Wigry 2006.
- [19] Raport ZMŚP. Rozdz. 4.1 – Metrologia. Stacja Bazowa Wigry 2007.
- [20] Resio A.C., Aguerre R.J., Suarez C.: Hydration kinetics of amaranth grain. J. Food Eng., 2006, **72**, 247-253.
- [21] Sindhuja A., Sudha M.L., Rahim A.: Effect of incorporation of amaranth flour on the quality of cookies. Eur. Food Res. Technol., 2005, **221**, 597-601.
- [22] Szot B.: Właściwości agrofizyczne amarantusa (*Amaranthus cruentus* L.). Acta Agrophysica, 1999, **18**, 1-78.
- [23] Vilche C., Gely M., Santalla E.: Physical properties of quinoa seeds. Biosystems Eng., 2003, **86 (1)**, 59-65.
- [24] Waszkiewicz C., Nowakowski T.: Wstępne badania wybranych cech fizycznych nasion amarantusa. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol., 1996, **425**, 281-286.
- [25] Zapotoczny P., Markowski M., Majewska K., Ratajski A., Konopko H.: Effect of temperature on the physical, functional, and mechanical characteristic of hot-air-puffed amaranth seeds. J. Food Eng., 2006, **76**, 469-476.

**PHYSICAL PROPERTIES OF *AMARANTHUS CRUENTUS* SEEDS FROM DIFFERENT CULTIVATION REGIONS IN POLAND**

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the variability of physical properties of amaranth seeds depending on the region where they were grown and the year when they were harvested. The research material were *Amaranthus cruentus* seeds of the Aztek cultivar from the crops harvested in the farms located in the Lubelskie, Małopolskie and Dolnośląskie Provinces, in the years 2006, 2007, and 2008. Determined were the basic mass features (weight of 1000 seeds, bulk density, porosity), and surface characteristics (repose angle, chute angle, and friction coefficient). Using a Digital Image Analysis technique analyzed were the geometric parameters (length, width, diameter equivalent, projection perimeter, projection area, and projection circularity), as well as the colour of seeds.

It was found that the highest weight of 1000 seeds (0.79 g) showed the sample (0.79 g) from the plantation located in Piaski Górne of the year 2008. Depending on the year and place of growing the amaranth seeds, their bulk density ranged from 819.56 kg/m<sup>3</sup> to 867.48 kg/m<sup>3</sup>. Their repose angle value was between 25.6° (samples from the region near Lublin) and 30.6° (samples from Piaski Górne) and referred to the seeds harvested in 2008; the chute angle of the amaranth seeds from the plantation near Lublin ranged from 22.7° to 29.4°, of 2008 and 2007, respectively. The amaranth seeds grown in Piaski in 2007 were characterized by both the smallest length (1.27 mm) and the smallest width (1.10 mm). However, the seeds grown in the same region in 2008 had both the biggest length (1.39 mm) and the biggest width (1.20 mm). The seeds of 2008 were lighter and their L\* component \* was >86 %.

**Key words:** amaranth, seeds, surface characteristic, mass features, geometric parameters, colour 

JOANNA KAWA-RYGIELSKA, WITOLD PIETRZAK

## ZAGOSPODAROWANIE ODPADOWEGO PIECZYWA DO PRODUKCJI BIOETANOLU

### Streszczenie

Celem pracy była ocena przydatności technologicznej odpadowego chleba pszenno-żytniego, o znacznym stopniu porażenia pleśnią, jako surowca w procesie fermentacji etanolowej.

Materiałem badawczym był odpadowy chleb pszenno-żytni (zwroty ze sklepów po terminie przydatności do spożycia) wykazujący oznaki powierzchniowego porażenia pleśnią. Podłoża fermentacyjne z odpadowego pieczywa przygotowano poprzez zacieranie energooszczędną metodą beciśnieniowego uwalniania skrobi (BUS). Przygotowane zacierzy o zawartości surowca [% (m/m)]: 28 (I), 32 (II) i 36 (III) zaszczepiono drożdżami *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red i poddano fermentacji metodą okresową. Oznaczono dynamikę procesu fermentacji oraz, metodą HPLC, profile węglowodanowe zacierów, zmiany stężenia substratów i ilości metabolitów (etanol, glicerol, kwas bursztynowy i octowy) powstających w trakcie fermentacji. Oznaczono również stan fizjologiczny komórek drożdży metodą mikroskopową przed i po zakończeniu fermentacji. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono parametry wydajności procesu fermentacji etanolowej i oceniono przydatność technologiczną badanego surowca.

Stwierdzono, że proces fermentacji zacierów trwał 68 h niezależnie od ilości surowca. Najlepszą dynamikę procesu wykazywały zacierzy o 32 % zawartości surowca. Początkowe stężenie cukrów (glukozy, maltozy i maltotriozy) było większe w zacierach o większym udziale surowca. W trakcie fermentacji drożdże wykorzystywały prawie całą ilość dostępnych węglowodanów. W płynach fermentacyjnych oznaczono typowe produkty uboczne fermentacji (glicerol oraz kwas bursztynowy i octowy). Największe stężenie glicerolu (14,56 g/l) oznaczono w próbie o 36 % zawartości surowca (III). Stężenie etanolu wytworzonego przez drożdże w badanych podłożach wynosiło 60,7 g/l (I), 72,7 g/l (II) i 83,1 g/l (III). Największą wydajność procesu (ok. 70 %) uzyskano w wyniku fermentacji zacierów o zawartości surowca 32 i 36 %. Po zakończeniu fermentacji użyte drożdże charakteryzowały się większą zawartością komórek nieaktywnych w porównaniu z biomasą wyjściową. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że optymalna zawartość chleba pszenno-żytniego w zacierze wynosi 32 %.

**Słowa kluczowe:** chleb pszenno-żytni, zacier, fermentacja, bioetanol

## **Wprowadzenie**

Jednym z najpowszechniej produkowanych biopaliw jest bioetanol otrzymywany z surowców rolnych i odpadów organicznych. Jego wytwarzanie przy użyciu klasycznych technologii wiąże się z użyciem drogich surowców, których koszt może wynosić nawet 60 % ceny gotowego produktu [13]. Dlatego poszukiwane są tanie, odpadowe surowce oraz technologie pozwalające na produkcję etanolu z wysoką wydajnością przy minimalizacji kosztów.

Potencjalnym surowcem do produkcji etanolu mogą być odpadowe produkty piekarnicze. W związku z wymaganiami konsumentów dotyczącymi świeżości kupowanego pieczywa jego produkcja od kilku lat wzrasta (aktualny poziom produkcji w Polsce wynosi ok. 1,6 mln ton rocznie [15]). Jednocześnie zwiększa się ilość pieczywa niesprzedanego po terminie przydatności do spożycia [12]. Corocznie powstaje ok. 170 tys. ton odpadowego pieczywa, z czego tylko niewielka część może zostać ponownie wykorzystana np. do produkcji bułki tartej, jako dodatek do pasz lub jako zamiennik części mąki żytniej do sporządzania tzw. żurków (tylko w przypadku pieczywa żytniego lub pszenno-żytniego) [7, 18]. Duża część odpadowego pieczywa nie może zostać ponownie wykorzystana ze względu na porażenie grzybami strzępkowymi, co wyklucza jego użycie do produkcji żywności lub pasz. Jedną z możliwości wykorzystania takiego pieczywa jest zagospodarowanie go do produkcji etanolu. Do tej pory niewielu badaczy podejmowało temat wykorzystania odpadów piekarniczych jako surowca w gorzelniach [8, 10]. Ze względu na wysoką dostępność oraz niską cenę mogą stać się one cennym surowcem do produkcji bioetanolu.

Celem pracy była ocena przydatności technologicznej odpadowego chleba pszenno-żytniego, wykazującego oznaki porażenia pleśnią, jako surowca w procesie fermentacji etanolowej.

## **Materiał i metody badań**

Materiałem badawczym był krojony chleb pszenno-żytni (po terminie przydatności do spożycia, zwroty ze sklepów) wykazujący oznaki powierzchniowego porażenia pleśnią. Materiał pochodził z jednej partii zakładu piekarniczego na terenie Wrocławia (do badań pobrano ok. 3 kg chleba).

Stopień pokrycia powierzchni badanego materiału pleśnią oceniono wizualnie, wynosił on ok. 60 %. Surowiec krojono ręcznie za pomocą noża na kostki o wielkości ok. 1×1×1 cm. Postępujący rozwój pleśni zahamowano przez suszenie materiału w temp. 105 °C w ciągu 5 h, wykorzystując suszarkę laboratoryjną typu FD-115 (WTC Binder). Wsuszone kostki chleba mielono w młynku laboratoryjnym WŻ-1 (ZBBP Bydgoszcz). W uzyskanym materiale oznaczano zawartość: suchej masy metodą termogravimetryczną za pomocą wagosuszarki WPS-50S (Radwag, Polska) [1] oraz

skrobi metodą polarymetryczną według normy BS EN ISO 10520:1998 [2]. Uzyskane wyniki posłużyły do obliczenia wydajności procesu.

Podłoża fermentacyjne przygotowywano energooszczędną metodą bezciśnieniowego uwalniania skrobi (BUS) [11]. Proces zacierania prowadzono w automatycznej zaciernicy laboratoryjnej LB ELECTRONIC (Lochner Labor, Niemcy), zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 1. Użyto następujących preparatów enzymatycznych: Termamyl SC (termostabilna  $\alpha$ -amylaza) (Novozymes), Dextrozyme (glukoamylaza) (Genecor) oraz Optimash BG ( $\beta$ -glukanaza, ksylanaza) (Genecor). Dawki preparatów obliczono na podstawie zaleceń producentów [17]. Założono udział surowca w zacierach na poziomie 28, 32 i 36 % (m/m).

Przygotowane zacierzy zaszczipiano drożdżami *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red (Fermentis). Ilość inokulum wynosiła 2 g suchej masy drożdży na litr zacieru. Proces fermentacji prowadzono w temp. 30 °C przez 68 h.

W zacierach oznaczano stężenie węglowodanów (glukozy, maltozy, maltotriozy) metodą HPLC. Dynamikę fermentacji oznaczano na podstawie ilości wydzielanego CO<sub>2</sub> [4]. Zmiany stężenia substratów (węglowodanów) i ilości powstających metabolitów (etanol, glicerol, kwas bursztynowy, kwas octowy) oznaczano metodą HPLC. Oznaczenia chromatograficzne wykonywano przy użyciu chromatografu D-7000 firmy Merck wyposażonego w kolumnę HPX-87 H (Bio-Rad, USA); warunki oznaczenia: temp. detekcji 60 °C, detektor refraktometryczny, eluent – 0,005 M roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na podstawie uzyskanych wyników obliczano parametry wydajności fermentacji:

1) wydajność praktyczną ( $Y_p$ ) w stosunku do teoretycznej:

$$Y_p = \frac{Et \times 100}{Y_t} \quad (1)$$

gdzie:  $Y_p$  – wydajność praktyczna procesu fermentacji etanolowej [%],  $Et$  – ilość etanolu w 1000 ml badanej próby [g],  $Y_t$  – wydajność teoretyczna etanolu ze skrobi (obliczona na podstawie równania stechiometrycznego) [g];

2) wydajność etanolu ze 100 g surowca ( $Y_s$ ):

$$Y_s = \frac{Et \times 100}{M} \quad (2)$$

gdzie:  $Y_s$  – wydajność etanolu ze 100 g badanego surowca [g/100 g surowca],  $Et$  – ilość etanolu w 1000 ml badanej próby [g],  $M$  – masa naważki surowca w 1000 ml próby fermentacyjnej [g];

3) wydajność etanolu ze 100 g skrobi ( $Y_{sk}$ ):

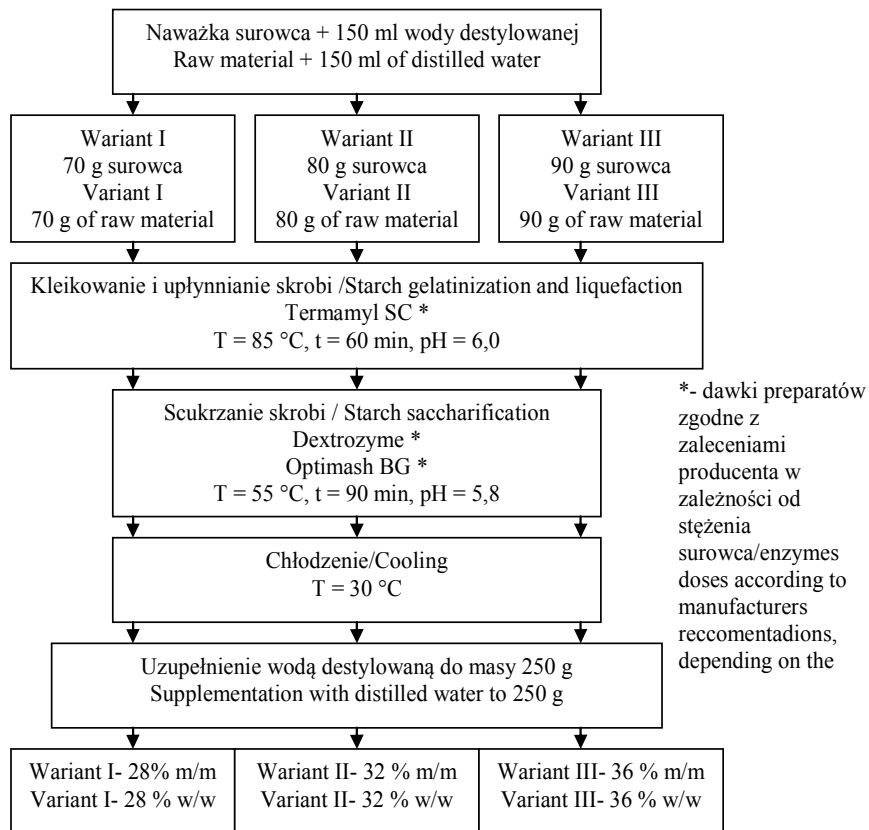
$$Y_{sk} = \frac{Et \times 100}{Sk} \quad (3)$$

gdzie:  $Y_{sk}$  – wydajność etanolu ze 100 g skrobi w badanym surowcu [g/100 g skrobi],  
 $Et$  – ilość etanolu w 1000 ml badanej próby [g],  $Sk$  – masa skrobi znajdującej się  
w 1000 ml próby fermentacyjnej [g];

4) wydajność etanolu ze 100 g suchej masy surowca ( $Y_{sm}$ ):

$$Y_{sm} = \frac{Et \times 100}{sm} \quad (4)$$

gdzie:  $Y_{sm}$  – wydajność etanolu ze 100 g suchej masy surowca [g/100 g suchej masy],  
 $Et$  – ilość etanolu w 1000 ml badanej próby [g],  $sm$  – zawartość suchej masy surowca  
znajdująca się w 1000 ml próby fermentacyjnej [g].



Rys. 1. Schemat przygotowania zacierów z odpadowego chleba pszenno-żytniego.

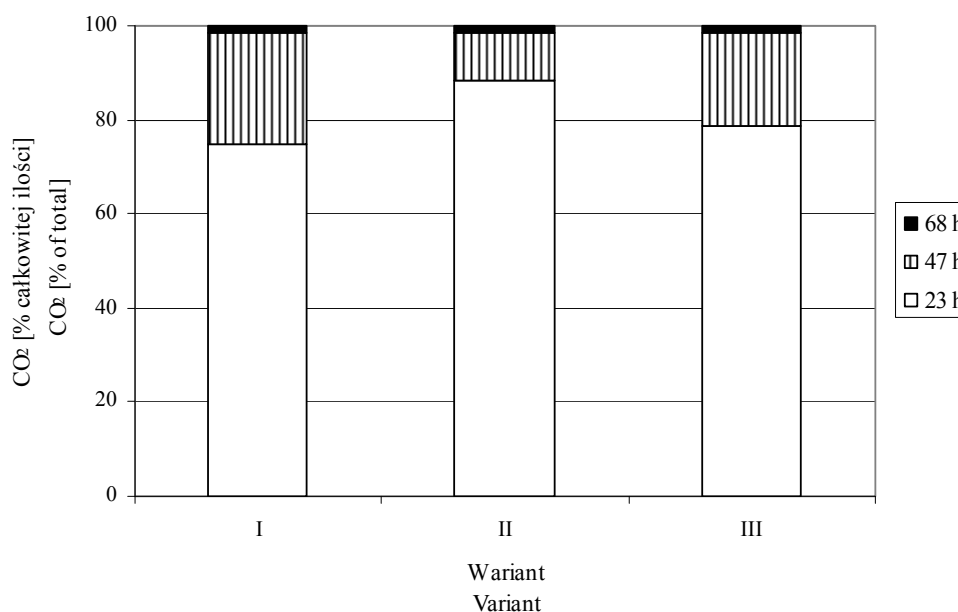
Fig. 1. Diagram showing the procedure of preparing waste wheat-rye bread mashes.

Po fermentacji kontrolowano stan fizjologiczny komórek drożdży metodą mikroskopową po wybarwieniu błękitem metylenowym [14] i porównano go ze stanem wyjściowym.

Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Obliczono wartości średnie oraz odchylenia standardowe z uzyskanych wyników.

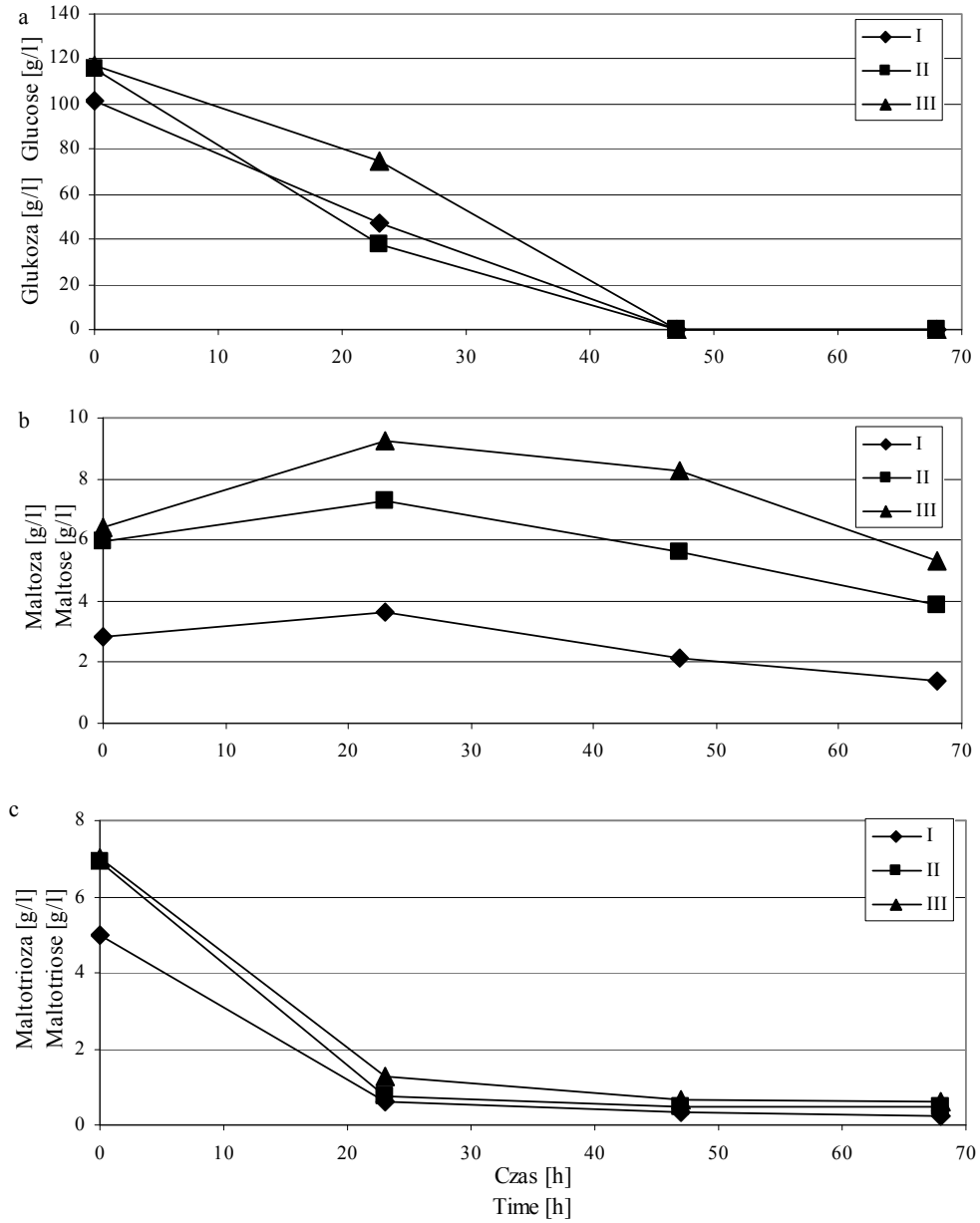
### Wyniki i dyskusja

Dynamikę procesu fermentacji badanych prób, wyrażoną jako procentowy udział wydzielonego CO<sub>2</sub>, przedstawiono na rys. 2. We wszystkich badanych wariantach fermentacja najintensywniej przebiegała w trakcie pierwszej doby procesu. Największą ilość CO<sub>2</sub> (88,3 %) po 23 h procesu drożdże wydzieliły w podłożu o 32 % zawartości surowca. Po drugiej dobie fermentacji ilość wydzielonego dwutlenku węgla była podobna w przypadku wszystkich badanych podłoży (ok. 98,5 % całkowitej ilości). Niezależnie od zawartości surowca w zacierach proces fermentacji zakończył się po 68 h.



Rys. 2. Dynamika wydzielania CO<sub>2</sub> z prób fermentacyjnych przygotowanych z odpadowego chleba pszenno-żytniego o udziale surowca w zacierze: 28 % (I), 32 % (II) i 36 % (III).

Fig. 2. Dynamics of CO<sub>2</sub> release from fermentation samples made of waste wheat-rye bread, with raw material content in mash being: 28 % (I), 32 % (II), and 36 % (III).



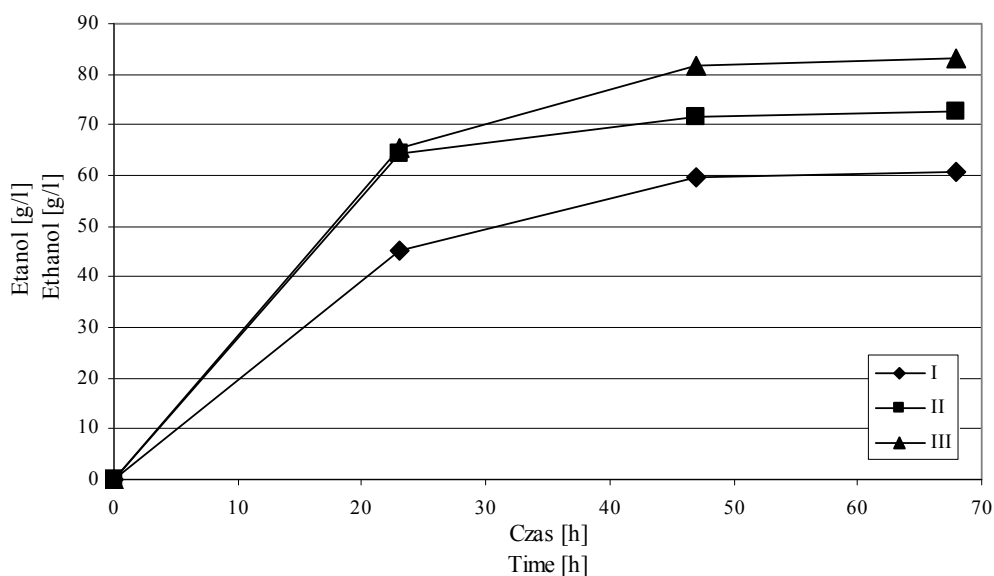
Rys. 3. Dynamika wykorzystania przez drożdże: glukozy (a), maltozy (b) i maltotriozy (c) w próbach fermentacyjnych przygotowanych z odpadowego chleba pszenno-żytniego o udziale surowca w zacierze: 28 % (I), 32 % (II) i 36 % (III).

Fig. 3. Utilization dynamics of glucose (a), maltose (b), and maltotriose (c) in fermentation samples made of waste wheat-rye bread, with raw material content in mash being: 28 % (I), 32 % (II), and 36 % (III).



Początkowe stężenie glukozy było najmniejsze w zacierze o 28 % zawartości surowca (rys. 3a). W pozostałych zacierach początkowe stężenie glukozy było zbliżone, pomimo różnego udziału w nich surowca. Drożdże wykorzystywały glukozę najwolniej w podłożu o największej zawartości surowca (wariant III). Po pierwszej dobie fermentacji stężenie glukozy w tym podłożu było większe o ponad 30 g/l w porównaniu z pozostałymi wariantami. Niezależnie od zawartości surowca w zacierach, drożdże odfermentowały dostępną glukozę po 48 h fermentacji. Stężenie maltozy w zacierze o 28 % zawartości surowca było dwukrotnie mniejsze w porównaniu z pozostałymi wariantami zacierów (rys. 3b). We wszystkich wariantach zacierów stwierdzono wzrost stężenia maltozy w pierwszej dobie fermentacji. Dopiero po drugiej dobie procesu nastąpiło zmniejszenie stężenia maltozy, natomiast tempo jej wykorzystywania było powolne. Po zakończeniu fermentacji we wszystkich badanych podłożach pozostały znaczne ilości nieprzefermentowanej maltozy (od 1,4 do 5,3 g/l).

Zawartość maltotriozy kształtowała się na poziomie od 5 - 7 g/l (rys. 3c). Po 23 h fermentacji nastąpiło zmniejszenie stężenia tego cukru o ok. 85 % w porównaniu z ilościami wyjściowymi. Do końca procesu nie nastąpiła istotna zmiana stężenia maltotriozy we wszystkich badanych próbach.



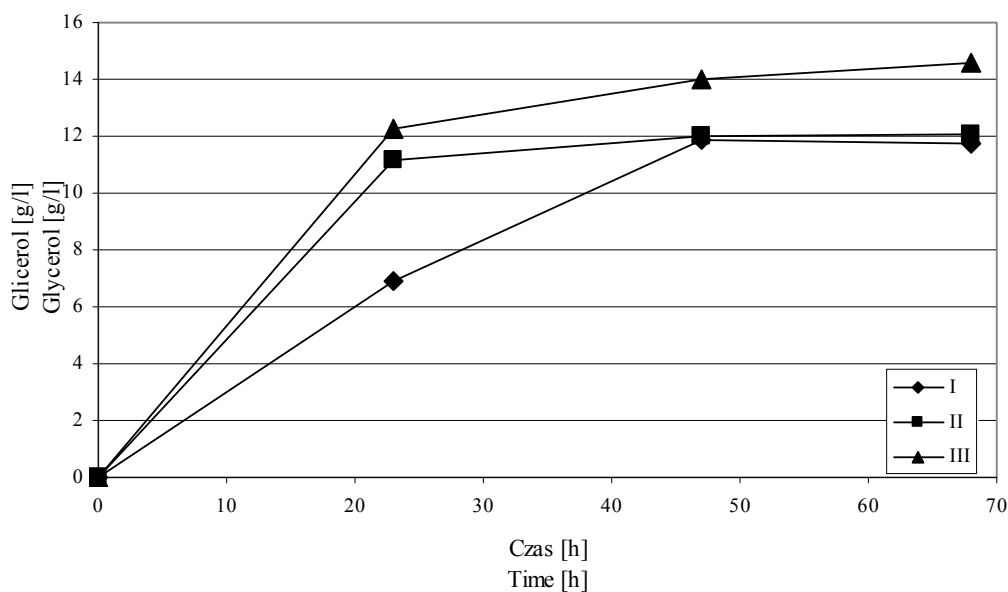
Rys. 4. Dynamika wytwarzania przez drożdże etanolu w podłożach przygotowanych z odpadowego chleba pszenno-żytniego o udziale surowca w zacierze: 28 % (I), 32 % (II) i 36 % (III).

Fig. 4. Ethanol production dynamics by yeast in media made of waste wheat-rye bread, with raw material content in mash being: 28 % (I), 32 % (II), and 36 % (III).

W trakcie pierwszej doby fermentacji ilość wytworzonego etanolu w zacierach o zawartości surowca 32 i 36 % była podobna i wynosiła ok. 65 g/l, podczas gdy w wariancie I (28 % surowca w zacierze) stężenie wytworzonego etanolu było mniejsze o ok. 20 g/l (rys. 4). Szybkość wytwarzania etanolu w badanych podłożach zmalała w drugiej dobie procesu. Po trzeciej dobie fermentacji nie obserwowano istotnych zmian stężenia etanolu w próbach.

W zacierach o zawartości surowca 32 i 36 % podczas pierwszej doby procesu wytworzyło się ok. 80 % całkowitej ilości glicerolu (rys. 5). Do zakończenia fermentacji tych prób stężenie wytworzonego glicerolu wzrosła odpowiednio o 1 i 2 g/l. W przypadku podłoża o zawartości 28 % surowca całkowita ilość glicerolu została wytworzona po 47 h fermentacji.

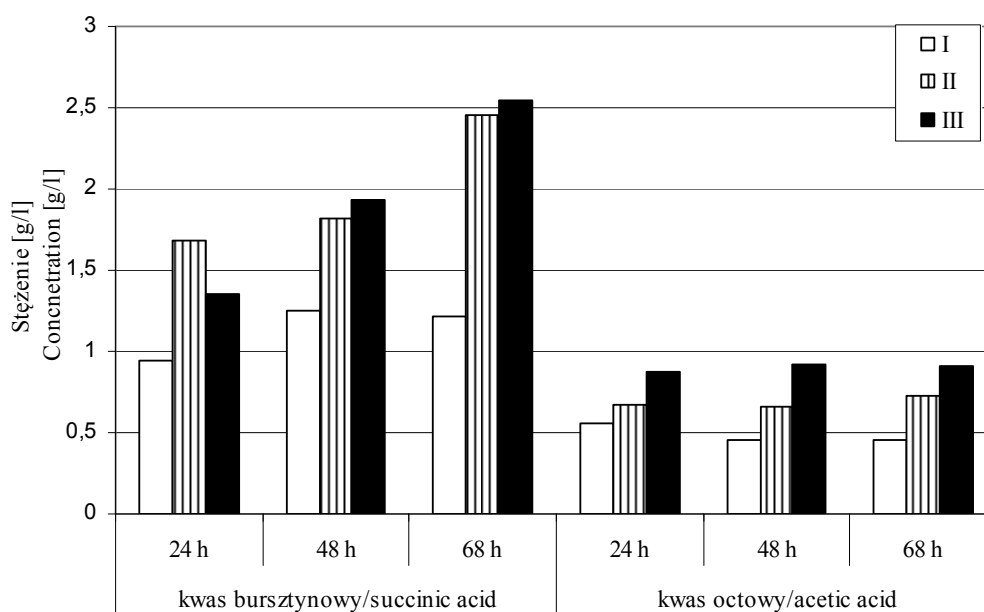
Podczas fermentacji powstawały także kwasy organiczne: bursztynowy i octowy (rys. 6). Wzrost koncentracji kwasu bursztynowego obserwowano w każdej dobie procesu. Końcowe jego stężenie kształtowało się na poziomie od 1,2 do 2,5 g/l i było największe w wariantach II i III. Całkowita ilość kwasu octowego została wytworzona w pierwszym dniu procesu i nie uległa istotnym zmianom do końca fermentacji.



Rys. 5. Dynamika wytwarzania przez drożdże glicerolu w próbach fermentacyjnych przygotowanych z odpadowego chleba pszenno-żytniego o udziale surowca w zacierze: 28 % (I), 32 % (II) i 36 % (III).

Fig. 5. Glycerol production dynamics by yeast in fermentation samples made of waste wheat-rye bread, with raw material content in mash being: 28 % (I), 32 % (II), and 36 % (III).

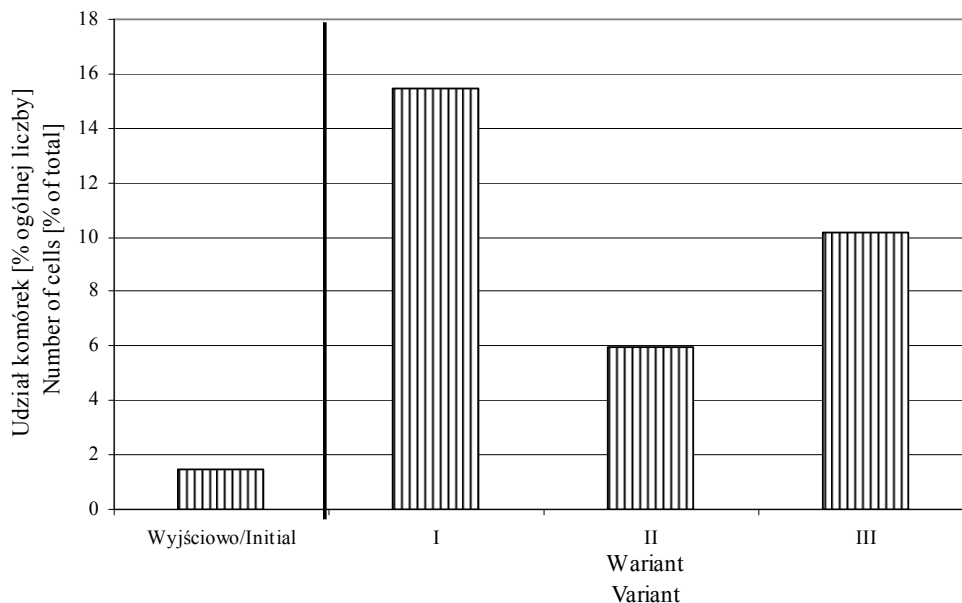
Użyty szczep drożdży *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red charakteryzował się dobrym stanem fizjologicznym przez rozpoczęciem fermentacji (rys. 7). Po zakończeniu procesu stwierdzono wzrost udziału komórek nieaktywnych. Biomasa drożdży w podłożu o 28 % zawartości surowca charakteryzowała się najwyższym udziałem komórek wybarwionych błękitem metylenowym (ponad 15 %). Najbardziej zadowalającym stanem fizjologicznym charakteryzowały się drożdże w podłożu o zawartości surowca 32 %. Udział komórek nieaktywnych w tych podłożach był ponad dwukrotnie niższy w porównaniu z wariantem I.



Rys. 6. Zmiany stężenia kwasu bursztynowego i octowego w trakcie fermentacji prób przygotowanych z odpadowego chleba pszenno-żytniego o udziale surowca w zacierze: 28 % (I), 32 % (II) i 36 % (III).

Fig. 6. Changes in concentration rates of succinic and acetic acid during fermentation of samples made of waste wheat-rye bread, with raw material content in mash being: 28 % (I), 32 % (II), and 36 % (III).

Końcowe parametry wydajności fermentacji badanych podłoży przedstawiono w tab. 1. Największą wydajność procesu uzyskano po fermentacji zacieru o zawartości surowca 36 %, wynosiła ona 71,30 % wydajności teoretycznej. Z niewiele mniejszą wydajnością praktyczną (70,18 %) zakończyła się fermentacja zacieru w wariacie II. Wydajność procesu fermentacji zacieru o zawartości 28 % surowca (I) była znacznie mniejsza w porównaniu z pozostałymi wariantami.



Rys. 7. Udział nieaktywnych komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red w podłożach fermentacyjnych przygotowanych z odpadowego chleba pszenno-żytniego o udziale surowca w zacierze: 28 % (I), 32 % (II) i 36 % (III).

Fig. 7. Content of inactive *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red yeast cells in fermentation media made of waste wheat-rye bread, with raw material content in mash being: 28 % (I), 32 % (II), and 36 % (III).

Tabela 1

Wydajność etanolu po zakończeniu fermentacji zacierów otrzymanych z odpadowego chleba pszenno-żytniego.

Ethanol yield after completed fermentation of mashes made of waste wheat-rye bread.

Wariant Variant	Stężenie zacieru Mash concentration rate [%]	Wydajność Yield			
		[g EtOH/100 g surowca] [g EtOH/100 g raw material]	[g EtOH/100 g skrobi] [g EtOH/100 g starch]	[g EtOH/100 g suchej masy] [g EtOH/100 g dry mass]	Yp [%]
I	28	21,68 ± 2,16	38,03 ± 3,80	23,38 ± 2,34	66,95 ± 6,68
II	32	22,72 ± 1,02	39,86 ± 1,79	24,86 ± 1,12	70,18 ± 3,16
III	36	23,08 ± 1,84	40,50 ± 3,24	25,47 ± 2,04	71,30 ± 5,70

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 3

Z uwagi na rosnące zapotrzebowanie na etanol paliwowy konieczne jest poszukiwanie nowych, tanich surowców do jego produkcji. Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy można stwierdzić, że odpadowy chleb pszenno-żytni porażony pleśnią może zostać zagospodarowany do produkcji bioetanolu.

Dobór odpowiedniego stężenia zacierów jest jedną z podstawowych metod optymalizacji produkcji etanolu. Zwiększanie stężenia surowca pozwala na pełniejsze wykorzystanie możliwości przerobowych gorzelni oraz uzyskiwanie większych wydajności procesu [20]. Podczas fermentacji zacierów o wysokiej zawartości ekstraktu (technologia VHG) może nastąpić zmniejszenie dynamiki procesu [5]. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że optymalna zawartość surowca w podłożu (zacierze) otrzymanym z odpadowego chleba wynosiła 32 % (II). Proces fermentacji zacieru II charakteryzował się najlepszą dynamiką, dużą wydajnością oraz relatywnie małą zawartością produktów ubocznych. Ponadto w biomacie drożdży z podłoża II oznaczono najmniejszą ilość komórek nieaktywnych, co było prawdopodobnie skutkiem najszybszego zafermentowania tych prób przez drożdże. Na uwagę zasługuje również to, że zwiększenie zawartości surowca do 36 % nie wpłynęło na wzrost stężenia węglowodanów w podłożu. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska może być powstawanie kompleksów skrobi z innymi składnikami mąki w trakcie wypieku i czerstwienia chleba [3, 16, 19], co mogło utrudniać hydrolizę skrobi podczas zacierania. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie dodatkowych preparatów enzymatycznych hydrolizujących białka oraz polisacharydy nieskrobiowe. Jak wynika z badań przeprowadzonych w Zakładzie Technologii Fermentacji Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, dodatek preparatów zawierających proteazy, hemicelulazy i pentozanazy poprawia dynamikę i wydajność fermentacji zacierów otrzymanych z odpadowego chleba [dane niepublikowane].

Jak wykazali Ebrahimi i wsp. [8], wydajność etanolu uzyskana z fermentacji zacierów o stężeniu 20 % przygotowanych z chleba pszennego wynosi 35 g/100 g suchej masy surowca. W niniejszej pracy uzyskano znacznie mniejsze wydajności procesu. Spowodowane było to prawdopodobnie użyciem surowca w znacznym stopniu porażonego pleśnią. Podczas wzrostu grzyby strzępkowe wykorzystują część węglowodanów dostępnych w chlebie we własnym szlaku metabolicznym. Ponadto wytwarzane przez pleśnie mikotoksyny mogą negatywnie wpływać na wzrost i aktywność fermentacyjną drożdży w trakcie fermentacji [6, 9]. W związku z tym zwiększanie stężenia surowca porażonego przez pleśń może spowodować zwiększenie ilości mikotoksyn do poziomu, w którym nastąpi obniżenie aktywności drożdży w trakcie fermentacji.

Zapotrzebowanie na tanie surowce do produkcji etanolu wzrasta, stąd celowe jest wykorzystywanie do tego celu chleba odpadowego. Z uwagi na obniżoną jakość surowca konieczne są dalsze badania mające na celu optymalizację jego wykorzysta-

nia ze szczególnym uwzględnieniem etapu przygotowania do prowadzenia fermentacji.

### Wnioski

1. Odpadowy chleb pszenno-żytni może zostać wykorzystany do produkcji bioetanolu. Wydajność procesu oraz ilość wytwarzanych produktów ubocznych uzależniona była od zawartości surowca w zacierach. Najmniejszą wydajność procesu (66,95 %) uzyskano w przypadku prób o 28 % zawartości surowca w zacierze. Wydajność fermentacji pozostałych podłoży była podobna (ponad 70 %).
2. Czas fermentacji zacierów otrzymanych z chleba porażonego pleśnią wynosił 68 h, niezależnie od zawartości surowca. Największą dynamikę procesu fermentacji stwierdzono w przypadku zacieru o 32 % zawartości surowca.
3. Zwiększenie zawartości surowca powyżej 32 % nie spowodowało zwiększenia ilości dostępnych w zacierach węglowodanów. Wykorzystanie cukrów przez drożdże w trakcie fermentacji przebiegało najintensywniej w próbach o zawartości surowca 28 i 32 %.
4. Z uwagi na dużą wydajność fermentacji, szybkie zafermentowanie oraz relatywnie małą ilość wytworzonych produktów ubocznych, za optymalną zawartość odpadowego chleba pszenno-żytniego w zacierach gorzelnicznych uznano 32 %.

### Literatura

- [1] Analytica – EBC, Verlag Hans Carl Getränke – Fachverlag, Nürnberg 1998.
- [2] BS EN ISO 10520:1998. Native starch. Determination of starch content. Ewers polarimetric method, ISBN: 0 580 30395 0.
- [3] Buksa K., Nowotna A., Praznik W., Gambuś H., Ziobro R., Krawontka J.: The role of pentosans and starch in baking wholemeal rye bread. *Food Res. Int.*, 2010, **43**, 2045-2051.
- [4] Chemielewska J., Kawa-Rygielska J., Zięba T.: Ethanol fermentation of maize mashes. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **57**, 85-89.
- [5] Devantier R., Scheithauer B., Villas-Boas S.G., Pedersen S., Ollson S.: Metabolite profiling for analysis of yeast stress during very high gravity ethanol fermentations. *Biotechnol. Bioeng.*, 2005, **6**, 703-714.
- [6] Dziuba E., Foszczyńska B., Stempniewicz R.: Effect of mycotoxins DAS, ZEA and OTA on the growth of brewing yeast. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **4(A)**, 123-129.
- [7] Dziugan P.: Zagospodarowanie pieczywa ze zwrotów metodą fermentacji w zakwasie. *Przegl. Piek. Cuk.*, 2009, **3**, 12-15.
- [8] Ebrahimi F., Khanahmadi M., Roodpeyma S., Taherzadeh M.J.: Ethanol production from bread residues. *Biomass Bioenerg.*, 2008, **32**, 333-337.
- [9] Kawa-Rygielska J., Chemielewska J., Płaskowska E.: Effect of raw material quality on fermentation activity of distillery yeast. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **4(B)**, 275-279.
- [10] Kawa-Rygielska J., Pietrzak W.: Badania nad przydatnością odpadów przemysłu piekarniczego do produkcji bioetanolu. *Przem. Chem.*, 2011, **90**, 1269-1272.

- [11] Kłosowski G.: Teoretyczne podstawy wzrostu wydajności alkoholu przy zastosowaniu metody beczciśnieniowego uwalniania skrobi (BUS). Mat. IV Semin. nt.: "Aktualne problemy gorzelnictwa rolniczego", Bydgoszcz, 1998, ss. 47-50.
- [12] Kownacki J., Gubała W.: Wykorzystanie niesprzedanego pieczywa – to ciągły problem. Przegl. Piek. Cuk., 2006, **9**, 34-36.
- [13] Kwiatkowski J.R., McAloon A.J., Taylor F., Johnston D.B.: Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. Ind. Crop. Prod., 2006, **23**, 288-296.
- [14] Libudzisz Z., Kowal K.: Mikrobiologia techniczna: mikroorganizmy i środowiska ich występowania. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2008.
- [15] Produkcja ważniejszych wyrobów przemysłowych. Dane GUS 2010. www.gus.pl
- [16] Ribotta P.D., Le Bail A.: Thermo-physical assessment of bread during staling. LWT- Food Science and Technology, 2007, **40**, 879-884.
- [17] Solarek L.: Kleikowanie i upłynnianie surowców skrobiowych niesłodowanych z zastosowaniem enzymów mikrobiologicznych Novozymes. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2001, **12**, 10.
- [18] Staszewska E.: Zwroty pieczywa i ich zagospodarowanie. Przegl. Piek. Cuki., 2008, **10**, 34-35.
- [19] Szajewska A., Ceglińska A.: Czerstwienie Pieczywa. Przegl. Piek. Cuk., 2004, **4**, 6-7.
- [20] Thomas K.C., Ingledew W.M.: Production of 21 % (v/v) ethanol by fermentation of very high gravity (VHG) wheat mashes. J. Indust. Microb., 1992, **10**, 61-68.

## UTILIZATION OF WASTE BREAD FOR BIOETHANOL PRODUCTION


### S u m m a r y

The objective of the research study was to assess the technological usefulness of highly mould-contaminated waste wheat-rye bread as a raw material in the production of bioethanol.

The research material was a waste wheat rye-bread (returned by shops after the expiration of its shelf life) showing superficial mould contamination spots. Waste bread fermentation media were produced using a mashing procedure based on an energy-saving pressure-less starch release method. The obtained mashes containing 28 (I), 32 (II), and 36 (III) [% (w/w)] of the raw material were inoculated with *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red yeast and fermented using a periodic method. Determined were the dynamics of fermentation, carbohydrate profiles of the mashes (by a HPLC method), and changes in the concentration rate of substrates and in the quantity of metabolites (ethanol, glycerol, succinic acid, and ethanoic acid) produced during the fermentation process. The physiological condition of yeast cells was evaluated prior to and after the fermentation using a microscopic technique. On the basis of the results obtained, the yield parameters of the ethanol fermentation process were computed and the technological usefulness of the raw material studied was assessed.

It was found that the fermentation process of mashes lasted 68 h regardless of the quantity of raw material therein. The mashes containing 32 % of raw material showed the best process dynamics. The initial concentration rate of sugars (glucose, maltose, and maltotriose) was higher in the mashes with a higher content of raw material. During the fermentation, the yeast utilized almost all of the carbohydrates available. In the fermentation liquids, typical fermentation by-products were found (glycerol, succinic acid, and acetic acid). The highest concentration rate of glycerol (14.56 g/l) was determined in the sample containing 36 % of raw material (III). The concentration rate of ethanol produced by the yeast in the media studied was 60.7 g/l (I), 72.7 g/l (II), and 83.1 g/l (III). The highest process yield (ca. 70 %) was obtained while fermenting mashes containing 32 and 36 % of raw material. After the fermentation completed, the

yeasts used were characterized by a higher content of inactive cells compared to the initial biomass. Based on the results obtained, it was concluded that the optimal content of wheat-rye bread in the mash was 32 %.

**Key words:** wheat-rye bread, mash, fermentation, bioethanol 



JADWIGA A. SPIEL, MONIKA A. PLISZKA, JERZY BOROWSKI,  
AGNIESZKA GUTKOWSKA

## SKŁAD CHEMICZNY, CECHY SENSORYCZNE I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE SĘKACZA MAZURSKIEGO

### Streszczenie

Celem pracy była charakterystyka składu chemicznego oraz wybranych właściwości sękacza mazurskiego, który jest wpisany na Listę Produktów Tradycyjnych województwa warmińsko-mazurskiego w kategorii wyroby piekarnicze i cukiernicze. W próbach oznaczono zawartość: tłuszczu ogółem, białka ogółem, soli oraz wody. Określono zdolność wygaszania rodnika DPPH oraz zdolność hamowania utleniania cholesterolu LDL. Przeprowadzono także analizę sensoryczną metodą stopniowania i profilowania.

Sękacz mazurski jest ciastem biszkoptowo-tłuszczowym, otrzymywanych poprzez napowietrzenie masy jajowo-cukrowej zmieszanej z tłuszczem i mąką. Stwierdzono, że zawiera około 12 % wody, 6,5 % białka, 19 % tłuszczu, ok. 55 % węglowodanów (wartość obliczona) i 0,67 % chlorku sodu. Charakteryzuje się niewielką aktywnością przeciwutleniającą, wyrażoną jako zdolność wygaszania rodnika DPPH ( $EC_{50} = 1132$  mg). Przejawia natomiast właściwości hamowania reakcji utleniania frakcji LDL cholesterolu, co wykazano na podstawie dwóch parametrów: % inhibicji, który wynosił 13,3 % oraz czynnika  $C_{50\%} > 1$ .

Analiza sensoryczna metodą stopniowania obejmowała ocenę wyglądu zewnętrznego i na przekroju, kształtu, konsystencji, zapachu oraz smaku. Sękacz oceniono na poziomie 2,5 pkt (w skali od 1 do 3 pkt), co wskazuje na pożądaną jakość produktu, z niewielkimi odchyleniami od standardów ustalonych przez oceniających. Natomiast metodą profilowania określono intensywność występowania zapachu: waniliowego, jajecznego, skórki pomarańczowej, obcego oraz smaku: słodkiego, waniliowego, jajecznego, skórki pomarańczowej, tłuszczowego, ostrego i obcego. Stwierdzono zmniejszoną intensywność smaku i zapachu skórki pomarańczowej. Nie wykryto obcych smaków i zapachów. Sękacz uznano za produkt atrakcyjny, o czym przesądziła ocena ogólna na poziomie 5 pkt.

**Słowa kluczowe:** sękacz mazurski, skład chemiczny, analiza sensoryczna, właściwości przeciwutleniające

### Wprowadzenie

Sękacz mazurski jest tradycyjnym wyrobem na Warmii i Mazurach. Ciasto w kształcie ściętego stożka swoją nazwę zawdzięcza wystającym po bokach zgrubie-

---

*Mgr inż. J. A. Spiel, prof. dr hab. J. Borowski, Katedra Żywnienia Człowieka, mgr inż. M. A. Pliszka, Katedra Biochemii Żywności, Pl. Cieszyński 1, mgr inż. A. Gutkowska, Katedra Ekologii Stosowanej, ul. Oczapowskiego 5, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-957 Olsztyn*

niom, tzw. sękom. W związku z długą tradycją tego wyrobu 1 czerwca 2006 r. sękacz mazurski został wpisany na Listę Produktów Tradycyjnych województwa warmińsko-mazurskiego w kategorii wyroby piekarnicze i cukiernicze. Produkuje się go bardzo pracochłonną i mało wydajną metodą zgodnie z ludową, rodzimą recepturą z 1905 r. Sękacz mazurski jest ciastem biszkoptowo-tłuszczowym (tzw. piaskowym), które otrzymuje się przez napowietrzenie masy jajowo-cukrowej zmieszanej z tłuszczem i mąką. Stosuje się mąkę kaszkowatą, która tworzy strukturę kruchą w cieście tłuszczowym oraz napowietrzoną tam, gdzie wymagane jest dobre rozproszenie mąki w dużej ilości spienionej zawiesiny, tak jak w cieście biszkoptowym. Zaleca się stosowanie mąk o słabym glutenie, najczęściej typu 500 lub 550, czasem też mąkę ziemniaczaną, której dodatek zmniejsza zawartość glutenu. Im mniej glutenu w cieście, tym ma ono delikatniejszą strukturę [29]. Ciasto piecze się na dębowych wałkach owiniętych pergaminem i lnianym sznurkiem. Masę wylewa się na kręcący się wałek i zapieka warstwami w temp. ok. 300 °C. Wypiek trwa ok. 2 h, w zależności od wielkości ciasta [14].

