



# ŻYWNOŚĆ

*Nauka Technologia Jakość*

---

# FOOD

*Science Technology Quality*

**Nr 5 (84)**

**Kraków 2012**

**Rok 19**

**Redaktor naczelny:** prof. dr hab. Tadeusz Sikora; tel./fax. 12 293-50-54; e-mail: sikorat@uek.krakow.pl

**Sekretarz redakcji:** dr Ewa Ślawska; tel. 12 662-48-30; e-mail: wnptz@wp.pl

**Redaktorzy:** prof. dr hab. Włodzimierz Grajek (biotechnologia), prof. dr hab. Grażyna Jaworska (żywność pochodzenia roślinnego), prof. dr hab. Danuta Kolożyn-Krajewska (mikrobiologia, bezpieczeństwo i higiena żywności, żywność pochodzenia zwierzęcego), 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. Tadeusz Sikora (jakość i bezpieczeństwo żywności, zarządzanie jakością, żywność pochodzenia zwierzęcego i towaroznawstwo żywności), prof. dr hab. Stefan Ziajka (technologia mleczarstwa, zarządzanie jakością)

**Redaktor statystyczny:** dr Antoni Goryl

**Stali współpracownicy:** dr inż. Anna Florek-Paszowska (Kraków), prof. dr hab. Jacek Kijowski (Poznań), dr Grażyna Morkis (Warszawa), prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana (Olsztyn)

**Rada Naukowa:** prof. dr Antoni Rutkowski (przewodniczący), dr hab. Kazimierz Dąbrowski (sekretarz), prof. dr hab. Barbara Baraniak, prof. dr hab. Nina Baryłko-Pikielna, prof. dr hab. Włodzimierz Bednarski, prof. dr hab. Józefa Chrzanowska, prof. dr hab. Janusz Czapski, prof. dr hab. Zbigniew Czarnecki, prof. dr Henryk Daun (USA), prof. dr hab. Teresa Fortuna, prof. dr hab. Mariola Friedrich, prof. dr hab. Jan Gawęcki, prof. dr hab. Stanisław Gwiazda, prof. dr Jerzy Jankun (USA), dr Józef Korolczuk (Francja), prof. dr hab. Henryk Kostyra, prof. dr hab. Andrzej Lenart, prof. dr hab. Zdzisława Libudzisz, prof. dr Marian Nacz (Kanada), prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałużka, prof. dr hab. Jan Oszmiański, prof. dr Jan Pokorny (Czechy), prof. dr Roman Przybylski (Kanada), prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, dr hab. Bogusław Staniewski, prof. UWM, dr Alina Surmacka-Szcześniak (USA), prof. dr hab. Krzysztof Surówka, prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski, dr Andrzej Sośnicki (USA), prof. dr hab. Zdzisław Targoński, prof. dr hab. Tadeusz Trziszka, prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz, prof. dr hab. Erwin Wąsowicz, prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert, dr John Wojciak (Kanada), prof. dr hab. Maria Wojtatowicz

**Konsultanci naukowci:** prof. dr hab. Zbigniew Duda, prof. dr hab. Adolf Horubała, prof. dr hab. Jan Kiszka, prof. dr hab. Helena Oberman

**WYDAWCA:**

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI  
WYDAWNICTWO NAUKOWE PTTŻ

W latach 1994 - 1999 wydawcą kwartalnika był Oddział Małopolski PTTŻ

© Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków 2012  
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:**

30-149 KRAKÓW, ul. Balicka 122

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

# ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość

Organ naukowy PTTŻ – dwumiesięcznik

Nr 5 (84)