Mimo długiej tradycji wytwarzania, w literaturze naukowej nie ma wzmianek dotyczących sękaça mazurskiego. Informacje na temat tego produktu są dostępne w prasie codziennej, pamiętnikach pisanych przez mieszkańców tych ziem oraz w danych zebranych przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Uznano zatem za celowe podjęcie badań charakteryzujących sękacz mazurski pod względem wybranych cech fizykochemicznych, przeciwutleniających i sensorycznych.

### **Material i metody badań**

Materiałem do badań był sękacz mazurski średni (3 sztuki), do 40 cm wysokości, o masie 1,8 kg, który zakupiono w firmie ZPH MARK z Giżycka, specjalizującej się w wyrobie tego produktu od 1990 r. Skład recepturowy sękaça stanowią: świeże jaja, masło, śmietana, margaryna cukiernicza (o zawartości 89 % tłuszczu), mąka pszenna typu 500, wanilia oraz kandyzowana skórka pomarańczowa. Szczegółowa receptura podlega tajemnicy [5].

Próbkę przeznaczoną do badań chemicznych o masie 200 g rozdrabniano dwukrotnie w maszynce do mielenia Zelmer typu Diana 886.8MP-WP i oznaczano w niej zawartość: wody metodą suszenia do stałej masy wg PN-A 88115 [18]; białka ogółem metodą Lovry'ego [15, 30], stosując jako białko wzorcowe albuminę bydlęcą (*Bovine Serum* – BSA firmy Sigma Aldrich); tłuszczu ogółem metodą ekstrakcji eterem naftowym po zhydrolizowaniu próbki stężonym kwasem solnym [28]; soli metodą Mohra [19].

Następnie oznaczano zdolność wygaszania rodnika DPPH wg Brand-Williamsa z modyfikacjami Sanchez-Moreno i Mielnik [4, 16, 24]. Naważkę 15 g próbki homogenizowano w homogenizatorze Universal Laboratory Aid, typ MP W-309, z 50 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego cz.d.a. (firmy Chempur) przy 13000 obr./min przez około 60 s.

Następnie wirowano w wirówce laboratoryjnej, typ WE-2, przy 3000 obr./min przez 15 min. Mierzono objętość supernatantu i przygotowywano rozcieńczenia. Z każdego z nich pobierano 0,1 cm<sup>3</sup> próby i dodawano 3,9 cm<sup>3</sup> roztworu DPPH o stężeniu 0,025 g/l. Probówki zamykano szczelnie i pozostawiano w ciemnym miejscu w temp. 21 ± 1 °C. Absorbancję mierzono w spektrofotometrze Spekol 11 (Carl Zeiss Jena) przy długości fali λ = 515 nm aż do ustalenia się stałej wartości wobec próby odczynnikowej, którą stanowił metanol. Jako wzorzec stosowano ekwiwalent α-tokoferolu – syntetyczną witaminę E – Trolox (firmy Sigma Aldrich). Obliczono zależność prostoliniową pomiędzy pozostałością rodnika DPPH [%] a stężeniem badanej próby [mg/cm<sup>3</sup>] i wyznaczono współczynnik EC<sub>50</sub>. Współczynnik ten określa ilość mg badanego surowca potrzebną do 50 % redukcji początkowego stężenia syntetycznego rodnika DPPH w warunkach reakcji.

Określano także zdolność hamowania utleniania cholesterolu LDL wg Sanchez-Moreno oraz Andreasen [1, 23]. Zastosowano syntetyczny LDL (firmy Sigma Aldrich), który rozcieńczono do standardowego stężenia białka 0,2 mg/cm<sup>3</sup> w 0,01M buforze fosforanowym PBS o pH = 7,4. Przygotowano rozcieńczenia ekstraktów od 40 do 120 μl, dodawano do każdego po 450 cm<sup>3</sup> cholesterolu LDL i uzupełniano do objętości 1,8 cm<sup>3</sup> buforem fosforanowym. Utlenienie LDL określano na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych w spektrofotometrze UV-Vis T60 przy długości fali λ = 234 nm. Proces zaindukowano jonami miedzi, dodając 10 μl 0,9 mM CuSO<sub>4</sub> (koncentracja 5 μM Cu, temp. 37 °C, inkubacja około 3 h, pH = 7,4). Aktywność antyoksydacyjną każdego z rozcieńczeń szacowano z krzywych absorbancja – czas na podstawie dwóch różnych metod obliczeniowych [1]. Procent inhibicji obliczano z równania:

$$\% \text{ inhibicji} = [(C-S)/C] \cdot 100,$$

gdzie:

C – maksymalna absorbancja próby kontrolnej,

S – absorbancja próby odpowiadająca absorbancji próby kontrolnej w czasie, kiedy próba kontrolna wykazała maksymalną absorbancję.

Jeżeli % inhibicji cholesterolu LDL był dodatni, to próba wykazywała aktywność antyoksydacyjną, jeżeli był ujemny – występował brak zdolności. Czynniki C<sub>50%</sub> został obliczony na podstawie czasu potrzebnego do uzyskania 50 % maksymalnej absorbancji (t<sub>50%</sub>) w próbach badanych w stosunku do próby kontrolnej:

$$C_{50\%} = t_{50\%} \text{ próba} / t_{50\%} \text{ próba kontrolna}.$$

Analizę sensoryczną prowadzono metodą stopniowania [20, 21] oraz profilowania z wykorzystaniem jednobiegunowych skal kategorii [3]. Panel oceniający składał się z dziesięciu przeszkolonych oceniających, którymi byli pracownicy Katedry Żywienia Człowieka, zajmujący się analizą sensoryczną. Opis słowny produktu z przyporządkowanymi stopniami przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Charakterystyka opisowa wybranych cech sękacza mazurskiego z uwzględnieniem współczynników ważkości (metoda stopniowania).

Descriptive characterization of selected features of the 'Masurian sękacz' cake including weighting factors (grading method).

Cechy Features	Współczynniki ważkości Weighting factors	Opis słowny /Verbal description		
		3	2	1
Barwa, wygląd zewnętrzny Colour, external appearance	0,15	barwa od złocistej do brązowo-złocistej, nierównomierna, układająca się w charakterystyczne warstwy	barwa od jasnozłocistej do brązowo-złocistej, nierównomierna, układająca się w charakterystyczne warstwy	barwa zbyt jasna, blada (ciasto niedopieczone) lub ciemno-brązowa (ciasto przypalone)
Wygląd na przekroju Cross-sectional appearance	0,1	barwa złocista z jasnobrązowymi i wąskimi warstwami ciasta, układającymi się w charakterystyczne sęki, z ewentualnymi dodatkami w postaci skórki pomarańczowej	barwa jasnozłocista z jasnobrązowymi, wąskimi warstwami ciasta, układającymi się w charakterystyczne sęki, z ewentualnymi dodatkami w postaci skórki pomarańczowej	barwa zbyt jasna lub zbyt ciemna, równomiernie ułożone warstwy ciasta, brak charakterystycznych sęków
Kształt Shape	0,1	ścięty stożek z wystającymi, regularnymi sękami, sęki tej samej wielkości	ścięty stożek, z nierównomiernymi sękami o zmiennej wielkości	stożkowaty, nieregularny, ułamane sęki, wgniecenia
Struktura i konsystencja Texture and consistency	0,15	zwarda, ale nie zbita, drobno porowata, regularne pory, lekko wilgotna	zwarda, ale nie zbita, porowata, nieregularne pory, lekko wilgotna	zwarda, porowata o nieregularnych porach lub brak porowatości, zbita, zbyt wilgotna lub zbyt sucha
Zapach Smell	0,25	przyjemny, intensywny, charakterystyczny dla użytych dodatków np. wanilia, skórka pomarańczowa,	przyjemny, mniej intensywny, charakterystyczny dla użytych dodatków np. wanilia, skórka pomarańczowa, lekko wyczuwalny zapach jajeczny	zbyt intensywny albo niewyczuwalny, obcy, nietypowy, silny, jajeczny
Smak Taste	0,25	słodki, charakterystyczny dla użytych dodatków np. wanilia, skórka pomarańczowa	słodki, charakterystyczny dla użytych dodatków np. wanilia, skórka pomarańczowa, wyczuwalny smak jajeczny, lekko tłuszczowy	silnie wyczuwalny smak jajeczny, silnie wyczuwalny smak tłuszczowy, obcy, ostry, piekący, nietypowy
$\Sigma = 1$				

Stopnie i wyróżniki ustalono w wyniku wyboru, dyskusji i weryfikacji. Ocena ogólną wyrażano w postaci średniej arytmetycznej ważonej. Współczynniki ważkości zostały ustalone na drodze umownego wyboru przez oceniających [3].

W metodzie profilowania wykorzystano skalę kategorii 6-punktową, w której zastosowano zasadę, że najwyższe noty na skali zastosowano do oznaczenia najwyższej jakości lub intensywności badanej cechy (rys. 1.) [11].

1	2	3	4	5	6
niewyczuwalny not detectable	bardzo słabo wyczuwalny very poorly detectable	słabo wyczuwalny poorly detectable	umiarkowanie wyczuwalny moderately detectable	wyraźnie wyczuwalny clearly detectable	bardzo wyraźnie wyczuwalny very clearly detectable

Rys. 1. Przykładowe oznaczenia wartości punktowych w metodzie profilowania.

Fig. 1. Examples of point-based values and their denotation in the profiling method.

Wszystkie doświadczenia i analizy przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Wyniki liczone w stosunku do świeżej masy. Dane poddano obróbce statystycznej w programie Statistica 9.0, stosując statystykę opisową oraz macierz korelacji (na podstawie której wyznaczono krzywą i równanie regresji oraz obliczono współczynnik korelacji). Weryfikowano istotność statystyczną korelacji na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

### *Podstawowy skład chemiczny*

Stwierdzono, że sękacz zawierał 6,5 % białka oraz 19,2 % tłuszczu (tab. 2). Było to więcej białka niż w cieście typowo kruchym, które zawiera go 5,2 %, a mniej tłuszczu o prawie 5 %. Z kolei ciasto biszkoptowe zawiera porównywalną ilość białka, a znacznie mniej, bo tylko 4,3 % tłuszczu. Obliczona ilość węglowodanów kształtowała się na poziomie 55 %. W cieście typowo kruchym wynosi ona prawie 50 %, a w biszkoptowym 67 % [12]. Tak więc mniejszej zawartości tłuszczu odpowiada większa zawartość węglowodanów. Na podstawie otrzymanych wyników można w przybliżeniu określić wartość energetyczną sękacza oraz procent energii pochodzącej z białka, tłuszczu i węglowodanów na podstawie współczynników Atwatera (fizjologiczne równoważniki energetyczne) [10]. Wartość energetyczna pochodząca z wymienionych składników wyniosła odpowiednio 26, 172,8 i 220 kcal, a wartość całkowita to w przybliżeniu 419 kcal/100 g sękacza. Porównując z ciastem kruchym, którego obliczona wartość energetyczna wynosi 435 kcal/100 g oraz ciastem biszkoptowym

– 340 kcal/100 g [13] można stwierdzić, że sękacz mazurski miał dość wysoką wartość energetyczną, a % energii z białka, tłuszczu i węglowodanów wynosił odpowiednio: 8, 24 i 68 %. Zgodnie z zaleceniami WHO/FAO z 2003 r. całkowity udział białek w pokryciu zapotrzebowania na energię powinien mieścić się w przedziale 10 - 15 %, tłuszczu poniżej 30 %, węglowodanów 55 - 75 % [10].

Tabela 2

Skład chemiczny sękacza mazurskiego [%].  
Chemical composition of 'Masurian sękacz' cake [%].

Miara statyst. Statistical measure	Zawartość wody Water content	Węglowodany Carbohydrates	Białko Protein	Tłuszcz Fat	Chlorek sodu Sodium chloride
$\bar{X} \pm s$	12,33 ± 0,12	55,32 ± 1,0	6,50 ± 0,21	19,18 ± 0,09	0,67 ± 0,01
min.	12,26	54,32	6,23	19,08	0,66
max.	12,46	56,32	6,73	19,25	0,68

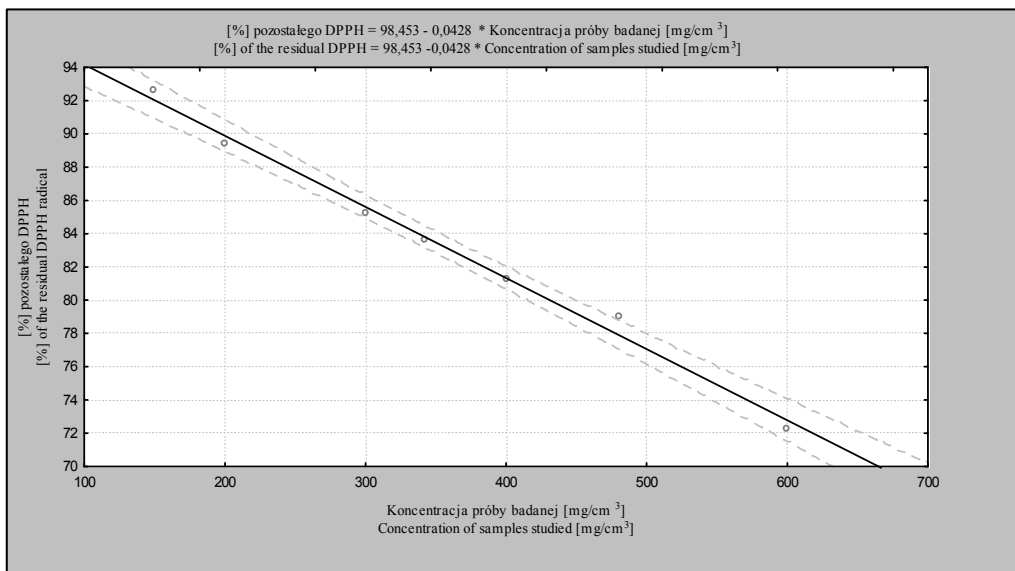
n = 3

Zawartość wody decyduje o szybkości przebiegu wielu reakcji chemicznych, w tym autooksydacji, które mogą być przyspieszane lub hamowane, a także o trwałości mikrobiologicznej produktu [29]. W cieście kruchym zawartość wody wynosi średnio 19,2 %, a w biszkoptowym 19,3 % produktu rynkowego [13]. Sękacz mazurski charakteryzuje mniejsza zawartość wody, co sprzyja dłuższemu przechowywaniu. Wody nie dodaje się do ciasta w czystej postaci, podobnie jak soli. Chlorek sodu (0,67 %) pochodził prawdopodobnie z surowców użytych do produkcji ciasta. W cieście biszkoptowym zawartość soli wynosi 0,14 %, a w cieście kruchym 0,06 % [12]. Dzielne zapotrzebowanie człowieka na chlorek sodu wynosi około 5 g, nadmierne jego spożycie może wpływać na rozwój nadciśnienia tętniczego [6]. Aby pokryć zapotrzebowanie organizmu na chlorek sodu należałoby spożyć 764 g samego sękacza.

### **Zdolność wygaszania rodnika DPPH**

Jedną ze współczesnych metod oceny jakości żywności jest zdolność wygaszania rodnika DPPH, będąca miarą właściwości antyoksydacyjnych spowodowanych obecnością przeciwutleniaczy. W zależności od koncentracji badanej próby pozostałości rodnika wynosiły w badanej próbie od około 72 % do prawie 93 % (rys. 2). Na podstawie krzywej regresji (dopasowanie liniowe) wyznaczono równanie regresji, które wykorzystano do wyznaczenia współczynnika  $EC_{50}$ . Obliczono współczynnik determinacji  $R^2 = 0,99$  świadczący o dobrym dopasowaniu funkcji regresji do danych empirycznych, także współczynnik korelacji  $r = -0,99$  obrazujący prawie pełną korelację

ujemną, gdzie wzrostowi stężenia próby towarzyszy zmniejszenie procentowej pozostałości rodnika DPPH.



Rys. 2. Krzywa zależności pozostałości rodnika DPPH [%] od koncentracji próby badanej.

Fig. 2. Dependence Curve of residual DPPH [%] vs concentration of the sample studied.

Wartość współczynnika  $EC_{50}$  sękacza mazurskiego wyniosła 1132,08 mg. Jest to zdolność przeciwutleniająca na bardzo niskim poziomie. Im mniejsza jest wartość współczynnika  $EC_{50}$  tym większa zdolność wygaszania rodników. Dla porównania inny produkt tradycyjny, którym jest syrop buraczany, wykazywał bardzo duże zdolności wygaszania rodnika DPPH; wartość jego parametru  $EC_{50}$  wyniosła 2,2 mg [25]. Podobnie znaczącymi właściwościami cechują się musy owocowe: jabłkowo-porzeczkowe i jabłkowo-gruszkowe, których współczynniki wyniosły odpowiednio 2,8 mg oraz 17,1 mg [27]. Konsument musiałby spożyć około 500 razy więcej sękacza mazurskiego, aby osiągnąć ten sam efekt antyoksydacyjny, co po spożyciu syropu buraczanego. Znaczne właściwości antyoksydacyjne wykazują owoce i warzywa ze względu na zawarte w nich polifenole [22]. Są to bardzo ważne związki, które neutralizują wolne rodniki oraz utrzymują równowagę oksydacyjno-redukcyjną w organizmie człowieka [2, 7, 8, 17, 22]. Naruszenie równowagi metabolicznej prowadzi do przewagi procesów utleniania, podczas których zachodzi generowanie wolnych rodników. Te z kolei ze względu na dużą reaktywność i niestabilność mogą uszkadzać DNA, komórki nerwowe czy naczynia krwionośne [2, 7, 8, 26]. Uważa się, że sprzyjają powstawaniu takich schorzeń, jak: miażdżyca, choroba niedokrwienna i zawał serca, udar mózgu, nowotwory, cukrzyca wieku starczego, zaćma starcza [2, 7, 8, 17, 22, 26].

**Zdolność hamowania utleniania cholesterolu LDL**

LDL jest frakcją lipoproteinową cholesterolu o niskiej gęstości, powstaje podczas zaburzeń gospodarki lipidowej w organizmie człowieka i jest czynnikiem ryzyka wystąpienia takich chorób, jak miażdżyca czy choroby układu sercowo-naczyniowego [10]. Dodatkowo stężenie frakcji LDL we krwi koreluje z ryzykiem wystąpienia choroby niedokrwiennej serca. Dlatego poszukuje się związków zawartych w żywności zdolnych hamować reakcję oksydacji cholesterolu, w wyniku której powstają oksycholesterole [9, 23]. Badania Hura [9] dowodzą, że podczas przetwarzania i przechowywania produktów żywnościowych ilość produktów utleniania cholesterolu może sięgać około 10 % całkowitej zawartości cholesterolu. Sękacz mazurski zawiera masło będące źródłem cholesterolu i podczas przechowywania istnieje możliwość tworzenia się produktów jego utleniania. Zbadano więc, czy sękacz zawierał związki zapobiegające tym procesom. Wyniki obliczono dwoma różnymi metodami (% inhibicji oraz parametr  $C_{50\%}$ ). Jako próbę odniesienia zastosowano Trolox (tab. 3).

Tabela 3

Zdolność hamowania utleniania cholesterolu w odniesieniu do Troloxu.  
Ability to inhibit oxidation of cholesterol in relation to Trolox.

Sękacz mazurski / 'Masurian sękacz' cake				Trolox			
Badana próba Sample studied	Stężenie próby Concentration of sample [mg/cm <sup>3</sup> ]	[% inhibicji] [% of inhibition]	$C_{50\%}$	Badana próba Sample studied	Stężenie próby (Concentration of sample) [mg/cm <sup>3</sup> ]	[% inhibicji] [% of inhibition]	$C_{50\%}$
		[%]				%	
B	0,22	nd*	1,62	B	0,22	57,66	2,54
C	0,33	2,58	2,11	C	0,33	60,47	2,58
D	0,44	6,21	2,29	D	0,44	63,19	3,22
E	0,55	7,84	2,57	E	0,55	69,66	5,08
F	0,66	13,30	3,23	F	0,66	72,85	5,29

\* nd – nie wykryto / not detected

Procent inhibicji w sękaczu mazurskim oszacowano od 2,58 do 13,3 % (tab. 3); jest to niewielka wartość w porównaniu z  $\alpha$ -tokoferolem (Trolox), którego % inhibicji wyniósł od 57,66 do 72,85 %. W najwyższym stężeniu Trolox wykazał inhibicję na poziomie 73 %. Drugi czynnik ( $C_{50\%}$ ) świadczy o tym, czy próbka wykazuje zdolność przeciwutleniającą, gdy jego wartość przekraczała jeden [1]. We wszystkich próbach sękacza otrzymano wynik pozytywny. Były to jednak niższe wartości w porównaniu z Troloxem, gdzie  $C_{50\%}$  w największym stężeniu Troloxu wynosił powyżej 5. Sękacz mazurski ma więc niewielkie oddziaływanie na hamowanie reakcji oksydacji LDL.



Reakcję prowadzono, wykorzystując syntetyczny LDL, dlatego też aby w pełni ocenić możliwości przeciwutleniające i hamujące związków zawartych w sękaczu, należałoby wykonać takie badania na cholesterolu pobranym i wyizolowanym od ludzi.

### **Analiza sensoryczna**

Analiza sensoryczna dostarcza obiektywnych i powtarzalnych informacji na temat jakości cech sensorycznych produktu, stopniu jego akceptacji i pożądalności. Metodą stopniowania oceniono takie wyróżniki, jak: wygląd zewnętrzny, wygląd na przekroju, kształt, konsystencja, zapach oraz smak. Uzyskano ocenę 2,51 pkt w skali od 1 do 3 (tab. 4), co wskazuje na pożądaną jakość produktu z niewielkimi odchyleniami od standardów ustalonych przez oceniających.

Tabela 4

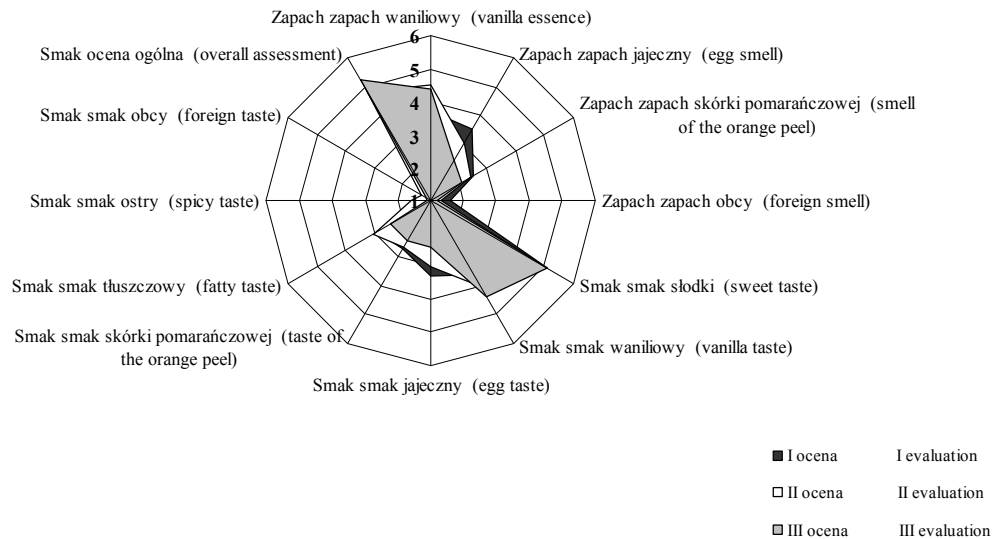
Wyniki oceny sękacza mazurskiego metodą stopniowania.  
Assessment results of 'Masurian sękacz' cake using grading method.

Wyróżnik jakości Quality factor	Suma punktów Total points	Ocena średnia Average Assessment Rate	Współczynniki ważkości Rates of weightiness	Ocena cząstkowa Partial Assess- ment Rate
	$\Sigma x$	$\bar{x}$	$W_w$	$O_c$
Wygląd zewnętrzny External appearance	75	2,50	0,15	0,38
Wygląd na przekroju Cross-sectional appearance	78	2,60	0,1	0,26
Kształt / Shape	78	2,60	0,1	0,26
Konsystencja / Consistency	73	2,43	0,15	0,36
Zapach / Smell	77	2,57	0,25	0,64
Smak / Taste	73	2,43	0,25	0,61
Ocena ogólna $\Sigma O_c$ / Overall Assessment Rate				2,51

Na ocenę ogólną składały się oceny cząstkowe poszczególnych wyróżników. Smak i zapach oceniono jako zbyt mało intensywny, niewyczuwalna była skórka pomarańczowa, chociaż jej zawartość była deklarowana przez producenta. Wpłynęło to na obniżenie noty ogólnej. Najlepiej oceniono cechy strukturalne, konsystencję oraz wygląd, zarówno zewnętrzny, jak i na przekroju.

W metodzie profilowania zadaniem oceniających było określenie występowania: zapachu waniliowego, jajecznego, skórki pomarańczowej, zapachu obcego oraz smaku słodkiego, waniliowego, jajecznego, skórki pomarańczowej, smaku tłuszczowego,

ostrego i obcego. Oceniający mieli także określić intensywność występowania tych wyróżników (rys. 3).



Rys. 3. Profilogram smaku i zapachu sękacza mazurskiego.

Fig. 3. Diagram of flavour and smell of 'Masurian sękacz' cake.

Generalnie stwierdzono małą intensywność smaku i zapachu skórki pomarańczowej, w odniesieniu do deklaracji producenta o jej występowaniu. Najintensywniejszy był smak słodki i waniliowy. Nie wykryto obcych smaków i zapachów. Mimo zawartości tłuszczu (około 19 %) sękacz charakteryzował się słabą wyczuwalnością smaku tłuszczowego. Również zapach i smak jajeczny były słabo wyczuwalne. Kształt uznano za typowy dla tego produktu, z charakterystycznymi nieregularnymi sękami. Niższe noty przyznawano, gdy sęki były uszkodzone, odłamane lub zbyt przypieczone. Sękacz uznano za produkt atrakcyjny, o czym zdecydowała ocena ogólna na poziomie 5 pkt.

### Wnioski

1. Sękacz mazurski charakteryzuje się wysoką wartością odżywczą – 100 g tego produktu zaspokaja 6,6 % dziennego średniego zalecanego spożycie białka przez osobę dorosłą (RDA – wg zalecenia 0,8 - 2 g białka/kg m.c./dobę).
2. Śladowe ilości soli (0,67 %), pochodzące z surowców użytych do produkcji, pozwalają na bezpieczne spożywanie tego produktu osobom z nadciśnieniem tętniczym.

3. Sękacz charakteryzuje się niewielkimi właściwościami przeciwutleniającymi, wyrażonymi jako zdolność wygaszania rodnika DPPH ( $EC_{50} = 1132$  mg). Wykazano także, że ma niewielkie możliwości hamowania reakcji utleniania frakcji LDL cholesterolu, % inhibicji wynosił ok. 13,3 %, podczas gdy ten sam parametr w odniesieniu do Troloxu wyniósł prawie 73 %. Także czynnik  $C_{50\%}$  był większy od jedności, czyli produkt wykazywał te zdolności.
4. Stosując metodę stopniowania, w skali od 1 do 3, oceniono sękacz na poziomie 2,51 pkt, co wskazuje na pożądaną jakość produktu z niewielkimi odchyleniami od standardów ustalonych przez oceniających. Z kolei, w metodzie profilowania wskazano na występowanie najintensywniej zapachu wanilii, słabo wyczuwalnego zapachu skórki pomarańczowej i jajecznego. Zapach obcy nie występował. Smak sękacza oceniono jako słodki, waniliowy, słabo wyczuwalny skórki pomarańczowej, jajeczny oraz tłuszczowy. Nie występował smak obcy ani ostry. Ocena ogólna, w skali od 1 do 6 pkt, kształtowała się na poziomie 5 pkt, co świadczyło o atrakcyjności sensorycznej, będącej jednym z najważniejszych czynników decydujących o wyborze żywności przez konsumenta.
5. Sękacz mazurski można uznać za produkt atrakcyjny dla konsumenta. Można przypuszczać, że również dzięki małej zawartości wody jest produktem nadającym się do dłuższego przechowywania bez wpływu na cechy sensoryczne.

*Badania współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego (nr wniosku 71/2010).*

### Literatura

- [1] Andreasen M.F., Landbo A.K., Christensen L.P, Hansen A., Meyer A.S.: Antioxidant effects of phenolic rye (*secale cereale* L.) extracts, monomeric hydroxycinnamates and ferulic acid dehydromers on human low-density lipoprotein. *J.Agric. Food Chem.* 2001, **49**, 4090-4096.
- [2] Ball S.: *Antyoksydanty w medycynie i zdrowiu człowieka*. Wyd. Medyk, Warszawa 2001.
- [3] Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I.: *Sensoryczne badania żywności. Podstawy – metody – zastosowania*. Wyd. Nauk. PTTŻ, Kraków 2009.
- [4] Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C.: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft u-Technol.*, 1995, **28**, 25-30.
- [5] Firma MARK - [http://www.mark.pl/?dzial=o\\_firmie&lang=pl](http://www.mark.pl/?dzial=o_firmie&lang=pl); dostęp z dnia 6.04.2011r.
- [6] Gertig H., Przysławski J.: *Bromatologia. Zarys nauki o żywności i żywieniu*. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2007, ss. 177-184.
- [7] Grajek W.: Zmiany potencjału przeciwutleniającego surowców roślinnych w procesach przetwórczych i w czasie trawienia. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003 **4 (37)**, 26-35.
- [8] Hunter K.J., Fletcher J.M.: The antioxidant activity and composition of fresh, frozen, jarred and canned vegetables. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2002, **3**, 399-406.
- [9] Hur S.J., Park G.B., Joo S.T.: Formation of cholesterol oxidation products (COPs) in animal products. *Food Control*, 2007, **18**, 939-947.

- [10] Jarosz M., Bułhak-Jachymczyk B. (pod red.): Normy żywienia człowieka. Podstawy prewencji otyłości i chorób niezakaźnych. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2008.
- [11] Jaworska D., Świdzki F.: Zastosowanie metody profilowania sensorycznego w kontroli jakości i stabilności chipsów ziemniaczanych. *Scientia Alimentaria* 2005, **246** (4); 193-204.
- [12] Kunachowicz H., Nadolna I., Iwanow K., Przygoda B.: Wartość odżywcza wybranych produktów spożywczych i typowych potraw. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2003.
- [13] Kunachowicz H., Nadolna I., Iwanow K., Przygoda B.: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. *IŻŻ*, Warszawa 1998.
- [14] Lista Produktów Tradycyjnych. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi – <http://www.minrol.gov.pl/pol/Jakosc-zywnosci/Produkty-regionalne-i-tradycyjne/Lista-produktow-tradycyjnych/woj.-warminsko-mazurskie/Sekacz-mazurski>. Dostęp dnia 6.04.2011r.
- [15] Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr L.A., Randall R.J.: Protein measurement with Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 1951, **193** (1), 265-275.
- [16] Mielnik M.B., Rzeszutek A., Veberg A.: Relationship between antioxidative activity and oxidative stability of various types of poultry meat during chill storage. *Epc 2006 - XII European Poultry Conference*, Verona, Italy, 10-14 September 2006.
- [17] Nawirska A., Sokół-Lętowska A., Kucharska A.Z.: Właściwości przeciwutleniające wyłoków z wybranych owoców kolorowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **4** (53), 120-125.
- [18] PN-A 88115:1998. Wyroby ciastkarskie. Wyroby biszkoptowe i biszkoptowo-tuszczowe.
- [19] PN-A 82100: 1985. Wyroby garmażeryjne. Metody badań chemicznych.
- [20] PN-ISO 4121:1998. Analiza sensoryczna. Metodologia. Ocena produktów żywnościowych przy użyciu metod skalowania.
- [21] PN-ISO 6658:1998. Analiza sensoryczna. Metodologia. Wytyczne ogólne.
- [22] Puzanowska-Tarasiewicz H., Kuźmicka L., Tarasiewicz M.: Antyoksydanty a reaktywne formy tlenu. *Brom. Chem. Toksykol.*, 2010, **XLIII** (1); 9-14.
- [23] Sanchez-Moreno C., Jimenez-Escrig A.: Study of low-density lipoprotein oxidizability indexes to measure the antioxidant activity of dietary polyphenols. *Nutrition Research*, 2000, **7** (20), 941-953.
- [24] Sanchez-Moreno C., Larrauri J.A., Saura-Calixto F.: A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **76**, 270-276.
- [25] Spiel J.A., Borowski J.: Syrop buraczany – zapomniany produkt tradycyjny Warmii i Mazur. Monografia pod red. nauk. Z.J. Dolatowskiego i D. Kołozyn-Krajewskiej, Częstochowa 2010, ss. 673-694.
- [26] Szajdek A., Borowska E.J.: Właściwości przeciwutleniające żywności pochodzenia roślinnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **4** (41), 5-28.
- [27] Szajdek A., Borowska E.J., Borowski J., Sączuk B.: Musy owocowe jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **6** (55), 100-119.
- [28] Wojtal R., Trojan M.: Ćwiczenia z analizy technologicznej surowców i produktów przemysłu spożywczego. PWN, Warszawa, 1974, ss. 514-515.
- [29] Zalewski S. (pod red.): Podstawy technologii gastronomicznej. WNT, Warszawa 2003.
- [30] Żbikowska A., Szerszunowicz I.: Wybrane zagadnienia z enzymologii. Wyd. UWM, Olsztyn 2010.

**CHEMICAL COMPOSITION, SENSORIC FEATURES, AND ANTIOXIDANTS PROPERTIES OF 'MASURIAN SĘKACZ' CAKE****S u m m a r y**

The objective of this study was to characterize the chemical composition and some selected properties of a 'Masurian sękacz' pyramid cake entered on the List of Traditional Products of the Warmińsko-Masurian Province, in the category of bakery and confectionary products. In the samples studied, the following contents were determined: total fat, total protein, salt, and water. Identified were the capability to scavenge the DPPH radical and the ability to inhibit oxidation of LDL cholesterol. A sensory analysis was also performed using a method of grading and sensory profiling.

The Masurian pyramid cake is a sponge and fat cake produced by aerating an egg-sugar mass mixed with fat and flour. It was found that it contained about 12 % of water, 6.5 % of protein, 19 % of fat, ca. 55% of carbohydrates (this value was computed), and 0.67 % of sodium chloride. It is characterized by a low antioxidant activity expressed as the capability to scavenge the DPPH radical ( $EC_{50} = 1132$  mg). On the other hand, the cake studied shows the ability to inhibit the oxidation of LDL fraction of cholesterol; this was proved on the basis of two parameters: the % rate of inhibition that was 13.3 % and the factor  $C_{50\%} > 1$ .

The sensory analysis was performed using a grading method and comprised the assessment of the external and cross-sectional appearance of the cake, its shape, texture, smell, and flavour. The 'Masurian sękacz' cake was rated 2.51 points (on a 1- to 3-point scale), thus, the cake had a required quality with just slight deviations from the standards set by the assessment panel. The profiling method was applied to determine the occurrence intensity of the smells of vanilla, egg, orange peel, and of any foreign smell, as well as of the flavours: sweet, vanilla, egg, orange peel, fat, hot, and any other foreign flavours. No foreign flavours or smells were detected. The 'sękacz' cake was characterized as an attractive product because the final overall rating thereof was 5.0.

**Key words:** Masurian sękacz, chemical composition, sensory analysis, antioxidant properties ☒

MIROSLAWA TELESZKO

## ŻURAWINA WIELKOOWOCOWA – MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA DO PRODUKCJI BIOŻYWNOSCI

### Streszczenie

Celem pracy była ocena potencjalnej przydatności owoców i liści żurawiny wielkoowocowej do produkcji żywności o walorach prozdrowotnych. W badaniach wykorzystano liście i dojrzałe owoce 4 odmian żurawiny wielkoowocowej: 'Bain Favorite', 'Ben Lear', 'Drewer' oraz 'Earli Richard'. W świeżych jagodach oznaczono podstawowe parametry składu chemicznego: suchą masę, ekstrakt, zawartość cukrów ogółem, kwasowość, zawartość witaminy C i pektyn. Ze zliofilizowanych owoców i liści żurawiny sporządzono wyciągi metanolowe, w których oznaczono zawartość związków polifenolowych metodą chromatografii cieczowej (UPLC) oraz właściwości przeciwutleniające metodą FRAP.

Owoce i liście żurawiny owocowej odznaczały się dużą zawartością związków polifenolowych i potencjałem przeciwutleniającym, przy czym część anatomiczna rośliny warunkowała zarówno ogólną sumę zawartości polifenoli, jak również profil tych związków i aktywność wobec jonów żelaza. Najzasobniejsze w polifenole były liście *Vaccinium macrocarpon* L., jakkolwiek - w porównaniu z owocami rodzaj zawartych w nich polifenoli w mniejszym stopniu kształtował potencjał redukujący.

Ze względu na znaczną zawartość składników o wartości prozdrowotnej możliwe byłoby wykorzystanie w projektowaniu nowych produktów żywnościowych (np. smoothies, napojów funkcjonalnych) nie tylko owoców żurawiny, ale również jej liści.

**Słowa kluczowe:** żurawina, owoce, liście, polifenole, nowe produkty żywnościowe

### Wprowadzenie

Ważne miejsce w racjonalnym żywieniu zajmują owoce i warzywa, będące znaczącym źródłem związków bioaktywnych, takich jak: witaminy, składniki mineralne, błonnik, a zwłaszcza polifenole. Stąd też wynika ich pozytywny wpływ na zmniejszenie ryzyka zachorowania na choroby układu krążenia, cukrzycę czy nowotwory [3, 5, 9]. Mimo rozwoju asortymentu przetworów owocowych, koncepcja samych receptur jest tradycyjna i często nie uwzględnia zastosowania innych niż owoce części anatomicznych roślin (np. liści). Tymczasem liczne badania dowodzą, że liście powszechnie

znanych roślin sadowniczych i dziko rosnących (m.in. czarnej porzeczki, aronii, borówki czernicy) stanowią wartościowe źródło substancji polifenolowych [25, 26, 30]. Zważywszy na szerokie spektrum działania tych związków, liście mogłyby stać się surowcem komplementarnym w przetwórstwie owocowym, nie tylko wzbogacając wartość prozdrowotną żywności, ale również poprawiając czy urozmaicając jej walory smakowe. Np. liście jabłoni domowej, ze względu na obecność w nich florydzyiny, mogłyby posłużyć do nadawania mętnym sokom jabłkowym czy gruszkowym goryczkowego posmaku.

Gatunkiem mającym duży potencjał prozdrowotny i możliwości wykorzystania do produkcji żywności funkcjonalnej jest żurawina wielkoowocowa. Pod względem botanicznym żurawina wielkoowocowa (*Vaccinium macrocarpon* L.) należy do rodziny wrzosowatych. Jest wieloletnią, wiecznie zieloną, niskopienną krzewinką. Jej owocami są kuliste, czerwone jagody o cienkiej, gładkiej skórce [4, 24]. Owoce żurawiny są źródłem cennych dla organizmu składników. Zawierają witaminy (A, C, E), związki mineralne (potasu, sodu, selenu), jak również luteinę i  $\beta$ -karoten. Najistotniejszą grupą związków prozdrowotnych zawartych w owocach żurawiny są polifenole: flawonoidy, kwasy fenolowe oraz stilibeny [12]. Brak jest natomiast doniesień dotyczących profilu antyoksydacyjnego liści żurawiny. Liczne badania *in vitro* oraz testy przeprowadzane na zwierzętach dowodzą bowiem o wysokim potencjale biologicznym polifenoli, w tym charakterystycznych dla gatunku *Vaccinium macrocarpon*. Ich spożywanie może wiązać się z obniżeniem ryzyka zapadalności np. na choroby układu sercowo-naczyniowego poprzez zwiększanie odporności frakcji LDL cholesterolu na utlenianie, obniżanie ciśnienia krwi czy uruchomienie mechanizmów przeciwzapalnych [13, 28].

Celem niniejszej pracy była ocena potencjalnej przydatności owoców i liści żurawiny wielkoowocowej do produkcji żywności o walorach prozdrowotnych.

### **Materiał i metody badań**

Badania przeprowadzono w Zakładzie Technologii Owoców i Warzyw Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu w okresie od października 2010 do stycznia 2011 roku. Materiał badawczy stanowiły owoce i liście 4 odmian żurawiny wielkoowocowej pochodzące z kolekcji Katedry Sadownictwa SGGW w Warszawie. Surowiec został zebrany w stadium dojrzałości konsumpcyjnej. Podstawowe parametry składu chemicznego: zawartość suchej masy [21], ekstraktu [6], cukrów ogółem [22], witaminy C [19], pektyn [18] oraz kwasowość [20] oznaczano w świeżych owocach żurawiny. Ostateczne wyniki podano jako średnią arytmetyczną z dwóch powtórzeń, uwzględniając odchylenie standardowe.

Zawartość i profil związków polifenolowych oznaczano metodą ultrasprawną chromatografią cieczową (UPLC) firmy Waters. Analizę przeprowadzano w odwróco-

nym układzie faz (4,5 % kwas mrówkowy : acetonitryl), przy prędkości przepływu 0,45 ml/min w ciągu 8 min [17].

Ocenę zdolności do redukcji jonów  $Fe^{+3}$  (metoda FRAP) przeprowadzano według Benzie i wsp. [1]. Zasada analizy polega na redukcji związku TPTZ (kompleks żelazowo-2,4,6-tripirydylo-S-triazyny) pod wpływem działania przeciwutleniaczy zawartych w próbce. Odczynnik przygotowano poprzez zmieszanie buforu octanowego (300  $\mu$ M, pH 3,6), 10  $\mu$ M TPTZ w 40  $\mu$ M HCl i 20  $\mu$ M  $FeCl_3$  w stosunku 10 : 1 : 1 (v/v/v). Do odpowiednio rozcieńczonej próbki o objętości 1 ml dodawano 3 ml roztworu roboczego i dokładnie mieszano. Absorbancję roztworu mierzono po 10 min przy długości fali  $\lambda = 593$  nm.

Analizę zdolności antyoksydacyjnej owoców i odrębnie liści przeprowadzono w trzech powtórzeniach, a wyniki przeliczono na mM Troloxu/100 g suchej masy surowców.

Obliczeń i analiz statystycznych dokonano za pomocą programu Statistica 9.0 (jednoczynnikowa analiza wariancji przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ ; test Duncana w przypadku metody FRAP) oraz Microsoft Excel 2003 (odchylenia standardowe od wartości średnich oznaczeń podstawowych parametrów składu chemicznego owoców oraz współczynnik korelacji między zawartością poszczególnych grup polifenoli a aktywnością względem jonów żelaza).

## Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono charakterystykę podstawowego składu chemicznego świeżych owoców żurawiny wielkoowocowej.

Tabela 1

Podstawowy skład chemiczny owoców 4 odmian żurawiny wielkoowocowej.  
Major chemical composition of 4 varieties of American cranberry fruits.

Skład chemiczny / Chemical composition	Odmiana / Varieties			
	Bain Favorite	Drewer	Ben Lear	Earli Richard
Sucha masa / Dry substance [%]	10,36 ± 0,08	10,04 ± 0,06	13,71 ± 0,07	11,93 ± 0,25
Kwasowość ogólna / Total acidity [g/100g]	2,66 ± 0,01	2,59 ± 0,01	2,18 ± 0,01	2,42 ± 0,01
Ekstrakt / Extract [°Brix]	7,25 ± 0,07	7,00 ± 0,00	9,40 ± 0,00	8,80 ± 0,00
Cukry ogółem / Total sugars [%]	3,41 ± 0,09	3,34 ± 0,07	5,72 ± 0,10	5,00 ± 0,06
Pektyny / Pectins [%]	0,83 ± 0,04	0,62 ± 0,06	1,37 ± 0,13	0,81 ± 0,19
Witamina C / Ascorbic acid [mg/100g]	5,46 ± 0,03	6,65 ± 0,18	14,35 ± 0,01	9,43 ± 0,18

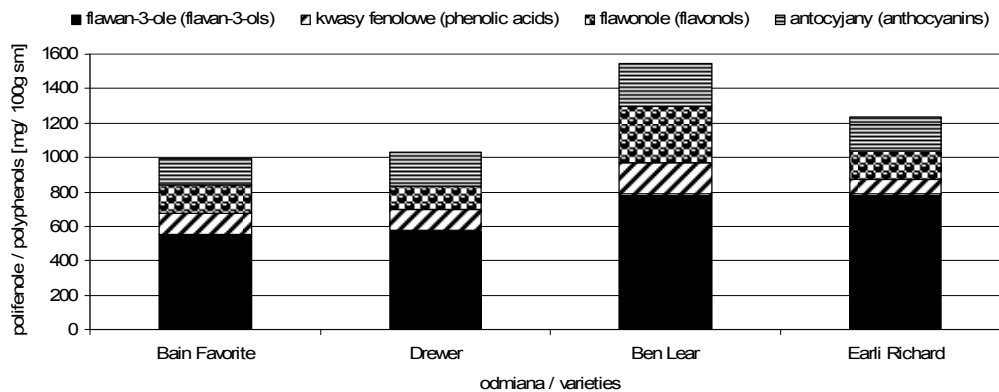
Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 2



Zawartość suchej masy w surowcu była mało zróżnicowana i wahała się w zakresie od 10,04 % w przypadku odmiany 'Drewer' do 13,71 % w owocach odmiany 'Ben Lear'. Spośród oznaczonych składników suchej masy największy udział stanowiły cukry (3,34 - 5,72 %). Wszystkie przebadane odmiany żurawiny cechowały się także zbliżoną zawartością kwasów organicznych, przy czym owoce 'Bain Favorite' zawierały ich najwięcej (2,66 g kwasu cytrynowego/100 g). W ramach oceny podstawowego składu chemicznego surowca określono także zawartość witaminy C oraz pektyn, będących cennymi związkami bioaktywnymi. Wykazano, że owoce żurawiny są dobrym źródłem witaminy C, jakkolwiek zasobność jagód w ten składnik była ściśle związana z czynnikiem odmianowym. Pod tym względem wyróżniała się szczególnie odmiana 'Ben Lear' (14,35 mg/100 g). W przypadku pozostałych odmian zawartość witaminy C nie przekroczyła 9,5 mg w 100 g, zaś najmniej zawierały jej owoce odmiany 'Bain Favorite' (5,46 mg/100 g). Jak podają Mazur i wsp. [11], zawartość witaminy C w badanych przez nich 5 odmianach *Vaccinium macrocarpon* wynosiła od 11,70 do 26,77 mg/100 g owoców. Podobną zawartość oznaczyli McKay i wsp. [12] – 12,6 mg w porcji świeżych owoców (95 g). Z kolei Müller i wsp. [15] oznaczyli zawartość kwasu askorbinowego w przecierze żurawinowym na poziomie 42,67 mg/100 g.

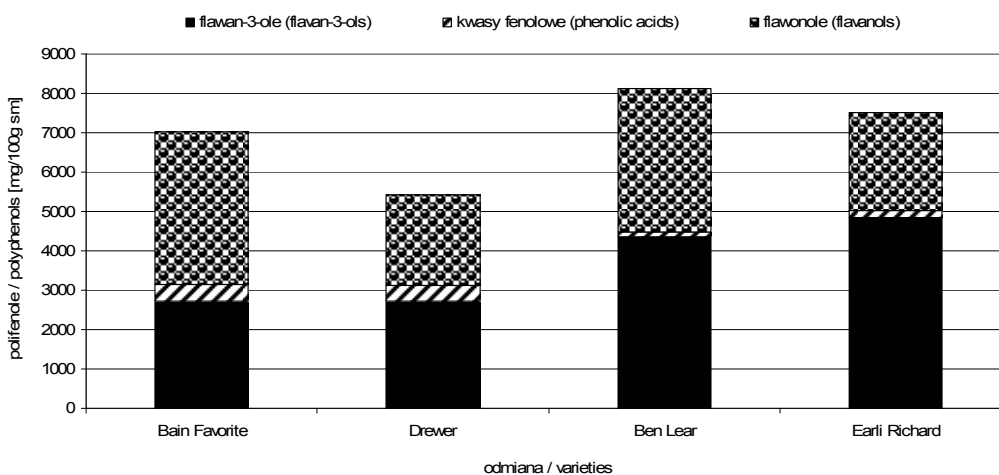
Owoce żurawiny zawierały również związki pektynowe: od 0,62 % w odmianie 'Drewer' do 1,37 % w 'Ben Lear'. Pektyny, będące estrami metylowymi kwasu poligalakturonowego, stanowią rozpuszczalną frakcję błonnika pokarmowego. Wywierają korzystny wpływ na procesy fizjologiczne i metaboliczne organizmu m.in. poprzez wiązanie metali [16]. Znane są doniesienia naukowe, udowadniające indukcyjne zdolności tych struktur wobec apoptozy komórek nowotworowych [7] czy zmniejszenia dolegliwości występujących u osób cierpiących na refluks żołądkowo-przełykowy [14]. Z kolei badania przeprowadzone przez Popowa i wsp. [23] dowodzą że pektyna wyizolowana z żurawiny gatunku *Vaccinium oxycoccos* L. wykazuje przeciwzapalne właściwości w testach przeprowadzonych na myszach z doświadczalnym zapaleniem jelita grubego.

Najważniejszymi związkami bioaktywnymi żurawiny są polifenole. Stwierdzono, że skład i profil tych związków były istotnie determinowane przez część anatomiczną rośliny (rys. 1 i 2).



Rys. 1. Profil polifenolowy owoców żurawiny wielkoowocowej.

Fig. 1. Polyphenol profile of American cranberry fruits.



Rys. 2. Profil polifenolowy liści żurawiny wielkoowocowej.

Fig. 2. Polyphenol profile of American cranberry leaves.

Bez względu na rozpatrywaną odmianę, liście *Vaccinium macrocarpon* L. zawierały znacznie więcej polifenoli niż owoce. Np. w odmianie 'Bain Favorite' ilość wspomnianych związków była ponad 6-krotnie większa w liściach niż w owocach, zaś w odmianie 'Drewer' 4-krotnie. Analogiczną prawidłowość wykazał Wang i wsp. [29], badając zawartość polifenoli i pojemność przeciwutleniającą w owocach i liściach kilku odmian truskawki, czerwonej i czarnej maliny oraz jeżyny.

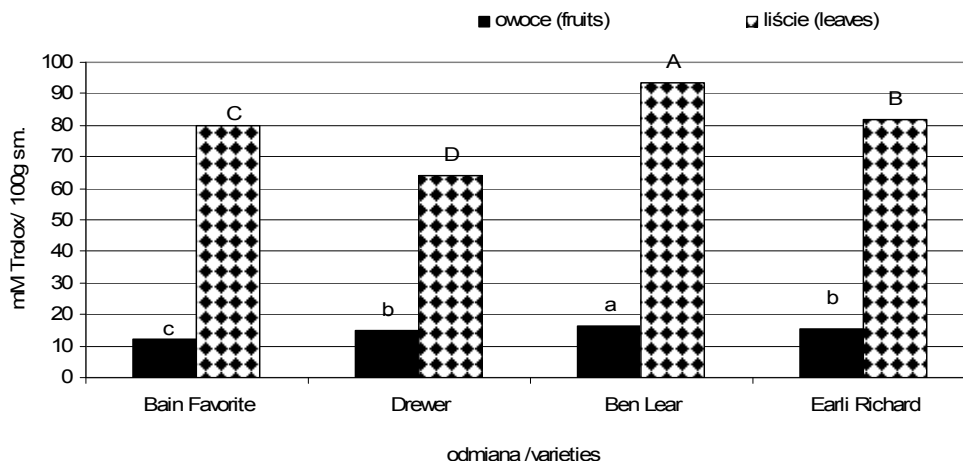
Poszczególne partie roślin były zróżnicowane także pod względem profilu frakcji polifenolowej. W owocach żurawiny dominowały flawan-3-ole (wyrażone jako suma

zawartości monomerów, oligomerów i polimerów procyjanidyn). Ich zawartość w 100 g suchej masy wynosiła od 555,70 mg w odmianie 'Bain Favorite' do 786,12 mg w 'Earli Richard'. Ilość flawonoli i antocyjanów kształtowała się podobnie i wynosiła odpowiednio 198,52 oraz 198,74 mg/100 g s.m. (wartości średnie). Kwasy fenolowe stanowiły najmniej liczną grupę polifenoli owoców, przy czym najwięcej zawierała ich odmiana 'Ben Lear' (186,78 mg/100 g s.m.). W liściach żurawiny natomiast dominowały związki należące do klasy flawonoli (przede wszystkim glikozydowe pochodne kwercetyny), co ma związek ze specyfiką szlaku ich syntezy. Tworzenie się tych struktur zachodzi w obecności światła, stąd gromadzą się one w skórkach owoców i zewnętrznych partiach tkanek liści [8].

Zasobność w związki polifenolowe i ich charakter determinowały potencjał przeciwredukujący badanego surowca, mierzony wobec odczynnika FRAP (rys. 3).

Owoce poszczególnych odmian *Vaccinium macrocarpon* L. różniły się od siebie aktywnością antyoksydacyjną, jakkolwiek różnice te nie zawsze były statystycznie istotne. Najbardziej reaktywna wobec jonów żelaza okazała się odmiana 'Ben Lear' (16,32 mM Trolox /100 g sm). Nieznacznie słabsze właściwości przeciwutleniające wykazywały owoce żurawiny 'Drewer' oraz 'Earli Richard'. Związki zawarte w owocach 'Bain Favorite' w najmniejszym stopniu reagowały z jonami żelaza (12,10 mM Trolox /100 g s.m.).

Tsao i wsp. [27] wykazali, że związki polifenolowe w różnym stopniu wpływają na zdolność do redukcji jonów żelaza. Najsilniejsze właściwości pod tym względem wykazuje cyjanidyno-3-galaktozyd, następnie procyjanidyny, glikozydy kwercetyny, kwas chlorogenowy, w najmniejszym zaś stopniu florydzyne. Podobną zależność stwierdzono, badając korelacje pomiędzy zawartością poszczególnych grup polifenoli a właściwościami przeciwutleniającymi owoców żurawiny (tab. 2). Zdolność do redukcji jonów Fe istotnie korespondowała z obecnością antocyjanów ( $r = 0,96$ ). Potencjał redukujący kształtowały również flawan-3-ole, flawonole oraz kwasy fenolowe. Na podstawie przeprowadzonej analizy korelacji (przy teoretycznym  $r = 0,95$  i  $\alpha = 0,05$ ) współzależności te nie były jednak znaczące. Także Borges i wsp. [2] wykazali, że spośród przebadanych przez nich grup polifenoli występujących w żurawinie, za jej zdolności antyoksydacyjne odpowiadały w największym stopniu antocyjany, następnie flawanole oraz flawonole.



A - D, a - d – grupy jednorodnie statystycznie / Statistically homogenous groups.

Rys. 3. Aktywność przeciwutleniająca owoców i liści żurawiny wielkoowocowej (metoda FRAP).

Fig. 3. Antioxidant activity of American cranberry fruits and leaves (FRAP method).

Tabela 2

Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością poszczególnych grup związków polifenolowych w owocach żurawiny a ich aktywnością wobec jonów żelaza (metoda FRAP).

Coefficients of correlation between content of major polyphenol groups in American cranberry fruits and their antioxidant activity towards ferric ions (FRAP method).

Polifenole / Polyphenols	Owoce / Fruits	Liście / Leaves
Flawan- 3- ole / Flavan-3-ols	0,73	0,66
Kwasy fenolowe / Phenolic acids	0,37	-0,73
Flawonole / Flavonols	0,50	0,65
Antocyjany / Anthocyanins	0,96	-

Liście żurawiny wielkoowocowej charakteryzowały się większą siłą redukującą żelazo w porównaniu z dojrzałymi jagodami. Ich aktywność przeciwutleniająca, wyrażona w mM Trolox na 100 g s.m. surowca, wahała się w zakresie od 63,97 (odmiana 'Drewer') do 93,61 ('Ben Lair'). Odmienne kształtowały się także współzależności między zawartością określonych klas polifenoli a właściwościami antyoksydacyjnymi. Jakkolwiek ogólny profil tych związków w badanych częściach anatomicznych roślin przedstawiał się podobnie, to w liściach korelacja pomiędzy wartościami FRAP a zawartością flawanoli i flawonoli była słabsza niż w owocach ( $r = 0,66$  i  $r = 0,65$ ). Pod

względem statystycznym obliczonych współczynników korelacji nie można uznać za istotne. Faktem jest jednak, że to właśnie związki polifenolowe w decydującym stopniu kształtują potencjał przeciwutleniający roślin. Zaobserwowane różnice związane są zarówno z ilością, jak i chemiczną różnorodnością związków należących do poszczególnych grup flawonoidów i wynikającą z tego aktywnością wobec jonów żelaza, jak również specyfiką procesów metabolicznych roślin. Np. udowodniono, że pod wpływem promieniowania ultrafioletowego zmniejsza się zawartość kempferolu w komórkach roślin, natomiast wzrasta ilość kwercetyny [10]. Kwercetyna – flawonol, jeden z najsilniejszych przeciwutleniaczy wśród polifenoli, wykazuje z kolei większą zdolność do wychwytywania reaktywnych form tlenu niż należący do tej samej klasy związków kempferol. Także glikozydowe pochodne kwercetyny charakteryzują się niższą, w porównaniu z aglikonem, aktywnością, na co główny wpływ ma blokowanie grup hydroksylowych przez cząsteczki cukru [10].

### Wnioski

1. Owoce i liście żurawiny wielkoowocowej odznaczały się dużą zawartością związków polifenolowych i potencjałem przeciwutleniającym.
2. Liście żurawiny były zasobniejsze w związki polifenolowe niż owoce, co istotnie wpłynęło na zdolność do redukcji jonów żelaza.
3. Profil polifenolowy liści i owoców *Vaccinium macrocarpon* L. był zróżnicowany.
4. Potencjał przeciwutleniający owoców istotnie zależał od zawartości antocyjanów, w mniejszym stopniu od flawan-3-oli oraz flawonoli.
5. Owoce żurawiny, z racji zasobności w związki polifenolowe oraz obecności pektyn i kwasu askorbinowego, mogłyby być wykorzystywane do produkcji jedno- lub wieloskładnikowych prozdrowotnych produktów (np. napojów funkcjonalnych, smoothies).
6. Ze względu na znaczną zawartość flawan-3-oli, flawonoli i ich wysokiej aktywności przeciwutleniającej, liście *Vaccinium macrocarpon* L. mogłyby stanowić cenny surowiec komplementarny w przemyśle spożywczym, podwyższając wartość biologiczną przetworów (np. soków, napojów, przecierów).

*Praca została wykonana w ramach projektu PO IG 01.01.02-00-061/09 „Nowa żywność bioaktywna o zaprogramowanych właściwościach prozdrowotnych” przy współpracy z dr hab. inż. Anetą Wojdyło.*

### Literatura

- [1] Benzie I.F.F., Strain J.J.: The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay. *Anal. Biochem.*, 1996, **239**, 70-76.

- [2] Borges G., Degeneve A., Mullen W., Crozier A.: Identification of flavonoid and phenolic antioxidants in black currants, blueberries, raspberries, red currants, and cranberries. *J. Agric. Food Chem.*, 2010, **58**, 3901-3909.
- [3] Cieřlik E., Gręda A., Adamus W.: Contents of polyphenols in fruit and vegetables. *Food Chem.*, 2006, **94**, 135-142.
- [4] Hołderna-Kędzia E.: Charakterystyka botaniczna, skład chemiczny i właściwości biologiczne owoców żurawiny amerykańskiej (*Vaccinium macrocarpon* Aiton). *Postępy Fitoterapii*, 2006, **1**, 41-46.
- [5] Hung H-C., Joshipura K.J., Jiang R., Hu F.B., Hunter D., Smith-Warner S.A., Colditz G.A., Rosner B., Spiegelman D., Willett W.C.: Fruit and vegetable intake and risk of major chronic disease. *Journal of the National Cancer Institute*, 2004, **96** (21), November 3, 1577-1584.
- [6] Instrukcja obsługi aparatu Pocket PAL-1 firmy ATAGO (USA).
- [7] Jackson C.L., Dreaden T.M., Theobald L.K., Tran N.M., Beal T.L., Eid M., Gao M.Y., Shirley R.B., Stoffel M.T., Kumar M.V. Mohnen D.: Pectin induces apoptosis in human prostate cancer cells: correlation of apoptotic function with pectin structure. *Glycobiology*, 2007, **17** (8), 805-819.
- [8] Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K.: Związki fenolowe- charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. *Nauka Przyroda Technologie*, 2010, **2** (4), 1-13.
- [9] Liu R.H.: Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2003, **78** Suppl., 517S- 520S.
- [10] Małolepsza U., Urbanek H.: Flawonoidy roślinne jako związki biochemicznie czynne. *Wiadomości Botaniczne*, 2000, **44** (3-4), 27-37.
- [11] Mazur B., Borowska E.J., Polak M.: Zawartość witaminy C i pojemność przeciwutleniająca owoców i przecierów z żurawiny błotnej i wielkoowocowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **2** (63), 130-137.
- [12] McKay D.L., Blumberg J.B.: Cranberries (*Vaccinium macrocarpon*) and cardiovascular disease risk factors, *Nutr. Rev.*, 2007, **65** (11), 490-502.
- [13] Miller E., Malinowska K., Gałęcka E., Mrowicka M., Kędziora J.: Rola flawonoidów jako przeciwutleniaczy w organizmie człowieka. *Pol. Merk. Lek.*, 2008, XXIV, **144**, 556-560.
- [14] Miyazawa R., Tomomasa T., Kaneko H., Arakawa H., Shimizu N., Morikawa A.: Effects of pectin liquid on gastroesophageal reflux disease in children with cerebral palsy. *BMC Gastroenterology*, 2008, **8**:11, 1-6.
- [15] Müller L., Gnoyke S., Popken A.M., Böhm V.: Antioxidant capacity and related parameters of different fruit formulations. *Food Sci. Technol.*, 2010, **43**, 992-999.
- [16] Nawirska A., Kwańniewska M.: Frakcje błonnika w wyciekach z owoców., *Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria*, 2004, **3** (1), 13-20.
- [17] Oszmiański J., Wojdyło A., Kolniak J.: Effect of enzymatic mash treatment and storage on phenolic composition, antioxidant activity, and turbidity of cloudy apple juice. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, **57** (15), 7078-7085.
- [18] Pijanowski E., Mroźewski S., Horubała A.: *Technologia produktów owocowych i warzywnych*. PWRiL, Warszawa 1964.
- [19] PN-A-04019:1998. Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości witaminy C.
- [20] PN-90/A-75101/04. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie kwasowości ogólnej.
- [21] PN-90/A-75101/03. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie. próbek do badań fizykochemicznych. Oznaczanie zawartości suchej masy metodą wagową.
- [22] PN-90/A-75101.07. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie zawartości cukrów i ekstraktu bezcukrowego.

- [23] Popov S.V., Markov P.A., Nikitina I.R., Petrishev S., Smirnov V., Ovodov Y.S.: Preventive effect of a pectic polysaccharide of the common cranberry *Vaccinium oxycoccos* L. on acetic acid- induced colitis in mice. *World J. Gastroenterol.*, 2006, **12** (41), 6646-6651.
- [24] Rodowski D.: Żurawina – nowe spojrzenie na właściwości lecznicze., *Postępy Fitoterapii*, 2001, **2-3**, 28-31.
- [25] Skupień K., Kostrzewa-Nowak D., Oszmiański J., Tarasiuk J.: *In vitro* antileukaemic activity of extracts from chokeberry and mulberry leaves against sensitive and multidrug resistant HL60 cells. *Phytotherapy Research*, 2008, **22**, 689-694.
- [26] Tabart J., Kevers C., Sipel A., Pincemail J., Defraigne J-O., Dommes J.: Optimization of extraction of phenolics and antioxidants from black currant leaves and buds and of stability during storage. *Food Chem.*, 2007, **105**, 1268-1275.
- [27] Tsao R., Yang R., Young J.C., Zhu H.: Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (HPLC). *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 6347-6353.
- [28] Vattem D.A., Ghaedian R., Shetty K.: Enhancing health benefits of berries through phenolic antioxidant enrichment: focus of cranberry. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.*, 2005, **14** (2), 120-130.
- [29] Wang S.Y., Lin H-S.: Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48** (2), 140-146.
- [30] Witzell J., Gref R., Nasholm T.: Plant-part specific and temporal variation in phenolic compounds of boreal bilberry plants. *Biochem. Syst. Ecol.*, 2003, **31**, 115-127.


#### AMERICAN CRANBERRY (*VACCINIUM MACROCARPON* L.) – POSSIBILITY OF USING IT TO PRODUCE BIO-FOOD

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

The objective of the research paper was to assess the potential usefulness of American cranberry fruits and leaves to produce health-promoting food products. The research comprised leaves and ripe fruits of 4 American cranberry varieties: 'Bain Favorite', 'Ben Lear', 'Drewer', and 'Earli Richard'. In fresh berries determined were the major parameters of chemical composition: dry substance, extract, total sugar content, acidity, vitamin C content, and pectin content. Methanol extracts were prepared from the lyophilized fruits and leaves; therein, the content of polyphenolic compounds was determined by a liquid chromatography method (UPLC), as were the antioxidative properties using a FRAP method.

The fruits and leaves of the American cranberry were characterized by a high content of polyphenolic compounds and by an antioxidative potential, and the anatomical part of this plant contributed to both the total content of polyphenols and to their profile, as well as to the activity towards ferric ions. The leaves of *Vaccinium macrocarpon* L had the highest amount of bioactive compounds; however, compared to the fruits, the type of polyphenols contained therein impacted their reducing potential to a lower extent.

Considering the significant content of health-promoting compounds, it could be possible to use not only the American cranberry fruits, but, also, its leaves when developing new food products (for example smoothies, functional drinks).

**Key words:** cranberry, fruits, leaves, polyphenols, new food products 

ELŻBIETA KLIMCZAK, ELŻBIETA ROZPARA, BOGUSŁAW KRÓL

## ROZMIESZCZENIE ELAGOTANIN W SOKU, MIĄŻSZU I NASIONACH JAKO DODATKOWE KRYTERIUM OPTIMALNEGO ZAGOSPODAROWANIA TRUSKAWEK

### Streszczenie

Celem pracy było określenie rozmieszczenia kwasu elagowego i elagotanin pomiędzy najważniejsze strumienie masy procesu przetwarzania owoców truskawek na soki, z wykorzystaniem preparatu pektynolitycznego. Doświadczenia wykonano w skali laboratoryjnej z użyciem owoców truskawek odmiany Honeoye, która zaliczana jest do najlepszych odmian towarowych w uprawie ekologicznej i integrowanej. Oznaczenie zawartości kwasu elagowego i sanguiny H-6 wykonano metodą HPLC. Wykazano, że w procesie laboratoryjnego otrzymywania soku truskawkowego przechodzi do niego średnio 1/3 wolnego kwasu elagowego i prawie połowa kwasu elagowego uwolnionego z cząsteczek elagotanin. Pozostała ilość kwasu elagowego wolnego i uwolnionego znajduje się w miąższu i nasionach, w stosunku 2 : 1. Wyszuszony miąższ, powstający w ilości 1,2 % masy przerabianego surowca, w 100 g s.m. zawierał 73 mg wolnego kwasu elagowego, 855 mg sanguiny H-6 i 1030 mg kwasu elagowego uwolnionego. Wykazano, że suche nasiona, stanowiące 1 % masy surowca, zawierały podobną ilość wolnego kwasu elagowego oraz istotnie mniejszą ilość uwolnionego kwasu elagowego (710 mg/100 g s.m.). W nasionach zawartość sanguiny H-6 wynosiła około 450 mg/100 g s.m. i była niemal dwukrotnie mniejsza niż w miąższu.

**Słowa kluczowe:** truskawki, sok truskawkowy, miąższ, nasiona truskawek, elagotaniny, kwas elagowy

### Wprowadzenie

Przetwórstwo truskawek do produkcji przecierowych i zagęszczonych soków ocenia się na poziomie 30 tys. ton rocznie [16]. Szacuje się, że w procesie produkcji soku powstaje 10 – 15 % wytlóków w przeliczeniu na owoce. Zgodnie z prawem ochrony środowiska wszystkie wytloki powinny być zagospodarowane lub przeznaczone do odzysku [16, 17, 27]. Możliwości odzysku cennych składników z wytlóków jest wiele (źródło polifenoli i błonnika pokarmowego, otrzymywanie ekstraktów ole-

---

*Mgr inż. E. Klimczak, prof. dr hab. B. Król, Instytut Chemicznej Technologii Żywności, Wydz. Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, dr E. Rozpara, Instytut Ogródnictwa, Zakład Odmianoznawstwa, Zasobów Genowych i Szkółkarstwa, ul. Pomologiczna 18, 96-100 Skierniewice*



jowych bogatych w nienasycone kwasy tłuszczowe, źródło związków pektynowych). Skład błonnika pokarmowego oraz aktywność antyoksydacyjna są najczęstszym kryterium wyboru sposobu utylizacji wyłoków owocowych [1, 5, 14, 15]. Od niedawna wyłoki truskawkowe są postrzegane jako źródło nasion do produkcji oleju metodą ekstrakcji nadkrytycznej [22].

W wielu europejskich krajach strefy klimatu umiarkowanego truskawki, obok malin i jeżyn, są głównym źródłem kwasu elagowego i elagotanin. Kwas elagowy w owocach truskawek występuje w postaci aglikonu, glikozydów i wielkocząsteczkowych elagotanin. Elagotaniny są estrami monosacharydu (zwykle  $\beta$ -D-glukozy) i kwasu heksahydroksydifenylowego. Elagotaniną charakterystyczną dla owoców truskawek jest sanguina H-6, tj. dimer  $\beta$ -1-O-galloilo-2,3:4,6-bis-heksahydroksydifenyl-D-glukozy. Jedną z cech elagotanin jest ich zdolność do hydrolizy w środowisku kwaśnym [6, 23, 26]. Następstwem hydrolizy elagotanin w przewodzie pokarmowym jest wydłużone uwalnianie kwasu elagowego do krwi [6, 13]. Kwas ten może być uznawany jako chemiczny marker obecności tanin hydrolizujących w surowcach roślinnych, a także biomarker w badaniach biodostępności elagotanin dostarczanych z dietą [23]. Częsteczki wolnego kwasu elagowego w przewodzie pokarmowym przekształcane są w glukuronid kwasu dimetyloelagowego. Związek ten metabolizowany jest przez mikroflorę jelita grubego do pochodnych hydroksy-6H-dibenzopiran-6-onu (glukuronidu 3,8-dihydroksy-6H-dibenzo- $\beta$ -D-piran-6-onu i jego aglikonu urolityny A, glukuronidu hydroksy-6H-dibenzo- $\beta$ -D-piran-6-onu i jego aglikonu urolityny B oraz do glukuronidu 3,8,10-trihydroksy-6H-dibenzo- $\beta$ -D-piran-6-onu). Urolityny włączane są do obiegu jelitowo-wątrobowego i niektóre z nich mają udowodnione działanie biologiczne, w tym jako analogi hormonów [3, 6, 9, 23, 24].

W literaturze przedmiotu znajdują się dane o zawartości kwasu elagowego i elagotanin w owocach truskawek [23, 26, 28] oraz w klarownych i mętnych sokach truskawkowych [20], natomiast informacje o zawartości kwasu elagowego i elagotanin w odpadach z przemysłowego przetwórstwa truskawek na soki są nieliczne [11]. Scharakteryzowanie profilu polifenoli nasion i miąższu truskawek umożliwi lepsze wykorzystanie odpadów z przetwórstwa truskawek na soki, jako źródła naturalnych przeciwutleniaczy [1, 11, 19].

Celem pracy było określenie rozmieszczenia kwasu elagowego i elagotanin, występujących w owocach truskawek, pomiędzy najważniejsze strumienie masowe procesu przetwarzania owoców na soki z wykorzystaniem preparatów enzymatycznych. Doświadczenia wykonano w skali laboratoryjnej z użyciem owoców truskawek odmiany Honeoye, która w warunkach polskich zaliczana jest do najlepszych odmian towarowych w uprawie ekologicznej i integrowanej.

## **Material i metody badań**

Materiał do badań stanowiły owoce truskawek odmiany Honeoye zebrane w sezonie 2010, pochodzące z produkcji integrowanej, nadzorowanej przez Instytut Sadownictwa i Kwiaciarstwa (obecnie Instytut Ogrodnictwa) w Skierniewicach. Owoce zebrano w fazie dojrzałości zbiorczej. Po myciu i szypułkowaniu owoce zamrażano i przechowywano w temp.  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a w dalszej kolejności poddawano przerobowi na sok. Uzyskane w tym procesie: sok truskawkowy i wytloki truskawkowe, rozdzielone na frakcję o średnicy cząstek powyżej 0,8 mm (nasiona) oraz frakcję o średnicy cząstek poniżej 0,8 mm (miąższ) posłużyły jako materiał do dalszych badań. Materiałem do badań był również klarowny, zagęszczony sok truskawkowy, pochodzący z linii produkcyjnej zakładów przetwórstwa truskawek, z kampanii 2010 (składowany w warunkach chłodniczych). Sok ten zastosowano w celu weryfikacji stopnia odwzorowania rozmieszczenia kwasu elagowego i elagotanin w produktach przetwarzania truskawek uzyskanych w skali laboratoryjnej i przemysłowej.

### ***Otrzymywanie soku z owoców truskawek***

Truskawki w ilości 1000 g rozmrażano w ciągu 15 min w kuchence mikrofalowej (Daewoo KOG-6C37) wyposażonej w program „Rozmrażanie”, a następnie rozdrabniano w uniwersalnej maszynce do mielenia (Diana, Zelmer), używając sitka o średnicy oczek 5 mm. Rozdrobnioną miazgę truskawkową ogrzewano do temp.  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dodawano preparat enzymatyczny Rohapect 10L (AB Enzymes, Poland) w dawce 0,3 ml/kg owoców i utrzymywano w tej temp. przez 45 min. Następnie miazgę dodatkowo rozdrabniano blenderem (Braun MR400) I bieg, przez 1 min. Miazgę przecierano przez sito o oczkach kwadratowych, o boku 0,8 mm. W wyniku przecierania na sicie oddzielano mętny sok od nasion. Nasiona przemywano 50 ml wody destylowanej, ważono i suszono w suszarce konwekcyjnej w temp.  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 2 h, uzyskując frakcję nasion. Sok mętny filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem przez przegrodę celulozową N40 (Hobart), uzyskując sok klarowny i miąższ. Miąższ przemywano 50 ml wody destylowanej, ważono i suszono w suszarce konwekcyjnej w temp.  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 6 h, otrzymując frakcję miąższu. Sok ważono i refraktometrycznie oznaczano w nim zawartość pozornej suchej substancji. Podobne postępowanie jest polecane przez AOAC do oznaczania nasion w owocach jagodowych [10]. Zastosowanie wyżej opisanego postępowania pozwoliło wyodrębnić najważniejsze strumienie masowe w procesie przetwarzania truskawek na soki, tj. sok klarowny oraz frakcję nasion o średnicy cząstek powyżej 0,8 mm (nasiona) i frakcję miąższu o średnicy cząstek poniżej 0,8 mm (miąższ). Proces otrzymywania soku z owoców truskawek wykonywano w trzech powtórzeniach.

***Chromatograficzna metoda oznaczania elagotanin w owocach, miąższu i nasionach***

Badany materiał w postaci stałej, tj. mrożone owoce truskawek odmiany Honeoye oraz miąższ i nasiona, rozdrabniano w ciekłym azocie, w młynku laboratoryjnym (IKA A11B). Ekstrakcję elagotanin prowadzono sześciostopniowo z użyciem 70 % roztworu acetonu. Uzyskane ekstrakty glicerolowe przeznaczano do hydrolizy kwasowej elagotanin w sposób i w warunkach opisanych we wcześniejszej publikacji [11], tj. w 70 % wodnym roztworze glicerolu zawierającym kwas trójfluorooctowy (Fluka) w stężeniu 2 mol/l, w temp.  $95 \pm 1$  °C, w ciągu 6 h. Roztwory po hydrolizie rozcieńczano metanolem i prowadzono analizę chromatograficzną.

W celu oznaczenia elagotanin w sokach do analizy używano po 5 ml klarownego soku o zawartości suchej substancji około 8 °Bx, który przenoszono do kolby destylacyjnej wyparki próżniowej i zatężano do sucha, po czym suchą pozostałość w kolbie rozpuszczano w 2 ml 70 % glicerolu. Uzyskane w ten sposób ekstrakty glicerolowe przeznaczano do hydrolizy kwasowej elagotanin [11], tj. w 70 % wodnym roztworze glicerolu zawierającym kwas trójfluorooctowy (Fluka) w stężeniu 2 mol/l, w temp.  $95 \pm 1$  °C, w ciągu 6 h. Roztwory po hydrolizie rozcieńczano metanolem i prowadzono analizę chromatograficzną.

Zawartość wolnego kwasu elagowego i sanguiny H-6 oznaczano w roztworach glicerolowych przed wykonaniem hydrolizy. Po 0,5 ml powyższego roztworu umieszczano w kolbie o pojemności 5 ml, uzupełniano metanolem do kreski i poddawano analizie w układzie HPLC. Zawartość całkowitego kwasu elagowego oznaczano w roztworach po hydrolizie kwasowej. Ilość uwolnionego kwasu elagowego, w mg/100 g materiału, wyliczano z różnicy oznaczonych zawartości całkowitego i wolnego kwasu elagowego.

Powyższe postępowanie analityczne wykonywano w dwóch powtórzeniach z każdej badanej próbki materiału.

Do analizy chromatograficznej zastosowano chromatograf firmy Dionex z detektorem diodowym UV-DAD 340U. Rozdział prowadzono w kolumnie Phenomenex Gemini 5u C18 110A (250×4,60 mm; 5 μm). Kolumnę termostatowano w temp. 25 °C. Faza A – 0,05 % kwas fosforowy w wodzie, faza B – 0,05 % kwas fosforowy w acetonitrylu. Przepływ fazy ruchomej: 1,25 ml/min. Rozdział w układzie gradientowym: 0 - 5 min 4 % fazy B; 5 - 12,5 min 4 - 15 % fazy B; 12,5 - 42,5 min 15 - 40 % fazy B; 42,5 - 51,8 min 40 - 50 % fazy B; 51,8 - 53,4 min 50 - 55 % fazy B; 53,4 - 55 min 4 % fazy B. Objętość dozowanej próbki wynosiła 20 μl. Warunki detekcji: 280 nm (sanguina H-6) i 360 nm (kwas elagowy). Dane rejestrowane były za pomocą programu do rejestracji i obróbki danych chromatograficznych Chromeleon.

Substancje wzorcowe: kwas elagowy (Extrasynthese, Genay, Francja), sanguina H-6 o czystości 90 % (wyznaczona na podstawie analizy HPLC), wyekstrahowana

z owoców truskawek i wyodrębniona metodą chromatografii preparatywnej według poniższego postępowania.

### **Warunki preparatywnego wyodrębniania sanguiny H-6**

Chromatografię preparatywną sanguiny H-6 prowadzono za pomocą chromatografu firmy Knauer złożonego z dwóch pomp (Knauer K-501) działających w systemie gradientowym, detektora UV-VIS (Knauer, Berlin, Niemcy), kolumny Phenomenex Luna 10u C18 100A (250×21,20 mm; 10 µm), kolektora frakcji FoxyR1 Teledyne ISCO (Lincoln, USA) oraz programu do wspomaganie i rejestracji danych chromatograficznych Eurochrom. Faza A – 0,1 % kwas mrówkowy w wodzie, faza B – 80 % metanol. Przepływ fazy ruchomej: 15 ml/min. Rozdział w układzie gradientowym: 0 - 3 min 20 % fazy B; 3 - 20 min 20 - 35 % fazy B; 20 - 45 min 35 - 70 % fazy B; 45 - 50 min 70 % fazy B; 50 - 55 min 70 - 20 % fazy B; 55-60 min 20 % fazy B. Objętość dozowanej próbki wynosiła 500 µl. Warunki detekcji: 280 nm. Frakcje zawierające sanguinę H-6, zebrane z kilku rozdziałów, połączono, oddestylowano metanol i poddawano suszeniu sublimacyjnemu.

Wyniki badań poddano analizie statystycznej, stosując jednoczynnikową analizę wariancji oraz testy post-hoc Duncana na poziomie istotności  $\alpha \leq 0,05$ . Obliczenia wykonano w programie Statistica 9.

### **Wyniki i dyskusja**

W tab. 1. przedstawiono bilans materiałowy produkcji soku truskawkowego z rozdzieleniem nasion od miąższu.

Z 1 kg owoców, w skali laboratoryjnej, uzyskano średnio 850 ml klarownego soku truskawkowego o zawartości około 8,5 °Bx, ok. 8 g suchych nasion i prawie 12 g wysuszonego miąższu (tab. 1). Uwzględniając dane przedstawione w tab. 1. oraz zawartość ekstraktu w soku i suchej substancji w miąższu i nasionach można obliczyć, że sucha masa owoców, w opisanym doświadczeniu, rozkładała się pomiędzy główne strumienie masowe następująco: 79 % w soku, 13 % w miąższu i 8 % w nasionach. Blisko 21 % suchej masy owoców, pozostającej w miąższu i nasionach, nie jest obecnie wykorzystane, a w sprzyjających warunkach może być źródłem polifenoli, błonnika pokarmowego i oleju. W praktyce przemysłowej może to oznaczać wyprodukowanie z 1 tony owoców truskawek około 45 kg dobrze wyciśniętych świeżych wytlóków, które mogą być źródłem 5 kg nasion, z których w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej można uzyskać 1 l wartościowego oleju [22].

Tabela 1

Bilans materiałowy w procesie otrzymywania soku truskawkowego.  
Material balance of strawberry juice-making process.

Materiał Material	Materiał wilgotny Wet material [g ś.m. / f.w.]	Materiał suchy Dry material [g s.m. / d.m.]
Owoce truskawek Strawberry fruits	1016,0 ± 12,0	106,0 ± 1,3
Sok Juice	850,1 ± 20,2	73,0 ± 2,1
Miąższ Flesh	42,5 ± 6,1	11,6 ± 1,0
Nasiona Achenes	27,2 ± 4,2	7,6 ± 1,0
Suma (sok + miąższ + nasiona) Total (juice + flesh + achenes)	918,9 ± 15,0	92,2 ± 2,5

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 3

W owocach truskawek odmiany Honeoye, pochodzących z uprawy integrowanej, zawartość wolnego kwasu elagowego wynosiła 25,6 mg/100 g s.m. (tab. 2). Olsson i wsp. uzyskali duże zróżnicowanie zawartości wolnego kwasu elagowego w truskawkach odmiany Honeoye pochodzących z sezonu 1999 i 2000, odpowiednio 83 i 45 mg/100 g s.m. [18]. W badanych owocach zawartość, charakterystycznej dla truskawek, sanguiny H-6 wynosiła 200 mg/100 g s.m. W dostępnej literaturze dotychczas brak jest danych o zawartości tej elagotaniny w owocach truskawek. Zwykle w literaturze zawartość elagotanin wyraża się poprzez określenie ilości kwasu elagowego uwolnionego, często określanego również mianem związanego [1, 3, 7, 18, 26]. Ilość kwasu elagowego uwolnionego z cząsteczek elagotanin, metodą hydrolizy kwasowej, wynosiła 351 mg/100 g s.m., tj. 36,9 mg/100 g ś.m. owoców. Hakkinen i wsp. [8] uzyskali podobną zawartość kwasu elagowego oznaczonego po hydrolizie kwasowej (od 39,6 do 58,6 mg/100 g ś.m.) w sześciu odmianach truskawek. W truskawkach odmiany Honeoye, pochodzących z uprawy konwencjonalnej i ekologicznej, zawartość całkowitego kwasu elagowego, oznaczonego przez autorów, wynosiła odpowiednio 46,7 i 48,3 mg/100 g ś.m. [8]. Silva Pinto [26] podkreśla duże zróżnicowanie zawartości wolnego kwasu elagowego (0,6 - 2,6 mg/100 g ś.m.) i kwasu elagowego uwolnionego z wiązań estrowych cząsteczek elagotanin (17 - 47 mg/100 g ś.m.) w zależności od odmiany owoców truskawek. Do czynników determinujących zasobność truskawek w kwas elagowy i jego pochodne zaliczyć należy nie tylko odmianę, ale także warunki

klimatyczne (temperaturę, nasłonecznienie, opady) i glebowe (żyźność, nawożenie) [2, 20]. Wielu autorów [12, 21, 25, 27] podkreśla znaczący wpływ stopnia dojrzałości owoców na zawartość kwasu elagowego. Zielone owoce truskawek są szczególnie bogatym źródłem pochodnych kwasu elagowego, a jego ilość, oznaczona przez Willienera [28] i Kosara [12] jest od dwóch do sześciu razy większa niż w owocach o dojrzałości konsumpcyjnej.

Tabela 2

Zawartość wolnego i uwolnionego kwasu elagowego oraz sanguiny H-6 w owocach, soku, miąższu i nasionach truskawek.

Content of free and released ellagic acid and sanguin H-6 in strawberry fruits, juice, flesh, and achenes.

Materiał Material	Kwas elagowy wolny Free ellagic acid	Sanguina H-6 Sanguin H-6	Kwas elagowy uwolniony Released ellagic acid
	[mg/100 g sm. / d.m.]		
Owoce truskawek Strawberry fruits	26,5 ± 1,6 b (2,8 ± 0,2)	198,0 ± 5,9 b (20,8 ± 0,6)	351,2 ± 11,4 b (36,9 ± 1,2)
Sok* Juice*	9,3 ± 0,3 a (0,8 ± 0,05)	59,4 ± 1,0 a (5,1 ± 0,3)	186,3 ± 7,2 a (16,0 ± 0,6)
Miąższ Flesh	73,0 ± 5,3 d	855,1 ± 36,9 d	1030,2 ± 43,8 d
Nasiona Achenes	59,3 ± 2,8 c	446,0 ± 28,2 c	710,3 ± 20,1 c

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 2

\*Wartości umieszczone w nawiasach podano w mg/100 g ś.m. owoców lub mg/100 ml soku. / \*Value in brackets are expressed as mg/100 g FW for fruits or as mg/100 ml of juice.

a, b, c – wartości w kolumnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie na poziomie  $\alpha \leq 0,05$  / values in the same column denoted by the same letter do not differ statistically significantly at  $\alpha \leq 0.05$ .

Zawartość wolnego i uwolnionego kwasu elagowego oraz sanguiny H-6 była istotnie różna w soku, miąższu i nasionach otrzymanych w procesie laboratoryjnego przetwarzania owoców na sok. W sokach klarownych, uzyskanych w skali laboratoryjnej, zawartość wolnego kwasu elagowego wynosiła średnio 0,8 mg/100 ml soku, a sanguina H-6 występowała w ilości 5,1 mg/100 ml soku. Ilość kwasu elagowego uwolnionego w wyniku hydrolizy wiązań estrowych w cząsteczkach elgotanin, w porównaniu z jego ilością przed hydrolizą, wzrosła dwudziestokrotnie i wynosiła

16,0 mg/100 ml soku. W soku zawartość wolnego kwasu elagowego i sanguiny H-6 była trzykrotnie, a kwasu elagowego uwolnionego jedynie dwukrotnie mniejsza niż w owocach. Wskazuje to, że do soku, oprócz wolnego kwasu elagowego i sanguiny H-6, przechodzą rozpuszczalne glikozydy i estry kwasu elagowego. Oszmiański [19] uzyskał znaczące różnice zawartości wolnego kwasu elagowego w klarownych i mętnych sokach truskawkowych oraz sokach zawierających cząstki owoców. W świeżych, klarownych sokach truskawkowych odmiany Senga Sengana, Elkat i Kent ilość kwasu elagowego wynosiła średnio 5,4 mg/l soku, w sokach mętnych 2,7 mg/l soku, a w sokach z cząstkami owoców 15,5 mg/l soku. W sokach z cząstkami owoców, po sześciomiesięcznym okresie przechowywania w temp. 4 °C, autor stwierdził dwukrotny wzrost zawartości kwasu elagowego w postaci aglikonu, w porównaniu z jego ilością w świeżym soku. Podobnej zależności nie obserwowano podczas przechowywania soków mętnych i klarownych. Wzrost zawartości kwasu elagowego w czasie przechowywania soków z cząstkami owoców autor tłumaczy stopniową hydrolizą elagotanin obecnych w nasionach i miąższu [19].

W warunkach procesu produkcji soku truskawkowego, w skali laboratoryjnej, z zastosowaniem preparatów enzymatycznych, znaczna część kwasu elagowego, sanguiny H-6 oraz innych form kwasu elagowego związanego pozostaje w miąższu i nasionach (tab. 2). W wysuszonym miąższu zawartość wolnego kwasu elagowego wynosiła 73,0 mg/100 g s.m. i była ośmiokrotnie większa niż w suchej masie soku. Kwas elagowy uwolniony stanowił nieznacznie ponad 1 % suchej masy miąższu. Miąższ jest bogatym źródłem, charakterystycznej dla owoców truskawek elagotaniny, sanguiny H-6. Jej zawartość w materiale wynosiła 855 mg/100 g s.m. Wysuszone nasiona są uboższe w pochodne kwasu elagowego niż miąższ. Zawartość wolnego kwasu elagowego w nasionach wynosiła 59,3 mg/100 g suchego materiału, a ilość sanguiny H-6 i kwasu elagowego uwolnionego była niemal dwukrotnie mniejsza niż w miąższu. Dane o zawartości kwasu elagowego wolnego i związanego w miąższu i nasionach, przedstawione w niniejszej pracy, są zgodne z wcześniejszymi wynikami autorów, odnoszącymi się do ich zawartości w wyciekach przemysłowych i odtłuszczonych nasionach [11]. Aaby i wsp. [1] wykazali znacznie większą zawartość kwasu elagowego i elagotanin, wyrażonych równoważnikiem kwasu galusowego, w wilgotnych nasionach wyodrębnionych ręcznie niż w mieszaninie miąższu i soku (puree). W nasionach wysuszonych sublimacyjnie autorzy wykazali, że zawartość elagotanin wynosiła 440 - 833 mg równoważnika kwasu galusowego/100 g, co jest wielkością zbliżoną do wyników uzyskanych w niniejszej pracy. Cheel i wsp. [4] scharakteryzowali owoce truskawek, ich miąższ i nasiona, pod względem zawartości sumy polifenoli, flawonoli i antocyjanów. Autorzy wskazali nasiona jako szczególnie bogate źródło związków polifenolowych oznaczonych metodą Folina-Ciocalteu'a. W nasionach truskawek suma polifenoli oznaczonych tą metodą wynosiła średnio 3,6 g/100 g s.m., w przeliczeniu na kwas

galusowy. Powszechnie wiadomo, że wyniki uzyskane metodą Folina-Ciocalteu'a są zawyżone w porównaniu z wielkościami uzyskanymi metodą HPLC i przez to nie są miarodajne.

W tab. 3. przedstawiono bilans wolnego kwasu elagowego, sanguiny H-6 i kwasu elagowego uwolnionego w procesie laboratoryjnego otrzymywania soku, uwzględniając ilość bioaktywnych substancji wprowadzoną do procesu z owocami truskawek, i ich ilość uzyskaną w objętości soku oraz masie miąższu i nasion (tab. 1 i 2.).

Tabela 3

Bilans pochodnych kwasu elagowego w soku, miąższu i nasionach otrzymanych z 1 kg owoców truskawek.

Balance of ellagic acid derivatives in juice, flesh, and achenes produced from 1 kg of strawberries.

Materiał Material	Kwas elagowy wolny Free ellagic acid	Sanguina H-6 Sanguinin H-6	Kwas elagowy uwolniony Released ellagic acid	Udział w soku, miąższu i nasionach: Share in juice, flesh and achenes:		
				kwasu elagowego wolnego free ellagic acid	sanguiny H-6 sanguinin H-6	kwasu elagowego uwolnionego released ellagic acid
				[%]		
Owoce truskawek Strawberry fruits	28,3 ± 0,3 d	211,2 ± 2,5 d	374,7 ± 4,5 d	-	-	-
Sok Juice	6,8 ± 0,2 b	43,4 ± 1,0 b	136,0 ± 3,2 c	34	24	44
Miąższ Flesh	8,5 ± 0,7 c	99,2 ± 8,6 c	119,5 ± 8,3 b	43	56	38
Nasiona Achenes	4,5 ± 0,6 a	33,9 ± 4,5 a	54,0 ± 7,1 a	23	20	18
Suma (sok+miąższ+nasiona) Total (juice+flesh+achenes)	19,8 ± 1,2	176,5 ± 8,3	309,5 ± 12,3	100	100	100

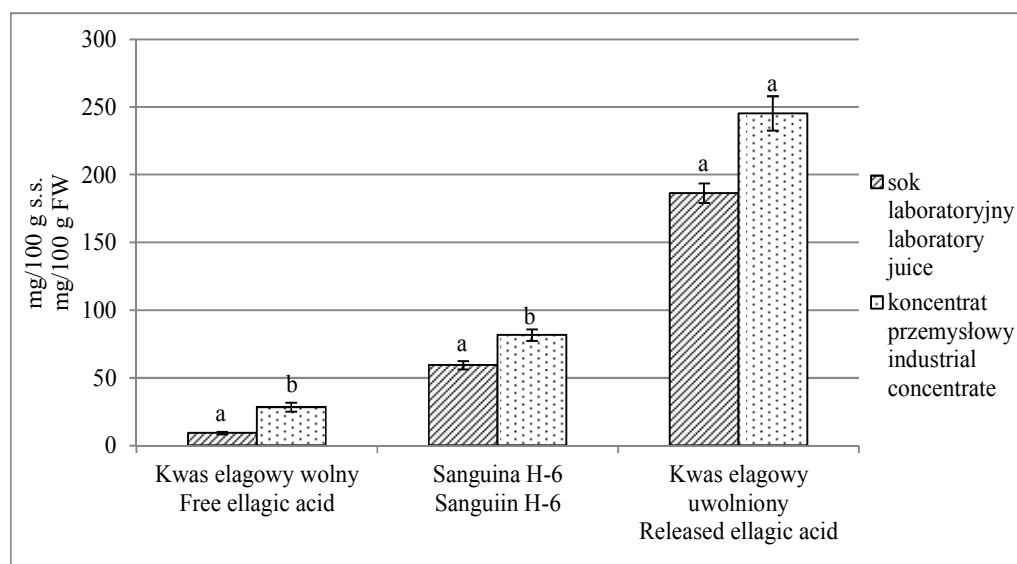
Objaśnienia, jak pod tab. 2 / Explanatory notes as in Tab. 2.

Wykazano statystycznie istotne różnice w rozmieszczeniu pochodnych kwasu elagowego, wprowadzonych z surowcem, w laboratoryjnym procesie otrzymywania soku, pomiędzy sok, miąższ i nasiona truskawek. Analiza danych (tab. 3.) wskazuje, że w soku znajdowała się średnio 1/3 wolnego kwasu elagowego i prawie połowa kwasu



elagowego uwolnionego z cząsteczek elagotanin i glikozydów. Pozostała ilość kwasu elagowego wolnego i uwolnionego znajdowała się w miąższu i nasionach w proporcji 2 : 1. Miąższ zawierał ponad połowę wprowadzonej z surowcem ilości sanguiny H-6, a pozostała jej część znajdowała się w nasionach i soku, w ilości po około 40 mg z 1 kg przerobionych owoców.

W celu weryfikacji stopnia odwzorowania przemieszczania się kwasu elagowego i elagotanin w procesach prowadzonych w skali laboratoryjnej i przemysłowej, porównano zawartość pochodnych kwasu elagowego w próbkach uzyskanych soków oraz zagęszczonym soku, pochodzącym z linii produkcyjnej zakładów przetwórstwa truskawek. Dane przedstawione na rys. 1. wskazują na brak istotnych różnic pod względem zawartości kwasu elagowego uwolnionego w obu badanych sokach. Wykazano natomiast statystycznie istotne różnice zawartości wolnego kwasu elagowego i elagotanin w badanych sokach.



a, b, c – kolumny oznaczone tymi samymi literami dla poszczególnych związków nie różnią się statystycznie istotnie na poziomie  $\alpha \leq 0,05$  / columns denoted by the same letters as regards individual compounds do not differ statistically significantly at  $\alpha \leq 0.05$

Rys. 1. Porównanie zawartości pochodnych kwasu elagowego w soku przemysłowym i uzyskanym w skali laboratoryjnej.

Fig. 1. Comparing content of ellagic acid derivatives in industrial juice and in juice produced in laboratory.

Wysuszone nasiona truskawek, powstające podczas produkcji soku, w ilości około 1 % w przeliczeniu na masę owoców, mogą być wykorzystane jako cenny surowiec

do otrzymywania oleju truskawkowego bogatego w kwas  $\alpha$ -linolenowy. Miąższ z kolei może być rozpatrywany jako potencjalne, dobre źródło elagotanin do otrzymywania koncentratów, które mogą stać się składnikami suplementów diety.

### Wnioski

1. W procesie produkcji soku truskawkowego z truskawek odmiany Honeoye można uzyskać około 1 % suchych nasion i 1,5 % wysuszonego miąższu, które charakteryzują się odmiennym udziałem wolnego i związanego kwasu elagowego oraz sanguiny H-6.
2. Podczas przetwarzania truskawek na sok, elagotaniny występujące w owocach w połowie przechodzą do soku, natomiast w miąższu pozostaje około 35 %, a w nasionach około 15 % tych substancji wprowadzonych do procesu z surowcem.
3. Zagospodarowanie miąższu i nasion zwiększy niemal o 50 % potencjał prozdrowotny owoców truskawek i pozwoli lepiej wykorzystać bioaktywne składniki, które mogą być przeznaczone do produkcji żywności funkcjonalnej lub suplementów diety.

### Literatura

- [1] Aaby K., Skrede G., Wrolstad R. E.: Phenolic composition and antioxidant activities of flesh and achenes of strawberries (*Fragaria ananassa*). J. Agric. Food Chem., 2005, **53**, 4032-4040.
- [2] Cardenunsi B.R., Nascimento J.B.O., Genovese M.I., Lajolo F.M.: Influence of cultivar on quality parameters and chemical composition of strawberry fruits grown in Brazil. J. Agric. Food Chem., 2002, **50**, 2581-2586.
- [3] Cerda B., Thomas-Barberan F. A., Espin J. C.: Metabolism of antioxidant and chemopreventive ellagitannins from strawberries, raspberries, walnuts and oak-aged wine in humans: identification of biomarkers and individual variability. J. Agric. Food Chem., 2005, **53**, 227-235.
- [4] Cheel J., Theoduloz C., Rodriguez J.A., Caligari P.D.S., Schmeda-Hirschmann G.: Free radical scavenging activity and phenolic content in achenes and thalamus from *Fragaria chiloensis* ssp. *Chiloensis*, *F. vesca* and *F. x ananassa* cv. Chandler. Food Chem., 2007, **102**, 36-44.
- [5] Fronc A., Nawirska A.: Możliwości wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców. Ochrona Środowiska, 1994, **2 (53)**, 31-32.
- [6] Gonzalez-Barrio R., Truchado P., Ito H., Espin J.C., Tomas-Barberan F.A.: UV and MS identification of urolithins and nasutins, the bioavailable metabolites of ellagitannins and ellagic acid in different mammals. J. Agric. Food Chem., 2011, **59 (4)**, 1152-1162.
- [7] Hakkinen S.H., Karenlampi S.O., Mykkanen H.M., Heinonen I.M., Torronen A.R.: Ellagic acid content in berries: influence of domestic processing and storage. Eur. Food Res. Technol., 2000, **212**, 75-80.
- [8] Hakkinen S.H., Törrönen A.R.: Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and Vaccinium species: influence of cultivar, cultivation site and technique. Food Res. Int. 2000, **33**, 517-524.