Kraków 2012

Rok 19

## SPIS TREŚCI

Od Redakcji.....	3
ANNA PIOTROWSKA, KATARZYNA ŚWIĄDER, BOŻENA WASZKIEWICZ-ROBAK, FRANCISZEK ŚWIDERSKI: Możliwości uzyskania mięsa i przetworów z mięsa wieprzowego o podwyższonej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3.....	5
EWA CZARNIECKA-SKUBINA, DOROTA NOWAK: System śledzenia ruchu i pochodzenia żywności jako narzędzie zapewnienia bezpieczeństwa konsumentów.....	20
MIROŚLAWA TELESZKO, ANETA WOJDYŁO, JAN OSZMIAŃSKI: Zawartość kwasu elagowego i spolimerizowanych proantocyjanidyn w pseudoowocach wybranych gatunków róż.....	37
ANDRZEJ CENDROWSKI, MARTA MITEK, INGA SIESTRZEWITOWSKA: Wpływ procesu technologicznego na zawartość antocyjanów i barwę konfitur z płatków róży pomarszczonej ( <i>Rosa rugosa</i> ).....	47
MAŁGORZATA NOWACKA, GRZEGORZ JANIĄK, MARCIN KIDOŃ, JANUSZ CZAPSKI, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Zastosowanie modeli matematycznych do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej suszonej marchwi purpurowej i pomarańczowej.....	60
KATARZYNA KĘDZIERSKA, ZBIGNIEW PAŁACHA: Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne liofilizowanej marchwi.....	73
MARZENA A. PRZYBYSZ, ELŻBIETA DŁUŻEWSKA, MICHAŁ KORSZEŃ: Wpływ rodzaju nośnika na trwałość przechowalniczą naturalnego $\beta$ -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego.....	84
DARIUSZ KOWALCZYK, BARBARA BARANIAK: Wpływ wybranych polisacharydów na właściwości fizykochemiczne filmów jadalnych otrzymanych na bazie białek grochu.....	99
MACIEJ NASTAJ: Wpływ chlorku sodu na właściwości reologiczne pian otrzymanych z albuminy wysoko pienistej.....	113
ROBERT BOROWIAK, GRZEGORZ LEŚNIEWSKI: Próba zwiększenia funkcjonalności preparatów otrzymanych metodą wysokotemperaturowej modyfikacji lizozymu.....	124
JAROSŁAWA RUTKOWSKA, IZABELA SINKIEWICZ, AGATA ADAMSKA: Profil kwasów tłuszczowych mleka pochodzącego od krów żywnych w systemie TMR.....	135
AGATA ADAMSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA: Sezonowe zmiany składu triacylogliceroli w tłuszczu mleka krów rasy simentalskiej z regionu mazowieckiego.....	145
KATARZYNA SKRZYPCZAK, WALDEMAR GUSTAW: Wpływ dodatku prebiotyków i białek serwatkowych na właściwości fizykochemiczne biojogurtów.....	155
PAVOL BAJZIK, JOSEF GOLIAN, RADOŠLAV ŽIDEK, MARTIN KRALL, MARIA WALCZYCKA, JOANNA TKACZEWSKA: Identyfikacja gatunku karp zwyczajny ( <i>Cyprinus carpio</i> ) przy użyciu real-time PCR.....	166
JOANNA TKACZEWSKA, WŁADYSŁAW MIGDAŁ: Porównanie wydajności rzeźnej, zawartości podstawowych składników odżywczych oraz poziomu metali ciężkich w mięśniach pstrąga tęczowego ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ) pochodzącego z różnych rejonów Polski.....	177
KRYSTYNA GUTKOWSKA, MARTA SAJDAKOWSKA, SYLWIA ŻAKOWSKA-BIEMANS, IWONA KOWALCZUK, ANNA KOZŁOWSKA, ANNA OLEWNIK-MIKOŁAJEWSKA: Poziom akceptacji zmian na rynku żywności pochodzenia zwierzęcego w opinii konsumentów.....	187
GRAŻYNA MORKIS: Zakres wdrożenia obligatoryjnych systemów zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego i zarządzania jakością w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego w Polsce.....	203
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interakcje składników żywności.....	215
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	219
ANNA FLOREK-PASZKOWSKA: Nowe książki.....	223
Twórcy polskiej nauki o żywności.....	227
XVII SESJA SEKCJI MŁODEJ KADRY NAUKOWEJ PTTŻ PT. „OBLICZA ŻYWNOŚCI”.....	233
<b>Technolog Żywności.....</b>	<b>236</b>

*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 5 (84)