- [9] Heber D.: Multitargeted therapy of cancer by ellagitannins. *Cancer Letters*, 2008, **269**, 262-268.
- [10] Horwitz W., Latimer G.W.: *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 18<sup>th</sup> Edition, 2007, 37.1.14.
- [11] Klimczak E., Król B.: Oznaczanie zawartości różnych form kwasu elagowego w ubocznych produktach przerobu truskawek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **4 (71)**, 81-94.
- [12] Kosar M., Kafkas F., Paydas S., Baser K.H.C.: Phenolic composition of strawberries genotypes at different maturation stages. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 1586-1589.
- [13] Larrosa M., Garcia-Conesa M.T., Espin J.C., Tomas-Barberan F.A.: Ellagitannins, ellagic acid and vascular health. *Molecular Aspect of Meidcine*, 2010, **31**, 513-539.
- [14] Nawirska A., Kwaśniewska M.: Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. *Food Chem.*, 2005, **91**, 221-225.
- [15] Nawirska A., Kwaśniewska M.: Frakcje błonnika w wyłokach z owoców. *Acta Scientiarum Polonorum*, 2004, **3 (1)**, 13-20.
- [16] Nawirska A., Sokół-Lętowska A., Kucharska A.Z.: Właściwości przeciwutleniające wyłoków z wybranych owoców kolorowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **4 (53)** 120-125.
- [17] Nawirska A.: Zagospodarowanie odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2007, **10**, 44-46.
- [18] Olsson M.E., Ekvall J., Gustavsson K.E., Nilsson J., Pillai D., Sjöholm I., Svensson U., Akesson B., Nyman M.G.L.: Antioxidants, low molecular weight carbohydrates, and total antioxidant capacity in strawberries (*Fragaria x ananasa*):effect of cultivar, ripening, and storage. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 2490-2498.
- [19] Oszmiański J., Wojdyło A.: Comparative study of phenolic content and antioxidant activity of strawberry puree, clear and cloudy juices. *Eur. Food Res. Technol.*, 2009, **228**, 623-631.
- [20] Oszmiański J.: Soki owocowe o wysokiej aktywności biologicznej. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2007, **4**, 12-16.
- [21] Pineli L., Moretti C.L., Santos M.S., Campos A.B., Brasileiro A.V., Cardova A.C., Chiarello M.D.: Antioxidants and other chemical and physical characteristics of two strawberry cultivars at different ripeness stages. *J. Food Compos. Anal.*, 2011, **24**, 11-16.
- [22] Rój E., Dobrzyńska-Inger A., Kostrzewa D., Kołodziejczyk K., Sójka M., Król B., Mischczak A., Markowski J.: Otrzymywanie ekstraktów olejowych z nasion owoców jagodowych z wykorzystaniem CO<sub>2</sub> w warunkach nadkrytycznych. *Przem. Chem.*, 2009, **88/12**, 1325-1330.
- [23] Seeram N.P., Lee R., Heber D.: Bioavailability of ellagic acid in human palsam after consumption of ellagitannins from pomegranate (*Punica granatum L.*). *Clinica Chimica Acta*, 2004, **348**, 63-68.
- [24] Seeram N.P., Lee R., Scheller S., Heber D.: Identification of phenolic compounds in strawberries by liquid chromatography electrospray ionization mass spectroscopy. *Food Chem.*, 2006, **97**, 1-11.
- [25] Shin Y., Ryu J., Liu R.H., Nock J.F., Watkins C.B.: Harvest maturity, storage temperature and relative humidity affect fruit quality, antioxidant contents and activity, and inhibition of cell proliferation of strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, **49**, 201-209.
- [26] Silva Pinto M., Lajolo F.M., Genovese M.I.: Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria x ananasa* Duch). *Food Chem.*, 2008, **107**, 1629-1635.
- [27] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. *Dz. U.* 2001. Nr 62, poz. 628.
- [28] Williner M.R., Pirovani M.E., Guemes D.R.: Ellagic acid content in strawberries of different cultivars and ripening stages. *J. Sci. Food Agric.*, 2003, **83**, 842-845.

**DISTRIBUTION OF ELLAGITANNINS IN JUICE, FLESH, AND ACHENES AS ADDITIONAL CRITERION FOR OPTIMAL UTILIZATION OF STRAWBERRIES****S u m m a r y**

The objective of the research experiment was to determine the distribution of ellagic acid and ellagitannins in the main material streams during the strawberry fruit juice-making process, with the application of a pectinolytic preparation. The laboratory-scale experiments were performed using fruits of a "Honeoye" strawberry cultivar counted among the best commercial strawberry cultivars from the point of view of the integrated and organic cultivation. The ellagic acid and sanguiin H-6 were determined using an HPLC method. It was proved that during the laboratory-scale process of strawberry juice-making, about 1/3 of the free ellagic acid and almost one half of the ellagic acid released from ellagitannin particles were transferred into the juice. The remaining content of the free and released ellagic acid was contained in the flesh and achenes in a 2 : 1 ratio. The dried flesh produced, its amount being 1.2 % of the raw material weight, contained 73 mg of free ellagic acid, 855 mg of sanguiin H-6, and 1030 mg of the released ellagic acid in 100 g of d.m. It was shown that the dried achenes, constituting 1 % of the raw material weight, contained a similar quantity of free ellagic acid and a significantly lower amount of the released ellagic acid (710 mg/100 g d.m.). The content of sanguiin H-6 in the achenes was ca. 450 mg/100 g d.m. and was almost two times lower than in the flesh.

**Key words:** strawberries, strawberry juice, flesh, strawberry achenes, ellagitannins, ellagic acid ☒

ANDRZEJ CENDROWSKI, IWONA ŚCIBISZ, MARTA MITEK

## WPLYW WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA NA ZAWARTOŚĆ HYDROKSYMETYLOFURFURALU, FURFURALU I KWASU ASKORBINOWEGO W DŻEMACH Z OWOCÓW JAGODOWYCH

### Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu temperatury oraz czasu przechowywania na powstawanie hydroksymetylofurfuralu (HMF) w dżemach niskosłodzonych z czarnej porzeczki i borówki wysokiej. Badane dżemy przechowywano przez 180 dni w temperaturze 6 i 22 °C. Zakres przeprowadzonych badań obejmował wyprodukowanie dżemów niskosłodzonych z owoców jagodowych, oznaczenie podstawowego składu chemicznego surowców i dżemów, jak również ocenę wpływu warunków przechowywania i temperatury na zawartość furfuralu, kwasu L-askorbinowego i cukrów oraz parametrów barwy otrzymanych przetworów.

Do oznaczania zawartości HMF, furfuralu, glukozy, fruktozy i sacharozy zastosowano metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej, a kwas askorbinowy oznaczono metodą spektrofotometryczną. Pomiar barwy przeprowadzono w systemie CIE L\*a\*b\* za pomocą kolorymetru.

Stwierdzono istotny wpływ temperatury przechowywania na powstawanie HMF i furfuralu w badanych dżemach. Największy przyrost HMF zachodził w dwóch pierwszych miesiącach przechowywania, zwłaszcza w dżemach składowanych w temperaturze 22 °C. Na zawartość sacharozy istotny wpływ miał czas przechowywania, natomiast temperatura w jakiej przechowywano dżemy nie wpłynęła istotnie na zawartość cukrów. Stwierdzono liniową zależność pomiędzy zawartością kwasu askorbinowego a zawartością furfuralu, co mogło być związane z procesem beztlenowej degradacji tego kwasu.

**Słowa kluczowe:** dżem, owoce jagodowe, przechowywanie, hydroksymetylofurfural, kwas askorbinowy

### Wprowadzenie

W Polsce popularnymi produktami z owoców jagodowych, takich jak borówka wysoka i czarna porzeczka są dżemy, zwłaszcza niskosłodzone, z uwagi na propagowany zdrowy styl życia. Dżemy z owoców jagodowych należą do produktów, które oprócz walorów sensorycznych charakteryzują się wieloma związkami biologicznie

aktywnymi, decydującymi o ich prozdrowotnym charakterze. Jednak w trakcie procesu przetwarzania owoców mogą tworzyć się substancje niepożądane, takie jak hydroksymetylofurfural (HMF) i furfural [8, 10, 28]. Zawartość HMF w dżemach zależy od składu recepturowego, technologii produkcji oraz warunków i czasu przechowywania. HMF jest wskaźnikiem obniżenia jakości, świadczącym o nadmiernym ogrzewaniu lub nieprawidłowym przechowywaniu żywności zawierającej węglowodany [18, 19].

Zawartość HMF jest znikoma w świeżych, nieprzetworzonych sokach owocowych [3]. Tworzenie HMF okazało się bardzo przydatne do oceny poprawności obróbki cieplnej przy wytwarzaniu dżemów i przetworów owocowych [25]. Na podstawie zawartości HMF określa się jakość takich produktów, jak: pasta pomidorowa [2, 17], sos jabłkowy [4], galaretki [19, 20], dżemy owocowe [21, 23] oraz przetwory owocowe dla niemowląt [24].

Celem pracy było określenie wpływu temperatury oraz czasu przechowywania na powstawanie HMF i furfuralu w dżemach niskosłodzonych z czarnej porzeczki i borówki wysokiej. Ponadto określono podstawowy skład chemiczny surowców i dżemów, jak również przeprowadzono ocenę wpływu przechowywania na zawartość kwasu L-askorbinowego, cukrów oraz parametrów barwy otrzymanych produktów.

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiły dżemy niskosłodzone z czarnej porzeczki odmiany Ben Lomond i borówki wysokiej odmiany Sierra, przygotowane w skali laboratoryjnej. Do odważonej partii owoców dodawano część cukru i wody. Całość doprowadzano do wrzenia, a następnie gotowano około 35 min do wysycenia owoców cukrem. Następnie do gorącej mieszaniny owoców z cukrem dodawano roztwór preparatu pektynowego. Całkowita ilość cukru dodanego wynosiła w dżemie porzeczkowym i borówkowym odpowiednio 313 i 317 g/1000 g dżemu. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia około 10 min. Pod koniec gotowania korygowano ekstrakt dżemów oraz dodawano kwas cytrynowy. Otrzymany dżem rozlewano na gorąco do słoików szklanych o poj. 80 ml, które zamykano i pasteryzowano w temp. 95 °C przez 10 min. Otrzymane produkty chłodzono do temperatury pokojowej i przechowywano bez dostępu światła przez 60, 120 i 180 dni w temp.  $22 \pm 2$  °C (warunki w jakich powszechnie przechowuje się dżemy podczas magazynowania i dystrybucji) oraz w temperaturze  $6 \pm 2$  °C, która jest rekomendowana do składowania produktów zawierających niestabilne barwniki antocyjanowe [19].

W pierwszej kolejności oznaczano podstawowy skład chemiczny surowców i dżemów bezpośrednio po produkcji. Ponadto w dżemach bezpośrednio po produkcji oraz po 60, 120 i 180 dniach przechowywania oznaczano zawartość: HMF, furfuralu, kwasu L-askorbinowego, cukrów (glukozy, fruktozy i sacharozy) oraz mierzono barwę.

W surowcach i dżemach bezpośrednio po produkcji oznaczano: zawartość ekstraktu za pomocą refraktometru Abbego, kwasowość ogólną metodą potencjometryczną i kwasowość czynną (pH) [6, 13]. Zawartość kwasu askorbinowego oznaczano metodą spektrofotometryczną [14]. Absorbancję mierzono przy długości fali  $\lambda = 500$  nm.

Oznaczanie zawartości HMF i furfuralu oraz cukrów w dżemach prowadzono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej za pomocą zestawu firmy Shimadzu wyposażonego w detektor UV-VIS SPD-10A VP, pompę chromatograficzną LC-10AT VP, piec CTO-10AS VP, degazer DEGASEX<sup>TM</sup> model DG-400 współpracujący z programem do zbierania danych Chromax 2003. Do oznaczania HMF i furfuralu używano kolumny Luna C18 (250 mm  $\times$  4,6 mm; 5  $\mu$ m; Phenomenex). Fazę ruchomą stanowił roztwór metanolu z wodą zakwaszoną 0,1 % HCl (90 : 10, v/v) (odczynnik A) oraz metanol (odczynnik B). Analizę wykonywano metodą gradientową (6 min. 14 % B, 10 min 60 % B, 12 min 14 % B, 16 min 14 % B) przy długości fali  $\lambda = 285$  nm. Przy określaniu zawartości cukrów stosowano kolumnę Rezex RCU-USP (250  $\times$  4 mm) oraz detektor refraktometryczny. Fazę ruchomą stanowiła woda redestylowana. Analizę chromatograficzną prowadzono w temp. 80 °C. Przy oznaczaniu cukrów stosowano ekstrakcję wodną, natomiast HMF oraz furfural ekstrahowano wodą zakwaszoną 0,1 % HCl [1, 18, 19, 26].

Pomiar barwy dżemów prowadzono w systemie CIE L\*a\*b\* za pomocą kolorimetru Konica Minolta CM-3600d. Oznaczenie wykonywano w świetle odbitym, w kuwetach plastikowych o grubości 2 cm, dla obserwatora 10° i iluminatu D65. Do badań statystycznych wykorzystano zbiór pomiarów L\*, a\* i b\* badanych dżemów.

Analizę przeprowadzono w trzech równoległych powtórzeniach. Wyniki poddano dwuczynnikowej analizie wariancji uwzględniającej wpływ czasu i temperatury przechowywania. Uzyskane wyniki opracowywano przy użyciu programu statystycznego Statgraphics 5.0. Wyliczono wartości średnie, odchylenie standardowe, natomiast istotność różnic weryfikowano testem t-Tukey'a przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Podstawą do opracowania receptury dżemów był skład fizykochemiczny owoców czarnej porzeczki i borówki wysokiej (tab. 1).

Ekstrakt z czarnej porzeczki i borówki wysokiej wynosił odpowiednio 13,5 i 11,0 %. W przypadku borówki wysokiej ekstrakt zawierał się w przedziale od 10 do 13,5 %, podawanym przez Lenartowicz i wsp. [9]. Ekstrakt refraktometryczny dżemów wynosił ok. 39,5 %; był zgodny z założeniami, jakie przyjęto podczas produkcji i utrzymywał się na tym poziomie przez cały okres przechowywania. Kwasowość mierzona badanych owoców czarnej porzeczki i borówki wysokiej wynosiła odpowiednio 2,6 i 0,6 % w przeliczeniu na kwas cytrynowy. Kwasowość w badanych owocach borówki wysokiej była porównywalna z wynikami podawanymi przez Sapersa

i wsp. [20] oraz Lenartowicz i wsp. [9] (0,42 - 1,29 %). Kwasowość we wszystkich wyprodukowanych dżemach mieściła się w zakresie od 1,2 do 1,3 % i była zgodna z Polską Normą [15]. Kwasowość czynna (pH) dżemu borówkowego wynosiła 2,31, a porzeczkowego 2,63.

Tabela 1

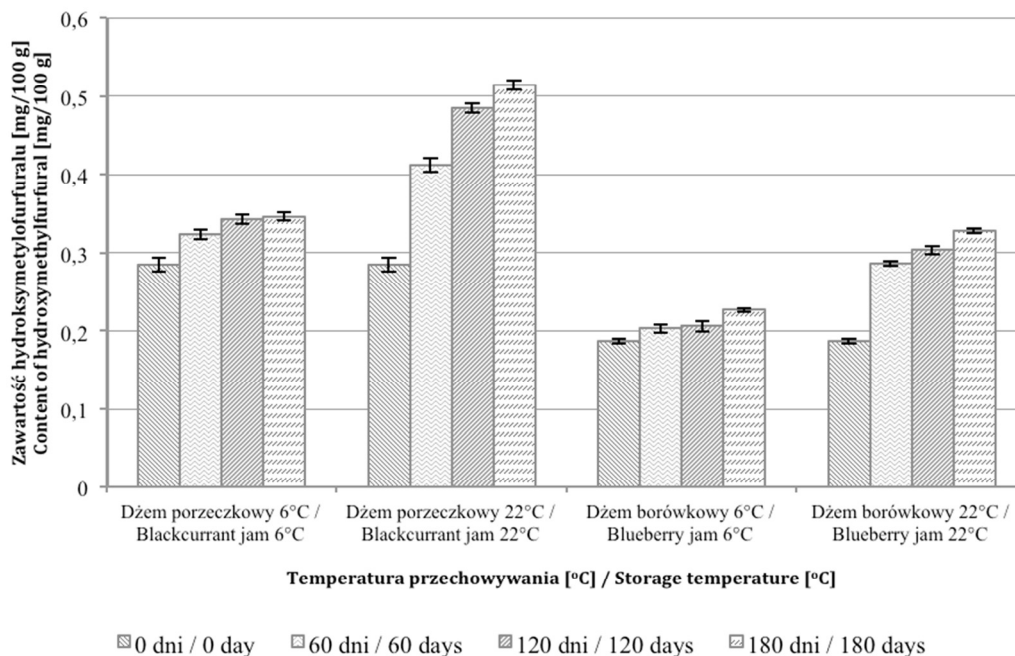
Podstawowy skład fizykochemiczny surowców oraz dżemów z owoców jagodowych.  
Basic physical-chemical composition of raw materials and jams from berries.

Cecha Feature	Czarna porzeczka / Blackcurrant		Borówka wysoka / Blueberry	
	surowiec fresh fruit	dżem jam	surowiec fresh fruit	dżem jam
Ekstrakt [%] Extract [%]	13,5 ± 0,1	39,5 ± 0,2	11,0 ± 0,1	39,5 ± 0,1
Kwasowość ogólna [g kw. cytrynowego/100 g] Total acidity [g of citric acid/100 g]	2,6 ± 0,2	1,3 ± 0,2	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Kwasowość czynna (pH) Active acidity (pH)	-	2,63 ± 0,1	-	2,31 ± 0,1

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation

Zawartość HMF w dżemach bezpośrednio po wytworzeniu kształtowała się na poziomie 0,187 mg/100 g w dżemie borówkowym i 0,285 mg/100 g w dżemie porzeczkowym (rys. 1). Średnia zawartość HMF w badanych dżemach była mniejsza niż średnia zawartość HMF w 38 próbach dżemów handlowych (1,35 mg HMF/100 g) analizowanych przez Rada-Mendoza i wsp. [18] oraz znacznie mniejsza niż w dżemach handlowych wyprodukowanych z wiśni, truskawek i w powidłach (7,8 mg/100 g) badanych przez Simonyan [24]. Zawartość HMF w badanych dżemach była również mniejsza od 3,8 mg/100 g oznaczonej w dżemach handlowych, badanych przez Corradini i wsp. [5]. Steber i Klostermeyer [25], analizując warunki powstawania hydroksymetylofurfuralu w dżemach, uznali, że zawartość HMF poniżej 5 mg w 100 g produktu może świadczyć o prawidłowym procesie przygotowania dżemu. Dlatego można sądzić, że dżemy handlowe, w których zawartość HMF była większa niż 5 mg/100 g produktu zostały poddane działaniu zbyt wysokiej temperatury lub były przechowywane w nieodpowiednich warunkach. Mała zawartość HMF w badanych dżemach, w porównaniu z danymi literaturowymi, wskazuje na zastosowanie odpowiedniej obróbki termicznej w trakcie procesu wytwarzania.





Rys. 1. Wpływ temperatury i czasu przechowywania na zawartość hydroksymetylofurfuralu w dżemach z owoców jagodowych.

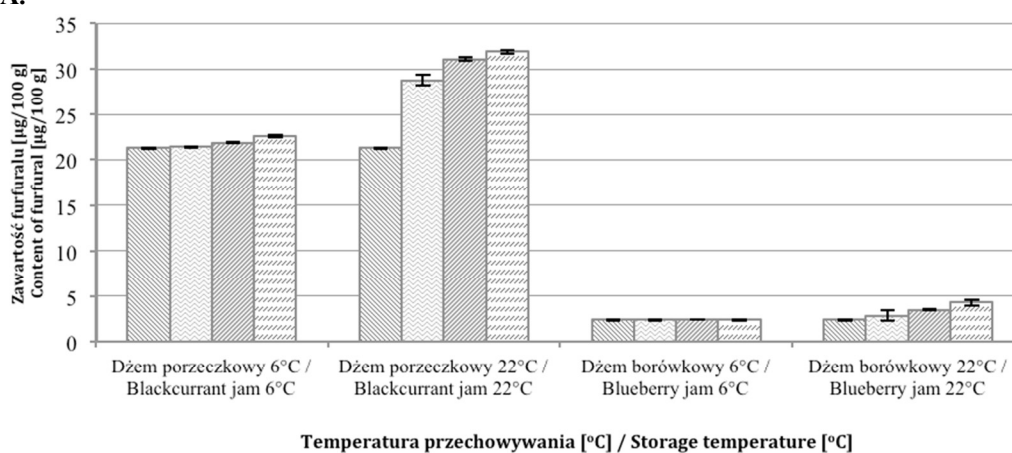
Fig. 1. Effect of temperature and time period of storage on the content of hydroxymethylfurfural in jams from berries.

Po upływie 180 dni zawartość HMF w dżemach przechowywanych w temp. 22 °C była prawie 1,5-krotnie większa niż w dżemach składowanych w warunkach chłodniczych (rys. 1). Największy przyrost HMF zachodził w czasie dwóch pierwszych miesięcy przechowywania, zwłaszcza w przypadku dżemów składowanych w temp. 22 °C. Z badań Rada-Mendoza i wsp. [19], nad wpływem czasu i temperatury przechowywania na zawartość HMF w sosie z jabłek i w galaretkach z winogron, wynika, że produkty przechowywane w temp. 20 °C charakteryzowały się niewielkim wzrostem HMF w stosunku do próbek przechowywanych w temp. 35 °C.

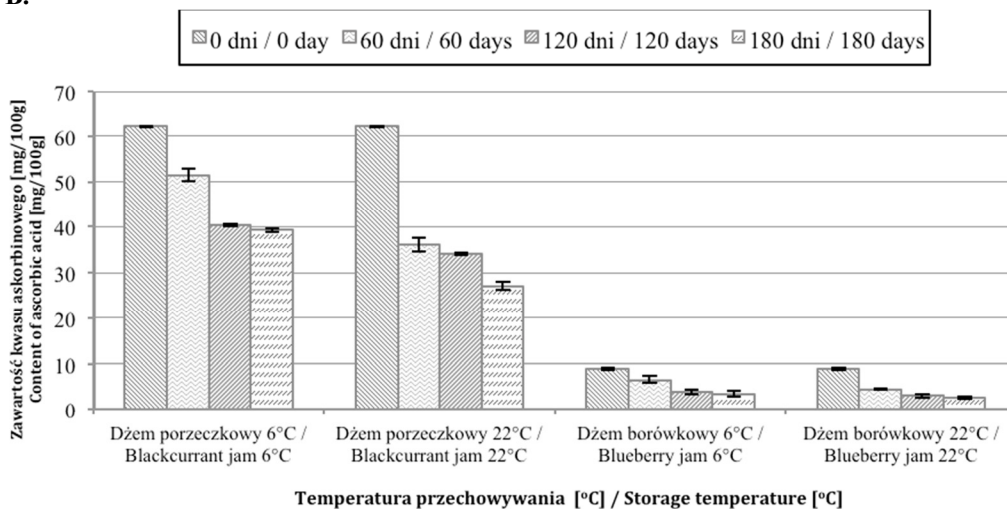
Podczas przechowywania dżemów następował stopniowy wzrost zawartości furfuralu (rys. 2A) oraz stopniowy ubytek zawartości kwasu L-askorbinowego (rys. 2B). W dżemie porzeczkowym zawartość furfuralu po 180 dniach składowania w temp. pokojowej wzrosła o połowę w stosunku do zawartości w dżemie bezpośrednio po wyprodukowaniu, a ilość kwasu askorbinowego zmalała o 56 %. Natomiast w dżemie borówkowym zawartość furfuralu po 180 dniach składowania w temp. pokojowej wzrosła o ok. 80 %, a kwasu askorbinowego zmalała o 72 % w stosunku do dżemu bezpośrednio po wyprodukowaniu. Pytlak [16], badając dżemy wybranych odmian

czarnych porzeczek, stwierdził straty kwasu askorbinowego podczas 7-miesięcznego magazynowania w temp. 15 °C w granicach 47 - 57 % w stosunku do zawartości w dżemie bezpośrednio po produkcji. Zawartość kwasu askorbinowego w dżemie z borówki wysokiej bezpośrednio po produkcji była ok. 7 razy mniejsza niż w dżemie porzeczkowym i wynosiła 8,9 mg/100 g. Według danych literaturowych zawartość kwasu askorbinowego w owocach borówki wysokiej wynosi od 1,4 do 14,0 mg/100 g. Wartości te zależne są od odmiany i warunków glebowo-klimatycznych [12, 22].

A.



B.



Rys. 2. Wpływ temperatury i czasu przechowywania na zawartość furfuralu (A) oraz kwasu askorbinowego (B).

Fig. 2. Effect of temperature and time period of storage on the content of furfural (A) and ascorbic acid (B).

Na podstawie analizy korelacji stwierdzono liniową zależność pomiędzy zawartością kwasu askorbinowego a zawartością furfuralu w dżemach porzeczkowych przy zmiennym czasie i temperaturze przechowywania. Współczynnik korelacji wymienionej zależności wynosił  $r = -0,80$  (liczba stopni swobody  $df = 19$ ). Stwierdzona zależność mogła być związana z procesem beztlenowej degradacji kwasu askorbinowego. W wyniku działania ciepła może mieć miejsce rozkład kwasu askorbinowego, w wyniku czego powstaje szereg pochodnych, m.in. furfural. Beztlenowa degradacja kwasu askorbinowego uzależniona jest od temperatury i pH środowiska [7]. Nie można również wykluczyć możliwości strat witaminy C przez tworzenie się kopigmentów antocyjanów i kwasu askorbinowego [26].

W dżemie porzeczkowym zawartość kwasu askorbinowego była również ujemnie skorelowana z zawartością HMF ( $r = -0,89$ ). Podobnie w dżemie borówkowym zawartość kwasu askorbinowego była istotnie ujemnie skorelowana z zawartością HMF. Może to być związane z łatwym utlenianiem kwasu askorbinowego do kwasu dehydroaskorbinowego. Kwas dehydroaskorbinowy, po hydrolizie do kwasu 2,3-diketo-L-gulonowego, może reagować z aminokwasami zawierającymi pierwszorzędową grupę aminową, z utworzeniem zasady Schiffa, która w dalszych reakcjach przechodzi w HMF [7, 10].

Zawartość cukrów ogółem w badanych dżemach mieściła się w przedziale od 36,6 do 37,2 %. Dżemy niskosłodzone badane przez Mitek i wsp. [11] zawierały od 36,4 do 38,8 % cukrów ogółem, w zależności od rodzaju owoców użytych do produkcji dżemu. Pomimo że do produkcji użyto ok. 30 % sacharozy, to jej zawartość w dżemach porzeczkowym i borówkowym bezpośrednio po wyprodukowaniu wynosiła odpowiednio 2,0 i 1,1 % i była mniejsza niż w dżemach niskosłodzonych badanych przez Mitek i wsp. [11], które zawierały ponad 14 % sacharozy. Mała zawartość sacharozy w badanych dżemach była prawdopodobnie spowodowana hydrolizą, jaka mogła zajść podczas ich produkcji [6]. Takie przypuszczenie może również potwierdzać fakt podobnej zawartości glukozy i fruktozy w tych dżemach podczas całego okresu ich przechowywania. Jednocześnie mniejsza zawartość sacharozy w badanych dżemach mogła wynikać także z różnic pH produktów, dawki cieplnej podczas produkcji oraz różnic metodologicznych. Podczas 180 dni przechowywania dżemów w dwóch różnych wartościach temperatury (6 i 22 °C) stwierdzono istotny wpływ czasu przechowywania na zawartość sacharozy (tab. 2). Temperatura, w jakiej przechowywano dżemy, nie wpływała istotnie na zawartość glukozy, fruktozy oraz zawartość sacharozy. Nie obserwowano natomiast silnej korelacji pomiędzy zawartością HMF i cukrów.

Tabela 2

Zawartość sacharozy, glukozy, fruktozy w dżemach, determinowana temperaturą i czasem przechowywania.

Content of sucrose, glucose, and fructose in jams determined by temperature and time period of storage.

Efekty główne Main effects	Zawartość sacharozy [g/100 g] Content of sucrose [g/100 g]		Zawartość glukozy [g/100 g] Content of glucose [g/100 g]		Zawartość fruktozy [g/100 g] Content of fructose [g/100 g]	
	Dżem porzeczkowy Blackcurrant jam	Dżem borówkowy Blueberry jam	Dżem porzeczkowy Blackcurrant jam	Dżem borówkowy Blueberry jam	Dżem porzeczkowy Blackcurrant jam	Dżem borówkowy Blueberry jam
Czas przechowywania [dni] (średnio dla temperatur) Time period of storage [days] (mean of all temperatures)						
0	2,0 <sup>d</sup>	1,1 <sup>a</sup>	17,1 <sup>a</sup>	17,6 <sup>a</sup>	17,5 <sup>a</sup>	18,4 <sup>a</sup>
60	1,8 <sup>c</sup>	0,7 <sup>b</sup>	17,2 <sup>a</sup>	17,7 <sup>a</sup>	17,6 <sup>a</sup>	18,6 <sup>a</sup>
120	1,7 <sup>b</sup>	0,5 <sup>c</sup>	17,4 <sup>a</sup>	17,7 <sup>a</sup>	17,7 <sup>a</sup>	18,6 <sup>a</sup>
180	1,5 <sup>a</sup>	0,5 <sup>d</sup>	17,5 <sup>a</sup>	18,1 <sup>b</sup>	17,6 <sup>a</sup>	18,8 <sup>a</sup>
Temperatura przechowywania [°C] (średnio dla terminów przechowywania) Temperature of storage [°C] (mean of all time period of storage)						
6	1,7 <sup>a</sup>	0,8 <sup>a</sup>	17,3 <sup>a</sup>	17,7 <sup>a</sup>	17,6 <sup>a</sup>	18,6 <sup>a</sup>
22	1,8 <sup>a</sup>	0,6 <sup>a</sup>	17,3 <sup>a</sup>	17,8 <sup>a</sup>	17,6 <sup>a</sup>	18,6 <sup>a</sup>

Wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha < 0,05$ ;  $n = 21$ ) / mean values denoted by the same letter in columns do not differ statistically significantly ( $\alpha < 0.05$ ;  $n = 21$ ).

W ciągu 60 (dżem porzeczkowy) i 120 (dżem borówkowy) dni przechowywania następowała zmiana jasności (parametr  $L^*$ ) badanych produktów (tab. 3). Niewielki wzrost wartości parametru  $L^*$  w początkowym okresie przechowywania związany był prawdopodobnie z obserwowaną degradacją antocyjanów. Istotne różnice w wartości parametru  $a^*$  wykazywały dżemy borówkowe bezpośrednio po produkcji oraz po 60

dniach przechowywania w dwóch badanych temperaturach. Temperatura składowania nie miała istotnego wpływu na parametry barwy przechowywanych dżemów. Rada-Mendoza i wsp. [18] wykazali, że związki powstające podczas reakcji Maillarda i karmelizacja węglowodanów w środowisku kwaśnym mogą kształtować barwę dżemów, co w odniesieniu do badań własnych nie znalazło potwierdzenia.

Tabela 3

Wartości składowych barwy dżemów z owoców jagodowych w systemie CIE L\*a\*b\*, determinowane temperaturą i czasem przechowywania  
Values of colour components of jams from berries in CIE L\*a\*b\* system determined by temperature and time period of storage.

Efekty główne Main effects	L*		a*		b*	
	Dżem porzeczkowy Blackcurrant jam	Dżem borówkowy Blueberry jam	Dżem porzeczkowy Blackcurrant jam	Dżem borówkowy Blueberry jam	Dżem porzeczkowy Blackcurrant jam	Dżem borówkowy Blueberry jam
Czas przechowywania [dni] (średnio dla temperatur): Time period of storage [days] (mean of all temperatures):						
0	24,9 <sup>a</sup>	25,3 <sup>a</sup>	3,2 <sup>a</sup>	4,7 <sup>b</sup>	-0,15 <sup>ab</sup>	-0,06 <sup>b</sup>
60	25,2 <sup>b</sup>	25,3 <sup>a</sup>	3,3 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>	-0,23 <sup>a</sup>	-0,42 <sup>a</sup>
120	25,3 <sup>b</sup>	25,6 <sup>b</sup>	3,3 <sup>a</sup>	3,9 <sup>a</sup>	-0,16 <sup>ab</sup>	-0,23 <sup>ab</sup>
180	25,2 <sup>b</sup>	25,6 <sup>b</sup>	3,2 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>	-0,03 <sup>b</sup>	-0,1 <sup>b</sup>
Temperatura przechowywania [°C] (średnio dla terminów przechowywania): Temperature of storage [°C] (mean of all time period of storage):						
6 °C	25,0 <sup>a</sup>	25,4 <sup>a</sup>	3,2 <sup>a</sup>	4,5 <sup>a</sup>	-0,27 <sup>a</sup>	-0,25 <sup>a</sup>
22 °C	25,3 <sup>a</sup>	25,5 <sup>a</sup>	3,2 <sup>a</sup>	3,8 <sup>a</sup>	-0,02 <sup>a</sup>	-0,16 <sup>a</sup>

Wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha < 0,05$ ;  $n = 21$ ) / mean values denoted by the same letter in columns do not differ statistically significantly ( $\alpha < 0,05$ ;  $n = 21$ )

## Wnioski

1. Dżemy z owoców jagodowych (porzeczkowy i borówkowy) charakteryzowały się małą zawartością hydroksymetylofurfuralu.
2. Temperatura przechowywania wpływała na powstawanie hydroksymetylofurfuralu w badanych dżemach. Po upływie 180 dni zawartość HMF w dżemach przechowywanych w temperaturze 22 °C była 1,5-krotnie większa niż w dżemach składowanych w warunkach chłodniczych.
3. Porównując wzrost zawartości HMF w badanych przedziałach czasowych stwierdzono, że największy przyrost następował w ciągu pierwszego okresu (60 dni) przechowywania dżemów. Dotyczyło to zwłaszcza produktów przechowywanych w temp. 22 °C.
4. Na zawartość sacharozy istotny wpływ miał czas przechowywania. Temperatura w jakiej przechowywano dżemy nie wpływała istotnie na zawartość glukozy, sacharozy i fruktozy.
5. W badanych dżemach porzeczkowych stwierdzono zależność liniową pomiędzy zawartością kwasu askorbinowego a zawartością HMF i furfuralu.

## Literatura

- [1] Agblevor F.A., Murden A., Hames B.R.: Improved method of analysis of biomass sugars using high-performance liquid chromatography. *Biotech. Lett.*, 2004, **26 (15)**, 1207-1211.
- [2] Allen B.H., Chin H.B.: Rapid HPLC determination of HMF in tomato paste. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists*, 1980, **63**, 1074-1076.
- [3] Askar A.: Flavour changes during production and storage of fruit juices. *Fluessiges Obst.*, 1984, **51**, 564-569.
- [4] Belitz H.D., Grosch W.: Fruits and their products. *Food Chem.*, 1987, 578-621.
- [5] Corradini C., Nicoletti I., Cannarsa G., Corradini D., Pizzoferrato L., Vivanti V.: Microbore liquid chromatography and capillary electrophoresis in food analysis. Current status and future trends. VIII Proc. Eur. Food Chem., Vienna, Austria, 18-20 September 1995, **2**, 299-302.
- [6] Drzazga B.: Analiza techniczna w przetwórstwie owoców i warzyw. WSiP, Warszawa 1992.
- [7] Gasik A.: Kwas askorbinowy – właściwości i zastosowanie w technologii żywności. *Przem. Spoż.*, 1990, **6**, 130-133.
- [8] Janzowski C., Glaab V., Samini E., Schlatter J., Eisenbrand G.: 5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. *Food Chem. Toxicol.*, 2000, **38 (9)**, 801-809.
- [9] Lenartowicz W., Zbroszczyk J., Płocharski W.: The quality of highbush blueberry fruit. *Fruit Science Report XVII*, 1990, **2**, 77-85.
- [10] Michalska A., Zieliński H.: Produkty reakcji Maillarda w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **2 (51)**, 5-16.
- [11] Mitek M., Kielak A., Niewczas J.: Syntetyczne substancje słodzące w produkcji dżemów o obniżonej wartości energetycznej. *Przem. Spoż.*, 2001, **55 (10)**, 39-41.
- [12] Pliszka K.: Słów kilka o borówce wysokiej, *Sad. Nowocz.*, 2002, **9**, 40-42.
- [13] PN-90/A-75101/04. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie kwasowości ogólnej.

- [14] PN-A-04019:1998. Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości witaminy C.
- [15] PN-A-75100:1994. Produkty owocowe. Dżemy.
- [16] Pytlak Z.: Zachowanie witaminy C w dżemach z wybranych odmian czarnych porzeczek. Praca magisterska, SGGW, Warszawa 1962.
- [17] Porretta S.: Nonenzymatic browning of tomato products. *Food Chem.*, 1991, **39**, 51-57.
- [18] Rada-Mendoza M., Olano A., Villamiel M.: Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and In fruit-based infant foods. *Food Chem.*, 2002, **79**, 513-516.
- [19] Rada-Mendoza M., Luz Santz M., Olano A., Villamiel M.: Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods. *Food Chem.*, 2004, **85**, 605-609.
- [20] Sapers G.M., Burgher A.M., Phillips J.G., Jones S.B.: Color and composition of highbush blueberry cultivars. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 1984, **109** (1), 105-111.
- [21] Shaw C.P., Roche C., Dunne C.P.: Changes in the hydroxymethylfurfural and the furfural content of applesauce and grape jelly in long-term storage. Institute of Food Technologists Annual Meeting: book of abstracts 1996, pp. 91-92.
- [22] Shaw C.P., Nagy S., Chen C.S.: *Fruit processing technology*, Agscience, Inc, Florida, 1993, pp. 166-214.
- [23] Shi X.Q., Chiralt A., Fito P., Serra J., Escoin C., Gasque L.: Application of osmotic dehydration technology on jam processing. *Drying Technology*, 1996, **14**, 841-857.
- [24] Simonyan T.A.: Determination of the hydroxymethylfurfural content of foods. *Voprosy Pitaniya*, 1971, **30**, 50-53.
- [25] Steber F., Klostermeyer H.: Heat treatment of fruit preparations and jams, and monitoring its efficacy. *Molkerei Zeitung Welt der Milch*, 1987, **41**, 289-290, 292-295.
- [26] Stasiak A., Pawlak M., Sosnowska D., Wilska-Jeszka J.: Szybkość degradacji barwników antocyjanowych i kwasu askorbinowego w roztworach o różnym stężeniu sacharozy. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1998, **12**, 26-34.
- [27] Teixido E., Moyano E., Santos F.J., Galcera M.T.: Liquid chromatography multi-stage mass spectrometry for the analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods. *J. Chromatogr. A.*, 2008, **1185** (1), 102-108.
- [28] Zhang X.M., Chan C.C., Stamp D., Minkin S., Archer M., Bruce W.: Initiation and promotion of colonic aberrant crypt foci in rats by 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in thermolized sucrose. *Carcinogenesis*, 1993, **14**, 773-775.

#### EFFECT OF STORAGE CONDITIONS ON THE CONTENT OF HYDROXYMETHYLFURFURAL, FURFURAL, AND ASCORBIC ACID IN BERRY JAMS

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

The objective of the study was to determine both the effect of temperature and of the time period of storage on the formation of hydroxymethylfurfural (HMF) in low-sugar jams from blackcurrant and highbush blueberries. The jams analyzed were stored for 180 days at a temperature of 22 °C and 6 °C. The range of the analysis conducted comprised the production of low-sugar jams from berries; the determination of basic chemical composition of raw materials and jams; the assessment of the impact of storage conditions and temperature on the content of furfural, L-ascorbic acid, and sugars, as well as on the colour parameters of the jams analyzed.

A method of high performance liquid chromatography for HMF was applied to determine the content of HMF, furfural, glucose, fructose, and sucrose, and a spectrophotometric method was used to determine

the content of ascorbic acid. The measurement of colour was carried out in CIE L\*a\*b\* system with the use of colorimetric method.

In the jams analyzed, a significant impact of the temperature of storage was found on the formation of HMF and furfural. The highest increase in HMF occurred during the first two months of storage, especially, in the jams stored at a temperature of 22 °C. The content of sucrose was significantly impacted by the time period of storage, while the temperature of stored jams did not have any significant impact on the content of sugars. Based on the results of the correlation analysis, a linear dependence between the content of ascorbic acid and the content of furfural was reported. This dependence could be associated with the process of anaerobic degradation of this acid.

**Key words:** jam, berries, storage, hydroxymethylfurfural, ascorbic acid ☒



ELŻBIETA ŁYSONIEWSKA, STANISŁAW KALISZ, MARTA MITEK

## JAKOŚĆ SENSORYCZNA NEKTARÓW I NAPOJÓW Z CZARNEJ PORZECZKI WZBOGACONYCH EKSTRAKTAMI Z JEŻÓWKI PURPUROWEJ ORAZ ZIELONEJ HERBATY

### Streszczenie

Celem pracy było porównanie jakości sensorycznej nektarów i napojów z czarnej porzeczki bez dodatków oraz wzbogacanych ekstraktami z jeżówki purpurowej i zielonej herbaty. Ocenę sensoryczną przeprowadzono trzema metodami. Metodą skali 5-punktowej oceniano barwę, klarowność, smak i zapach, metodą profilowania ustalone wcześniej wyróżniki zapachu i smaku, a także jakość całkowitą produktu, a ocenę preferencji przeprowadzono metodą szeregowania. W produktach dokonano również pomiaru barwy metodami instrumentalnymi. Dokonując pomiarów kolorymetrycznych, ustalono wielkość podstawowych parametrów barwy  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h$ . W celu dodatkowej charakterystyki produktu mierzono również maksima widm spektrofotometrycznych oraz absorbancje przy  $\lambda_{\max}$ .

Zastosowane ekstrakty spowodowały znaczne obniżenie jakości sensorycznej nektarów i napojów. Negatywnie wpłynęły na zapach, smak oraz jakość końcową badanych produktów. Nie stwierdzono istotnego ich wpływu na klarowność produktów. W napoju z dodatkiem jeżówki stwierdzono nieznaczne przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych.

**Słowa kluczowe:** nektary, napoje, jeżówka purpurowa, zielona herbata, jakość sensoryczna

### Wprowadzenie

Istnieje wiele rodzajów metod oceny i analizy żywności, między innymi analiza ich składu chemicznego, badania fizyczne, czy też mikrobiologiczne. Jednak w odniesieniu do oczekiwań konsumenta miejsce szczególne zajmuje analiza sensoryczna. Ocena sensoryczna pozwala ocenić produkt za pomocą zmysłów: wzroku, węchu, dotyku i smaku, odpowiadając na pytanie dotyczące jego akceptowalności przez konsumenta [3, 11, 12]. Zależy ona od wrażliwości oraz osobistych preferencji oceniających i jest wartościowym źródłem wiedzy niezbędnej w procesie tworzenia nowych produktów bądź poprawy już istniejących [8].

---

*Mgr inż. E. Lysoniewska, dr inż. S. Kalisz, dr hab. M. Mitek prof. SGGW, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

Konkurencja na rynku żywności wymusza od producentów wprowadzania nowych i bardziej atrakcyjnych produktów. Sposobem na ich tworzenie jest m.in. stosowanie prozdrowotnych dodatków wzbogacających już istniejące produkty. Niewątpliwie za takie można uznać ekstrakty z jeżówki purpurowej oraz zielonej herbaty [2].

W polskim przemyśle owocowo-warzywnym niezwykle atrakcyjnym surowcem jest czarna porzeczka, a jej krajowa produkcja stanowi ok. 65 % produkcji w Unii Europejskiej, zaś areał uprawny to ok. 30 tys. ha. Owoce porzeczki odgrywają ogromną rolę żywieniową, m.in. są bogate w witaminę C, zawierają również witaminy B i P oraz prowitaminę A. Ponadto zawierają pektyny, garbniki, polifenole, sole potasu, żelaza [9, 14].

Popularnymi produktami z czarnej porzeczki są nektary i napoje. Ich obecność na rynku polskim i światowym jest znacząca. Podjęto więc próbę ich uatrakcyjnienia przez wzbogacenie nowymi dodatkami o właściwościach prozdrowotnych, takimi jak ekstrakty z jeżówki purpurowej i zielonej herbaty. W pierwszym etapie badań w otrzymanych produktach przeanalizowano zawartość składników biologicznie aktywnych, m.in. polifenoli i witaminy C, co było przedmiotem wcześniejszej publikacji [5].

Celem niniejszej pracy była ocena sensoryczna nektarów i napojów z czarnej porzeczki wzbogaconych ekstraktami z jeżówki purpurowej i zielonej herbaty.

### **Material i metody badań**

Material badawczy stanowiły nektary i napoje z czarnej porzeczki otrzymane w skali laboratoryjnej w wariantach bez dodatków, z dodatkiem ekstraktu handlowego z jeżówki purpurowej (*Echinacea purpurea* L.) oraz z dodatkiem ekstraktu handlowego z zielonej herbaty. Udział składnika owocowego w nektarach ustalono na minimalnym poziomie, określonym w Kodeksie Praktyki do oceny soków owocowych i warzywnych AIJN, który wynosił w nektarze 25 %, natomiast w napoju przyjęto 50 % minimalnego dodatku zalecanego do nektarów, czyli 12,5 % [2, 6]. Zastosowane do wzbogacania nektarów i napojów substancje dodatkowe były dozowane w ilości: ekstrakt z jeżówki 3 g/kg, natomiast ekstrakt z zielonej herbaty 1 g/kg. Analizy przeprowadzono w 3 powtórzeniach na 3 odrębnych próbach z tej samej partii.

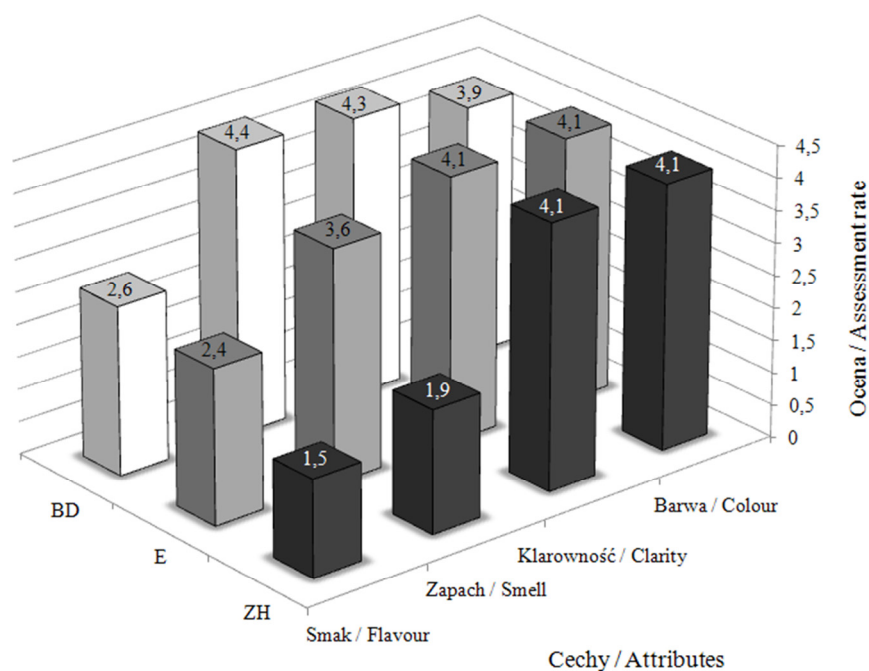
Część analityczna eksperymentu obejmowała analizę sensoryczną nektarów i napojów z czarnej porzeczki, bez dodatków oraz wzbogaconych ekstraktami. Ocenę sensoryczną prowadzono następującymi metodami: skalowania (ocena barwy, klarowności, zapachu i smaku w skali 5-punktowej), profilowania (ocena smaku, zapachu i jakości całkowitej) oraz szeregowania (ocena preferencji) [1, 3, 10]. Ocenę przeprowadzał zespół składający się z 8 przeszkolonych osób. Dodatkowo w próbach mierzono parametry barwy  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h$ . Pomiary wykonywano przy użyciu kolorymetru Konica Minolta CM-3600d, w świetle przechodzącym, w kuwetach szklanych o grubo-

ści 10 mm, stosując typ obserwatora 10° oraz iluminant D65. Dla pełniejszej charakterystyki produktu wyznaczano maksima widm spektrofotometrycznych i absorbancji przy  $\lambda_{\max}$ .

Analizę statystyczną przeprowadzono w programie Statgraphics Plus 4.1. Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji, a istotność różnic weryfikowano testem t-Tukey'a przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

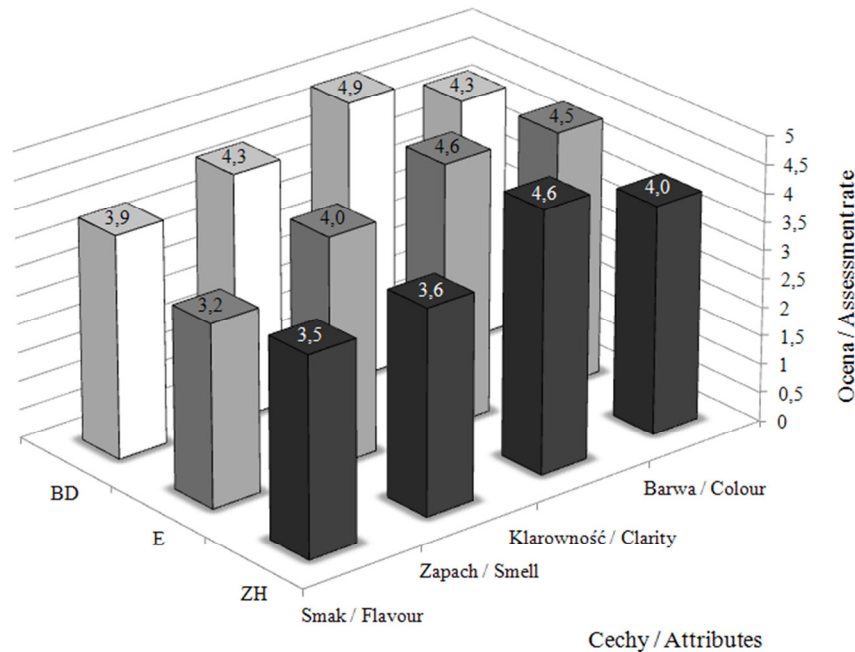
### Wyniki i dyskusja

Ocena barwy przeprowadzona metodą skalowania, przy użyciu skali 5-punktowej, wykazała, że dodatek ekstraktów z jeżówki i zielonej herbaty nie spowodował istotnych zmian barwy badanych nektarów i napojów (rys. 1 i 2). Stwierdzono, że poszczególne warianty nektarów i napojów tworzyły grupę homogenną w zakresie badanej cechy (odpowiednio  $p = 0,9441$  i  $p = 0,4722$ ).



Rys. 1. Porównanie barwy, klarowności, zapachu i smaku w nektarach z czarnej porzeczki bez dodatków (BD), z dodatkiem ekstraktu z jeżówki purpurowej (E) oraz z dodatkiem ekstraktu z zielonej herbaty (ZH).

Fig. 1. Comparing colour, clarity, smell, and flavour of black currant nectars without additives (BD), with echinacea extract (E) added, and with green tea extract (ZH) added.



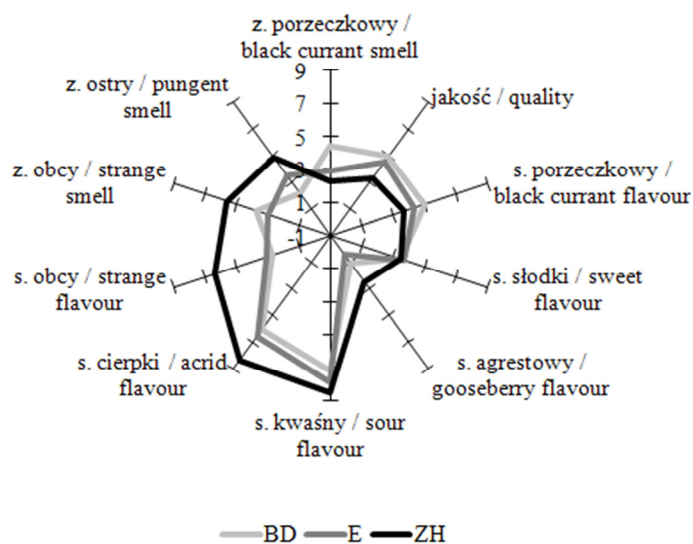
Rys. 2. Porównanie barwy, klarowności, zapachu i smaku w napojach z czarnej porzeczki bez dodatków (BD), z dodatkiem ekstraktu z jeżówki purpurowej (E) oraz z dodatkiem ekstraktu z zielonej herbaty (ZH).

Fig. 2. Comparing colour, clarity, smell, and flavour of black currant beverages without additives (BD), with echinacea extract (E) added, and with green tea extract (ZH) added.

Podobną tendencję stwierdzono przy ocenie klarowności (rys. 1 i 2). Cecha ta została oceniona dobrze i nie było statystycznie istotnych zmian klarowności w obrębie poszczególnych nektarów ( $p = 0,9863$ ) i napojów ( $p = 0,4816$ ) pod wpływem dodatków. Warto zwrócić uwagę, że klarowność jest bardzo istotna w pierwszej wizualnej ocenie produktu. Należy podkreślić, że produkty klarowne mimo często uboższego składu są znacznie lepiej postrzegane przez konsumentów.

Metodą skali 5-punktowej analizowano również zapach (rys. 1 i 2). Najsilniejsze pogorszenie zapachu wystąpiło w nektarach z ekstraktem z zielonej herbaty. Produkty te oceniono o 57 % niższą notą od nektarów kontrolnych. Istotnie różniły się one od pozostałych próbek ( $p = 0,0002$ ), które stanowiły grupę homogeną. Oceniając w nektarach porzeczkowych smak, metodą skali 5-punktowej, przy ocenie ogólnej tego wyróżnika, zarówno w przypadku nektarów, jak i napojów nie stwierdzono znaczącego wpływu ekstraktów na badaną cechę, co potwierdziła statystyczna obróbka wyników, ( $p =$  odpowiednio 0,1459 i 0,4131).

Równie nisko oceniono zapach nektarów metodą profilowania (rys. 3). Podczas oceny profilowej nektarów porzeczkowych największą intensywność zapachu porzeczkowego stwierdzono w produkcie bez dodatków (wartość deskryptora zapachu 5,6 na graficznej skali liniowej oceny natężenia wyróżnika w zakresie od niewyczuwalnego do bardzo intensywnego). Zapachy obcy i ostry zostały zidentyfikowane we wszystkich trzech próbkach, ale największą ich intensywność stwierdzono w nektarze z dodatkiem ekstraktu z zielonej herbaty. W przypadku zapachu obcego i ostrego cechy te przyjmowały wartość wyższą odpowiednio o 51 % i 129 %, w porównaniu z wartością przyporządkowaną próbie bez dodatków.

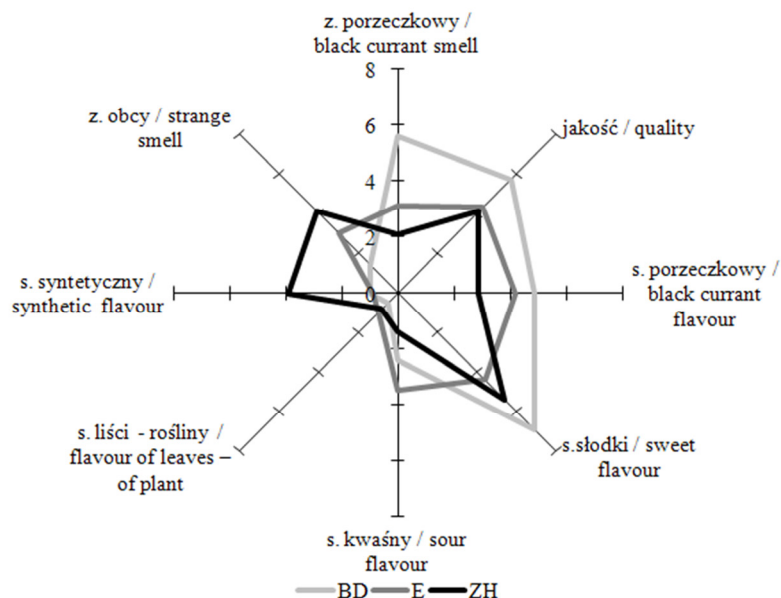


Rys. 3. Profil sensoryczny zapachu (z.), smaku (s.) i jakości ogólnej nektaru porzeczkowego bez dodatków (BD), nektaru porzeczkowego z dodatkiem ekstraktu z jeżówki purpurowej (E) i nektaru porzeczkowego z dodatkiem ekstraktu z zielonej herbaty (ZH).

Fig. 3. Sensory profile of smell (z.), flavour (s.) and total quality of black currant nectars without additives (BD), with echinacea extract (E) added, and with green tea extract (ZH) added.

Oceniając napoje porzeczkowe (rys. 4) wyróżniono tylko dwa deskryptory zapachowe: porzeczkowy i obcy. W napoju bez dodatków dominujący był zapach porzeczkowy (wartość deskryptora 5,1), natomiast w napojach z dodatkami ekstraktów przeważał zapach obcy. Zapachy takie, jak obcy czy ostry wpływają negatywnie na jakość produktu, co znalazło odzwierciedlenie podczas oceny metodą skali 5-punktowej. Niska ocena tego wyróżnika w produktach wzbogacanych wynikała z niewielkiego udziału pożądanego zapachu porzeczkowego. Porównując próbki wzbogacane z kontrolnymi stwierdzono, że dodatek ekstraktu z zielonej herbaty spowodował 47 % spadek wyczuwalności zapachu porzeczkowego w nektarach oraz 63 % w napojach. Warto

podkreślić, że zapach bardzo często odgrywa decydującą rolę w akceptacji produktu, wpływa także na decyzję o jego zakupie [13].



Rys. 4. Profil sensoryczny zapachu (z.), smaku (s.) i jakości ogólnej napoju porzeczkowego bez dodatków (BD), napoju porzeczkowego z dodatkiem ekstraktu z jeżówki (E) i napoju porzeczkowego z dodatkiem ekstraktu z zielonej herbaty (ZH).

Fig. 4. Sensory profile of smell (z.), flavour (s.) and total quality of black currant beverages without additives (BD), with echinacea extract (E) added, and with green tea extract (ZH) added.

Kolejną cechą ocenianą metodą profilowania był smak produktów. W nektarze porzeczkowym wyróżniono smak: kwaśny, cierpki, porzeczkowy, agrestowy, obcy oraz słodki (rys. 3). Deskryptory smaku, które zostały ocenione najwyżej we wszystkich próbkach to: kwaśny (7,2 w przypadku nektaru bez dodatków, 7,9 – nektaru z dodatkiem ekstraktu jeżówki oraz 8,5 – nektaru z dodatkiem zielonej herbaty) i cierpki (w takiej samej kolejności produktów, odpowiednio 6,0; 6,6 i 8,3. Ocena tą metodą jest bardziej szczegółowa niż metodą skalowania, pozwalając nie tylko na wybór i zdefiniowanie jednostkowych cech charakteryzujących produkt, ale również umożliwiając określenie natężenia każdej z cech [1].

Podczas oceny napojów porzeczkowych metodą profilowania określono takie wyróżniki smaku, jak: porzeczkowy, słodki, kwaśny, liści (rośliny) oraz syntetyczny (rys. 4). Najbardziej wyczuwalny był smak porzeczkowy oraz słodki, które zostały najwyżej ocenione w napojach bez dodatków. Dodatek ekstraktu z zielonej herbaty spowodował większą wyczuwalność smaku syntetycznego niż w napojach kontrolnych bez ekstrak-

tów, co potwierdził wzrost wartości tego deskryptora z 1 do 3,9. Dodatek ekstraktu z jeżówki intensyfikował w produkcie wyczuwalność smaku kwaśnego (wzrost wartości deskryptora z 2,4 do 3,5). Wzbogacanie napojów obydwoma ekstraktami spowodowało jednocześnie obniżenie wyczuwalności smaku porzeczkowego (o 14 % w napojach z ekstraktem z jeżówki oraz o 41 % w napojach z ekstraktem z zielonej herbaty) oraz słodkiego (o 36 % w napojach z ekstraktem z jeżówki i o 22 % w napojach z ekstraktem z zielonej herbaty). Oceniając stosunek smaku słodkiego do kwaśnego, najwyższa wartość odnosiła się do napojów z dodatkiem ekstraktu z zielonej herbaty (3,9). Należy zaznaczyć, że stosunek smaku słodkiego do kwaśnego odgrywa bardzo ważną rolę w ocenie sensorycznej produktów [11].

Przy ocenie preferencji metodą szeregowania produktów, od najlepszego do najgorszego, zarówno w przypadku nektarów, jak i napojów oceniający za najgorszy uznali produkt z dodatkiem zielonej herbaty (tab. 1).

Tabela 1

Wyniki oceny preferencji napojów i nektarów bez dodatków (BD), z dodatkiem ekstraktu z jeżówki purpurowej (E) oraz z dodatkiem ekstraktu z zielonej herbaty (ZH).  
Evaluation results of preferences regarding black currant nectars and beverages without additives (BD), with echinacea extract (E) added, and with green tea extract (ZH) added.

Próba Sample	Oceniający / Evaluator								Suma rang Total rank rating	Kolejność preferencji Order of preferences
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Nektar / Nectar										
BD	2	1	1	1	1	1	2	0	9	I
E	1	2	2	2	2	2	1	0	12	II
ZH	3	3	3	3	3	3	3	0	21	III
Napój / Beverage										
BD	3	1	3	2	2	1	1	3	16	II
E	1	2	1	1	3	2	2	2	14	I
ZH	2	3	2	3	2	3	3	1	19	III

Jest to zbieżne z wnioskami uzyskanymi metodą skalowania i profilowania. Można to tłumaczyć największym udziałem smaku obcego (6,4), cierpkiego (8,3) oraz kwaśnego (8,5) w nektarach (rys. 3), a także najmniejszym udziałem pożądanego smaku porzeczkowego (2,9) i największym syntetycznego (3,9) w napojach (rys. 4), w porównaniu z innymi badanymi próbkami. Inni autorzy [11, 13] podają, że w przypadku soków, nektarów i napojów porzeczkowych największy wpływ na ich jakość

mają smak i zapach porzeczkowy, jako najbardziej typowe i utożsamiane z surowcem. Zauważono, że im większa jest intensywność tego zapachu oraz wyczuwalność tego smaku, tym jakość sensoryczna oceniana jest wyżej. Zależność tę potwierdzili również Nadolna i Szponar [11]. Jak podaje Reguła [13], wyróżniki smakowości, czyli m.in. smak i zapach uważane są za najistotniejszy element doznań sensorycznych.

Podsumowując, można stwierdzić, że najwyższej oceniono jakość całkowitą tych produktów, w których udział zapachu porzeczkowego był największy. Dodatek ekstraktów jeżówki i zielonej herbaty intensyfikował odczucia zapachów i smaków niepożądanych, wpływających negatywnie na jakość sensoryczną produktów.

W nektarach i napojach została określona także barwa metodą instrumentalną, za pomocą kolorymetrii w układzie CIE L\*a\*b\* oraz CIE L\*C\*h [4, 7]. Wyniki pomiaru parametrów barwy przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2

Wyniki pomiarów składowych barwy nektarów i napojów z czarnej porzeczki, bez dodatków i z dodatkami, w systemie CIE L\*a\*b\* i CIE L\*C\*h.

Measurement results of colour parameters of black currant nectars and beverages without and with additives, in CIE L\*a\*b\* and CIE L\*C\*h system.

Rodzaj nektaru i napoju Type of nectar and beverage	Parametry barwy / Colour parameters				
	L*	a*	b*	C*	h
Nektar bez dodatków Nectar with no additives	23,22	+57,58	+39,69	69,99	34,62
Nektar z dodatkiem jeżówki Nectar with Echinacea extract added	21,40	+56,43	+36,51	67,21	32,98
Nektar z dodatkiem zielonej herbaty Nectar with green tea extract added	21,50	+56,54	+36,91	67,42	33,07
Napój bez dodatków Beverage without additives	45,23	+69,25	+47,94	84,18	34,74
Napój z dodatkiem jeżówki Beverage with Echinacea extract added	38,56	+69,12	+59,37	91,19	40,72
Napój z dodatkiem zielonej herbaty Beverage with green tea extract added	45,54	+70,67	+52,81	88,15	36,79

Nie stwierdzono znaczących zmian parametrów barwy produktów wzbogaconych ekstraktami roślinnymi w porównaniu z próbkami bez dodatków. Brak istotnego wpływu wybranych dodatków na barwę analizowanych nektarów i napojów potwierdziła też przeprowadzona analiza sensoryczna.

Analizując badane nektary stwierdzono natomiast, że pod wpływem dodatków ekstraktu jeżówki oraz zielonej herbaty obserwowano wzrost absorpcji przy  $\lambda_{\max}$  kolejno o 26 % i 19 % (tab. 3). W napojach dodatek ekstraktu jeżówki spowodował



wzrost absorbancji przy  $\lambda_{\max}$  o 36 % w porównaniu z napojem bez dodatku ekstraktu. Jednocześnie obserwowano jedynie nieznaczne przesunięcie maksimum absorbancji w kierunku fal dłuższych  $\Delta\lambda_{\max} = 1$  nm.

Tabela 3

Wyniki pomiaru widm absorpcyjnych dla nektarów i napojów z czarnej porzeczki.  
Measurement results of absorption spectra as regards black currant nectars and beverages.

Parametry Parameters	Produkty z czarnej porzeczki / Black currant products					
	Nektar / Nectar			Napój / Beverage		
	bez dodatków without additives	z ekstraktem z jeżówki with echinacea extract	z ekstraktem z zielonej herbaty with green tea extract	bez dodatków without additives	z ekstraktem z jeżówki with echinacea extract	z ekstraktem z zielonej herbaty with green tea extract
Maksimum widma Maximum spectrum at $\lambda_{\max}$ [nm]	518	518	518	518	519	518
Absorbancja przy $\lambda_{\max}$ Absorbance at $\lambda_{\max}$	0,497	0,628	0,590	0,499	0,679	0,470

### Wnioski

1. Dodatek ekstraktów z jeżówki purpurowej oraz z zielonej herbaty negatywnie wpłynął na zapach nektarów i napojów z czarnej porzeczki. Zastosowane dodatki spowodowały wzrost wyczuwalności zapachów obcego i ostrego oraz zmniejszenie wyczuwalności zapachu porzeczkowego w badanych produktach, co wpłynęło na ich niską ocenę ogólną.
2. Wzbogacanie nektarów i napojów porzeczkowych ekstraktami z jeżówki purpurowej i z zielonej herbaty spowodowało zmniejszenie wyczuwalności smaku porzeczkowego na korzyść smaków niepożądanych, takich jak: kwaśny, obcy i cierpki. Wpłynęło to niekorzystnie na jakość produktów wzbogaconych w porównaniu z tymi bez dodatków.
3. Dodatek badanych ekstraktów nie wpłynął znacząco na barwę i klarowność nektarów oraz napojów z czarnej porzeczki. Nie odnotowano także ich wpływu na podstawowe parametry barwy mierzone w układzie CIE L\*a\*b\* i CIE L\*C\*h.

### Literatura

- [1] Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I.: Sensoryczne badania żywności. Podstawy. Metody. Zastosowania. Wyd. Nauk. PTTŻ, Kraków 2009, ss. 17-47.
- [2] Górska-Warsewicz H.: Opinie konsumentów o rynku soków, nektarów oraz napojów owocowych i warzywnych. Przem. Spoż., 2006, **6**, 10-13.
- [3] Jędryka T.: Metody sensoryczne. Wyd. AE w Krakowie, Kraków 2001, ss. 9-13, 58-65.
- [4] Kalisz B., Kalisz S., Oszmiański J.: Wpływ flawonów tarczycy bajkalskiej na aktywność przeciwutleniającą i stabilizację antocyjanów oraz barwy kompotów i dżemów truskawkowych. Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. 2004, **3** (1), 73-83.
- [5] Kalisz S., Ścibisz I.: Wpływ dodatku ekstraktów roślinnych na zawartość polifenoli ogółem, antocyjanów, witaminy C i pojemność przeciwutleniającą nektarów z czarnej porzeczki. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, **5** (72), 45-55.
- [6] Kodeks Praktyki do oceny soków owocowych i warzywnych AIJN, KUPSiNB, Warszawa 2001.
- [7] Kwaśniewski R.: Zmiany barwy soków owocowych poddanych różnym sposobom koncentracji i przechowywania. Pr. Inst. i Lab. Bad. Przem. Spoż. 1967, **4**, 73-101.
- [8] Lowless H., Heymann H.: Sensory evaluation of food. Chapman & Hall, New York. 1998.
- [9] Makosz E.: Czarne porzeczki w Uni Europejskiej. Hasło Ogrodnicze, 2006, **07**, 41-43.
- [10] Poste L. M.: Laboratory Methods for Sensory Analysis of Food. Res. Branch AGR Kanada, 1998, ss. 26-29, 52-59.
- [11] Nadolna I., Szponar L.: Soki warzywne i owocowe a zdrowie. Wyd. IŻŻ, Warszawa 1998, ss. 81- 110.
- [12] Procnier A.: Technologia gastronomiczna z towaroznawstwem. cz. 1. WSIP, Warszaw 2009, ss. 37-48.
- [13] Reguła J.: Wartość odżywcza i ocena organoleptyczna ciastek wzbogaconych w susz grzybowy *Shitake lentinula* Edodes. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2009, **4** (65), 79-85.
- [14] Sokół-Łętowska A., Kucharska A.: Zmiany barwy, zawartości polifenoli i właściwości przeciwrodnikowych soku z czarnej porzeczki podczas przechowywania. Przem. Ferm. Owoc.-Warz., 2001, **1**, 24-26.

#### SENSORY QUALITY OF BLACK CURRANT NECTARS AND BEVERAGES ENRICHED WITH ECHINACEA AND GREEN TEA EXTRACTS

##### Summary

The objective of the study was to compare the sensory quality of black currant nectars and beverages without any additives and enriched with echinacea and green tea extracts. The sensory analysis was performed using three methods. A 5-point scale rating method was applied to assess the colour, clarity, flavour, and smell; a profiling method was applied to assess the smell and flavour factors that were earlier determined, as well as the total quality of product; a ranking method was used to evaluate preferences. Instrumental methods were applied to measure colour of the products studied. While taking calorimetric measurements, the values of basic colour parameters were determined, i.e.: L\*, a\*, b\*, C\*, and h. In order to additionally characterize the products, the maximum of spectrophotometric spectra and absorbances at  $\lambda_{max}$  were measured

The extracts applied caused the sensory quality of nectars and beverages to significantly decrease. They negatively impacted the smell, flavour, and final quality of the products analyzed. No essential impact of those extracts was found on the clarity of the products. In the nectars with echinacea and green tea extracts added, as well as in the beverage enriched with the In the beverage enriched with the Echinacea extract, it was found that the maximum absorbance was slightly shifted towards the longer waves.

**Key words:** nectars, beverages, echinacea, green tea, sensory quality ☒

DARIUSZ KOWALCZYK

**WPLYW JADALNEJ POWŁOKI BIAŁKOWO-WOSKOWEJ NA  
TRWAŁOŚĆ POZBIORCZĄ KAPUSTY BRUKSELSKIEJ  
PRZECHOWYWANEJ W SYMULOWANYCH WARUNKACH  
OBROTU TOWAROWEGO**

Streszczenie

Umyte główki kapusty brukselskiej poddano powlekanii poprzez zanurzenie w powłoce, którą stanowił wodny roztwór białka grochu (10 % m/m), wosku kandelila (2 % m/m) i sorbitolu (4 % m/m). Powlekane oraz niepowlekane (próba kontrolna) warzywa przechowywano przez 10 dni w symulowanych warunkach obrotu towarowego (~20 °C, wilgotność względna powietrza ~40 %). Badania jakości kapusty brukselskiej obejmowały oznaczenie: ubytków masy, zawartości kwasu askorbinowego, polifenoli i chlorofilu, aktywności oksydazy polifenolowej, barwy, tekstury i cech sensorycznych.

Wykazano, że powlekanie kapusty brukselskiej powłoką białkowo-woskową wpływa na istotne zmniejszenie ubytków masy, witaminy C i polifenoli oraz ogranicza mięknięcie warzyw w czasie przechowywania. Obecność powłoki nie wpłynęła natomiast na aktywność oksydazy polifenolowej i zawartość barwników chlorofilowych. Pomiary barwy wykazały, że w końcowym okresie przechowywania powlekane warzywa były istotnie jaśniejsze i bardziej żółte w porównaniu z próbami kontrolnymi. Analiza sensoryczna, przeprowadzona w 4. dniu przechowywania, wykazała że powlekanie kapusty korzystnie wpłynęło na jej wygląd ogólny, jędrność i połysk, natomiast nieznacznie pogorszyło jej zapach. Powyżej czwartej doby przechowywania jakość sensoryczna kapusty, zarówno prób kontrolnych, jak i powlekanich, obniżyła się poniżej akceptowanego poziomu. Uzyskane wyniki dowodzą, że powlekanie zaproponowaną emulsją może wpływać na przebieg niektórych procesów fizjologicznych i biochemicznych w kapuście brukselskiej, oddziałując na jej wartość handlową i konsumpcyjną.

**Słowa kluczowe:** kapusta brukselska, powłoki jadalne, białka grochu, wosk kandelila, jakość

### **Wprowadzenie**

Kapusta brukselska zaliczana jest do warzyw o dużej wartości odżywczej i smakowej. W Polsce co najmniej 70 % zbiorów tego warzywa kieruje się do produkcji mrożonek [6]. Pozostałą ilość przeznacza się do bezpośredniego spożycia. Kapusta

brukselska należy do warzyw średnio trwałych, główki pomimo woskowego nalotu są wrażliwe na wysychanie i więdnienie [12]. Naturalne straty wynikają także ze stosunkowo dużej intensywności oddychania (w temp. 20 °C 172 - 380 mg CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>), dlatego bezpośrednio po zbiorze kapustę brukselską należy schłodzić [23]. Optymalne warunki jej składowania zapewnia temp. 0 °C i wilgotność względna powietrza (RH) 95 - 100 %. Długość okresu przechowania w tych warunkach wynosi 3 - 5 tygodni. W temp. 5 °C czas ten jest krótszy o połowę, a w temp. 10 °C wynosi 10 dni. W przypadku temperatury powyżej zalecanego optimum wydłużenie okresu przechowywania kapusty brukselskiej umożliwia zastosowanie kontrolowanej atmosfery. Najkorzystniejszy skład gazowy to 5 - 10 % CO<sub>2</sub> i 1 - 2 % O<sub>2</sub>. Niska koncentracja tlenu hamuje żółknięcie główek, a wysokie stężenie dwutlenku węgla ogranicza intensywność oddychania i gnicie [17, 21, 22].

Wraz ze zmianami czasu pracy oraz rosnącą rolą dużych sieci handlowych wystąpił nowy trend w sposobie robienia zakupów, w tym świeżych warzyw. Konsumenci mają tendencję do komasowania zakupów w jednym dniu tygodnia. Równocześnie wzrastają oczekiwania rynku w stosunku do sposobu przygotowania (sortowanie, mycie, kalibrowanie, usuwanie części niejadalnych, pakowanie), higieny i dyspozycyjności oferowanych warzyw. Niestety w czasie obróbki wstępnej z powierzchni warzyw usuwane są naturalne woski, które pełnią ważną funkcję ochronną – hamują ubytki wilgoci, regulują wymianę gazową i stanowią barierę przed patogenami. Pozbawione naturalnych wosków części kulinarne warzyw wykazują znacznie mniejszą trwałość przechowalniczą.

Okres przydatności warzyw do spożycia powinien umożliwiać ich sprawną i bezpieczną dystrybucję, sprzedaż, a także przechowywanie w domu konsumenta. Z tej przyczyny producenci i dystrybutorzy poszukują nowych rozwiązań w zakresie zapewniania trwałości warzyw. W sklepach z reguły nie ma możliwości składowania warzyw w warunkach optymalnych, a głównym sposobem ograniczania niekorzystnych zmian jakościowych jest stosowanie opakowań jednostkowych. Przedłużenie trwałości owoców i warzyw można również uzyskać, powlekając je warstwą wosku lub emulsji olej/woda. Sposób ten praktykowany był już we wcześniejszych okresach [7, 15]. Obecnie na rynku dostępnych jest wiele handlowych preparatów, m.in. Apl-Brite 300C, Brogdex, Citrus-Brite 300C, Primafresh Wax, Semperfresh, TAL Prolong, Shield-Brite, PacRite, Fresh-Cote, Fresh Wax, Vector 7, przeznaczonych do powlekania warzyw i owoców. Powłoki pełnią w pewnym stopniu rolę podobną do opakowań jednostkowych, a przy tym mogą być konsumowane wraz z produktem, bowiem z reguły bazują na jadalnych komponentach spożywczych. Ich składnikami, oprócz wosków, są żywice (szelak), polisacharydy, białka, emulgatory i plastyfikatory. Wieloskładnikowość pozwala uzyskać warstewki o pożądanych właściwościach użytkowych. Substancje hydrofobowe nadają odpowiednią barierowość

w stosunku do pary wodnej, zaś komponenty polisacharydowe i/lub białkowe zapewniają dobrą przyczepność powłoki do powierzchni umytych surowców, zwiększają wytrzymałość mechaniczną oraz ograniczają dyfuzję tlenu i dwutlenku węgla. Dodatek plastyfikatorów, najczęściej glicerolu lub sorbitolu, uelastycznia powłokę, co zapobiega powstawaniu rys i pęknięć. Dzięki odpowiednio dobranej kompozycji powłoki możliwe jest ograniczenie ubytków wilgoci, a także wytworzenie w sposób naturalny pożądanego składu atmosfery, sprzyjającego lepszemu zachowaniu wartości odżywczej i prozdrowotnej surowców.

Celem niniejszej pracy była ocena możliwości wykorzystania jadalnej powłoki białkowo-woskowej, otrzymanej na bazie białek grochu i wosku kandelila, do zabezpieczenia trwałości pozbiorczej kapusty brukselskiej przechowywanej w warunkach obrotu towarowego. Biorąc pod uwagę wyniki badań opisane we wcześniejszych pracach [19, 20] ww. kompozycja wykazuje przydatność do ochrony jakości różnych produktów ogrodniczych, jednak efektywność jej działania uzależniona jest od warunków składowania.

### **Material i metody badań**

Do przygotowania roztworu powlekającego użyto izolatu białka grochu o zawartości 85 % białka (Roquette, Francja) oraz sorbitolu i wosku kandelila produkcji Sigma-Aldrich.

Mieszanie izolatu białkowego (50 g) i sorbitolu (20 g) zalewano wodą (420 g) i homogenizowano (14 000 obr./min) w homogenizatorze nożowym (H 500 Pol-Eko-Aparatura, Polska) przez 2 min. Następnie zawiesinę poddawano ogrzewaniu (20 min, 90 °C), podczas którego wprowadzano воск kandelila (10 g). Homogenną emulsję uzyskiwano przez 5-minutowe mieszanie roztworu (14000 obr./min) pod koniec ogrzewania. Po ochłodzeniu i rehomogenizacji (14000 obr./min, 1 min) emulsję sączono przez chustę serowarską w celu usunięcia pęcherzyków powietrza.

Główki kapusty brukselskiej (*Brassica oleracea subsp. gemmifera*, odmiana Maximus) wstępnie sortowano, myto i suszono. Do badań wykorzystano główki o  $\emptyset$  nie mniejszej niż 2,5 cm i nie większej niż 3,2 cm. Główki kapusty poddawano powlekanii poprzez trzykrotne zanurzenie w roztworze powlekającym. W celu umożliwienia zastygnięcia kolejnych warstw powłoki warzywa umieszczano w tunelu owiewowym na 0,5 - 1 h. Powlekane oraz niepowlekane (kontrolne) warzywa przechowywano bez dostępu światła w temp.  $\sim 20$  °C i RH  $\sim 40$  % przez 10 dni. Próby do analiz pobierano w 0., 2., 4., 6., 8. i 10. dniu przechowywania.

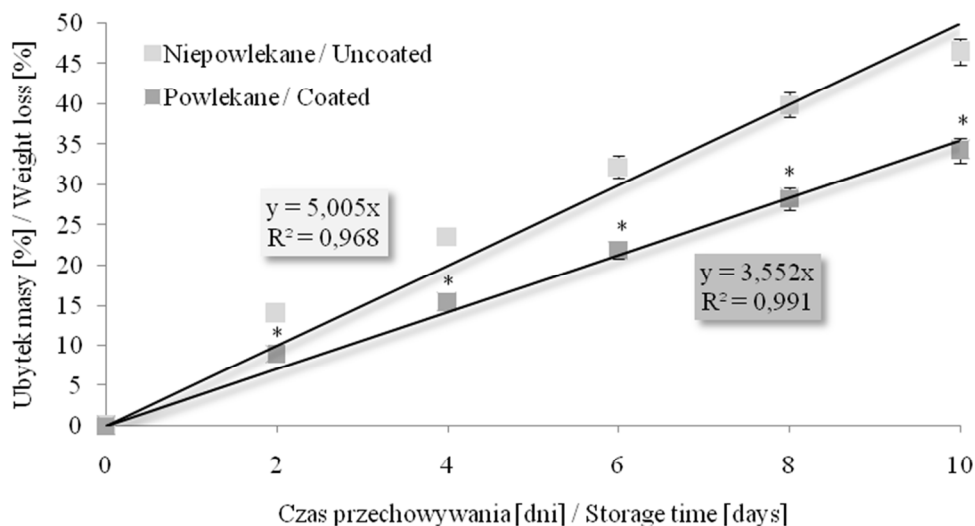
Badania jakości przechowalniczej kapusty brukselskiej obejmowały oznaczenie: ubytków przechowalniczych wyrażonych w procentach masy początkowej, zawartości kwasu askorbinowego [30], zawartości polifenoli (wyrażonej jako równoważnik kwasu galusowego - GAE) [35], aktywności oksydazy polifenolowej (PPO) [40] i zawartości

chlorofilu (a + b) [3]. Oznaczenia wykonano w 3 powtórzeniach. Zawartość kwasu askorbinowego, polifenoli i chlorofilu wyrażono w przeliczeniu na zawartość s.m. Zawartość chlorofilu wyrażono także jako mg% ś.m. Aktywność PPO badano wobec katecholu, za jednostkę aktywności (1U) przyjęto wzrost absorbancji o 0,001 pomiędzy 60. a 120. sekundą pomiaru [16]. Barwę powierzchni warzyw określano w systemie CIE L\*a\*b\* przy użyciu spektrofotometru odbiciowego X-RiteColor 8200 (X-Rite Inc., USA). Pomiary wykonywano w 3 powtórzeniach, próbę analityczną stanowiło 5 sztuk główek kapusty. Twardość kapusty brukselskiej oznaczano na podstawie pomiarów siły potrzebnej do deformacji główek na głębokość 5 mm. Pomiary wykonywano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i (Stable Micro Systems, UK) wyposażonego w płaską płytkę o  $\varnothing = 75$  mm. Prędkość przesuwu głowicy pomiarowej ustawiono na 1 mm/s. Pomiary twardości wykonywano na próbach złożonych z 10 główek kapusty. Przeprowadzono ocenę sensoryczną badanych warzyw, w której uczestniczyło 10 osób, przeszkolonych w zakresie zasad obiektywizacji oceny sensorycznej żywności oraz metod analizy sensorycznej stosowanych w badaniach produktów roślinnych. Cechy jakościowe (wygląd ogólny, jędrność, połysk, zapach) oceniane były w skali 5-punktowej.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej w programie Statistica 6.0 PL. Przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA w celu określenia istotności wpływu powlekania na wyróżniki trwałości pozbiorczej (ubytek masy, zawartość kwasu askorbinowego, zawartość polifenoli, aktywność oksydazy polifenolowej, zawartość chlorofilu, wyróżniki barwy, twardość) kapusty brukselskiej przechowywanej w symulowanych warunkach obrotu towarowego. Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem Tukey'a na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ . Obliczono również współczynniki korelacji między zawartością chlorofilu a wartością parametru b\*, a także ubytkiem masy a twardością kapusty brukselskiej.

## Wyniki i dyskusja

Transpiracja jest główną przyczyną strat masy przechowywanych warzyw, tzw. ubytków naturalnych (w 95 - 97 %) [12]. Według subiektywnej oceny konsumenckiej objawy ubytku wody w kapuście brukselskiej stają się zauważalne, gdy przekraczają 8 % masy [31]. W przypadku składowania kapusty brukselskiej w warunkach zbliżonych do obrotu towarowego przekroczenie tej granicznej wartości, jak wskazują wyniki niniejszej pracy, następuje już po 2 dobach przechowywania (straty masy wyniosły 9,0 i 14,0 %, odpowiednio w warzywach powlekanych i niepowlekanych). W sposób statystycznie istotny dowiedziono, że powlekanie kapusty brukselskiej powłoką białkowo-woskową zmniejszyło ubytki jej masy podczas przechowywania (rys. 1). W próbach powlekanych szybkość strat masy postępowała około 1,5-krotnie wolniej niż w próbach kontrolnych. Istotne ograniczenie transpiracji kapusty brukselskiej po



Objaśnienia: / Explanatory notes:

\* – indeksami oznaczono wartości średnie różniące się statystycznie istotnie ( $\alpha = 0,05$ ) od wartości średnich prób kontrolnych (niepowlekanych) / mean values denoted by indices are statistically significantly different ( $\alpha = 0.05$ ) from average values of control samples (uncoated).

Rys. 1. Wpływ powłoki jadalnej na ubytki masy kapusty brukselskiej podczas przechowywania.

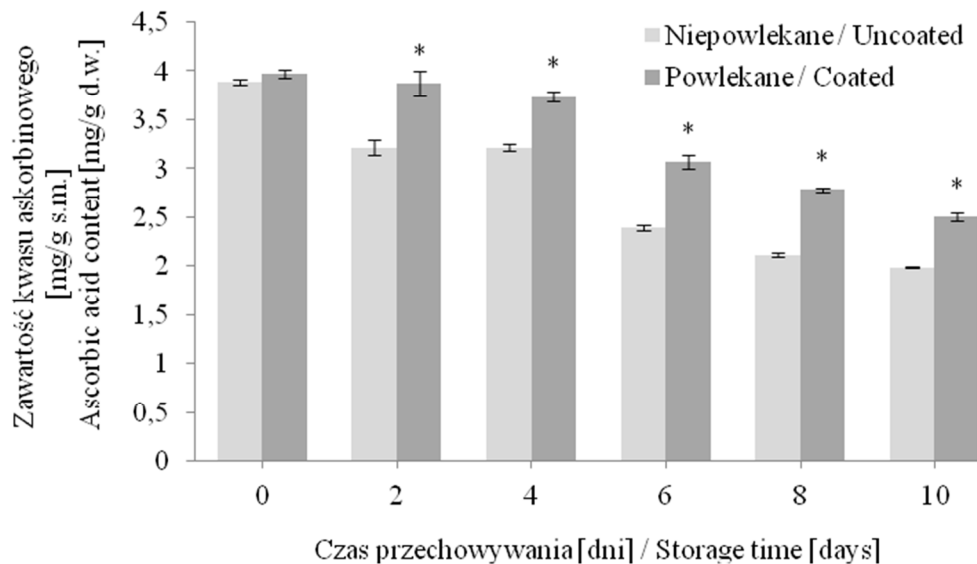
Fig. 1. Effect of edible coating on mass loss of Brussels sprouts during storage.

przeprowadzeniu powlekania zaobserwowali także Viña i wsp. [39]. Badacze otrzymali ze skrobi kukurydzianej i glicerolu powłokę, która umożliwiła zmniejszenie ubytków przechowalniczych o około 4,6 % (42 dni, 0 °C). Jej działanie okazało się jednak mniej efektywne aniżeli folii PCV, która w tych samych warunkach wpłynęła na redukcję ususzki o ponad 20 %. Filmy utworzone z polisacharydów lub białek, w odróżnieniu od folii syntetycznych, nie stanowią skutecznej bariery wobec pary wodnej, co wynika z ich polarnego charakteru. Poprawę właściwości barierowych hydrofilowych biopolimerów uzyskuje się poprzez łączenie ich z substancjami hydrofobowymi. Zaporowe warstewki na bazie emulsji polisacharyd/lipid lub białko/lipid stosunkowo dobrze ograniczają dyfuzję wody, co obserwowano na przykładzie różnych surowców. Np. Ayranci i Tunc [5] wykazali, że zastosowanie powłoki na bazie metylocelulozy i kwasu stearynowego (SA) zmniejsza ubytki masy moreli oraz zielonej papryki, odpowiednio z 19,80 do 7,82 % oraz z 5,02 do 2,87 %, po 10 dniach przechowywania. Wymienieni autorzy we wcześniejszych badaniach [4] dowiedli skuteczności powłoki o identycznym składzie w ograniczaniu ubytków masy pieczarek i porcjowanych róż kalafiora. Szparagi pokryte powłokami o różnym składzie, m.in. mieszaniną białka

serwatkowego i SA, po 11 dniach przechowywania (4 °C, RH 95 %) charakteryzowały się ubytkami masy na poziomie ~5 %, podczas gdy w próbach kontrolnych straty masy wyniosły 7,2 % [37]. W innym doświadczeniu wykorzystanie powłoki na bazie gumy mesquite oraz mieszaniny wosku kandelila z olejem mineralnym przyczyniło się do zmniejszenia ubytków masy owoców gruszy jabłkowej (*Psidium guajava* L.), o blisko 30 % w stosunku do próby kontrolnej, podczas 15-dniowego przechowywania [36]. Pokrycie powierzchni winogron kompozycją o składzie niemal identycznym, jak w niniejszej pracy pozwoliło zredukować ubytki masy z 17,7 do 10,7 % po 11 dobach przechowywania w warunkach otoczenia [19]. Spowolnione tempo transpiracji wykazywały także mandarynki zabezpieczone powłoką na bazie hydroksypropylometylocelulozy i wosku pszczelego z domieszką kwasów tłuszczowych [27].

W czasie przechowywania w warzywach dochodzi do znacznych zmian składu chemicznego, co powiązane jest z przebiegiem procesów fizjologicznych (oddychanie, starzenie się). Zmiany te są często przyczyną zmniejszenia wartości biologicznej warzyw, jak i ich właściwości sensorycznych. Pod względem cech prozdrowotnych, do najistotniejszych zmian jakości warzyw należą ubytki witamin i innych związków aktywnych biologicznie. Warzywa z rodziny kapustnych, takie jak: jarmuż, brokuły, kalafior i kapusta brukselska charakteryzują się znacznymi właściwościami przeciwutleniającymi, co jest częściowo wynikiem dużej zawartości witaminy C oraz polifenoli [33]. W świeżej brukselce zawartość kwasu askorbinowego wynosi od 98 do 115 mg/100 g ś.m. [32]. W czasie przechowywania warzyw zawartość tego składnika sukcesywnie maleje w wyniku utleniania kwasu L-askorbinowego do dehydroaskorbinowego, który łatwo ulega przekształceniu do 2,3-diketogulonowego, a następnie do kwasu szczawowego i L-treonowego lub furfurali i CO<sub>2</sub> [12]. W niniejszej pracy wykazano, że zaproponowana powłoka stanowi czynnik ograniczający straty witaminy C w warzywach (rys. 2). Podobny rezultat uzyskano już we wcześniejszych pracach [19, 20]. Zwiększona retencja kwasu askorbinowego jest najprawdopodobniej wynikiem ograniczonego dostępu tlenu do tkanek surowca na skutek właściwości barierowych powłoki. Liczne badania wskazują, że ograniczenie ilości tlenu w środowisku (zmniejszone ciśnienie, kontrolowana atmosfera) wpływa na zmniejszenie tempa rozkładu witaminy C. Można przypuszczać, że ograniczenie ubytku witaminy C w powlekaną kapuście brukselskiej ma związek z obniżeniem intensywności oddychania. Efekt taki obserwowano na przykładzie niektórych surowców powlekanych emulsjami, m.in. owoców kiwi pokrytych mieszaniną białka soi, pullulanu i SA [41], owoców awokado zabezpieczonych powłoką pektyna-wosk pszczeli [24], czereśni pokrytych mieszaniną pochodnych kwasów tłuszczowych i polisacharydów [2], czy truskawek powlekanych mieszaniną chitozanu (1 %) i kwasu oleinowego (2 %) [38].





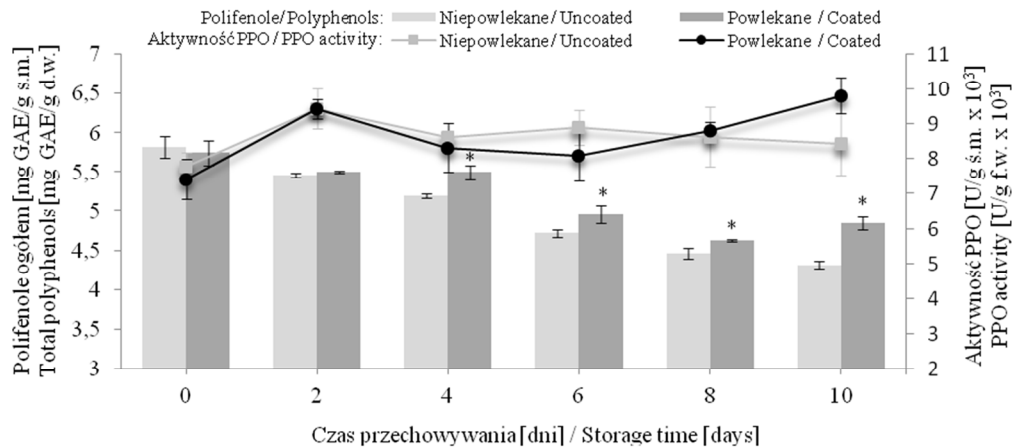
Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes as in Fig.1.

Rys. 2. Wpływ powłoki jadalnej na zmiany zawartości kwasu askorbinowego w czasie przechowywania kapusty brukselskiej.

Fig. 2. Effect of edible coating on changes in ascorbic acid content of Brussels sprouts during storage.

Na rys. 3. przedstawiono zmiany zawartości związków polifenolowych i aktywności oksydazy polifenolowej (PPO) w badanych próbach. W miarę wydłużania okresu przechowywania zawartość polifenoli stopniowo malała. Powlekanie przyczyniło się do nieznacznego ograniczenia ( $p < 0,05$ ) strat tego składnika. Po 10 dniach przechowywania warzywa bez powłoki zawierały 4,31, a powlekane 4,85 mg GAE/g s.m. Polifenole są substratem do działania PPO, dlatego wysunięto hipotezę, że lepsza retencja tych związków w tkance powlekanym warzyw może być spowodowana mniejszym stopniem utleniania enzymatycznego. Pomiar aktywności PPO wykazały jednak brak zależności pomiędzy ilością polifenoli a aktywnością enzymu. Wpływ powłok jadalnych na zawartość polifenoli w wybranych produktach ogrodniczych był już analizowany w literaturze. W zależności od rodzaju polimeru, z którego otrzymano powłokę i/lub warunków przechowywania udowodniono, że powlekanie może powodować nieznaczną poprawę retencji polifenoli [10], bądź też nie mieć wpływu na zmiany zawartości tego składnika [10, 29]. Wzrost retencji polifenoli w minimalnie przetworzonych surowcach można osiągnąć, wprowadzając do powłoki antyoksydanty, np. zawierające grupę -SH [29]. Z kolei wykazano, że chitozanowe powłoki mają zdolność indukcji biosyntezy *de novo* związków polifenolowych, a ponadto inhibitują aktywność PPO,

dlatego w niektórych pracach obserwowano wzrost ilości polifenoli w tak zabezpieczonych surowcach [9, 13, 18, 34].

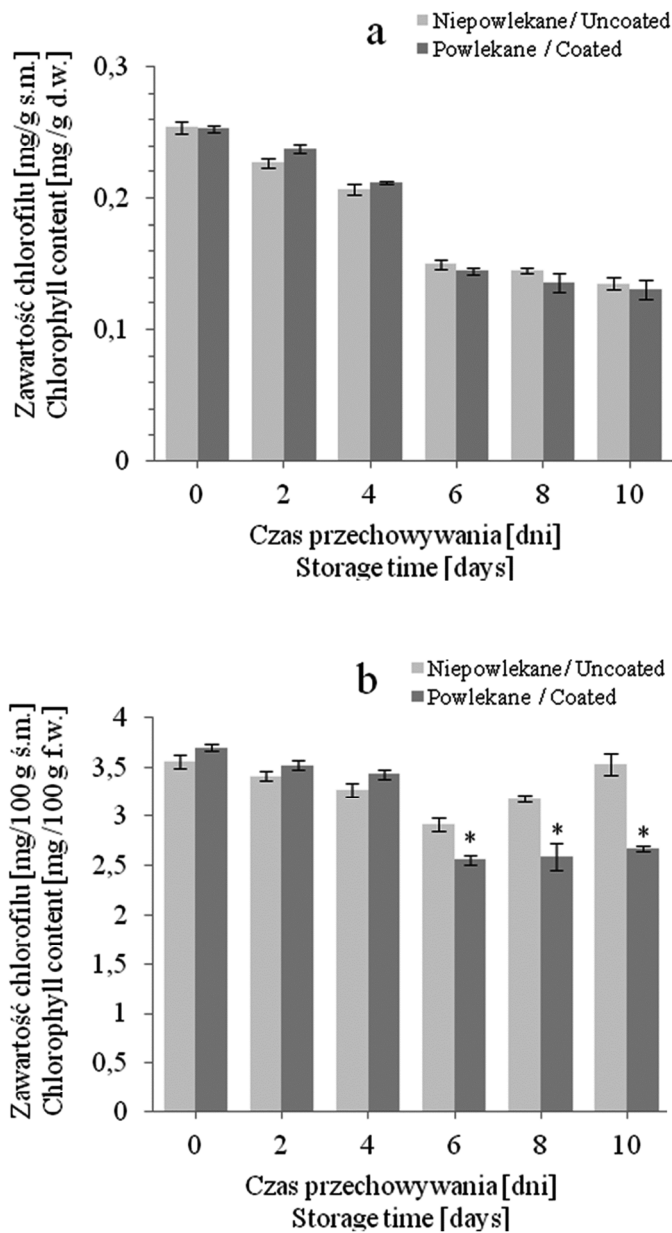


Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 3. Wpływ powłoki jadalnej na zmiany zawartości polifenoli ogółem (wyrażonej jako równoważnik kwasu galusowego – GAE) i aktywności oksydazy polifenolowej (PPO) w czasie przechowywania kapusty brukselskiej.

Fig. 3. Effect of edible coating on changes in total polyphenols content (expressed as gallic acid equivalent - GAE) and polyphenol oxidase activity (PPO) of Brussels sprouts during storage.

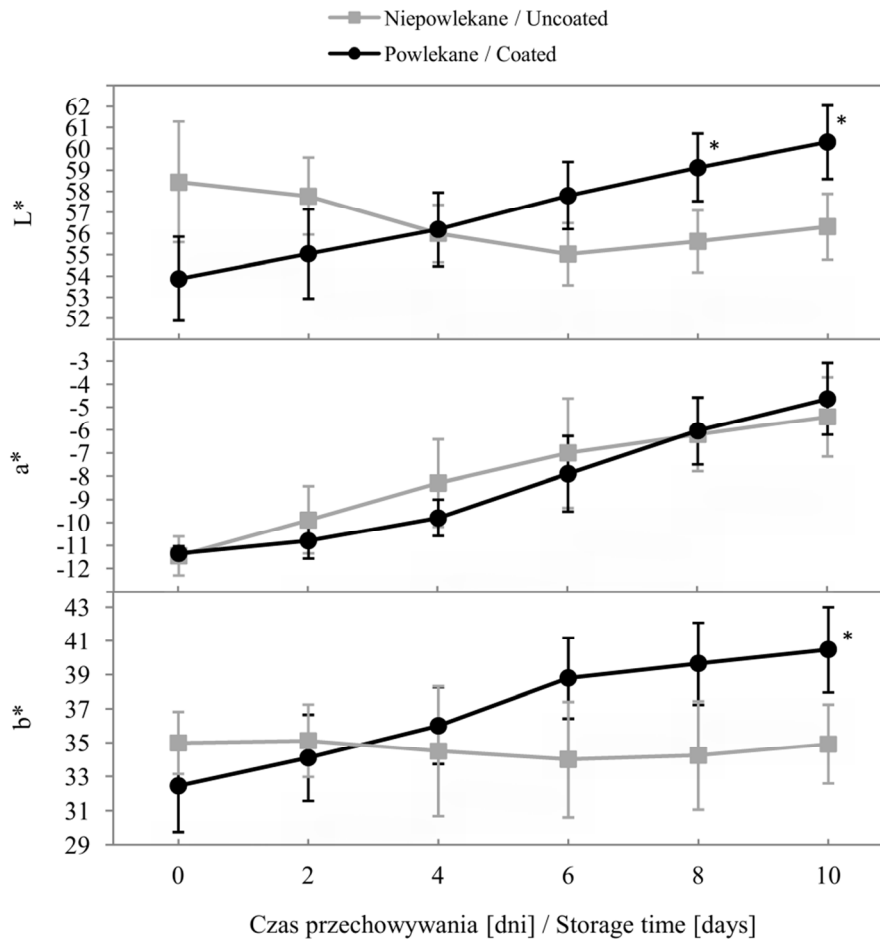
Wykazano, że zastosowana powłoka nie miała wpływu ( $p > 0,05$ ) na zmiany zawartości barwników chlorofilowych, gdy ilość barwnika wyrażono w przeliczeniu na zawartość s.m. (rys. 4a). Rezultat ten jest zgodny z wynikami wcześniejszych badań [20]. Brak zróżnicowania poziomu chlorofilu w powlekanych i niepowlekanych próbkach znalazł odzwierciedlenie w braku zróżnicowania ( $p > 0,05$ ) udziału barwy zielonej (parametr  $a^*$ ) w widmie odbiciowym powierzchni główek kapusty (rys. 5). Ze względu na to, że zawartość chlorofilu podano w przeliczeniu na s.m. warzyw, porównanie takie nie jest adekwatne. Aby ułatwić interpretację wyników pomiarów barwy, zawartość chlorofilu wyrażono także jako  $\text{mg}\%$  s.m. (rys. 4b). Wykazano, że stopień degradacji chlorofilu w powlekanych i niepowlekanych warzywach korespondował ze wzrostem ilości barwy żółtej (parametr  $b^*$ ) na powierzchni główek kapusty (rys. 5). Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością chlorofilu a wartością parametru  $b^*$  w próbkach kontrolnych i powlekanych wyniosły odpowiednio  $r = 0,86$  i  $r = 0,91$ . Wzrost zawartości chlorofilu w niepowlekanych warzywach, obserwowany pod koniec okresu przechowywania, można tłumaczyć wzrostem koncentracji s.m. (większym aniżeli tempo degradacji chlorofilu). Od szóstego dnia przechowywania powlekana



Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes as in Fig.1.

Rys. 4. Wpływ powłoki jadalnej na zmiany zawartości chlorofilu (a + b) w suchej (a) i świeżej (b) masie, w czasie przechowywania kapusty brukselskiej.

Fig. 4. Effect of edible coating on changes in chlorophyll content (a + b) in dry (a) and fresh (b) weight while storing Brussels sprouts.



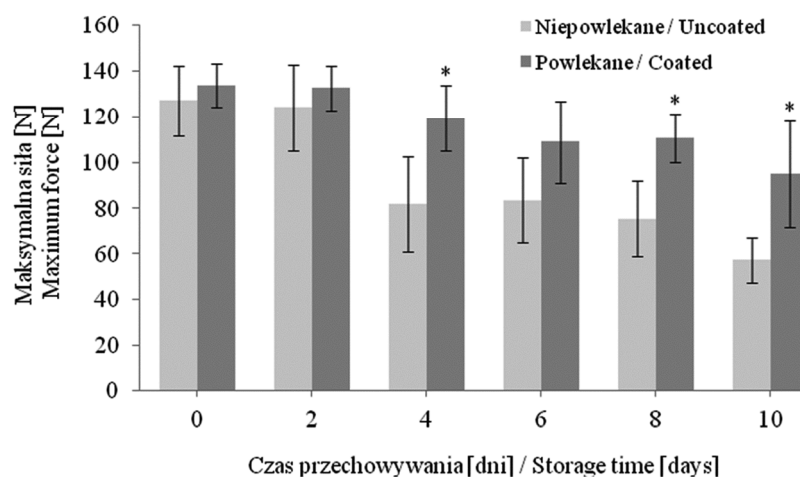
Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes as in Fig.1.

Rys. 5. Wpływ powłoki jadalnej na zmiany parametrów barwy w czasie przechowywania kapusty brukselskiej.

Fig. 5. Effect of edible coating on changes in colour parameters of Brussels sprouts during storage.

brukselka odznaczała się istotnie mniejszą zawartością chlorofilu, w porównaniu z próbami niepowlekanymi (rys. 4b), co znalazło potwierdzenie w większej jasności warzyw (wyższe wartości parametru  $L^*$ ) i zwiększonej ilości barwy żółtej (wyższe wartości parametru  $b^*$ ) (rys. 5). Przyczyn szybszego żółknięcia główek powlekanej kapusty można upatrywać we właściwościach barierowych powłoki w stosunku do gazów. Możliwe, że białkowo-woskowa warstewka przyczyniła się do nagromadzenia endogenego etylenu wewnątrz tkanek surowca. Eum i wsp. [11] stwierdzili, że pokry-

cie śliwek preparatem na bazie polisacharydu (Versasheen), w wariancie z dodatkiem sorbitolu, spowodowało w ostatnim, szóstym dniu przechowywania (20 °C, RH 85 %) ograniczenie emisji etylenu do otoczenia, prawdopodobnie na skutek utrudnionej wymiany gazowej. Brukselka, pomimo niskiej produkcji etylenu (poniżej  $0,25 \mu\text{l kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  w temp.  $7,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [21], jest bardzo wrażliwa na jego działanie. Już bardzo małe stężenie gazu, wynoszące  $0,5 \mu\text{l/l}$ , przyspiesza żółknięcie, odpadanie zewnętrznych liści, starzenie i gnicie [14]. Etylen przyczynia się także do nagromadzenia substancji fenolowych w warzywach kapustnych [12]. Tłumaczyć to może obserwowane w niniejszej pracy zróżnicowanie poziomu polifenoli w powlekanym i kontrolnym surowcach (rys. 3).



Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes as in Fig.1.

Rys. 6. Wpływ powłoki jadalnej na zmiany tekstury w czasie przechowywania kapusty brukselskiej.

Fig. 6. Effect of edible coating on changes in texture of Brussels sprouts during storage.

Utrata turgoru wskutek transpiracji jest powodem tworzenia się luźnych i miękkich główek kapusty brukselskiej. Powłoka zastosowana w niniejszej pracy, dzięki zdolności do ograniczania parowania wody z tkanek produktu wody (rys. 1), wpłynęła na ograniczenie zmian tekstury przechowywanych warzyw (rys. 6). Stwierdzono występowanie wysokiej ujemnej korelacji ( $r = -0,89$  i  $r = -0,91$ ) pomiędzy ubytkami masy a teksturą warzyw, odpowiednio niepowlekanym i powlekanym. Po 10 dniach przechowywania twardość niepowlekanego kapusty zmniejszyła się o 54,7 % wartości początkowej, podczas gdy powlekanego tylko o 28,8 %. Korzystny wpływ powlekania na utrzymanie twardości główek kapusty brukselskiej, choć tylko w 28. dniu przechowywania i tylko w przypadku powłoki skrobiowej uplastycznianej glicerolem, odno-

towali również Viña i wsp. [39]. Lepsze utrzymanie twardości, jako efekt zmniejszonego ubytku wody, wykazano także w przypadku truskawek [8], jabłek [26] i czereśni [25, 42] zabezpieczanych różnymi powłokami. W wielu publikacjach przyczyn opóźnionego mięknięcia tkanek powlekanych surowców upatruje się także w mniejszym stopniu degradacji składników ścian komórkowych, głównie protopektyny, w wyniku spowolnienia tempa respiracji i przemian metabolicznych [1, 24, 28, 38].

Ważnym elementem jakości warzyw są cechy sensoryczne, gdyż przesądzają one o decyzji zakupu i satysfakcji konsumentów. Jak wykazano, przechowywanie kapusty brukselskiej w symulowanych warunkach obrotu towarowego pozwoliło na zachowanie jakości na poziomie akceptowanym tylko przez 4 dni. Powyżej tego okresu wartość handlowa prób znacząco obniżyła się, stąd też nie przeprowadzano dalszej oceny sensorycznej. Porównanie wyników oceny przeprowadzonej w 4. dniu przechowywania wskazuje, że powlekanie korzystnie wpłynęło na cechy sensoryczne kapusty brukselskiej. Spośród czterech analizowanych wyróżników jakości, trzy najwyższe noty przypisano warzywom powlekany (tab. 1).

Tabela 1

Wyniki oceny sensorycznej kapusty brukselskiej w 4. dniu przechowywania, determinowane obecnością lub nieobecnością powłoki (1 – ocena najniższa, 5 – ocena najwyższa).

Effect of edible coating on sensory attributes of Brussels sprouts during storage for 4 days (1 – minimum, 5 – maximum).

Próby kapusty brukselskiej Samples of Brussels sprouts	Wygląd ogólny Overall appearance	Jędrność Firmness	Połysk Gloss	Zapach Odour
Niepowlekane / Uncoated	2,33	2,22	2,00	2,22
Powlekane / Coated	3,88	2,44	3,36	2,11

Zaobserwowany wzrost połysku surowców po nałożeniu powłoki białkowo-woskowej potwierdza wyniki wcześniejszych badań [19]. Zapach powlekanej brukselski został oceniony nieznacznie niżej niż prób kontrolnych. Możliwe, że spowodowane to było właściwościami barierowymi powłoki w stosunku do lotnych związków aromatycznych. Wiadomo także, że ograniczenie dostępu tlenu intensyfikuje proces oddychania aerobowego, a powstające produkty charakteryzują się nieprzyjemnym zapachem.

## Wnioski

1. W symulowanych warunkach obrotu towarowego wartość handlowa kapusty brukselskiej utrzymywała się na akceptowanym poziomie do czwartego dnia przechowywania.

2. Pozbiorcze traktowanie kapusty brukselskiej powłoką na bazie białek grochu i wosku ograniczyło transpirację, zwiększyło retencję witaminy C i polifenoli oraz spowolniło utratę twardości.
3. Powlekanie nie wpłynęło na aktywność oksydazy polifenolowej, poziom barwników chlorofilowych (w suchej masie warzyw) oraz zmianę udziału barwy zielonej.
4. Zastosowana powłoka wpłynęła na utrzymanie atrakcyjności warzyw w pierwszych czterech dnia przechowywania. Powyżej czwartego dnia składowania obecność powłoki wpływała na żółknięcie główek kapusty i wzrost jasności ich barwy.

### Literatura

- [1] Ali A., Maqboola M., Ramachandran S., Alderson P.G.: Gum arabic as a novel edible coating for enhancing shelf-life and improving postharvest quality of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit. *Postharvest Biol. Technol.*, 2010, **58**, 42-47.
- [2] Alonso J., Alique R.: Influence of edible coating on shelf life and quality of 'Picota' sweet cherries. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004, **218**, 535-539.
- [3] Arnon D.I.: Copper enzymes in isolated chloroplasts. Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. *Plant Physiol.*, 1949, **24**, 1-15.
- [4] Ayranci E., Tunc S.: A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. *Food Chem.*, 2003, **80**, 423-431.
- [5] Ayranci E., Tunc S.: The effect of edible coatings on water and vitamin C loss of apricots (*Armeniaca vulgaris* Lam.) and green peppers (*Capsicum annuum* L.). *Food Chem.*, 2004, **87**, 339-342.
- [6] Babik I.: Kapusta brukselka do mrożenia. *Hasło Ogródnicze*, 2002, **3**, 76-77.
- [7] Cagri A., Ustunol Z., Ryser E.: Antimicrobial edible films and coatings: A review. *J. Food Prot.* 2004, **67**, 833-848.
- [8] Del-Valle V., Hernández-Muñoz P., Guarda A., Galotto M.J.: Development of a cactus-mucilage edible coating (*Opuntia ficusindica*) and its application to extend strawberry (*Fragaria ananassa*) shelf life. *Food Chem.*, 2005, **91**, 751-756.
- [9] Dong H., Cheng L., Tan J., Zheng K., Jiang Y.: Effect of chitosan coating on quality and shelf life of peeled litchi fruit. *J. Food Eng.*, 2004, **64**, 355-358.
- [10] Duan J., Wu R., Strik B.C., Zhao Y.: Effect of edible coatings on the quality of fresh blueberries (Duke and Elliott) under commercial storage conditions. *Postharvest Biol. Technol.*, 2011, **59**, 71-79.
- [11] Eum H.L., Hwang D.K., Linke M., Lee S.K., Zude M.: Influence of edible coating on quality of plum (*Prunus salicina* Lindl. cv. 'Sapphire'). *Eur. Food Res. Technol.*, 2009, **229**, 427-434.
- [12] Gajewski M.: *Przechowalnictwo warzyw*. Wyd. SGGW, Warszawa 2005.
- [13] Ghasemnezhad M., Shiri M.A., Sanavi M.: Effect of chitosan coatings on some quality indices of apricot (*Prunus armeniaca* L.) during cold storage. *Caspian J. Env. Sci.*, 2010, **8(1)**, 25-33.
- [14] Hansen H., Bohling H.: Prevention of ethylene induced damage in Brussels sprouts. *Acta Hort.*, 1984, **157**, 192.
- [15] Hardenburg R.E.: Wax and related coatings of horticultural products. *A Bibliography. Agr. Res. Bull.*, No **965**, Cornell Univ., Ithaca, NY, 1967, p. 1.
- [16] Ihl M., Aravena L., Scheuermann E., Uquiche E., Bifani V.: Effect of immersion solutions on shelf life of minimally processed lettuce. *LWT*, 2003, **36**, 591-599.

- [17] Isenburg F.M.: The use of controlled atmosphere on cold crops. In: Controlled Atmospheres for the Storage and Transport of Horticultural Crops. Dewey D.H., Hener R.C. and Dilley D.R. Eds, Mich. State Univ. Hort. Rept., 1969, **9**, 95-96.
- [18] Jiang Y., Li Y.: Effect of chitosan coating on postharvest life and quality of longa fruit. Food Chem., 2001, **73**, 139-143.
- [19] Kowalczyk D., Pikula E.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na jakość przechowalniczą winogron (*Vitis vinifera* L.). Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, **5 (72)**, 67-76.
- [20] Kowalczyk D., Pikula E.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na jakość przechowywanych chłodniczo brokułów. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, **6 (73)**, 120-133.
- [21] Lipton W.J., Mackey B.E.: Physiological and quality response of Brussels sprouts to storage in controlled atmospheres. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 1987, **112**, 491-496.
- [22] Lyons J.M., Rappaport L.: Effect of Controlled atmospheres on storage quality of Brussels sprouts. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 1962, **81**, 324-331.
- [23] Lyons J.M., Rappaport L.: Effect of temperature on respiration and quality of Brussels sprouts during storage. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 1959, **73**, 361-366.
- [24] Maftoonazad N., Ramaswamy H.S., Moalemiyan M., Kushalappa A.C.: Effect of pectin-based edible emulsion coating on changes in quality of avocado exposed to *Lasiodiplodia theobromae* infection. Carbohydr. Polym., 2007, **68**, 341-349.
- [25] Martínez-Romero D., Alburquerque N., Valverde J.M., Guillén F., Castillo S., Valero D., Serrano M.: Postharvest sweet cherry quality and safety maintenance by *Aloe vera* treatment: A new edible coating. Postharvest Biol. Technol., 2006, **39**, 93-100.
- [26] Moldão-Martins M., Beirão-da-Costa S.M., Beirão-da-Costa M.L.: The effects of edible coatings on postharvest quality of the 'Bravo de Esmolfe' apple. Eur. Food Res. Technol., 2003, **217**, 325-328.
- [27] Navarro-Tarazaga M.L., Del Río M.A., Krochta J.M., Pérez-Gago M.B.: Fatty acid effect on hydroxypropyl metycellulose-beeswax edible film properties and postharvest quality of coated 'Ortanique' mandarins. J. Agric. Food Chem., 2008, **56**, 10689-10696.
- [28] Navarro-Tarazaga M.L., Sothornvit R., Pérez-Gago M.B.: Effect of plasticizer type and amount on hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible film properties and postharvest quality of coated plums (cv. Angeleno). J. Agric. Food Chem., 2008, **56**, 9502-9509.
- [29] Oms-Oliu G., Soliva-Fortuny R., Martín-Belloso O.: Edible coatings with antibrowning agents to maintain sensory quality and antioxidant properties of fresh-cut pears. Postharvest Biol. Technol., 2008, **50**, 87-94.
- [30] PN-A-04019:1998. Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości witaminy C.
- [31] Ribson J.E., Browne K.M., Burton W.G.: Storage characteristics of some vegetables and soft fruits. Ann. Appl. Biol., 1975, **81**, 399-408.
- [32] Rosa E.A.S.: Chemical composition. In: Biology of Brassica Coenospecies. C. Gómez-Campo Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1999, 315-357.
- [33] Sikora E., Cieślak E., Leszczyńska T., Filipiak-Florkiewicz A., Pisulewski P.M.: The antioxidant activity of selected cruciferous vegetables subjected to aquathermal processing. Food Chem., 2008, **107**, 55-59.
- [34] Simões A.D.N., Tudela J.A., Allende A., Puschmann R., Gil M. I.: Edible coatings containing chitosan and moderate modified atmospheres maintain quality and enhance phytochemicals of carrot sticks. Postharvest Biol. Technol., 2009, **51**, 364-370.
- [35] Singleton V.L., Rossi J.A.: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phodphotungstics acid reagents. Am. J. Etnol. Vitic. , 1965, **16**, 144-158.
- [36] Tomás S.A., Bosquez-Molina E., Stolik S., F. Sánchez F.: Effects of mesquite gum-candelilla wax based edible coatings on the quality of guava fruit (*Psidium guajava* L.). J. Phys. IV France, 2005, **125**, 889-892.




- [37] Tzoumaki M.V., Biliaderis C.G., Vasilakakis M.: Impact of edible coatings and packaging on quality of white asparagus (*Asparagus officinalis*, L.) during cold storage. *Food Chem.*, 2009, **117**, 55-63.
- [38] Vargas M., Albors A., Chiralt A., González-Martínez C.: Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings. *Postharv. Biol. Technol.*, 2006, **41**, 164-171.
- [39] Viña S.Z., Mugridge A., García M.A., Ferreyra R. M., Martino M.N., Chaves A.R., Zaritzky N.E.: Effects of polyvinylchloride films and edible starch coatings on quality aspects of refrigerated Brussels sprouts. *Food Chem.*, 2007, **103**, 701-709.
- [40] Wisserman K.W., Lee C.Y.: Purification of grape polyphenoloxidase with hydrophobic chromatography. *J. Chromatogr.*, 1980, **192**, 232-235.
- [41] Xu S., Chen X., Sun D.: Preservation of kiwifruit coated with an edible film at ambient temperature. *J. Food Eng.*, 2001, **50**, 211-216.
- [42] Yaman Ö., Bayindir L.: Effects of an edible coating and cold storage on shelf-life and quality of cherries. *LWT*, 2002, **35**, 146-150.

#### EFFECT OF EDIBLE PROTEIN-WAX COATING ON POST-HARVEST STABILITY OF BRUSSELS SPROUTS STORED UNDER SIMULATED COMMERCIAL STORAGE CONDITIONS

##### Summary

The washed Brussels sprouts heads were coated through dipping in a coat, i.e. in an aqueous solution of pea protein (10 % w/w), candelilla wax (2 % w/w), and sorbitol (4 % w/w). The coated and uncoated (control) vegetables were stored in the simulated storage conditions (~20 °C in a relative humidity of 50 %) for 10 days. The quality assessment of Brussels sprouts comprised the determination of: mass loss, contents of ascorbic acid, polyphenols and chlorophyll, polyphenol oxidase activity (PPO), colour, texture, and sensory properties.

It was evidenced that the coating of Brussels sprouts by protein-wax coating resulted in a significant reduction in mass loss, vitamin C, polyphenols, and firmness during storage, as well as limited the softening of the vegetables. However, the presence of the coating had no effect on the PPO activity and on the content of chlorophyll pigments. The colour measurements proved that during the final stage of storing, the coated vegetables were significantly lighter and more yellow compared with the control samples. A sensory analysis performed on the 4<sup>th</sup> day of storage showed that the coating of Brussels sprouts favourably impacted their overall appearance, firmness, and gloss, but slightly deteriorated their odour. After 4 days of storage, the sensory quality of Brussels sprouts, both in coated and uncoated samples, decreased below the acceptable level. The results obtained prove that the coating using the emulsion suggested can impact the course of some physiologic and biochemical processes in the Brussels sprouts, which affect their commercial and consumption quality.

**Key words:** Brussels sprouts, edible coatings, pea proteins, candelilla wax, quality 

GRZEGORZ SZCZEPANIAK, MARIA WOJTATOWICZ

## DOBÓR SZCZEPÓW *YARROWIA LIPOLYTICA* I *DEBARYOMYCES HANSENII* DO SZCZEPIONKI WSPOMAGAJĄCEJ PROCES DOJRZEWANIA SERA

### Streszczenie

W pracy scharakteryzowano 8 szczepów drożdży *Yarrowia lipolytica* i 13 szczepów *Debaryomyces hansenii* pod względem poziomu aktywności proteolitycznej i lipolitycznej, ograniczonych zdolności do generowania amin biogennych i pigmentu, a także wzajemnych oddziaływań między szczepami obu gatunków. Najwyższymi zdolnościami do syntezy zewnątrz- i wewnątrzkomórkowych hydrolaz charakteryzowały się szczepy drożdży *Y. lipolytica* PII6a, PII6c i JII1c. W przypadku drożdży *D. hansenii* stwierdzono jedynie niewielką wewnątrzkomórkową aktywność proteolityczną i w większości przypadków pozakomórkową aktywność lipolityczną. Zdolność do produkcji pigmentu wykazywały jedynie drożdże *Y. lipolytica*, za wyjątkiem szczepów PII6a, PII6b i PII6c. Żaden z badanych szczepów obu gatunków nie degradował histydyny do histaminy, jakkolwiek drożdże *Y. lipolytica* wykazywały zdolność do produkcji szerszej gamy amin biogennych. Wszystkie szczepy drożdży *D. hansenii* produkowały toksyny killerowe. Jedynie 3 szczepy *Y. lipolytica* (JII1a JII1b i JII1c) wykazywały odporność na te toksyny.

**Słowa kluczowe:** aktywność proteolityczna, drożdżowe szczepionki serowarskie, *Yarrowia lipolytica*, *Debaryomyces hansenii*

### Wprowadzenie

W dojrzewaniu serów, zwłaszcza produkowanych z mleka niepasteryzowanego, często uczestniczy wtórna mikroflora, będąca zanieczyszczeniem powstającym w trakcie procesu produkcyjnego. Do ww. grupy mikroorganizmów należą m.in. drożdże, których liczba w różnych gatunkach sera waha się w granicach  $10^2$  -  $10^8$  jtk/g, przy czym najczęściej spotykane są: *Debaryomyces hansenii*, *Geotrichum candidum*, *Kluyveromyces lactis*, *Kluyveromyces marxianus*, *Yarrowia lipolytica*, *Rhodotorula mucilaginosa*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Torulasporea delbrueckii*, *Trichosporon cutaneum (beigelii)* [22].

---

Mgr inż. G. Szczepaniak, prof. dr hab. M. Wojtatowicz, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chelmońskiego 37/41, 51-630 Wrocław

Liczne badania dowiodły, że w większości przypadków obecność drożdży sprzyja procesowi dojrzewania sera, a ich pozytywna rola polega przede wszystkim na: zdolności syntezy szerokiej gamy enzymów proteolitycznych i lipolitycznych, umożliwiających bardziej zaawansowaną i szybszą hydrolizę protein (także niskocząsteczkowych tzw. gorzkich peptydów) oraz tłuszczu mlecznego, do prekursorów substancji aromatycznych, takich jak aminokwasy czy kwasy tłuszczowe [7]. Dzięki wydzielaniu do środowiska czynników wzrostowych (witamin z grupy B, kwasu pantotenowego, niacyny, ryboflawiny, biotyny) oraz odkwaszaniu masy serowej poprzez utylizację kwasu mlekowego oraz produkcję alkalicznych metabolitów drożdże promują wzrost mikroflory starterowych bakterii mlekowych [11]. Defekty sensoryczne serów dojrzewających spowodowane obecnością drożdży występują rzadko i należą do nich m.in.: owocowy, gorzki, drożdżowy posmak czy gazowanie masy serowej [8]. Ponadto, wiele gatunków drożdży wykazuje swoisty szlak enzymatycznej konwersji obecnej w środowisku sera tyrozyny do związków pośrednich, które ulegając spontanicznej oksydacji i polimeryzacji, pojawiają się na powierzchni sera w postaci brunatnych barwników melaninowych [2].

W wielu ośrodkach naukowych trwają badania nad stworzeniem jedno-, dwu- lub wielogatunkowych drożdżowych szczepionek serowarskich. Do drożdży wykazujących wiele pożądanых cech fizjologicznych, a jednocześnie gwarantujących bezpieczeństwo konsumenta (statut GRAS) zaliczane są m.in. gatunki *Debaryomyces hansenii* i *Yarrowia lipolytica*.

Zasadniczą rolą drożdży *D. hansenii* w procesie dojrzewania różnych gatunków sera jest odkwaszanie środowiska poprzez utylizację kwasów organicznych (głównie kwasu mlekowego). Gatunek ten oprócz niewielkiej aktywności proteolitycznej i lipolitycznej wykazuje zdolności do hamowania m.in. germinacji przetrwalników *Clostridium butyricum* oraz wzrostu niektórych gatunków grzybów pleśniowych i drożdży [12], głównie za sprawą wydzielanych do środowiska toksyn killerowych. Antagonistyczne uzdolnienia drożdży *D. hansenii* w stosunku do innych mikroorganizmów wskazują na potencjalną możliwość zastosowania tego gatunku jako czynnika biokontroli mlecznych produktów spożywczych, w tym serów.

Drożdże *Y. lipolytica* charakteryzują się wysokimi uzdolnieniami proteolitycznymi i lipolitycznymi zarówno wewnątrz-, jak i zewnątrzkomórkowymi, przez co ich obecność w dojrzewającym serze wyraźnie intensyfikuje procesy degradacyjne białka i tłuszczu [7].

Wcześniejsze badania Ferreira'y [7] świadczą o możliwości synergistycznych oddziaływań ww. gatunków drożdży, zapewniających intensyfikację procesu dojrzewania sera z równoczesnym zachowaniem pożądanых cech sensorycznych finalnego produktu.

Celem pracy był skrining szczepów *D. hansenii* i *Y. lipolytica* do skojarzonej szczepionki serowarskiej, polegający na ocenie wybranych cech fizjologicznych drożdży, istotnych pod względem technologii mleczarskiej, takich jak: aktywność zewnętrz- i wewnątrzkomórkowych enzymów proteolitycznych i lipolitycznych, ograniczona zdolność generowania amin biogennych i barwników melaninowych oraz interakcje killerowe pomiędzy badanymi szczepami obu gatunków drożdży.

### Material i metody badań

Przedmiotem badań było 8 szczepów *Yarrowia lipolytica* i 13 szczepów *Debaryomyces hansenii* pochodzących z serów z przerostem pleśniowym typu Rokpol, zdeponowanych w kolekcji własnej Katedry Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

W celu oznaczenia aktywności proteolitycznej drożdże namnażano w podłożu YCG o składzie [g/l]: ekstrakt drożdżowy (1,7), kazeina (2,0), glukoza (10), przy różnych wartościach pH 7,0 i 5,0. Hodowle prowadzono w 50 ml pożywki w kolbach Erlenmayera o objętości 250 ml na wytrząsarce (MPW-350R) przy 160 rpm, przez 48 h, w temp. 28 °C (szczepy *Y. lipolytica*) lub 25 °C (szczepy *D. hansenii*), w dwóch powtórzeniach. Po zakończeniu hodowli biomasę oddzielano przez wirowanie (5000 g, 15 min, 4 °C; wirówka MPW-350R). Supernatant posłużył do oznaczenia enzymów zewnątrzkomórkowych. Biomasę zawieszano w 10 ml 50 mM buforu fosforanowego o pH 7,0 i trzykrotnie przemywano. Następnie komórki drożdży rozbijano za pomocą ultradźwięków (Sonifikator Sonoplus, Bandelin, Niemcy). Po wirowaniu uzyskany ekstrakt przeznaczono do oznaczenia enzymów wewnątrzkomórkowych.

Celem oznaczenia aktywności lipolitycznej drożdże hodowano w podłożu YCO-Ga o składzie: ekstrakt drożdżowy (1,7 g); kazeina (2,0 g), oliwa z oliwek (10 g), guma arabska (5,0 g) w 1 l buforu Tris-HCl o pH 7,2. Warunki hodowli i procedura otrzymania supernatantu z hodowli i ekstraktów komórkowych była analogiczna, jak w przypadku oznaczania enzymów proteolitycznych.

Zewnątrzkomórkową aktywność proteolityczną oceniano spektrofotometrycznie wobec kazeiny i kwasowo denaturowanej hemoglobiny, odpowiednio w pH 7,5 i 3,0 wg Chrzanowskiej i Kołaczkowskiej [3]. Aktywność wewnątrzkomórkowych aminopeptydaz badano metodą spektrofotometryczną względem paranitroanilidowej pochodnej leucyny Leu-pNA (Sigma) wg metody El Soda i Desmazeaud [6]. Wewnątrzkomórkową aktywność peptydazową: tri- i karboksypeptydaz oznaczano odpowiednio wobec syntetycznych peptydów Ala-Gly-Gly (Sigma) oraz Z-Glu-Tyr (Sigma) [6].

Za jednostkę aktywności (1 U) zarówno zewnętrz-, jak i wewnątrzkomórkowych proteaz przyjęto przyrost absorbancji  $\Delta A = 0,01$ , w przeliczeniu na 1 ml roztworu enzymatycznego w warunkach reakcji.

Aktywność zewnątrz- i wewnątrzkomórkowych enzymów lipolitycznych badano wobec syntetycznego maślanu p-nitrofenylu (Sigma) wg Shirai i wsp. [14].

Zdolność do dekarboksylacji aminokwasów (kwasu glutaminowego, histydyny, lizyny i ornityny) oznaczano w zmodyfikowanym podłożu wg Gardini i wsp. [9], o składzie [g/l]: YNB (1,34), glukoza (0,2), aminokwas (10), purpura bromokrezolowa (1,2) jako wskaźnik zmiany odczynu podłoża. Wyjściowy odczyn podłoża wynosił 5,2. Reakcji dekarboksylacji aminokwasu towarzyszyła zmiana barwy podłoża z żółtej na ciemnofioletową, na skutek alkalizacji środowiska.

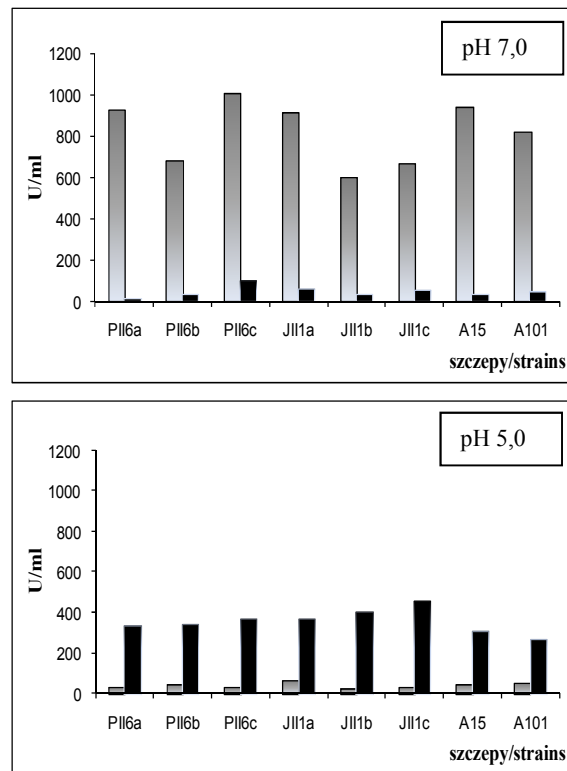
Ocenę zdolności tworzenia barwników melaninowych prowadzono metodą płytkową na agarze serowym z dodatkiem 1 % tyrozyny wg Carreiry i wsp. [2]. Płytki inkubowano w temperaturze 14 i 25 °C. Za wynik pozytywny uznawano brązowe przebarwienia wokół kolonii drożdży.

Aktywność killerową drożdży *D. hansenii* wobec szczepów *Y. lipolytica* oznaczano metodą płytkowych testów krzyżowych wg Woods i Bevan [22] w podłożu YEPG-MB o pH 4,6, zawierającym błękit metylenowy oraz 2 % dodatek NaCl, w temp. 14 °C.

## Wyniki i dyskusja

Wszystkie badane szczepy drożdży *Y. lipolytica* wykazywały zdolność do syntezy dwóch typów pozakomórkowych proteaz (rys. 1). W podłożu hodowlanym o pH 7,0 przeważała synteza kazeinolitycznych proteaz zasadowych (serynowych), a ich aktywność była cechą szczepowo zależną. Jedynie 4 szczepy osiągnęły aktywność powyżej 800 U/ml, spośród których najwyższą charakteryzował się szczep PII6c (1005 U/ml). Znaczącą aktywność zewnątrzkomórkowych kwaśnych (aspartylowych) proteaz, oznaczanych wobec hemoglobiny, uzyskano dopiero w hodowlach o odczynie kwaśnym (pH 5,0). W tym przypadku stwierdzono mniej istotne różnice między szczepami, a aktywność oscylowała w granicach od 266 (szczep A101) do 451 (szczep JIII1c) U/ml (rys. 1). Uzyskane wyniki zgodne są z doniesieniami innych autorów [10, 15], wg których odczyn środowiska stymuluje rodzaj wydzielanych proteinaz przez drożdże z gatunku *Y. lipolytica*, aczkolwiek optymalne pH syntezy nie zawsze pokrywa się z optymalnym pH działania.

Tylko jeden z badanych szczepów drożdży *D. hansenii*, FI5b wykazywał zewnątrzkomórkową aktywność proteolityczną oznaczoną wobec hemoglobiny i wynoszącą 121 i 87 U/ml, odpowiednio dla hodowli w pH 7,0 i 5,0. Koreluje to z wynikami van den Tempela i Jakobsena [19], którzy uważają, że zewnątrzkomórkowa aktywność wspomnianego gatunku drożdży jest niewielka i bardzo rzadko spotykana.

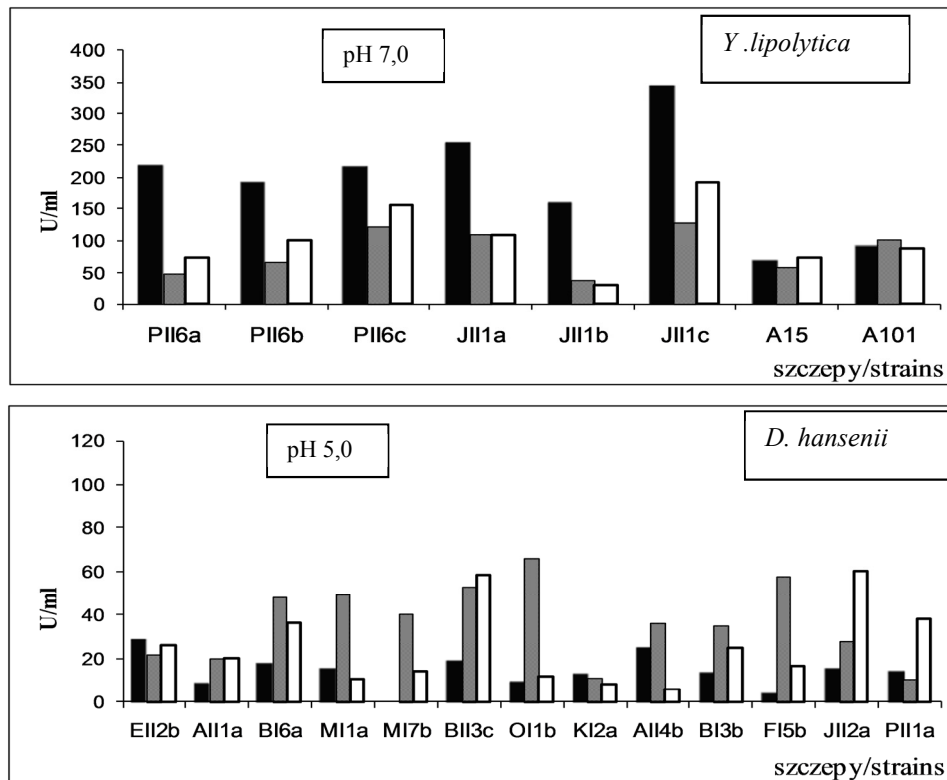


Rys.1. Poziom aktywności pozakomórkowych proteaz alkalicznych (□) i kwaśnych (■) szczepów *Y. lipolytica*, w zależności od pH podłoża hodowlanego.

Fig. 1. Activity level of extracellular alkaline (□) and acid (■) proteases of selected strains of *Y. lipolytica* depending on pH of culture medium.

W trakcie dojrzewania masy serowej istotną rolę przy usuwaniu krótkich, hydrofobowych (gorzkich) peptydów odgrywają, uwalniane podczas autolizy drożdży, wewnątrzkomórkowe enzymy: aminopeptydazy, di-, tripeptydazy, karboksypeptydazy [21]. Wszystkie badane szczepy obu gatunków drożdży wykazywały zdolność do syntezy wewnątrzkomórkowych peptydaz niezależnie od odczynu podłoża hodowlanego, aczkolwiek najwyższą ich aktywność oznaczono w ekstraktach komórek drożdży *Y. lipolytica* i *D. hansenii* pochodzących z hodowli, odpowiednio o pH 7,0 i 5,0, dlatego też tylko te wyniki przedstawiono w pracy (rys. 2). Najwyższą aktywnością amino-, karboksy- i tripeptydazową spośród wszystkich badanych izolatów charakteryzował się szczep *Y. lipolytica* JII1c, wynoszącą odpowiednio 340, 127 i 193 U/ml (rys. 2). Wyróżniające zdolności peptydazowe wykazywały także szczepy PII6c i JII1a. Aktywność wewnątrzkomórkowych peptydaz drożdży *D. hansenii* wykazywała niższy poziom, a spośród 13 badanych szczepów wyróżniały się: OI1b i FI5b (aktywność karboksypeptydazowa: 66 i 58 U/ml) JII2a (aktywność aminopeptydazowa 60 U/ml) oraz BII3c,

charakteryzujący się wyrównaną, wysoką aktywnością zarówno karboksy- i tripeptydaz, wynoszącą odpowiednio 53 i 59 U/ml (rys. 2). Wcześniejsze badania Wojtatowicz i wsp. [22] również wykazały stosunkowo niski poziom aktywności wewnątrzkomórkowych peptydaz drożdży *D. hansenii*.



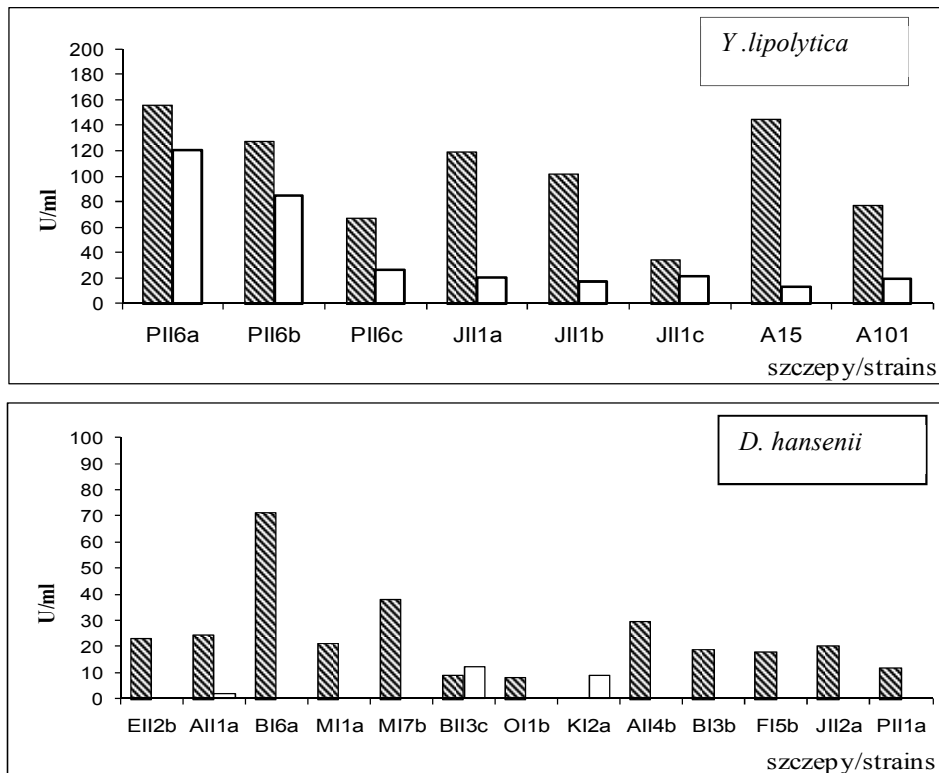
Rys. 2. Poziom aktywności aminopeptydaz (■), karboksypeptydaz (▣) i tripeptydaz (□) w ekstraktach komórkowych szczepów drożdży *Y. lipolytica* (hodowla o pH 7,0) i *D. hansenii* (hodowla o pH 5,0).

Fig. 2. Activity level of aminopeptidases (■), carboxypeptidase (▣), and tripeptidases (□) in cellular extracts of yeast strains of *Y. lipolytica* (culture at pH 7.0) and *D. hansenii* (culture at pH 5.0).

Enzymatyczny rozkład frakcji tłuszczowej dojrzewającego sera to, obok przemian proteolitycznych, najważniejszy proces aromatowórczy. Wszystkie badane szczepy *Y. lipolytica* przejawiały zdolność do hydrolizy wiązania estrowego p-nitrofenylowej pochodnej kwasu masłowego przez zewnątrz-, jak i wewnątrzkomórkowe enzymy lipolityczne. Najwyższe uzdolnienia spośród badanych izolatów tego gatunku wykazywał szczep PII6a, w przypadku którego poziom aktywności zewnątrz- i wewnątrzkomórkowych lipaz był zbliżony i wynosił odpowiednio 155 i 120 U/ml (rys. 3). Szczepy A15, PII6b, JII1a i JII1b charakteryzowały się również zadowalającym po-

ziomem aktywności lipolitycznej, głównie pozakomórkowej (rys. 3). Otrzymane wyniki potwierdzają badania innych autorów, którzy wykazali znaczne zróżnicowanie aktywności lipolitycznej w obrębie tego gatunku [17]. Z kolei różnica pomiędzy aktywnością wewnątrz- i zewnątrzkomórkową może wynikać z faktu, że sekrecja, a tym samym aktywność pozakomórkowych lipaz ściśle zależą od fazy wzrostu, jak i warunków hodowlanych [13].

Szczepy drożdży *D. hansenii* w większości przejawiały jedynie pozakomórkową aktywność lipolityczną, której poziom nie przekraczał 40 U/ml, z wyjątkiem szczepu BI6a, gdzie był wyższy (71,3 U/ml). Z kolei szczep oznaczony symbolem KI2a wykazywał wyłącznie wewnątrzkomórkową aktywność lipolityczną (rys. 3). Podobnie wcześniejsze badania Welthagen i wsp. [20] oraz van den Tempel i Jakobsen [18] wskazały na niewielkie zdolności do syntezy lipaz przez drożdże tego gatunku.



Rys. 3. Poziom aktywności zewnątrz- (▨) i wewnątrzkomórkowych (□) enzymów lipolitycznych szczepów drożdży *Y. lipolytica* i *D. hansenii*.

Fig. 3. Activity level of extra- (▨) and intracellular (□) lipolytic enzymes of yeast strains of *Y. lipolytica* and *D. hansenii*.



W środowisku dojrzewającego sera wolne aminokwasy mogą ulegać reakcjom o charakterze katabolicznym m.in. mikrobiologicznej konwersji do amin biogennych [9]. Związki te w niewielkich stężeniach powszechnie występują w żywności, jednak zbyt duże dawki mogą stać się przyczyną zatruc pokarmowych lub wielokierunkowych reakcji toksycznych o charakterze pseudoalergicznym [16].

Tabela 1

Charakterystyka szczepów drożdży *D. hansenii* i *Y. lipolytica* pod względem zdolności do produkcji pigmentu i amin biogennych.

Profile of *D. hansenii* i *Y. lipolytica* yeast strains as regards their ability to produce pigment and biogenic amines.

Szczepy Strains	Pigment 14°C/25°C	Histamina Histamine	Putrescyna Putrescine	Kadaweryna Cadaverine	Kwas $\gamma$ -aminomasłowy $\gamma$ -aminobutyric acid
<i>D. hansenii</i>					
EII2b	-/-	-	-	-	+
AII1a	-/-	-	-	-	+
BI6a	-/-	-	-	-	+
MI1a	-/-	-	+	-	+
MI7b	-/-	-	+	-	+
BII3c	-/-	-	-	-	+
OII1b	-/-	-	-	-	+
KI2a	-/-	-	+	-	+
AII4b	-/-	-	-	-	+
BI3b	-/-	-	-	-	+
F15b	-/-	-	-	-	+
JII2a	-/-	-	-	-	+
PII1a	-/-	-	-	-	+
<i>Y. lipolytica</i>					
PII6a	-/-	-	+	+	+
PII6b	-/-	-	+	+	+
PII6c	-/-	-	+	+	+
JII1a	+/+	-	+	+	+
JII1b	+/+	-	+	+	+
JII1c	+/+	-	+	+	+
A15	-/-	-	+	+	+
A101	+/+	-	+	+	+
+ produkcja pigmentu; dekarboksylacja aminokwasu / pigment production; amino acid decarboxylation					

Wszystkie badane szczepy obu gatunków drożdży były zdolne do dekarboksylacji kwasu glutaminowego z wytworzeniem kwasu  $\gamma$ -aminomasłowego (GABA), natomiast żaden nie produkował histaminy. Ponadto szczepy *Y. lipolytica* tworzyły putrescynę i kadawerynę (tab. 1). Żaden ze szczepów *D. hansenii* nie tworzył kadaweryny, a jedynie 3 szczepy (KI2a, MI7b, MI1a) wykazywały zdolność dekarboksylacji ornityny do putrescyny (tab. 1). Podobną charakterystykę obu gatunków drożdży izolowanych z sera Pecorino przeprowadził Gardini i wsp. [9], dowodząc, że dekarboksylazy drożdży *Y. lipolytica* charakteryzowały się szerszym spektrum działania niż enzymy *D. hansenii*, natomiast brak zdolności dekarboksylacji histydyny jest częstą cechą drożdży izolowanych z fermentowanych produktów mlecznych. Ponadto badacze ci wykazali, że drożdżowe dekarboksylazy cechowały się większym powinowactwem do aminokwasów alifatycznych.

Oprócz produkcji amin biogennych kolejną niepożądaną cechą drożdży, negatywnie wpływającą na jakość dojrzałego sera, jest ich zdolność do produkcji barwników melaninowych, związków o charakterze polifenolowych heteropolimerów, których prekursorem jest nagromadzona w środowisku tyrozyna [2]. Hodowle na agarze serowym wzbogaconym tyrozyną wykazały, że żaden z badanych szczepów *D. hansenii* nie produkował pigmentu, niezależnie od temperatury inkubacji. W przypadku drożdży *Y. lipolytica* jedynie szczepy A15, PII6a, PII6b i PII6c nie miały tej zdolności (tab. 1). Podobne obserwacje poczynili wcześniej Gardini i wsp. [9] oraz Williams i wsp. [21], stwierdzając, że brązowienie serów w dużej mierze powodowane jest obecnością drożdży z gatunku *Y. lipolytica*.

Gatunek *D. hansenii* często dominuje w populacjach drożdżowych rozwijających się w różnych typach serów dojrzewających. Rozwojowi tego gatunku w środowisku sera sprzyja zdolność do wzrostu w niskiej temperaturze (10 - 15 °C) oraz przy wysokim zasoleniu środowiska (5 - 15 %), a także synteza białek killerowych [23]. Ten swoisty mechanizm współzawodnictwa umożliwia zatem eliminację niepożądaną mikroflory ze środowiska dojrzewającego sera lub kontrolę liczebności populacji, których nadmierny rozwój mógłby doprowadzić do niekorzystnych zmian sensorycznych produktu finalnego.

Wszystkie badane szczepy *D. hansenii* produkowały toksyny killerowe aktywne wobec większości badanych szczepów *Y. lipolytica*. Oporność na nie wykazywały tylko trzy szczepy *Y. lipolytica*: JIII1a, JIII1b i JIII1c (tab. 2). Również wcześniejsze badania Żarowskiej i wsp. [23], dotyczące aktywności killerowej drożdży izolowanych ze środowiska serów, dowiodły obecności szczepów *Y. lipolytica* wrażliwych, jak i opornych na toksyny killerowe tworzone przez drożdże *D. hansenii*.

Tabela 2

Aktywność killerowa 13 szczepów drożdży *D. hansenii* wobec 8 szczepów *Y. lipolytica*.  
Killer activity of 13 *D. hansenii* yeast strains towards 8 strains of *Y. lipolytica*.

Szczepy Strains		<i>Yarrowia lipolytica</i>							
		PII6a	PII6b	PII6c	JII1a	JII1b	JII1c	A101	A15
<i>Debaryomyces hansenii</i>	EII2b	+	+	+	-	-	-	+	+
	AII1a	+	+	+	-	-	-	+	+
	BI6a	+	+	+	-	-	-	+	+
	MI1a	+	+	+	-	-	-	+	+
	MI7b	+	+	+	-	-	-	+	+
	BII3c	+	+	+	-	-	-	+	+
	OIIb	+	+	+	-	-	-	+	+
	KI2a	+	+	+	-	-	-	+	+
	AII4b	+	+	+	-	-	-	+	+
	BI3b	+	+	+	-	-	-	+	+
	FI5b	+	+	+	-	-	-	+	+
	JII2a	+	+	+	-	-	-	+	+
	PII1a	+	+	+	-	-	-	+	+

+ aktywność killerowa szczepów *D. hansenii*; wrażliwość szczepów *Y. lipolytica* / killer activity of *D. hansenii* strains; sensitivity of *Y. lipolytica* strains

### Podsumowanie

Do dalszych etapów badań nad dwugatunkową szczepionką drożdżową wspomagającą proces dojrzewania sera wytypowano 3 szczepy *Y. lipolytica*: PII6a, PII6c i JII1c oraz 2 szczepy *D. hansenii*: BII3c i BI6a.

Wskazane szczepy *Y. lipolytica* wyróżniały się wysokim poziomem aktywności enzymów proteolitycznych i lipolitycznych zarówno zewnątrz-, jak i wewnątrzkomórkowych, przy analogicznym profilu tworzonych amin biogennych, jak u pozostałych szczepów tego gatunku. Dwa pierwsze z nich (PII6a i PI6c) nie generowały barwników melaninowych na agarze serowym z tyrozyną, jednak cechowały się wrażliwością na toksyny killerowe produkowane przez szczepy *D. hansenii*, natomiast trzeci (JII1c) wykazywał przeciwstawne cechy – oporny fenotyp killerowy i tworzenie pigmentu. Z kolei szczepy *D. hansenii* BII3c i BI6a, jak wszystkie badane drożdże tego gatunku, cechowały się aktywnością killerową i brakiem zdolności generowania pigmentu, nie tworzyły amin biogennych tj. histaminy, kadaweryny czy putrescyny i wyróżniały się

aktywnością wewnątrzkomórkowych peptydaz, a szczep BII3c wykazywał ponadto stosunkowo wysoką aktywność zewnątrzkomórkowych lipaz.

Zastosowanie mieszanych kultur wytypowanych drożdży w produkcji sera pozwoli lepiej prześledzić wzajemne relacje tych drobnoustrojów w naturalnym środowisku ich rozwoju oraz synergistyczne oddziaływania na składniki sera ważne w aspekcie przyspieszenia procesu dojrzewania.

*Praca wykonana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Marii Wojtatowicz w ramach grantu MNiSW N N312 213036 (kierownik grantu dr inż. Marek Szoltyś).*

### Literatura

- [1] Capece A., Romano P.: „Pecorino di Filiano” cheese as a selective habitat for the yeast species, *Debaryomyces hansenii*. Int. J. Food Microbiol., 2009, **132**, 180-184.
- [2] Carreira A., Ferreira L.M., Loureiro V.: Brown pigments produced by *Yarrowia lipolytica* result from extracellular accumulation of homogentisic acid. Appl. Env. Microbiol., 2001, nr, 3463-3468.
- [3] Chrzanowska J., Kołaczowska M.: Production of extracellular proteolytic enzymes by *Beauveria bassiana*. Acta Mycol., 1998, **33** (2), 277-285.
- [4] Czajgucka A., Chrzanowska J., Juszczyk P., Szoltyś M., Wojtatowicz M.: Aktywność proteolityczna szczepów drożdży pochodzących z serów Rokpol. Biotechnologia, 2003, **2** (1-2), 73-81.
- [5] De Freitas I., Pinon N., Maubois J., Lortal S., Thierry A.: The addition of a cocktail of yeast species to Cantalet cheese changes bacterial survival and enhances aroma compound formation. Int. J. Food Microbiol., 2009, **129**, 37-42.
- [6] El Soda M., Desmazeaud M.J.: Les peptide-hydrolases des lactobacilles du groupe *Thermobacterium*: I. Mise en evidence de ces activites chez *Lactobacillus helveticus*, *L. acidophilus*, *L. lactis* et *L. bulgaricus*. Can. J. Microbiol., 1982, **28**, 1181-1188.
- [7] Ferreira A.D., Viljoen B.C.: Yeasts as adjunct starters in matured Cheddar cheese. Int. J. Food Microbiol., 2003, **86**, 131-140.
- [8] Fleet Graham H.: Yeasts in foods and beverages: impact on product quality and safety. Curr. Op. Biotechnol., 2007, **18**, 170-175.
- [9] Gardini F., Tofalo R., Belletti N., Iucci L., Suzzi G., Torriani S., Guerzoni M.E., Lanciotti R.: Characterization of yeasts involved in the ripening of Pecorino Crotonese cheese. Food Microbiol., 2006, **23**, 641-648.
- [10] Glover, D.J., McEwen R.K., Colin R.T., Young T.W.: pH-regulated expression of the acid and alkaline extracellular proteases of *Yarrowia lipolytica*. Microbiology, 1997, **143**, 3045-3054.
- [11] Jakobsen M., Narhvs J.: Yeast and their possible beneficial and negative effects on the quality of dairy products. Int. Dairy J., 1996, **6**, 755-768.
- [12] Liu S., Tsao M.: Biocontrol of dairy moulds by antagonistic dairy yeast *Debaryomyces hansenii* in yoghurt and cheese at elevated temperatures. Food Control, 2009, **20**, 852-855.
- [13] Pereira-Meirelles F.V., Rocha-Leão M.H.M., Sant'Anna G.L. Jr.: Lipase location in *Yarrowia lipolytica* cells. Biotechnol. Lett., 2000, **22**, 71-75.
- [14] Shirai K., Jackson R.L.: Lipoprotein lipase-catalyzed hydrolysis of p-nitrophenyl butyrate. Interfacial activation by phospholipid vesicles. J. Biol. Chem., 1982, **257**, 1253-1258.

- [15] Suzzi G., Lanorte M.T., Galgano F., Andrighetto C., Lombardi A., Lanciotti R., Guerzoni M.E.: Proteolytic, lipolytic and molecular characterisation of *Yarrowia lipolytica* isolated from cheese., Int. J. Food Microbiol, 2001, **69**, 69-77.
- [16] Szołtysik M., Żelazko M., Rak L., Połomska X., Dąbrowska A., Wojtatowicz M., Chrzanowska J.: Zdolność drożdży *Yarrowia lipolytica* pochodzących z sera do wytwarzania amin biogennych w mleku. Acta Sci. Pol. Biotechnol., 2006, **5 (1-2)**, 87-94.
- [17] Szołtysik M., Chrzanowska J., Żelazko M., Niedbalska J., Połomska X., Juszczak P., Wojtatowicz M.: Produkcja pozakomórkowych hydrolaz przez szczepy *Yarrowia lipolytica* pochodzące z sera. Acta Sci. Pol. Biotechnol., 2008, **7 (4)**, 23-34.
- [18] Van den Tempel T., Jakobsen M.: Yeast associated with Danablu. Int. Dairy J., 1998, **8**, 25-31.
- [19] Van den Tempel T., Jakobsen M.: The technological characteristics of *Debaryomyces hansenii* and *Yarrowia lipolytica* and their potential as starter cultures for production of Danablu. Int. Dairy J., 2000, **10**, 263-270.
- [20] Welthagen J.J., Viljoen B.C.: Yeast profile in Gouda cheese during processing and ripening. Int. J. Food Microbiol., 1998, **41**, 185-194.
- [21] Williams A.G., Withers S.E.: Tyrosine metabolism in pigment-forming *Yarrowia lipolytica* strains isolated from English and European speciality mould-ripened cheese exhibiting a brown discolouration defect. Int. J. Dairy Technol., 2007, **60**, 165- 174.
- [22] Wojtatowicz M., Chrzanowska J., Juszczak P., Skiba A., Gdula A.: Identification and biochemical characteristics of yeast microflora in Rokpol cheese. Int. J. Food Microbiol. 2001, **69**, 135-140.
- [23] Żarowska B., Wojtatowicz M., Połomska X., Juszczak P., Chrzanowska J.: Factors affecting killer activity of some yeast species occurring in Rokpol cheese. Folia Microbiol., 2004, **49 (6)**, 713-717.

#### SCREENING *YARROWIA LIPOLYTICA* AND *DEBARYOMYCES HANSENI* STRAINS FOR ADJUNCT STARTER CULTURE TO ENHANCE CHEESE RIPENING PROCESS

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

In this paper, some technological properties of 8 strains of *Yarrowia lipolytica* yeast and 13 strains of *Debaryomyces hansenii* yeasts were analyzed. The analysis focused on the level of their proteolytic and lipolytic activities, their limited ability to generate biogenic amines and pigment, and, also, on the mutual interactions between the strains of those two species. The yeast strains of *Y. lipolytica* (PII6a, PII6c and JII1c) demonstrated the best ability to synthesise both the extra- and the intracellular hydrolases. As regards the *D. hansenii* yeast strains, only a minor intracellular peptidase activity thereof was found, and, in the majority of cases, an extracellular lipolytic activity. Only the *Y. lipolytica* yeast strains showed an ability to produce pigment, except for the PII6a, PII6b, and PII6c strains. None of the strains of the two species analyzed degraded histidine to histamine, however, the *Y. lipolytica* yeast showed an ability to produce more biogenic amines. All the *D. hansenii* yeast strains produced killer toxins. Only three strains of *Y. lipolytica* (JII1a, JII1b, JII1c) demonstrated resistance to those killer toxins.

**Key words:** proteolytic activity, yeast starters in cheese making, *Yarrowia lipolytica*, *Debaryomyces hansenii* ☒

ANNA CHOIŃSKA, WOJCIECH ŁABA, ANNA RODZIEWICZ,  
AGATA BOGACKA

**PROTEOLIZA KERATYNY PIÓR KURZYCH Z WYKORZYSTANIEM  
POZAKOMÓRKOWYCH ENZYMÓW PROTEOLITYCZNYCH  
SZCZEPU *BACILLUS CEREUS* B5E/SZ**

Streszczenie

W hodowli bakterii *Bacillus cereus* B5e/sz na podłożu syntetycznym z dodatkiem piór kurzych biodegradacji ulegały keratyny zaliczane do białek włókienkowych. Ich hydroliza zachodziła przy udziale wydzielanych do środowiska keratynolitycznych proteaz. Enzymy te upłynniały natywną keratynę w postaci nierozpuszczalnej, a także modyfikowaną chemicznie oraz w znacznie większym stopniu keratynę rozpuszczalną. Bakteryjne keratynazy stanowiły mieszaninę względnie termostabilnych, obojętnych metaloproteaz o aktywności keratynolitycznej 10,9 JK i proteolitycznej 90,5 JP. Metodą *in silico* wykazano, że w sekwencji aminokwasowej keratyny piór kurzych zawarte są krótkie, bioaktywne peptydy z przewagą inhibitora ACE. Hydrolizat keratyny może być źródłem uzyskiwania peptydów o potencjalnym wykorzystaniu w żywności.

**Słowa kluczowe:** keratyna, keratynoliza, *Bacillus cereus*, proteazy, bioaktywne peptydy

**Wprowadzenie**

Keratyna jest białkowym komponentem pierza stanowiącym 90 % ich masy, a także składnikiem budulcowym innych wyrostków skóry kręgowców: włosów, sierści, pazurów itp. Jest to białko włókienkowe odporne na czynniki fizyczne i chemiczne oraz na działanie enzymów proteolitycznych pochodzenia zwierzęcego [12, 14]. Jego proteoliza możliwa jest z udziałem drobnoustrojowych proteaz specyficznych względem keratyn. Wśród mikroorganizmów mających uzdolnienia keratynolityczne dominującą grupę stanowią bakterie z rodzaju *Bacillus*: *B. subtilis*, *B. licheniformis*, *B. pumilis*, *B. cereus* i inne [6].

Większość keratynaz należy do proteaz serynowych, alkalicznych lub obojętnych [1]. W keratynolizie wyrostków skóry oprócz enzymów hydrolitycznych uczestniczą także reduktazy lub związki redukujące, które biorą udział w zrywaniu licznych mostków S-S w strukturze omawianych białek [7]. W pierwszorzędowej strukturze keratyny piór kurzych obecne są sekwencje aminokwasów odpowiadające di- i tripeptydom o aktywności biologicznej, które mogą znaleźć zastosowanie m.in. do produkcji żywności.

Analiza *in silico* struktury pierwszorzędowej keratyny piór może dostarczyć informacji na temat obecności bioaktywnych peptydów w tym białku. Spośród wielu różnych narzędzi umożliwiających uzyskanie takich informacji przydatna jest baza BIOPEP, porządkująca informacje o peptydach pochodzących z różnych źródeł. Jej twórcy zaproponowali podział bioaktywnych peptydów, pochodzących z białek żywności, biorąc pod uwagę ich funkcje.

Peptydy przeciwnadciśnieniowe stanowią najlepiej poznaną grupę bioaktywnych peptydów, których źródłem są białka żywności. Większość z nich jest inhibitorami hydrolazy peptydyldipeptydowej (enzymu przekształcającego angiotensynę I, w skrócie ACE – ang. angiotensin-I-converting enzyme) [5].

Celem pracy było zastosowanie pozakomórkowych enzymów proteolitycznych szczepu bakterii *B. cereus* B5e/sz w procesie proteolizy keratyny piór kurzych, a także ich wstępna charakterystyka. Metodą *in silico* analizowano obecność bioaktywnych peptydów w strukturze pierwszorzędowej keratyny piór.

### **Material i metody badań**

Przedmiotem badań była keratyna natywnych piór kurzych, keratyna piór w postaci rozpuszczalnej oraz w celach porównawczych modyfikowana chemicznie keratyna wełny owczej (keratin azure). Keratynę rozpuszczalną otrzymano przy użyciu DMSO zmodyfikowaną metodą Wawrzkiwicz i wsp. [18]. Keratyna modyfikowana chemicznie była preparatem handlowym firmy Sigma-Aldrich. Hodowle bakterii prowadzono przez 6 dob metodą wstrząsową w kolbach Erlenmeyera (250 ml) w temp. 30 °C w podłożu mineralnym z dodatkiem 0,05 % YE oraz 1 % piór [13]. Badano także przebieg keratynolizy w bioreaktorze mieszadłowym. Hodowlę prowadzono na tym samym podłożu z 1 % dodatkiem pierza przy obrotach mieszadła 500 obr./min oraz natlenieniu 1 dm<sup>3</sup>/min. Inokulum stanowiła 12-godzinna hodowla bakterii na bulionie z glukozą.

Płyny pohodowlane, po odwirowaniu biomasy komórkowej, stanowiły źródło enzymów proteolitycznych, a także innych metabolitów powstających podczas keratynolizy piór. Supernatant płynu pohodowlanego pobrany między drugą a trzecią dobą hodowli wstrząsanej był źródłem badanych proteaz i keratynaz.

Aktywność proteolityczną oznaczano zmodyfikowaną metodą Ansona wobec kazeiny w temp. 30 °C i pH 7,5 [13]. Aktywność keratynolityczną badano wobec 3 substratów: odłuszczonego pióra (10 mg/ml), keratyny wełny owczej (4 mg/ml) oraz keratyny rozpuszczalnej (2 mg/ml). Aktywność keratynaz wobec keratyny rozpuszczalnej piór kurzych oznaczano w pH 7,5 i w temp. 40 °C [10]. Badanie aktywności keratynaz wobec natywnej keratyny piór i keratyny wełny owczej prowadzono w temp. 50 °C przez 30 min, w pH 7,5, przy 400 obr./min. Jednostkę aktywności proteaz (JP) i keratynaz (JK) wyrażano jako przyrost absorbancji produktów rozpuszczalnych w TCA o 0,01 przy długości fali  $\lambda = 280$  nm (keratyna rozpuszczalna, pióra) i  $\lambda = 595$  nm (keratyna wełny owczej) [0,01/cm<sup>3</sup>/min]. Uwalnianie cysteiny oznaczano poprzez określenie ilości grup SH metodą Ellmana za pomocą kwasu DNTB z cystaminą [11], natomiast aminokwasów poprzez ilość grup aminowych przy użyciu TNBS [15]. Stężenie rozpuszczalnego białka oznaczano metodą Lowry'ego [9]. Aktywność reduktazy glutationowej oznaczano według metody Carlberg i Mannervik [2]. Jako enzymu referencyjnego używano reduktazy glutationowej z drożdży *S. cerevisiae* (EC 1.6.4.2). Ubytek substratu keratynowego piór w hodowli bakterii oznaczano metodą wagową.

Wyznaczono optymalne warunki aktywności proteaz i keratynaz płynu hodowlanego w zakresie temp. 25 - 60 °C i pH 4 - 12, a także ich wrażliwość na inhibitory i aktywatory (1-10 mM): EDTA, PMSF, NEM, Cysteina, CaCl<sub>2</sub>.

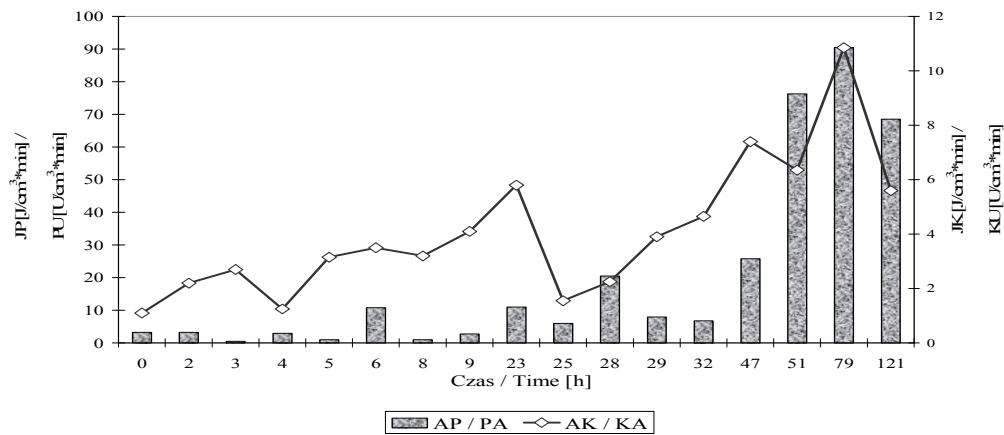
Wstępnie oceniono wartość białka keratynowego jako potencjalnego prekursora biologicznie aktywnych peptydów. Sekwencje keratyny piór otrzymano z bazy danych UniProtKB (<http://www.uniprot.org>). Analizę *in silico* bioaktywnych peptydów prowadzono korzystając z bazy BIOPEP (<http://www.uwm.edu.pl/biochemia/biopep>).

## Wyniki i dyskusja

Hydroliza białek keratynowych możliwa jest z udziałem proteaz i keratynaz pochodzenia drobnoustrojowego. Obecność keratyny w ubogim podłożu hodowlanym indukuje biosyntezę tych enzymów przez mikroorganizmy. Hydroliza enzymatyczna keratyny piór wymaga zintegrowanego działania enzymów proteolitycznych i keratynolitycznych oraz dodatkowo czynników redukujących, które uczestniczą w zrywaniu mostków disiarczkowych cystyny [4]. W hodowli bakterii *B. cereus* B5e/sz w bioreaktorze na ubogim podłożu z dodatkiem piór kurzych w początkowym etapie, do 23. h, wydzielane były głównie keratynazy o aktywności 11 JK, a od 47. h proteazy, których aktywność była prawie dziesięciokrotnie wyższa i osiągnęła wartość 90 JP (rys. 1). Umożliwiło to bakteriom wykorzystanie keratyny piór jako źródła C i N. Po pierwszej dobie hodowli wykazano intensywne wydzielanie do środowiska rozpuszczalnego białka, pochodzącego z keratyny (0,72 mg/ml) oraz aminokwasów (208 µg/cm<sup>3</sup>), w tym także z grupami sulfhydrylowymi (145 µg/cm<sup>3</sup>) (rys. 2). Ostatecznym efektem keratynolizy było upłynnienie pierza oraz 56,1 % ubytek suchej masy piór. Ponad po-

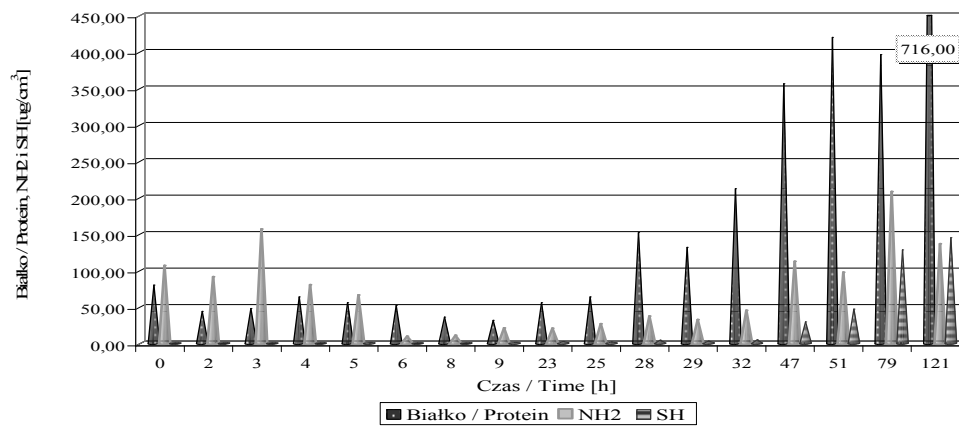


łowa białka keratynowego uległa hydrolizie, stanowiąc potencjalne źródło bioaktywnych peptydów. Uzyskiwanie hydrolizatów natywnej keratyny piór w warunkach hodowli bakterii *B. cereus* B5e/sz w bioreaktorze mieszadłowym wydaje się być optymalnym rozwiązaniem ze względu na wydajność procesu.



Rys. 1. Aktywność enzymów proteolitycznych (AP) i keratynolitycznych (AK) w czasie hodowli szczepu *B. cereus* B5e/sz w bioreaktorze.

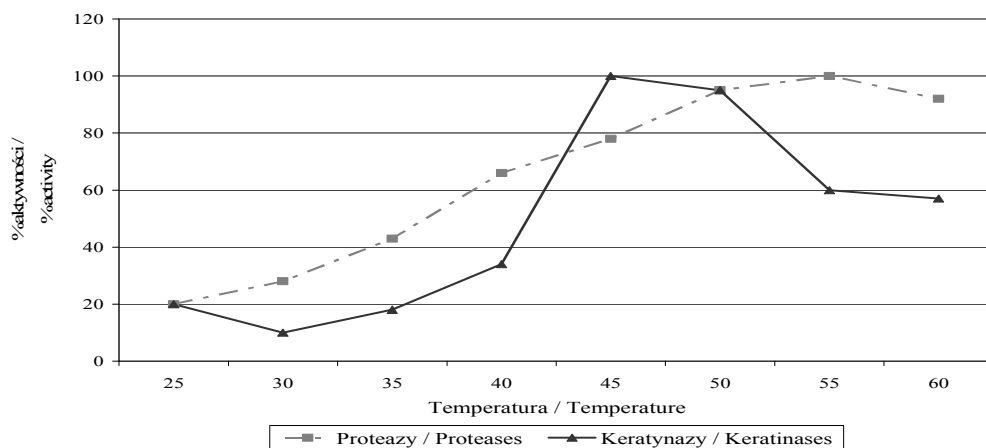
Fig. 1. Biosynthesis of proteolytic (PA) and keratinolytic (KA) enzymes while growing *B. cereus* B5e/sz strain in bioreactor.



Rys. 2. Ilość produktów, białka rozpuszczalnego, grup aminowych i sulfhydrylowych aminokwasów, uwalnianych w czasie hodowli bakterii w bioreaktorze.

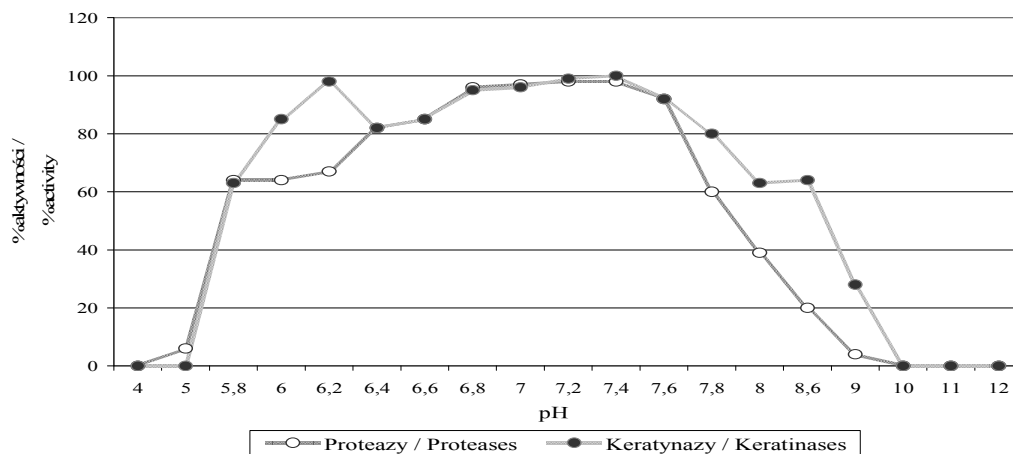
Fig. 2. Amount of products, soluble proteins, amino groups and sulfhydryl amino acids released while growing bacteria in bioreactor.

Enzymy proteolityczne i keratynolityczne zawarte w płynie pochodzącym z hodowli charakteryzowano poprzez wyznaczenie optymalnych warunków ich aktywności. W zakresie temp. 25 - 60 °C proteazy miały najwyższą aktywność w temp. 55 °C, a keratynazy w temp. 45 °C (rys. 3). Zarówno w przypadku enzymów proteolitycznych, jak i keratynolitycznych najwyższe aktywności odnotowano w środowisku obojętnym o pH 6,8-7,6, a keratynaz dodatkowo w pH 6,2 (rys. 4).



Rys. 3. Wpływ temperatury na aktywność proteaz i keratynaz zawartych w płynie pochodzącym z hodowli.

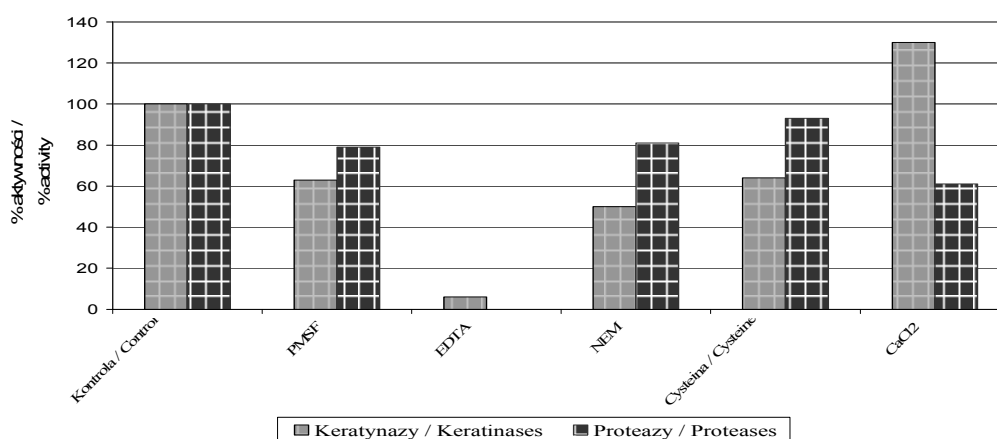
Fig. 3. Effect of temperature on the activity of proteases and keratinases contained in post-culture liquid.



Rys. 4. Wpływ pH na aktywność proteaz i keratynaz płynu pochodzącego z hodowli *B. cereus* B5e/sz.

Fig. 4. Effect of pH on activity of proteases and keratinases contained in post-culture liquid of *B. cereus* B5e/sz strain

Przeprowadzone badania wykazały, że pozakomórkowe proteazy i keratynazy bakterii *B. cereus* B5/esz stanowią mieszaninę enzymów, których aktywność hamowały EDTA oraz w mniejszym stopniu PMSF i NEM. Proteazy można zaliczyć do metaloproteaz, ponieważ EDTA całkowicie hamował ich aktywność (rys. 5). Keratynazy wykazywały większą niż proteazy wrażliwość na wszystkie inhibitory, a dodatkowo aktywowały je jony wapnia. Większość enzymów produkowanych przez bakterie z rodzaju *Bacillus* jest zaliczana do grupy alkalicznych proteinaz serynowych [3, 16, 21].



Rys. 5. Wpływ inhibitorów i aktywatorów na aktywność keratynaz i proteaz zawartych w płynie pohodowanym bakterii *B. cereus* B5e/sz.

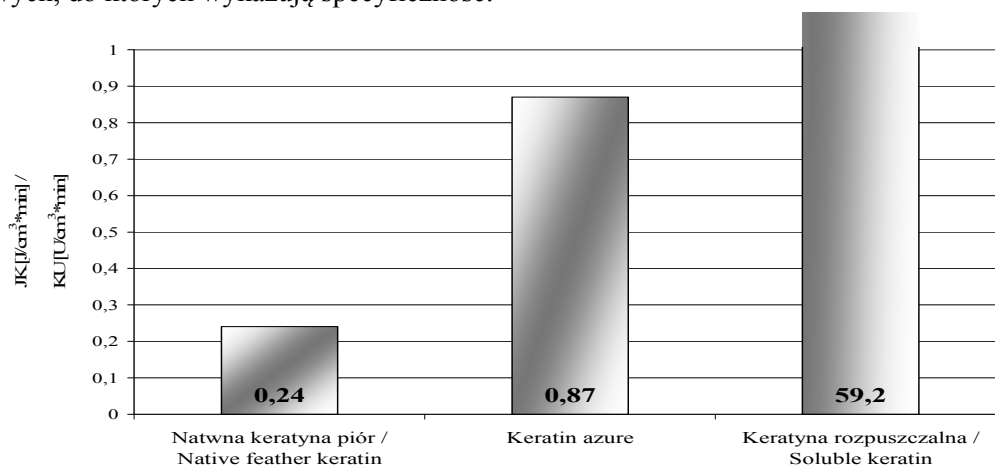
Fig. 5. Effect of inhibitors and activators on activity of keratinases and proteases contained in post-culture liquid of *B. cereus* B5e/sz strain.

Wielu badaczy sugeruje konieczność udziału enzymów redukcyjnych w procesie keratynolizy, obok enzymów proteolitycznych, np. reduktazy disulfidowej, która nie jest wydzielana do środowiska, gdyż jest enzymem związanym z błoną komórkową bakterii. W badaniach własnych również wykazano jej obecność oraz oceniono potencjalną możliwość udziału tych enzymów w sulfitolizie. Aktywność reduktazy disulfidowej w homogenacie komórek wynosiła 5,6  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$ , a w supernatancie homogenatu tylko 1,0  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$ . Większość oczyszczonych keratynaz nie degraduje całkowicie keratyny piór [4, 8, 17].

Białka keratynowe pochodzenia komórkowego oraz zawarte w wyrostkach skóry kręgowców znacznie różnią się podatnością na keratynolizę. Również sposób przygotowania substratu keratynowego i jego pochodzenie mają zasadniczy wpływ na jej końcowy efekt. W badaniach oceniono hydrolizę keratyny piór kurzych rozpuszczonej

z udziałem dimetylosulfotlenku, keratyny natywnej zawartej w piórach kurzych oraz keratyny wełny owczej modyfikowanej chemicznie.

Keratynazy zawarte w płynie pochodzącym z bakterii *B. cereus* B5e/sz wykazały najwyższą aktywność względem keratyny rozpuszczalnej, która wyniosła w optymalnych warunkach działania 59,2 JK. Znacznie niższa była wobec substratu modyfikowanego przez azurowanie (z keratyny wełny owczej) i wynosiła 0,87 JK. Najniższą aktywność wynoszącą tylko 0,24 JK wykazały keratynazy względem natywnego substratu w postaci piór kurzych (rys. 6). Dowiedziono, że ułatwiona była hydroliza rozpuszczonego substratu, wstępnie pozbawionego wiązań sieciujących, i znacznie utrudniona w ich obecności. Enzymy keratynolityczne zawarte w płynie pochodzącym z bakterii *B. cereus* B5e/sz mogą więc być wykorzystane do hydrolizy białek keratynowych, do których wykazują specyficzność.



Rys. 6. Aktywność keratynolityczna enzymów zawartych w płynach pochodzących z szczepu *B. cereus* B5e/sz wobec wybranych substratów keratynowych.

Fig. 6. Keratinolytic activity of enzymes contained in cultures of *B. cereus* B5e/sz strain towards some selected keratinous substrates.

Za pośrednictwem bazy BIOPEP, *in silico* zbadano sekwencję keratyny piór kurzych, wygenerowanej z bazy UniProtKB, pod względem obecności bioaktywnych cząsteczek peptydów. Badane białko (UniProt: P02450) składało się z 98 aminokwasów o masie molowej wynoszącej 9 972 Da. Ogółem w sekwencji aminokwasowej keratyny piór kurzych zawartych było 30 bioaktywnych dipeptydów i 3 tripeptydy, wśród których dominowały inhibitory ACE o aktywności przeciwnadciśnieniowej (tab. 1). Ponadto stwierdzono obecność dwóch dipeptydów PG i GP o aktywności antyamnezycznej, przeciwkrzepliwej i regulacyjnej. Tripeptyd PGP może wykazywać

aktywność chemotaktyczną, obniżającą łaknienie i inhibitora dipeptydylopeptydazy IV (tab. 1).

Tabela 1

Bioaktywne peptydy zawarte w sekwencji aminokwasów keratyny piór kurzych; (Y) względna częstość występowania peptydów o danej aktywności [%].

Bioactive peptides contained in the amino acid sequence in chicken feather keratin; (Y) relative occurrence frequency of fragments with definite activity [%].

Liczba peptydów Number of peptides	Sekwencja peptydów Sequence of peptides	Y [%]	Aktywność biologiczna Biological activity
30	RF, FP, LPG, GP, PL, RP, LA, VP, AA, GF, VG, GI, GL, AG, GR, FG, GS, GV, GG, SG, LG, EG, PG, VR, SF, RR, CF, PT, PQ, IQP	59,68	ACE inhibitor ACE inhibitor
6	GP, LA, FP, LP, VP, VV	16,13	inhibitory / inhibitors
3	PGP, PG, GP	6,45	antyamnezyjna / antiamnesic
3	GP, PGP, PG	6,45	przeciwkrczepliwa / antithrombotic
3	GP, PGP, PG	6,45	regulacyjna / regulating
1	PGP	1,61	obniżająca łaknienie / anorectic
1	LA	1,61	regulująca proteolizę ubikwitynozależną activating ubiquitin-mediated proteolysis
1	PGP	1,61	chemotaktyczna / chemotactic

Przeprowadzona analiza *in silico* ujawniająca możliwość uzyskania bioaktywnych peptydów z keratyny piór kurzych skłania do kontynuowania badań w tym zakresie. Otrzymane wyniki stanowią wstęp do dalszych prac badawczych obejmujących keratynolizę, izolację peptydów oraz ocenę ich aktywności biologicznej.

### Wnioski

1. Szczep bakterii *B. cereus* B5e/sz wykazuje zdolność biosyntezy pozakomórkowych proteaz, które efektywnie upłynniają keratynę piór kurzych.
2. Wstępnie scharakteryzowano pozakomórkowe proteazy bakterii *B. cereus* B5e/sz o wysokiej specyficzności względem keratyny piór kurzych, jako mieszaninę względnie termostabilnych obojętnych metaloproteaz.
3. Hydrolizat białka włókienkowego, jakim jest keratyna, może stanowić potencjalne źródło peptydów o aktywności biologicznej.
4. Metodą *in silico* wykazano, że w sekwencji aminokwasowej keratyny piór kurzych zawarte są głównie di- i tripeptydy o aktywności biologicznej. Największą

względną częstością występowania wynoszącą prawie 60 % charakteryzował się inhibitor ACE.

### Literatura

- [1] Brandelli A., Daroit D.J., Riffel A.: Biochemical features of microbial keratinases and their production and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, **85**, 1735-1750.
- [2] Carlberg I., Mannervik B.: Glutathione reductase. *Methods Enzymol.*, 1985, **113**, 484-495.
- [3] Cheng S.W., Hu H.M., Shen S.W., Takagi H., Asano M., Tsai Y.C.: Production and characterization of keratinase of a feather-degrading *Bacillus licheniformis* PWD-1. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1995, **12** (59), 2239-2243.
- [4] Gupta R., Ramnani P.: Microbial keratinases and their prospective applications: an overview. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, **70**, 21-33.
- [5] Dziuba J., Fornal Ł. (pod red.): Biologicznie aktywne peptydy i białka żywności. WNT, Warszawa 2009.
- [6] Kim J.M., Lim W.J., Suh H.J.: Feather-degrading *Bacillus* species from poultry waste. *Process Biochem.*, 2001, **37**, 287-291.
- [7] Kunert J., Stránský Z.: Thiosulfate production from cystine by the keratinolytic prokaryote *Streptomyces fradiae*. *Arch. Microbiol.*, 1988, **150**, 600-601.
- [8] Lee H.D.B., Suh J.H.H., Suh H.J.: Characterization of a keratinolytic metalloprotease from *Bacillus* sp. SCB-3. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2002, **123** (97).
- [9] Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J.: Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 1951, **193**, 265-273.
- [10] Łaba W., Rodziewicz A.: Biodegradacja odpadów keratynowych z przemysłu drobiowego przy udziale bakterii z rodzajów *Bacillus* i *Sarcina*. *Acta Sci. Pol. Biotechnol.*, 2004, **3** (1-2), 109-120.
- [11] Riemer C.R., Kada G., Gruber H.J.: Quick measurement of protein sulfhydryls with Ellman's reagent and with 4,4'-dithiodipyridine. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **373**, 266-276.
- [12] Rodziewicz A., Łaba W.: Keratyny i ich biodegradacja. *Biotechnologia*, 2006, **2** (73), 130-147.
- [13] Rodziewicz A., Łaba W.: Biodegradation of feather keratin by *Bacillus cereus* in pure culture and compost. *EJPAU.*, 2008, **11**(2), #03.
- [14] Shih J.C.H., Xiang Lin., Miller E.S.: DNA encoding *Bacillus licheniformis* PWD-1 Keratinase. Patent: US 5,712,147, 1998.
- [15] Snyder S.L., Sobociński P.Z.: An improved 2,4,6-trinitrobenzenesulfonic amid method for the determination of amines. *Anal. Biochem.*, 1975, **64**, 284-288.
- [16] Suntornsuk W., Suntornsuk L.: Feather degrading by *Bacillus* sp. FK 46 in submerged cultivation. *Biores. Technol.*, 2003, **86**, 239-243.
- [17] Suntornsuk W., Tongjun J., Onnim P., Oyama H., Ratanakanokchai K., Kusamran T., Oda K.: Purification and characterisation of keratinase from a thermotolerant feather-degrading bacterium. *W. J. Microbiol. Biotechnol.*, 2005, **21**, 1111-1117.
- [18] Wawrzekiewicz K., Łobarzewski J., Wolski T.: Intracellular keratinase of *Trichophyton gallinae*. *J. Med. Vet. Mycol.*, 1987, **25**, 261-268.

**PROTEOLYSIS OF CHICKEN FEATHER KERATIN USING EXTRA-CELLULAR  
PROTEOLYTIC ENZYMES OF *BACILLUS CEREUS* B5E/SZ STRAIN**

## S u m m a r y

While growing a *Bacillus cereus* B5e/sz strain on a synthetic, feather-containing medium, keratins classified as fibrous proteins were biodegraded. Their hydrolysis occurred in the presence of keratinolytic proteases released into the environment. Those enzymes liquefied the insoluble native keratin, the chemically modified keratin, and, to a much higher extent, the soluble keratin. The bacterial keratinases constituted a mixture of relatively thermostable, neutral metalloproteases exhibiting a keratinolytic activity of 10.9 KU and a proteolytic activity of 90.5 PU. Using an *in silico* analysis, it was found that, within the amino acid sequence of chicken feather keratin, short bioactive peptides were present and an ACE inhibitor prevailed therein. The keratin hydrolysate could be a source of peptides for potential applications in food products.

**Key words:** keratin, keratinolysis, *Bacillus cereus*, proteases, bioactive peptides ☒

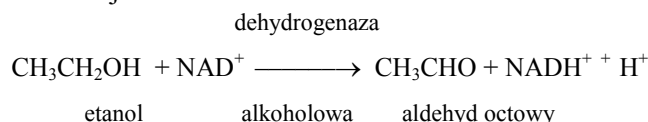
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA

## INTERAKCJE SKŁADNIKÓW ŻYWNOSCI

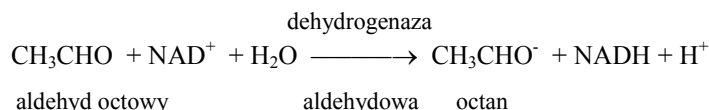
Prezentujemy 6. część cyklu nt.: „Interakcje składników żywności”. Druk materiałów z tego cyklu rozpoczęliśmy w Żywności nr 1 (74), 2011.

### Pytanie: jaka jest przyczyna biochemiczna szkodliwości spożywania alkoholu?

Człowiek spożywa etanol od zarania istnienia, dlatego nie dziwi jego kulturowa obecność w życiu, jak również określona adaptacja organizmu do metabolizowania tego związku. Etanol nie może być wydalany z organizmu człowieka i dlatego musi być metabolizowany. Metabolizm etanolu przebiega dwoma szlakami. Pierwszy zachodzi w cytoplazmie komórki i polega na utlenieniu etanolu z udziałem enzymu dehydrogenazy alkoholowej.



Drugi, katalizowany przez enzym dehydrogenazę aldehydową umiejscowiony jest w mitochondriach.



Spożycie etanolu prowadzi do gromadzenia NADH w organizmie. Jakie są skutki biochemiczne tego faktu? Duże stężenie NADH w organizmie hamuje glukoneogenezę poprzez zapobieganie utlenieniu mleczanu do pirogronianu. W rezultacie może powstać hipoglikemia i kwasica mleczanowa, co wywołuje stan chorobowy organizmu człowieka. Nadmiar NADH hamuje także utlenianie kwasów tłuszczowych, co powoduje nagromadzenie triacylogliceroli w wątrobie, w efekcie doprowadzając do stanu chorobowego określanego jako „stłuszczenie wątroby”.

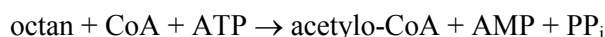
---

*Prof. dr hab. H. Kostyra, Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN, Oddział Nauki o Żywności, 10-747 Olsztyn, ul. Tuwima 10, prof. dr hab. E. Kostyra, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-957 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 7*



Drugi szlak metabolizmu etanolu zachodzi w mikrosomach. W tym szlaku NADPH utlenia się do  $\text{NADP}^+$ , co prowadzi do powstania aldehydu octowego i następnie octanu. Odbywa się to w łańcuchu oddechowym, w którym zużywa się tlen i powstają wolne rodniki uszkadzające komórki, a w efekcie tkanki. Ten stres oksydacyjny jest pogłębiony przez ograniczenie regeneracji glutationu, silnego przeciwutleniacza komórkowego, z powodu niewystarczającej ilości NDAPH.

Innym skutkiem działania etanolu jest utlenienie powstałego z niego octanu do acetylo-CoA. Proces ten zachodzi w mitochondriach z udziałem ATP.



Powstały acetylo-CoA ze względu na zablokowanie przez NADH działania ważnych enzymów regulatorowych nie może brać udziału w cyklu kwasu cytrynowego. Efektem tego jest uwalnianie do krwi ciał ketonowych, które zwiększają zakwaszenie organizmu. Niewydolność przemian octanu w wątrobie prowadzi do powstania aldehydu octowego, który w reakcji nieenzymatycznej glikozylacji białek wątroby powoduje jej marskość.

Na zakończenie należy zwrócić uwagę na fakt, że metabolizm alkoholu etylowego może zachodzić również w mózgu. W ludzkim mózgu obecne są trzy układy utleniające etanol do aldehydu octowego. Po incydentalnym nadużyciu etanol w mózgu metabolizowany jest głównie przez dehydrogenazę alkoholową i katalazę. Natomiast w wyniku długotrwałego, systematycznego podawania dużych dawek alkoholu dominującą rolę w procesie oksydacji przejmuje cytochrom P450 2E1, pełniący rolę w detoksykacji obcych substancji (związków ksenobiotycznych). Warto dodać, że niewielkie ilości produktu alkoholowego w postaci wina czerwonego są korzystne dla zdrowia ze względu na obecność w winie nie etanolu, ale przeciwutleniaczy (m.in. resweratrolu). ☒

GRAŻYNA MORKIS

## PROBLEMATYKA ŻYWNOŚCIOWA W USTAWODAWSTWIE POLSKIM I UNIJNYM

Publikujemy kolejny przegląd aktów prawnych, które ukazały się w Dzienniku Ustaw RP i Dzienniku Urzędowym UE. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko omawianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 30 listopada 2011 r.

### *Polskie akty prawne*

1. Ustawa z dn. 14 marca 1985 r. o Państwowej Inspekcji Sanitarnej (tekst jednolity) [Dz. U. 2011 r. Nr 212, poz. 1263].  
W Dzienniku Ustaw RP został ogłoszony jednolity tekst ustawy z dn. 14 marca 1985 r. o Państwowej Inspekcji Sanitarnej. Inspekcja została powołana do realizacji zadań z zakresu zdrowia publicznego, w szczególności poprzez sprawowanie nadzoru nad warunkami: higieny środowiska, higieny pracy w zakładach pracy; higieny radiacyjnej; higieny procesów nauczania i wychowania; higieny wypoczynku i rekreacji; zdrowotnymi żywności, żywienia i przedmiotów użytku; higieniczno-sanitarnymi, jakie powinien spełniać personel medyczny, sprzęt oraz pomieszczenia, w których są udzielane świadczenia zdrowotne. Celem zadań, które realizuje Państwowa Inspekcja Sanitarna jest ochrona zdrowia ludzkiego przed niekorzystnym wpływem szkodliwości i uciążliwości środowiskowych, zapobiegania powstawaniu chorób, w tym chorób zakaźnych i zawodowych.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 4 listopada 2011 r. w sprawie miejsc pierwszej sprzedaży oraz czasu wyładunku gatunków ryb, których zasoby wymagają wzmoczonej ochrony lub wzmoczonego nadzoru [Dz. U. 2011 r. Nr 238, poz. 1426].  
Rozporządzenie dotyczy organizacji rynku rybnego. Miejscami pierwszej sprzedaży będącymi centrami pierwszej sprzedaży gatunków ryb, których zasoby wymagają

wzmoczonej ochrony lub wzmoczonego nadzoru to: Centrum Pierwszej Sprzedaży Ryb w Helu, Centrum Pierwszej Sprzedaży Ryb we Władysławowie, Centrum Pierwszej Sprzedaży Ryb w Darłowie, Centrum Pierwszej Sprzedaży Ryb w Ustce, Centrum Pierwszej Sprzedaży Ryb w Kołobrzegu. W rozporządzeniu zostały określone zasady wyładunku ryb w tych centrach.

3. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 3 listopada 2011 r. w sprawie ewidencji utrwalonych i przechowywanych produktów rybnych [Dz. U. 2011 r. Nr 246, poz. 1472].

W rozporządzeniu zostały określone: sposób prowadzenia ewidencji utrwalonych i przechowywanych produktów rybnych oraz szczegółowy zakres informacji zawieranych w ewidencji, w tym o ilości i rodzajach utrwalonych i przechowywanych produktów rybnych, a także o poniesionych kosztach utrwalenia i przechowywania tych produktów. Dokumentacja ta powinna być przechowywana przez 5 lat.

### ***Unijne akty prawne***

1. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 981/2011 z dn. 30 września 2011 r. rejestrujące w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych nazwę [Jabłka grójeckie (ChOG)] [Dz. Urz. 2011 r. Nr 260 s. 1]. Na wniosek Polski została zarejestrowana w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych nazwa „Jabłka grójeckie (ChOG)”: Klasa 1.6. Owoce, warzywa i zboża świeże lub przetworzone POLSKA Jabłka grójeckie (CHOG).
2. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) NR 1169/2011 z dn. 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności, zmiany rozporządzeń Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1924/2006 i (WE) nr 1925/2006 oraz uchylecia dyrektywy Komisji 87/250/EWG, dyrektywy 90/496/EWG, dyrektywy Komisji 1999/10/WE, dyrektywy 2000/13/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, dyrektywy Komisji 2002/67/WE i 2008/5/WE oraz rozporządzenia Komisji (WE) nr 608/2004 [Dz. Urz. 2011. Nr 304 s.18].

Mając na uwadze swobodny przepływ bezpiecznej i dobrej dla zdrowia żywności oraz aby zagwarantować konsumentom prawo do informacji zostało sporządzone i opublikowane niniejsze rozporządzenie, które wchodzi w życie z dn. 15 listopada 2011 r., ale stosuje się go od dn. 13 grudnia 2014 r.

W rozporządzeniu zostały określone m.in.:

- a) zasady dotyczące informacji na temat żywności,
- b) wymogi dotyczące informacji na temat żywności i zakresy odpowiedzialności podmiotów działających na rynku spożywczym,

c) obowiązkowe informacje na temat żywności,  
dobrowolne informacje na temat żywności.

Do rozporządzenia dołączono piętnaście załączników.

3. Rozporządzenie Komisji (UE) NR 1129/2011 z dn. 11 listopada 2011 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 poprzez ustanowienie unijnego wykazu dodatków do żywności [Dz. Urz. 2011 r. Nr 295 s. 1].

Rozporządzenie zawiera zmieniony unijny wykaz dodatków do żywności dopuszczonych do stosowania w żywności oraz warunki ich stosowania. Niniejsze rozporządzenie wchodzi w życie z dniem 1 czerwca 2013 r., jednakże żywność wprowadzona do obrotu zgodnie z prawem przed dniem 1 czerwca 2013 r., a niezgodna z przepisami niniejszego rozporządzenia, może pozostawać w obrocie do upływu daty jej minimalnej trwałości lub przydatności do spożycia.

4. Rozporządzenie Komisji (UE) NR 1130/2011 z dn. 11 listopada 2011 r. zmieniające załącznik III do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w sprawie dodatków do żywności poprzez ustanowienie unijnego wykazu dodatków do żywności dopuszczonych do stosowania w dodatkach do żywności, enzymach spożywczych, środkach aromatyzujących i składnikach odżywczych [Dz. Urz. 2011 r. Nr 295 s. 178].

Został opublikowany zmieniony unijny wykaz dodatków do żywności, obejmujący nośniki, dopuszczone do stosowania w dodatkach do żywności, enzymach spożywczych, środkach aromatyzujących i składnikach odżywczych oraz zostały określone warunki ich stosowania. ☒

## NOWE KSIĄŻKI

### **Mięso – podstawy nauki i technologii**

Pisula A. i Pospiech E. (red.)

Wydawnictwo: SGGW, Warszawa 2011, ISBN 978-83-7583-317-1, stron 529

Zamówienia: [www.wydawnictwosggw.pl](http://www.wydawnictwosggw.pl)

Po 30 latach na krajowym rynku ukazał się podręcznik dotyczący podstaw nauki i technologii mięsa opracowany przez zespół autorów z kilku ośrodków krajowych. Podręcznik podzielony jest na dwie części. W części I przedstawiono: rys historyczny przemysłu mięsnego, główne rodzaje żywca rzeźnego, technologię produkcji rzeźniaczej, budowę histologiczną, skład chemiczny, wartość odżywczą oraz przemiany poubojowe głównych składników mięsa. W kolejnych rozdziałach omówiono problemy zmieniającej się jakości surowca mięsnego i celowość budowy „łańcucha” produkcji od producentów żywca do konsumentów. W części II omówiono właściwości technologiczne surowców mięsnych i tłuszczowych oraz dodatków funkcjonalnych, wpływ procesów utrwalania na jakość mięsa i przetworów, zasady opracowywania nowych produktów, procesy technologiczne wędlin, konserw i tzw. żywności wygodnej, konfekcjonowania i pakowania produktów mięsnych oraz kontrolę mikrobiologiczną mięsa i przetworów mięsnych. W ostatnim rozdziale przedstawiono podstawowe mierniki stanu ekonomicznego przedsiębiorstw przemysłu mięsnego.

Podręcznik jest przeznaczony dla studentów kierunków: nauki o żywności i żywieniu człowieka, dietetyki i towaroznawstwa oraz kadry inżynierskiej przemysłu mięsnego.

### **Chemia i biotechnologia w produkcji zwierzęcej**

Grela E.R. (red.)

Wydawnictwo: PWRiL, Warszawa 2011, ISBN 978-8-30901-067-8, stron 260, cena 53,20 zł

Zamówienia: [www.ksiegarnia.pwn.pl](http://www.ksiegarnia.pwn.pl)

Do optymalizacji produkcji zwierzęcej, oprócz stosowania zdobyczy współczesnej genetyki, technologii produkcji, w tym żywienia, stosuje się różnego rodzaju związki organiczne i nieorganiczne, mikroorganizmy i ich metabolity, pozyskiwane metodami

syntezy chemicznej lub procesów biotechnologicznych. Do tej grupy składników należy zaliczyć związki i preparaty, których zastosowanie w chowie i hodowli zwierząt zwiększa produktyjność i zdrowotność, umożliwia przedłużenie albo poprawę użyteczności pokarmowej pasz, stosowanych metod technologicznych, a także przeznaczenia żywieniowo-fizjologicznego lub dietetycznego. W publikacji przedstawiono wiele związków chemicznych i preparatów biotechnologicznych, które umiejętnie stosowane, mogą być bardzo przydatne w efektywnej produkcji zwierzęcej, zapewniającej pozyskanie bezpiecznej żywności. W książce omówiono także zagadnienia dotyczące konserwacji pasz, modyfikacji genetycznej roślin i pasz oraz wykorzystania nanotechnologii w produkcji zwierzęcej.

Książka skierowana jest do studentów kierunków nauk o żywności, pracowników naukowych oraz technologów zainteresowanych chemią i biotechnologią w produkcji zwierzęcej.

#### **Zarządzanie jakością żywności. Systemy, koncepcje, instrumenty**

Wiśniewska M., Malinowska E.

Wydawnictwo Difin, 2011, ISBN 978-8-37641-504-8, stron 390, cena 59,00 zł

Zamówienia: <http://www.ksiegarnia.difin.pl>

Książka poświęcona jest jakości, w tym bezpieczeństwu żywności, z punktu widzenia problematyki zarządzania jakością w przedsiębiorstwie przemysłu spożywczego. Oprócz podstaw teoretycznych zawiera wiele przykładów praktycznych, bazujących na koncepcjach, metodach i narzędziach, których wykorzystanie pozwala na osiągnięcie, utrzymanie, a następnie skuteczne doskonalenie wymaganego poziomu jakości i poprawę konkurencyjności danego przedsiębiorstwa.

Książka składa się z 6 rozdziałów. W pierwszym omówiono jakość i bezpieczeństwo żywności, w drugim problematykę systemów znormalizowanych i programów wspierających jakość i bezpieczeństwo żywności. W rozdziale trzecim scharakteryzowano urzędowy i rynkowy nadzór nad jakością i bezpieczeństwem żywności. Rozdział czwarty zawiera prezentację koncepcji wspierających jakość i bezpieczeństwo żywności. W rozdziale piątym omówiono instrumentarium zarządzania jakością. Natomiast w rozdziale szóstym zamieszczono przykłady praktycznych zastosowań wybranych instrumentów.

Książka ma charakter podręcznika akademickiego i jest przeznaczona przede wszystkim dla studentów i doktorantów kierunków zarządzania, towaroznawstwa, technologii żywności i innych kierunków pokrewnych. Może być także stosowana przez szerokie grono menedżerów do spraw jakości, specjalistów i praktyków, przedstawicieli przemysłu spożywczego.

**Podstawy żywienia i dietoterapia**

Peckenpaugh, wyd. I polskie, red. D. Gajewska

Wydawnictwo: Urban&Partner, 2011, ISBN 978-8-37641-504-8, stron 694, cena 156,00 zł

Zamówienia: <http://www.bookmaster.pl>

W podręczniku zawarto aktualną wiedzę z zakresu żywienia i dietetyki. Zamieszczono w niej zalecenia, zasady postępowania oraz porady żywieniowe dla osób zdrowych i chorych. Ponadto porady w zakresie leczenia dietetycznego cukrzycy, chorób układu sercowo-naczyniowego, nerek i nowotworów oraz zalecenia w zakresie profilaktyki i leczenia otyłości. W książce zamieszczono również ciekawe opisy przypadków, wskazówki dydaktyczne i pytania sprawdzające. Podręcznik został wzbogacony o tabele, ryciny i zestawienia ułatwiające zrozumienie i zapamiętanie przekazywanych treści. Podręcznik jest skierowany przede wszystkim do studentów kierunków technologia żywności, dietetyki i kierunków pokrewnych oraz osób zajmujących się profilaktyką i leczeniem zaburzeń odżywiania.

**Wartość odżywcza wybranych produktów spożywczych i typowych potraw**

Iwanow K., Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B.

Wydawnictwo: Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2011, ISBN 978-8-32004-341-9, stron 160, cena 43,00 zł

Zamówienia: <http://www.wydawnictwopzwl.pl>

Książka zawiera dane o wartości energetycznej i zawartości składników odżywczych (białko, tłuszcz, węglowodany, błonnik pokarmowy) w produktach spożywczych i potrawach, wyrażone w 100 g produktu jadalnego i w 100 g potrawy gotowej do spożycia. Obecne wydanie zawiera nowe składniki odżywcze: kwasy tłuszczowe jednonienasycone i wielonienasycone, cholesterol, sacharozę. Wydanie to uzupełniono o składniki: witaminę B<sub>6</sub>, foliany, witaminę B<sub>12</sub>, a także rozszerzono asortyment produktów i potraw. Obecne dane opracowano w Zakładzie Wartości Odżywczych Żywności Instytutu Żywności i Żywienia w Warszawie.

Podręcznik skierowany jest przede wszystkim do studentów kierunków: technologia żywności i żywienia i dietetyka oraz do ludzi zdrowych, jak i chorych, którzy powinni przestrzegać zaleceń dietetycznych.

Opracowała: *Anna Florek-Paszkowska*

## XVI SESJA MŁODEJ KADRY NAUKOWEJ PTTŻ

W dniach 12-13 maja 2011 r., w Olsztynie, odbyła się XVI Sesja Naukowa Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ nt. „Ewolucj@ żywności”. Współorganizatorami Sesji były: Zarząd Główny i Oddział Olsztyński PTTŻ, Wydział Nauki o Żywności Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie oraz Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN w Olsztynie. Honorowy patronat nad obradami Sesji objął Marszałek Województwa Warmińsko-Mazurskiego, Pan Jacek Protas.

Głównym celem Sesji była prezentacja wyników badań i wymiana poglądów, dotyczących zarówno udoskonalania procesów przetwórstwa żywności, opracowywania nowych produktów, jak i wykorzystania metod analitycznych w ocenie szeroko rozumianej jakości surowców, półproduktów i produktów gotowych.

Sesja była kontynuacją kilkunastoletniej tradycji corocznych spotkań doktorantów oraz młodych pracowników nauki z różnych ośrodków badawczych w Polsce, zajmujących się nauką o żywności. W obradach tegorocznej Sesji uczestniczyli młodzi naukowcy z 11 krajowych ośrodków naukowych: SGGW Warszawa, UP Poznań, UE Poznań, UP Wrocław, UR Kraków, UE Kraków, Politechnika Łódzka, UP Lublin, Akademia J. Długosza Częstochowa, UWM Olsztyn, IRZiBŻ PAN Olsztyn. Łączna liczba uczestników wyniosła 88 osób.

Dwa wykłady plenarne wygłosili podczas Sesji: prof. dr hab. Henryk Kostyra oraz doktorantka z UWM w Olsztynie mgr inż. Magdalena Markiewicz. W czterech sesjach referatowych przedstawiono 29 prezentacji, natomiast w sesji posterowej – 71 plakatów.

W trakcie Sesji powołano Komisje, które wraz z Komitetem Doradczym oraz Organizacyjnym przyznały wyróżnienia za najlepsze referaty i postery.

### REFERATY:

1. Małgorzata Białek (SGGW) za prezentację pt. „Sezonowe zmiany zawartości CLA tłuszczu mlecznego oraz aktywności  $\Delta^9$ -desaturazy u krów rasy czarno-białej pochodzących z regionu górskiego”.



2. Aleksandra Grzeškiewicz (UWM) za prezentację pt. „Możliwości zastosowania technologii wysokich ciśnień w produkcji mlecznych napojów fermentowanych”.
3. Mariusz Pacyński (UP Poznań) za prezentację pt. „Ocena aromatu wybranych chlebów bezglutenowych dostępnych na rynku polskim”.
4. Ewa Fiedorowicz (UWM) za prezentację pt. „Ekspresja genu receptora  $\mu$ -opioidowego w komórkach układu immunologicznego i pokarmowego człowieka”.

POSTERY:

1. Marek Aljewicz (UWM) za poster pt. „Ocena stopnia dojrzałości i aktywności wody serów dojrzewających”.
2. Dagmara Głód (UWM) za poster pt. „Modyfikacja lipazy z *Rhizopus microsporus* metodą błędnej reakcji łańcuchowej polimerazy (epPCR)”.
3. Tomasz Rychlik (UP Poznań) za poster pt. „Ser smażony – pochodzenie a cechy sensoryczne”.
4. Mirosława Teleszko (UP Wrocław) za poster pt. „Potencjał prozdrowotny owoców róży”.

W bieżącym roku zostało również przyznane wyróżnienie za najbardziej aktywny udział w konferencji, które otrzymał Pan mgr inż. Wojciech Dąbrowski z UWM w Olsztynie.

Marszałek Województwa Warmińsko-Mazurskiego, Pan Jacek Protas, ufundował nagrodę za najlepszą pracę badawczą zaprezentowaną na XVI Sesji Naukowej SMKN PTTŻ. Nagrodę otrzymała Pani mgr Ewa Fiedorowicz z UWM w Olsztynie.

Zgodnie z tradycją Sesji Naukowych, organizowanych przez Sekcję Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, spośród 38 artykułów naukowych zgłoszonych do opublikowania w czasopiśmie „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość” członkowie Komitetu Doradczego oraz Organizacyjnego Sesji wybrali 15 prac, które po pozytywnych recenzjach wydawniczych zostaną opublikowane w ww. czasopiśmie.

Zdaniem organizatorów Sesji spotkanie stworzyło dobre warunki do dyskusji, umożliwiło wymianę doświadczeń naukowych, a także sprzyjało integracji i podjęciu współpracy pomiędzy młodymi adeptami nauki z różnych ośrodków naukowych.

Opracowanie: Katarzyna Majewska, Małgorzata Wronkowska

## TECHNOLOG ŻYWNOŚCI

### INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI

Rok 21 Nr 6

grudzień 2011

---

#### DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

##### Zarząd Główny

W dniu 15 grudnia 2011 r. odbyło się zebranie Zarządu Głównego PTTŻ, na którym m.in. przyjęto sprawozdania z działalności ZG, Oddziałów i Sekcji za rok 2011. Omówiono również założenia działalności Towarzystwa w 2012 r.

#### WAŻNIEJSZE MIĘDZYKRAJOWE I KRAJOWE KONFERENCJE NAUKOWE W 2012 r.

##### Maj

**8 – 10 Jugowice = VII Konferencja Naukowa „Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie”.**

Organizatorzy: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa; KNoŻ PAN, Sekcja Technologii Węglowodanów PTTŻ.

Kontakt: dr inż. Ewa Zdybel; tel. 71 320 77 27 lub dr inż. Wioletta Drożdż; tel.: 71 320 77 66;

e-mail: ziemnia@wnoz.up.wroc.pl

**10 – 11 Kraków = XVII Sesja Naukowa Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ.**

Organizatorzy: Sekcja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Oddział Małopolski PTTŻ i Wydział Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie.

##### Czerwiec

**20 - 22 Kraków – Niepołomice = VIII Krajowa i I Międzynarodowa Konferencja Naukowa nt.: „Zarządzanie jakością a jakość zarządzania”.**

Organizatorzy: Katedra Zarządzania Jakością Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie i European Organization for Quality.

Kontakt: e-mail: urszula.balon@uek.krakow.pl; pawel.nowicki@uek.krakow.pl

**25 -27 Warszawa = Sympozjum Inżynierii Żywności** (w przygotowywaniu).  
Organizatorzy: Wydział Nauk o Żywności SGGW.

Sierpień

5 - 9 BRAZYLIA = XVI IUFOST World Congress nt.: „Addressing global food security and wellness through Food Science and Technology”  
Informacje: <http://www.iufost.org.br/ingles/inscricao.html>

CZŁONKOWIE WSPIERAJĄCY POLSKIEGO TOWARZYSTWA  
TECHNOLOGÓW ŻYWNOCI

Przy Zarządzie Głównym: **TCHIBO – WARSZAWA Sp. z o.o. Marki, BUNGE POLSKA Sp. z o.o. Karczew, HORTIMEX Plus Spółka komandytowa Konin.**

Przy Oddziale Małopolskim: **ZAKŁADY PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO BIELMAR Sp. z o.o., Bielsko-Biała.**

Przy Oddziale Szczecińskim: **Hartim Szczecin**

---

*Materiał zawarty w Nr 6 (79)/2011 Biuletynu podano według stanu informacji do 1 grudnia 2011 r. Materiały do Nr 1 (80)/2012 prosimy nadsyłać do 1 lutego 2012 r. na adres Redakcji Czasopisma.*

---

KOMUNIKAT

Informujemy P.T. Autorów, że aktualne *Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne* publikujemy na stronie **www.pttz.org**

**SPIS TREŚCI**  
**CZASOPISMA „ŻYWNOSĆ”**  
**NR 74–79**

**Wykaz opublikowanych materiałów**

**Nr 74**

Od Redakcji .....	3
<i>Marek Sikora, Greta Adameczyk, Magdalena Krystyjan</i> : Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych .....	5
<i>Genowefa Bonczar, Kaja Chrzanowska, Krzysztof Maciejowski, Maria Walczycka</i> : Zawartość cholesterolu i jego pochodnych w mleku i produktach mleczarskich – uwarunkowania surowcowe i technologiczne .....	15
<i>Jarosława Rutkowska, Agata Adamska, Małgorzata Białek</i> : Porównanie składu kwasów tłuszczowych zawartych w tłuszczu mleka kłaczy i krów .....	28
<i>Ewa Siminska, Bronisław Borys, Henryka Bernacka</i> : Wpływ żywienia jagniąt makuchem słonecznikowym i nasionami lnu bez lub z dodatkiem witaminy E na profil kwasów tłuszczowych mięsa, wątroby i serca .....	39
<i>Ryszard Żywica, Dorota G. Charzyńska, Joanna K. Banach</i> : Wpływ procesu oształamiania elektrycznego kurcząt za pomocą urządzenia własnej konstrukcji na barwę mięsa .....	52
<i>Dorota Pietrzak, Ewa Trejda, Małgorzata Ziarno</i> : Wpływ wysokiego ciśnienia na wybrane właściwości oraz trwałość kotlecików z mięsa drobiowego .....	68
<i>Barbara Biesiada-Drzazga, Stanisław Socha, Alina Janocha, Teresa Banaszekiewicz, Adam Koncerewicz</i> : Ocena wartości rzeźnej i jakości mięsa bażantów łownych ( <i>Phasianus colchicus</i> ) .....	79
<i>Agnieszka Narwojsz, Eulalia J. Borowska</i> : Zmiany składników strukturotwórczych owoców porzeczki czarnej podczas maceracji miazgi a uwalnianie polifenoli do soku .....	87
<i>Iwona Ścibisz, Andrzej Gasik, Marta Mitek, Andrzej Cendrowski</i> : Wpływ warunków przechowywania na barwę dżemów z owoców kolorowych .....	99
<i>Krzystian Marszałek, Marta Mitek, Sylwia Skąpska</i> : Zastosowanie wysokich ciśnień hydrostatycznych (UHP) do utrwalania soków i nektarów truskawkowych .....	112
<i>Małgorzata Kasprzak, Zbigniew Rzedzicki, Emilia Sykut-Domańska</i> : Wpływ dodatku razówki owsianej na cechy jakościowe chleba pszennego .....	124
<i>Elżbieta Dłużewska, Anna Florowska, Ewelina Jasiorska</i> : Wpływ rodzaju nośnika na stabilność $\beta$ -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego .....	140
<i>Antoni Miecznikowski, Andrzej Lenart</i> : Charakterystyka preparatów bakterii fermentacji mlekowej utrwalonych metodą suszenia fluidyzacyjnego .....	152
<i>Ewa Walaszczyk, Waldemar Podgórski, Dominik Marzec</i> : Wpływ makroelementów na proces biosyntezy kwasu szczawowego z glicerolu przez <i>Aspergillus niger</i> .....	165
<i>Grażyna Krasnowska, Anna M. Salejda</i> : Ocena wiedzy konsumentów na temat znakowania żywności .....	173

<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	190
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności .....	192
<i>Anna Gręda</i> : Nowe książki .....	196
Technolog Żywności .....	199

## Nr 75

Od Redakcji .....	3
<i>Dorota Kręgiel, Anna Rygala, Zdzisława Libudzisz</i> : Bakterie z rodzaju <i>Asaia</i> – nowe zanieczyszczenie smakowych wód mineralnych.....	5
<i>Anna Stój</i> : Metody wykrywania zafalszowań win.....	17
<i>Ewa Cieślak, Agnieszka Gębusia</i> : Żywność funkcjonalna z dodatkiem fruktanów .....	27
<i>Piotr Zarzycki, Emilia Sykut-Domańska, Iwona Wilkiewicz</i> : Ocena lepkości pozornej wodnych zawiesin całoziarnowej mąki owsianej o zróżnicowanej zawartości błonnika pokarmowego.....	38
<i>Małgorzata Piecyk, Marta Szemberg</i> : Wpływ siewowania na wybrane właściwości skrobi z nasion grochu ( <i>Pisum sativum</i> ).....	53
<i>Barbara Szymczak, Wojciech Sawicki, Elżbieta Bogusławska-Wąs, Anna Koronkiewicz, Waldemar Dąbrowski</i> : Występowanie <i>L. monocytogenes</i> w świeżych owocach i warzywach pochodzących z upraw ekologicznych województwa zachodniopomorskiego .....	67
<i>Elżbieta Gujska, Marta Czarnowska</i> : Wpływ warunków ekstrakcji i hydrolizy na wynik oznaczania zawartości kwasu foliowego i folianów w soku jabłkowym .....	77
<i>Grzegorz Klosowski, Anna Blajet-Kosicka, Dawid Mikulski, Jan Grajewski</i> : Ocena możliwości redukcji stężenia mikotoksyn w procesie produkcji etanolu z ziarna kukurydzy technologią BUS i klasyczną .....	89
<i>Agata Góraska, Ewa Ostrowska-Ligeza, Magdalena Wirkowska, Joanna Bryś</i> : Ocena parametrów utleniania kwasu linolowego z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej.....	106
<i>Agata Góraska, Ewa Ostrowska-Ligeza, Magdalena Wirkowska, Joanna Bryś</i> : Stabilność termiczna kompleksów inkluzyjnych kwasu linolowego z $\beta$ -cyklodekstryną .....	115
<i>Karol Mińkowski, Stanisław Grześkiewicz, Marzena Jerzewska</i> : Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli .....	124
<i>Iwona Chwastowska-Siwiecka, Jacek Kondratowicz, Rafał Winarski, Katarzyna Śmiecińska</i> : Wartość rzeźna oraz wybrane cechy jakościowe mięsa królików ras mięsnych.....	136
<i>Dorota Kowalska, Paweł Bielański, Agnieszka Chelmińska</i> : Wpływ dodatku do paszy oleju lnianego i rybnego na profil kwasów tłuszczowych i utlenienie tłuszczu śródmięśniowego królików .....	148
<i>Eugenia Grześkowiak, Fabian Magda, Dariusz Lisiak</i> : Ocena zawartości fosforu oraz jakości mięsa i przetworów mięsnych dostępnych na rynku krajowym.....	160
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	171
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności .....	173
<i>Anna Gręda</i> : Nowe książki .....	177
<i>Ilona Kołodziejska, Maria Sadowska</i> : Jubileusz 80-lecia urodzin	
prof. dr hab. Zdzisława Edmunda Sikorskiego.....	180
Technolog Żywności .....	184

## Nr 76

Od Redakcji .....	3
<i>Aneta Kopeć, Eстера Nowacka, Ewa Piątkowska, Teresa Leszczyńska</i> : Charakterystyka i prozdrowotne właściwości steroli roślinnych .....	5
<i>Marta Słowianek, Joanna Leszczyńska</i> : Alergeny przypraw .....	15
<i>Justyna Borawska, Włodzimierz Bednarski, Joanna Gołębiewska</i> : Charakterystyka sacharydów miodu oraz możliwości zastosowania <i>Bifidobacterium</i> do modyfikacji ich składu i właściwości .....	29
<i>Stanisław Kowalski, Marcin Lukaszewicz, Lesław Juszcak, Marek Sikora</i> : Charakterystyka teksturalna i sensoryczna mas cukierniczych otrzymanych na bazie miodu naturalnego i wybranych hydrokoloidów polisacharydowych .....	40
<i>Joanna Le Thanh-Blicharz, Zbyszek Lubiewski, Ewa Voelkel, Grażyna Lewandowicz</i> : Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych .....	53
<i>Elżbieta Pisulewska, Renata Tobiasz-Salach, Robert Witkiewicz, Ewa Cieślik, Dorota Bobrecka-Jamro</i> : Wpływ warunków siedliska na ilość i jakość lipidów w wybranych formach owsa .....	66
<i>Alicja Z. Kucharska, Anna Sokół-Lętowska, Narcyz Piórecki</i> : Morfologiczna, fizykochemiczna i przeciwutleniająca charakterystyka owoców polskich odmian derenia właściwego ( <i>Cornus mas</i> L.) .....	78
<i>Dominika Plust, Barbara Czerniejewska-Surma, Zdzisław Domiszewski, Grzegorz Bienkiewicz, Robert Subda, Tomasz Wesółski</i> : Jakość wybranych herbat białych .....	90
<i>Genowefa Bonczar, Monika Wszolek, Maria Walczycka, Aneta Żebrowska, Krzysztof Maciejowski</i> : Wpływ wybranych czynników na aktywność wody i jakość mikrobiologiczną miękkich serów z mleka owczego .....	98
<i>Tomasz Daszkiewicz, Stanisław Wajda, Rafał Winarski, Milena Koba-Kowalczyk, Dorota Kubiak</i> : Wpływ czynników przyżyciowych na ubytki masy tusz wieprzowych w czasie poubojowego wychładzania .....	109
<i>Mariusz S. Kubiak, Magdalena Polak, Urszula Siekierko</i> : Zawartość B[a]P w rynkowych przetworach mięsnych .....	120
<i>Krzysztof Mlynek</i> : Wpływ intensywności wzrostu buhajów na zależności występujące pomiędzy otluszczeniem tusz i jakością kulinarną mięsa .....	130
<i>Jacek Kondratowicz, Iwona Chwastowska-Siwiecka, Ewa Burczyk, Joanna Piekarska, Żaneta Kuldo</i> : Ocena sensoryczna i mikrobiologiczna mięśni piersiowych indyczek w zależności od metody i czasu przechowywania chłodniczego .....	143
<i>Tomasz Daszkiewicz, Andrzej Gugolek, Paweł Janiszewski, Iwona Chwastowska-Siwiecka, Dorota Kubiak</i> : Jakość mięsa królików rasy białej nowozelandzkiej pochodzącego z różnych elementów tuszki .....	153
<i>Joanna Łuczynska, Elżbieta Tońska, Zbigniew Borejszo</i> : Zawartość makro- i mikroelementów oraz kwasów tłuszczowych w mięśniach łososia ( <i>Salmo salar</i> L.), pstrąga tęczowego ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> Walb.) i karpia ( <i>Cyprinus carpio</i> L.) .....	162
<i>Robert Duliński, Anna Starzyńska-Janiszewska</i> : Zastosowanie chromatografii jonowej sprzężonej z pulsacyjną detekcją amperometryczną do oznaczania zawartości mio-inozytolu w materiałach paszowych pochodzenia roślinnego .....	173
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym .....	186
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności .....	189
<i>Anna Gręda</i> : Nowe książki .....	193
Technolog Żywności .....	197

**Nr 77**

Od Redakcji .....	3
<i>Grażyna Krasnowska, Tadeusz Sikora</i> : Suplementy diety a bezpieczeństwo konsumenta .....	5
<i>Ewa Piątkowska, Aneta Kopeć, Teresa Leszczyńska</i> : Antocyjany – charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka .....	24
<i>Barbara Kołodziej, Katarzyna Drożdżał</i> : Właściwości przeciwutleniające kwiatów i owoców bzu czarnego pozyskiwanego ze stanu naturalnego .....	36
<i>Ewelina Kamińska-Kiszka, Łukasz Wit, Larysa Sibirna, Vladimir Sibirny, Mykhailo Gonchar</i> : Oznaczanie zawartości etanolu metodą enzymatyczną w napojach alkoholowych i bezalkoholowych .....	45
<i>Jolanta Kowalska, Ewa Majewska, Andrzej Lenart</i> : Aktywność wody napoju kakaowego w proszku o zmodyfikowanym składzie surowcowym .....	57
<i>Sabina Galus, Andrzej Lenart</i> : Wpływ stężenia białka na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki otrzymywane na bazie izolatu białek serwatkowych .....	66
<i>Jolanta Król, Aneta Brodziak, Anna Litwińczuk</i> : Podstawowy skład chemiczny i zawartość wybranych białek serwatkowych w mleku krów różnych ras i w serwatce podpuszczkowej .....	74
<i>Małgorzata Kowalska, Anna Żbikowska, Agnieszka Górecka</i> : Wpływ wybranych zagęstników na rozkład kropeł oleju w emulsjach niskotłuszczowych .....	84
<i>Stanisław Wajda, Ewa Burczyk, Rafał Winarski, Tomasz Daszkiewicz</i> : Wskaźnik wydajności rzeźnej buhajków i jego związek z wartością handlową tusz .....	94
<i>Marzena Zajac, Aneta Midura, Krystyna Palka, Ewelina Węsierska, Krzysztof Krzysztoforski</i> : Skład chemiczny, rozpuszczalność kolagenu śródmięśniowego i tekstura wybranych mięśni wołowych .....	103
<i>Piotr Domaradzki, Piotr Skalecki, Mariusz Florek, Anna Litwińczuk</i> : Wpływ przechowywania zamrażalniczego na właściwości fizykochemiczne mięsa wołowego pakowanego próżniowo .....	117
<i>Ryszard Macura, Magdalena Michalczyk, Joanna Banaś</i> : Wpływ olejków eterycznych kolendry siewnej ( <i>Coriandrum sativum</i> L.) i melisy ( <i>Melissa officinalis</i> L.) na jakość przechowywanego mielonego mięsa cielęcego .....	127
<i>Karolina Semeriak, Andrzej Jarmoluk</i> : Wpływ naturalnych antyoksydantów na barwę peklowanych przetworów mięsnych .....	138
<i>Kamila Mazur, Kazimierz Kołodziej, Wiktor Kołodziejski</i> : Ocena przydatności technologicznej odpadowych skór z łososi do pozyskiwania z nich oleju rybnego metodą tłoczenia .....	151
<i>Agata Kapturowska, Izabela Stolarzewicz, Izabela Chmielewska, Ewa Białecka-Florjańczyk</i> : Ultradźwięki – narzędzie do inaktywacji komórek drożdży oraz izolacji białek wewnątrzkomórkowych .....	160
<i>Elżbieta Maćkiw, Katarzyna Rzewuska, Katarzyna Tomczuk, Dariusz Izak, Katarzyna Stoś</i> : Występowanie <i>Cronobacter</i> sp. w wybranych produktach spożywczych .....	172
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności .....	179
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym .....	182
<i>Anna Gręda</i> : Nowe książki .....	184
<i>Dorota Witrowa-Rajchert</i> : Wydział Nauk o Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie ma 50 lat! .....	188
Technolog Żywności .....	192

**Nr 78**

Od Redakcji .....	3
<i>Aneta Kopeć, Ewa Piątkowska, Teresa Leszczyńska, Renata Bieżanowska-Kopeć</i> : Prozdrowotne właściwości resweratrolu .....	5
<i>Marek Aljewicz, Grażyna Cichosz, Marika Kowalska</i> : Produkty seropodobne, analogi serów topionych i dojrzewających .....	16
<i>Małgorzata Wroniak, Magdalena Maszewska</i> : Oliwa z oliwek w diecie śródziemnomorskiej .....	26
<i>Agnieszka Kita, Agnieszka Tajner-Czopek, Anna Pęksa, Elżbieta Rytel, Grażyna Lisińska</i> : Wpływ dodatku przeciwutleniaczy do oleju smaźalniczego na zawartość akrylamidu w smaźonych produktach ziemniaczanych .....	37
<i>Grzegorz Pińczuk, Agnieszka Klimek-Kopyra, Henryk Pustkowiak, Tadeusz Zajęc</i> : Porównanie zawartości i wydajności oleju w zależności od sposobu nawożenia oraz klasy wczesności i typu ziarna mieszańców kukurydzy .....	47
<i>Małgorzata Tańska, Daniela Rotkiewicz</i> : Jakość tłuszczu nasion oleistych zastosowanych do produkcji wybranych rodzajów pieczywa .....	62
<i>Małgorzata Kaźmierska, Bartosz Kosmalski, Bogdan Jarosz, Magdalena Ligor, Tadeusz Trziszka</i> : Wpływ zróżnicowanego systemu chowu kur na zawartość luteiny w jajach .....	75
<i>Jolanta Calik</i> : Ocena jakości jaj sześciu rodów kur nieśnych w zależności od ich wieku .....	85
<i>Marzanna Hęś, Martyna Jeżewska, Krystyna Szymandera-Buska, Anna Gramza-Michałowska</i> : Wpływ dodatków przeciwutleniających na wybrane wskaźniki wartości odżywczej mięsa suszonego .....	94
<i>Anna M. Salejda, Grażyna Krasnowska, Urszula Tril</i> : Próba wykorzystania przeciwutleniających właściwości ekstraktu zielonej herbaty w produkcji modelowych przetworów mięsnych .....	107
<i>Grzegorz Tokarczyk, Barbara Szymczak, Mariusz Szymczak, Zdzisław Domiszewski</i> : Zmiany wybranych wskaźników chemicznych i mikrobiologicznych w procesie ciepłego wędzenia rozmrożonej siei ( <i>Coregonis clupeaformis</i> ) .....	119
<i>Jolanta Baran, Władysław Pieczonka, Maciej Pompa-Roborzyński</i> : Składniki mineralne w serach i w serwatce otrzymanych z mleka owczego i koziego .....	132
<i>Ewa Januś, Danuta Borkowska</i> : Wpływ wybranych czynników na wartość energetyczną mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej oraz montbeliarde .....	141
<i>Anna Czubaszek, Zofia Karolini-Skaradzińska, Magdalena Fularczuk</i> : Wpływ dodatku produktów z owsa na właściwości wypiekowe mieszanek żytnio-owsianych .....	150
<i>Jan Iciek, Ilona Błaszczuk, Agnieszka Papiewska, Edyta Chmal-Fudali</i> : Inaktywacja termiczna spor <i>Geobacillus stearothermophilus</i> w procesie sterylizacji .....	163
<i>Eugenia Czernyszewicz</i> : Jakość owoców w ocenie konsumenckiej .....	173
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności .....	188
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym .....	190
<i>Anna Florek-Paszkowska</i> : Nowe książki .....	192
Technolog Żywności .....	195

**Nr 79**

Od Redakcji .....	3
<i>Ewa Damian</i> : Charakterystyka suszonych rozpylowo emulsji stabilizowanych białkami mleka .....	5
<i>Katarzyna Marciniak-Lukasiak</i> : Rola i znaczenie kwasów tłuszczowych omega-3 .....	24
<i>Katarzyna Neffe-Skocińska, Marlena Gierekiewicz, Danuta Kołożyn-Krajewska</i> : Optymalizacja warunków procesu fermentacji polędwicy surowo dojrzewających z dodatkiem bakterii probiotycznych .....	36



<i>Marta Chmiel, Mirosław Słowiński, Paweł Cal</i> : Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do wykrywania wady PSE mięsa wieprzowego .....	47
<i>Urszula Tril, Anna M. Salejda, Grażyna Krasnowska</i> : Próba zwiększenia stabilności oksydacyjnej modelowych przetworów mięsnych poprzez zastosowanie soku z aronii .....	55
<i>Maria Binder, Anna Pruska-Kędzior, Zenon Kędzior, Magdalena Jankowska, Ewelina Chojnacka</i> : Charakterystyka składu frakcyjnego i właściwości reologicznych białka wypełniającego ziarna żyta .....	67
<i>Magdalena Jankowska, Zenon Kędzior, Anna Pruska-Kędzior, Ewelina Chojnacka, Maria Binder</i> : Porównanie właściwości funkcjonalnych glutenu z pszenicy samopszy i pszenicy zwyczajnej .....	79
<i>Dorota Ogródowska, Ryszard Zadernowski, Małgorzata Tańska, Sylwester Czaplicki</i> : Właściwości fizyczne nasion amarantusa ( <i>Amaranthus cruentus</i> ) pochodzącego z różnych rejonów uprawy w Polsce.....	91
<i>Joanna Kawa-Rygielska, Witold Pietrzak</i> : Zagospodarowanie odpadowego pieczywa do produkcji bioetanolu .....	105
<i>Jadwiga A. Spiel, Monika A. Pliszka, Jerzy Borowski, Agnieszka Gutkowska</i> : Skład chemiczny, cechy sensoryczne i właściwości przeciwutleniające sękacza mazurskiego .....	119
<i>Mirosława Teleszko</i> : Żurawina wielkooowocowa – możliwości wykorzystania do produkcji biożywności .....	132
<i>Elżbieta Klimczak, Elżbieta Rozpara, Bogusław Król</i> : Rozmieszczenie elagotanin w soku, mięszu i nasionach jako dodatkowe kryterium optymalnego zagospodarowania truskawek .....	142
<i>Andrzej Cendrowski, Iwona Ścibisz, Marta Mitek</i> : Wpływ warunków przechowywania na zawartość hydroksymetylofurfuralu, furfuralu i kwasu askorbinowego w dżemach z owoców jagodowych.....	155
<i>Elżbieta Lysoniewska, Stanisław Kalisz, Marta Mitek</i> : Jakość sensoryczna nektarów i napojów z czarnej porzeczki wzbogaconych ekstraktami z jeżówki purpurowej oraz zielonej herbaty .....	167
<i>Dariusz Kowalczyk</i> : Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na trwałość pozbiorną kapusty brukselskiej przechowywanej w symulowanych warunkach obrotu towarowego .....	177
<i>Grzegorz Szczepaniak, Maria Wojtatowicz</i> : Dobór szczepów <i>Yarrowia lipolytica</i> i <i>Debaryomyces hansenii</i> do szczepionki wspomagającej proces dojrzewania sera.....	192
<i>Anna Choińska, Wojciech Łaba, Anna Rodziewicz, Agata Bogacka</i> : Proteoliza keratyny piór kurzych z wykorzystaniem pozakomórkowych enzymów proteolitycznych szczepu <i>Bacillus cereus</i> B5e/sz .....	204
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności .....	214
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	216
<i>Anna Florek-Paszkowska</i> : Nowe książki .....	219
<i>Katarzyna Majewska, Małgorzata Wronkowska</i> : XVI Sesja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ.....	223
Technolog Żywności .....	224
Spis treści czasopisma „Żywność” Nr 74–79.....	226
Wykaz nazwisk Autorów w 2011 roku.....	232
Wykaz nazwisk Recenzentów w 2011 roku .....	236

## WYKAZ NAZWISK AUTORÓW W 2011 ROKU

- Adamczyk G. 74/5  
Adamska A. 74/28  
Aljewicz M. 78/16  
Banach J.K. 74/52  
Banaszkiewicz T. 74/79  
Banaś J. 77/127  
Baran J. 78/132  
Bednarski W. 76/29  
Bernacka H. 74/39  
Białecka-Florjańczyk E. 77/160  
Białek M. 74/28  
Bielañski P. 75/148  
Bienkiewicz G. 76/90  
Biesiada-Drzazga B. 74/79  
Bieżanowska-Kopeć R. 78/5  
Binder M. 79/67, 79/79  
Błajet-Kosicka A. 75/89  
Błaszczak I. 78/163  
Bobrecka-Jamro D. 76/66  
Bogacka A. 79/204  
Bogusławska-Wąs E. 75/67  
Bonczar G. 74/15, 76/98  
Borawska J. 76/29  
Borejszo Z. 76/162  
Borkowska D. 78/141  
Borowska E. J. 74/87  
Borowski J. 79/119  
Borys B. 74/39  
Brodziak A. 77/74  
Bryś J. 75/106, 75/115  
Burczyk E. 76/143, 77/94  
Cał P. 79/47  
Calik J. 78/85  
Cendrowski A. 74/99, 79/155  
Charzyńska D.G. 74/52  
Chelmińska A. 75/148  
Chmal-Fudali E. 78/163  
Chmiel M. 79/47  
Chmielewska I. 77/160  
Choińska A. 79/204  
Chojnacka E. 79/67, 79/79  
Chrzanowska K. 74/15  
Chwastowska-Siwiecka I. 75/136, 76/143, 76/153  
Cichosz G. 78/16  
Cieślik E. 75/27, 76/66  
Czaplicki S. 79/91  
Czarnowska M. 75/77  
Czerniejewska-Surma B. 76/90  
Czernyszewicz E. 78/173  
Czubaszek A. 78/150  
Daszkiewicz T. 76/109, 76/153, 77/94  
Dąbrowski W. 75/67  
Dłużewska E. 74/140  
Domaradzki P. 77/117  
Domian E. 79/5  
Domiszewski Z. 76/90, 8/119, 79/132  
Drozdzał K. 77/36  
Duliński R. 76/173  
Florek M. 77/117  
Florek-Paszowska A. 78/192, 79/219  
Florowska A. 74/140  
Fujarczuk M. 78/150  
Galus S. 77/66  
Gasik A. 74/99  
Gębusia A. 75/27  
Gierejkiewicz M. 79/36  
Gołębiewska J. 76/29  
Gonchar M. 77/45  
Górecka A. 77/84  
Górska A. 75/106, 75/115  
Grajewski J. 75/89  
Gramza-Michałowska A. 78/94  
Gręda A. 74/196, 75/177, 76/193, 77/184  
Grześkiewicz S. 75/124  
Grześkowiak E. 75/160  
Gugolek A. 76/153  
Gujska E. 75/77  
Gutkowska A. 79/119  
Hęś M. 78/94

- Iciek J. 78/163  
Izak D. 77/172  
Janiszewski P. 76/153  
Jankowska M. 79/67, 79/79  
Janocha A. 74/79  
Januś E. 78/141  
Jarmoluk A. 77/138  
Jarosz B. 78/75  
Jasiorska E. 74/140  
Jerzewska M. 75/124  
Jeżewska M. 78/94  
Juszczak L. 76/40  
Kalisz S. 79/167  
Kamińska-Kiszka E. 77/45  
Kapturowska A. 77/160  
Karolini-Skaradzińska Z. 78/150  
Kasprzak M. 74/124  
Kawa-Rygielska J. 79/105  
Kaźmierska M. 78/75  
Kędzior Z. 79/67, 79/79  
Kita A. 78/37  
Klimczak E. 79/142  
Klimek-Kopyra A. 78/47  
Kłosowski G. 75/89  
Koba-Kowalczyk M. 76/109  
Kołodziej B. 77/36  
Kołodziej K. 77/151  
Kołodziejska I. 75/180  
Kołodziejski W. 77/151  
Kolożyn-Krajewska D. 79/36  
Koncerewicz A. 74/79  
Kondratowicz J. 75/136, 76/143  
Kopeć A. 76/5, 77/24, 78/5  
Koronkiewicz A. 75/67  
Kosmalski B. 78/75  
Kostyra E. 74/192, 75/173, 76/189, 77/179, 78/188, E. 79/214  
Kostyra H. 74/192, 75/173, 76/189, 77/179, 78/188, 79/214  
Kowalska D. 75/148, 79/177  
Kowalska J. 77/57  
Kowalska M. 77/84, 78/16  
Kowalski S. 76/40  
Krasnowska G. 74/173, 77/5, 78/107, 79/55  
Kręgiel D. 75/5  
Król B. 79/142  
Król J. 77/74  
Krystyjan M. 74/5  
Krzysztoforski K. 77/103  
Kubiak D. 76/109, 76/153  
Kubiak M.S. 76/120  
Kucharska A.Z. 76/78  
Kuldo Ž. 76/143  
Le Thanh-Blicharz J. 76/53  
Lenart A. 74/152, 77/57, 77/66  
Leszczyńska J. 76/15  
Leszczyńska T. 76/5, 77/24, 78/5  
Lewandowicz G. 76/53  
Libudzisz Z. 75/5  
Ligor M. 78/75  
Lisiak D. 75/160  
Lisińska G. 78/37  
Litwińczuk A. 77/74, 77/117  
Lubiewski Z. 76/53  
Lukasiewicz M. 76/40  
Łaba W. 79/204  
Łuczyńska J. 76/162  
Łysoniewska E. 79/167  
Maciejowski K. 74/15, 76/98  
Macura R. 77/127  
Maćkiw E. 77/172  
Magda F. 75/160  
Majewska E. 77/57  
Majewska K. 79/223  
Marciniak-Łukasiak K. 79/24  
Marszałek K. 74/112  
Marzec D. 74/165  
Maszewska M. 78/26  
Mazur K. 77/151  
Michalczyk M. 77/127  
Midura A. 77/103  
Miecznikowski A. 74/152  
Mikulski D. 75/89  
Mińkowski K. 75/124  
Mitek M. 74/112, 74/99, 79/155, 79/167  
Młynek K. 76/130  
Morkis G. 74/190, 75/171, 76/186, 77/182, 78/190, 79/216  
Narwojsz A. 74/87  
Neffe-Skocińska K. 79/36

- Nowacka E. 76/5  
Ogrodowska D. 79/91  
Ostrowska-Ligeża E. 75/106, 75/115  
Palka K. 77/103  
Papiewska A. 78/163  
Pęksa A. 78/37  
Piątkowska E. 76/5, 77/24, 78/5  
Piecyk M. 75/53  
Pieczonka W. 78/132  
Piekarska J. 76/143  
Pietrzak D. 74/68  
Pietrzak W. 79/105  
Pińczuk G. 78/47  
Piórecki N. 76/78  
Pisulewska E. 76/66  
Pliszka M.A. 79/119  
Plust D. 76/90  
Podgórski W. 74/165  
Polak M. 76/120  
Pompa-Roborzyński M. 78/132  
Pruska-Kędzior A. 79/67, 79/79  
Pustkowiak H. 78/47  
Rodziewicz A. 79/204  
Rotkiewicz D. 78/62  
Rozpara E. 79/142  
Rutkowska J. 74/28  
Rygała A. 75/5  
Rytel E. 78/37  
Rzedzicki Z. 74/124  
Rzewuska K. 77/172  
Sadowska M. 75/180  
Salejda A.M. 74/173, 78/107, 79/55  
Sawicki W. 75/67  
Semeriak K. 77/138  
Sibirna L. 77/45  
Sibirny V. 77/45  
Siekierko U. 76/120  
Sikora M. 74/5, 76/40  
Sikora T. 77/5  
Siminska E. 74/39  
Skalecki P. 77/117  
Skąpska S. 74/112  
Słowianek M. 76/15  
Słowiński M. 79/47  
Socha S. 74/79  
Sokół-Łętowska A. 76/78  
Spiel J.A. 79/119  
Starzyńska-Janiszewska A. 76/173  
Stolarzewicz I. 77/160  
Stoś K. 77/172  
Stój A. 75/17  
Subda R. 76/90  
Sykut-Domańska E. 74/124, 75/38  
Szczepaniak G. 79/192  
Szemberg M. 75/53  
Szymandera-Buszka K. 78/94  
Szymczak B. 75/67, 78/119, 79/132  
Szymczak M. 78/119, 79/132  
Ścibisz I. 74/99, 79/155  
Śmiecińska K. 75/136  
Tajner-Czopek A. 78/37  
Tańska M. 78/62, 79/91  
Tobiasz-Salach R. 76/66  
Tokarczyk G. 78/119, 79/132  
Tomczuk K. 77/172  
Tońska E. 76/162  
Trejda E. 74/68  
Tril U. 78/107, 79/55  
Trziszka T. 78/75  
Voelkel E. 76/53  
Wajda S. 76/109, 77/94  
Walaszczyk E. 74/165  
Walczycka M. 74/15, 76/98  
Wesołowski T. 79/90  
Węsierska E. 77/103  
Wilkowicz I. 75/38  
Winarski R. 75/109  
Winarski R. 75/136  
Winarski R. 77/94  
Wirkowska M. 75/106, 75/115  
Wit Ł. 77/45  
Witkowicz R. 76/66  
Witrowa-Rajchert D. 77/188  
Wojtatowicz M. 79/192  
Wroniak M. 78/26  
Wronkowska M. 79/223  
Wszolek M. 76/98  
Zadernowski R. 79/91  
Zajac M. 77/103  
Zajac T. 78/47

*Zarzycki P. 75/38*

*Ziaro M. 74/68*

*Żbikowska A. 77/84*

*Żebrowska A. 76/98*

*Żywica R. 74/52*

## WYKAZ NAZWISK RECENZENTÓW W 2011 ROKU

Zamykamy 18. rok wydawania czasopisma „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”. Redakcja przekazuje wyrazy wdzięczności PT Recenzentom za opiniotwórczą i społeczną pracę na rzecz naszego dwumiesięcznika. Dziękujemy Państwu za wspieranie naszych wysiłków nad doskonaleniem poziomu naukowego publikowanych artykułów.

*Prof. dr hab. Bohdan Achremowicz*  
*Prof. dr hab. Ewa Babicz-Zielińska*  
*Prof. dr hab. Nina Barylko-Pikielna*  
*Prof. dr hab. Włodzimierz Bednarski*  
*Prof. dr hab. Paweł Bielański*  
*Dr inż. Sylwia Bonin*  
*Prof. dr hab. Anna Brzozowska*  
*Prof. dr hab. Genowefa Bonczar*  
*Prof. dr hab. Eulalia J. Borowska*  
*Prof. dr hab. Karol Borzuta*  
*Prof. dr hab. Anna Brzozowska*  
*Prof. dr hab. Piotr Bykowski*  
*Prof. dr hab. Alicja Ceglińska*  
*Prof. dr hab. Józefa Chrzanowska*  
*Prof. dr hab. Grażyna Cichosz*  
*Prof. dr hab. Katarzyna Czaczyk*  
*Prof. dr hab. Janusz Czapski*  
*Prof. dr hab. Zbigniew Czarniecki*  
*Dr hab. inż. Anna Czubaszek*  
*Prof. dr hab. Krzysztof Daszkiewicz*  
*Prof. dr hab. Waldemar Dąbrowski*  
*Dr inż. Anna Diowks*  
*Prof. dr hab. Zbigniew J. Dolatowski*  
*Prof. dr hab. Teresa Fortuna*  
*Prof. dr hab. Halina Gambuś*  
*Prof. dr hab. Jan Gawęcki*  
*Prof. dr hab. Elżbieta Gujska*  
*Dr hab. inż. Waldemar Gustaw*  
*Prof. dr hab. Piotr Heczko*  
*Prof. dr hab. Tomasz Jankowski*  
*Prof. dr hab. Henryk Jeleń*  
*Dr inż. Stanisław Kalisz*  
*Prof. dr hab. Alicja Kawka*  
*Dr hab. inż. Zenon Kędzior*  
*Prof. dr hab. Jacek Kijowski*

*Prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska*  
*Prof. dr hab. Wiesław Kopeć*  
*Prof. dr hab. Józef Korczak*  
*Prof. dr hab. Henryk Kostyra*  
*Prof. dr hab. Lucjan Krala*  
*Prof. dr hab. Krzysztof Krygier*  
*Prof. dr hab. Anna Kwiatkowska*  
*Prof. dr hab. Kazimierz Lachowicz*  
*Prof. dr hab. Eleonora Ledóchowska*  
*Prof. dr hab. Andrzej Lenart*  
*Prof. dr hab. Tomasz Lesiów*  
*Prof. dr hab. Teresa Leszczyńska*  
*Prof. dr hab. Grażyna Lewandowicz*  
*Prof. dr hab. Zdzisława Libudzisz*  
*Prof. dr hab. Grażyna Lisińska*  
*Prof. dr hab. Zygmunt Litwińczuk*  
*Prof. dr hab. Łucja Łaniewska-Trokenheim*  
*Prof. dr hab. Katarzyna Majewska*  
*Prof. dr hab. Maria Malecka*  
*Prof. dr hab. Jan Michniewicz*  
*Prof. dr hab. Stanisław Mleko*  
*Dr inż. Maria Modzelewska-Kapituła*  
*Dr inż. Agnieszka Nawirska-Olszańska*  
*Prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kaluca*  
*Prof. dr hab. Mieczysław Obiedziński*  
*Prof. dr hab. Jan Oszmiański*  
*Prof. dr hab. Irena Perucka*  
*Prof. dr hab. Andrzej Pisula*  
*Prof. dr hab. Edward Pospiech*  
*Prof. dr hab. Arnold Reps*  
*Prof. dr hab. Daniela Rotkiewicz*  
*Doc. dr hab. Helena Rybak-Chmielewska*  
*Prof. dr hab. Zbigniew Rzedzicki*  
*Prof. dr hab. Małgorzata Schlegel-Zawadzka*  
*Prof. dr hab. Tadeusz Sikora*

*Prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski*  
*Dr inż. Bartosz Sołowiej*  
*Prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana*  
*Prof. dr hab. Stefan S. Smoczyński*  
*Dr inż. Krystyna Stoś*  
*Prof. dr hab. Krzysztof Surówka*  
*Prof. dr hab. Krzysztof Szkucik*  
*Prof. dr hab. Maria Śmiechowska*  
*Prof. dr hab. Tadeusz Trziszka*  
*Prof. dr hab. Tomasz Twardowski*  
*Dr hab. inż. Andrzej Tyburcy*  
*Prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz*  
*Prof. dr hab. Stanisław Wajda*

*Prof. dr hab. Lidia M. Wądołowska*  
*Dr inż. Wiesław Wiczkowski*  
*Prof. dr hab. Danuta Witkowska*  
*Prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert*  
*Prof. dr hab. Maria Wojtatowicz*  
*Dr inż. Małgorzata Wronkowska*  
*Prof. dr hab. Ryszard Zadernowski*  
*Prof. dr hab. Lidia Zander*  
*Prof. dr hab. Renata Zawirska-Wojtasiek*  
*Prof. dr hab. Stefan Ziajka*  
*Dr hab. inż. Małgorzata Ziarno*  
*Prof. dr hab. Henryk Zieliński*  
*Prof. dr hab. Stanisław Zmarlicki*  
*Prof. dr hab. Zofia Żakowska*

**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.: 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
Dr hab. Maria Śmiechowska, prof. AM Oddział Gdański	AM, ul. Morska 81-87, 81-225 GDYNIA Tel.: 058 690 15 62; e-mail: smiemari@am.gdynia.pl
Dr inż. Joanna Stadnik Oddział Lubelski	UP, ul. Skromna 8, 20-704 LUBLIN Tel.: 081 462 33 41; e-mail: joanna.stadnik@up.lublin.pl
Prof. dr hab. Lucjan Krala Oddział Łódzki	PL, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 ŁÓDŹ Tel.: 042 631 34 54 (66); e-mail: lucjan.krala@p.lodz.pl
Prof. hab. inż. Grażyna Jaworska Oddział Małopolski	UR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW Tel. 012 662 47 54; e-mail: rrgjawor@cyf-kr.edu.pl
Dr hab. Katarzyna Majewska, prof. UWM Oddział Olsztyński	UWM, ul. Słoneczna 44A, 10-718 OLSZTYN Tel.: 089 523 41 70; e-mail: kasia@uwm.edu.pl
Dr inż. Arkadiusz Żych Oddział Szczeciński	ZUT, ul. Kazimierza Królewicza 3, 71-550 SZCZECIN Tel.: 091 449 66 00 wew. 6583; e-mail: arkadiusz.zych@zut.edu.pl
Dr inż. Dorota Nowak Oddział Warszawski	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel.: 022 593 75 62; e-mail: dorota_nowak@sggw.pl
Prof. dr hab. Grażyna Lewandowicz Oddział Wielkopolski	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 061 846 60 03; e-mail: prezes.ow.pttz@gmail.com
Dr hab. inż. Agnieszka Kita, prof. UP Oddział Wrocławski	UP, ul. Norwida 25/27, 50-375 WROCŁAW Tel.: 071 320 50 38; e-mail: agnieszka.kita@wnoz.up.wroc.pl
<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@wsiiz.pl
Prof. dr hab. Edward Pospiech Technologii Mięsa	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 061 848 72 60; e-mail: pospiech@up.poznan.pl
Prof. dr hab. Krzysztof Krygier Chemii i Technologii Tłuszczów	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel.: 022 847 58 17; E-mail: krzysztof_krygier@sggw.pl
Prof. dr hab. Waław Leszczyński Technologii Węglowodanów	UP, ul. Norwida 25/27, 50-375 WROCŁAW Tel.: 071 320 52 21; Fax: 071 320 52 73
Prof. dr hab. Janusz Czapski Technologii Owoców i Warzyw	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 061 848 72 72; e-mail: czapski@up.poznan.pl
Dr inż. Katarzyna Marciniak-Łukasiak Młodej Kadry Naukowej	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA e-mail: katarzyna_marciniak_lukasiak@sggw.pl