Kraków 2012

Vol. 19

## CONTENTS

From the Editor.....	3
ANNA PIOTROWSKA, KATARZYNA ŚWIĄDER, BOŻENA WASZKIEWICZ-ROBAK, FRANCISZEK ŚWIDERSKI: Possibilities to produce pork meat and pork meat products with increased content of n-3 polyunsaturated fatty acids .....	5
EWA CZARNIECKA-SKUBINA, DOROTA NOWAK: System for tracking and tracing flow and origin of food as tool to ensure consumer safety.....	20
MIROŚŁAWA TELESZKO, ANETA WOJDYŁO, JAN OSZMIAŃSKI: Content of ellagic acid and polymerized proanthocyanidins in pseudo fruits of selected rose species .....	37
ANDRZEJ CENDROWSKI, MARTA MITEK, INGA SIESTRZEWITOWSKA: Effect of technological process on content of anthocyanins and colour of confitures from petals of wrinkled rose ( <i>Rosa rugosa</i> )....	47
MAŁGORZATA NOWACKA, GRZEGORZ JANIĄK, MARCIN KIDOŃ, JANUSZ CZAPSKI, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Applying mathematical models to describe water vapour adsorption isotherms of dried purple and orange carrots.....	60
KATARZYNA KĘDZIERSKA, ZBIGNIEW PAŁACHA: Effect of temperature on water sorption properties of freeze-dried carrots .....	73
MARZENA A. PRZYBYSZ, ELŻBIETA DŁUŻEWSKA, MICHAŁ KORSZEŃ: Effect of carrier type on storage stability of natural $\beta$ -carotene microencapsulated using spray drying .....	84
DARIUSZ KOWALCZYK, BARBARA BARANIAK: Effect of selected polysaccharides on physicochemical properties of edible films produced on the basis of pea proteins .....	99
MACIEJ NASTAJ: Effect of sodium chloride on rheological properties of foams obtained from powdered high whip albumin.....	113
ROBERT BOROWIAK, GRZEGORZ LEŚNIEWSKI: Attempt to increase functionality of preparations produced by high-temperature modification of lysozyme.....	124
JAROSŁAWA RUTKOWSKA, IZABELA SINKIEWICZ, AGATA ADAMSKA: Profile of fatty acids in milk from cows fed on total mixed ration system .....	135
AGATA ADAMSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA: Seasonal changes in triacylglycerols composition in milk fat from simmental cows in Mazovia region .....	145
KATARZYNA SKRZYPCZAK, WALDEMAR GUSTAW: Effect of prebiotics and whey proteins on physicochemical properties of bio-yogurt .....	155
PAVOL BAJZIK, JOSEF GOLIAN, RADOSLAV ŽIDEK, MARTIN KRALL, MARIA WALCZYCKA, JOANNA TKACZEWSKA: Identification of the common carp ( <i>Cyprinus carpio</i> ) species using real-time PCR methods .....	166
JOANNA TKACZEWSKA, WŁADYSŁAW MIGDAŁ: Comparison of slaughter yield, contents of basic nutrients, and levels of heavy metals in muscles of rainbow trout ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ) originating from various regions in Poland .....	177
KRYSTYNA GUTKOWSKA, MARTA SAJDAKOWSKA, SYLWIA ŻAKOWSKA-BIEMANS, IWONA KOWALCZUK, ANNA KOZŁOWSKA, ANNA OLEWNIK-MIKOŁAJEWSKA: Acceptance level referring to changes in market of animal-originating food products according to consumer opinion.....	187
GRAŻYNA MORKIS: Scope of implementation of obligatory food safety and food quality management systems in food industry enterprises in Poland .....	203
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interactions among food components.....	215
GRAŻYNA MORKIS: Food problems in Polish and EU legislation .....	219
ANNA FLOREK-PASZKOWSKA: Book reviews .....	223
Creators of the Polish food science.....	227
The 17th Session of the Section of Young Academics, The Polish Society of Food Technologists entitled „FACES OF FOOD” .....	233
<b>The Food Technologist.....</b>	<b>236</b>

*Only reviewed papers are published*

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



## OD REDAKCJI

Szanowni Czytelnicy,

przekazujemy Państwu nr **5 (84)** naszego czasopisma, a w nim obok stałych działów, przede wszystkim wiele interesujących i wartościowych artykułów z różnych ośrodków naukowych w kraju.

**Miło nam poinformować, że nasz dwumiesięcznik jest na liście A z liczbą 15 punktów. Jest to sukces wszystkich: Autorów, Recenzentów, życzliwego wsparcia przez Radę Naukową i Redakcji. Teraz naszym wspólnym zadaniem jest co najmniej utrzymanie osiągniętego poziomu.**

W związku z nowymi kryteriami oceny czasopism naukowych, przedstawionych przez MNiSzW, dostosowaliśmy również nasze wymagania redakcyjne do tych kryteriów. Uprzejmie prosimy Autorów o dokładne zapoznanie się z tymi wymaganiami na stronie <http://www.pttz.org/zyw/index.html>

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.

Kraków, październik 2012 r.

Redaktor Naczelny



*Tadeusz Sikora*

**Komitet Nauk o Żywności  
Polskiej Akademii Nauk**

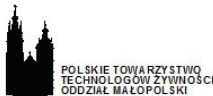


**Wydział Technologii Żywności  
Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja  
w Krakowie**



oraz

**Polskie Towarzystwo Technologów Żywności  
Oddział Małopolski**



zapraszają na

**XLI Sesję Komitetu Nauk o Żywności Polskiej Akademii Nauk  
pt.: „Innowacyjność w nauce o żywności i żywieniu”**

**Kraków, 2 - 3 lipca 2013 r.**

Kontakt: dr inż. Dorota Gałkowska  
e-mail: [sesjapan@ur.krakow.pl](mailto:sesjapan@ur.krakow.pl)  
tel./fax (12) 662-47-46

ANNA PIOTROWSKA, KATARZYNA ŚWIĄDER,  
BOŻENA WASZKIEWICZ-ROBAK, FRANCISZEK ŚWIDERSKI

## MOŻLIWOŚCI UZYSKANIA MIĘSA I PRZETWORÓW Z MIĘSA WIEPRZOWEGO O PODWYŻSZONEJ ZAWARTOŚCI WIELONIENASYCONYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH n-3

### Streszczenie

W pracy scharakteryzowano właściwości prozdrowotne wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3 oraz dokonano oceny możliwości zwiększenia ich zawartości w mięsie wieprzowym i jego przetworach. Najczęstszym sposobem zwiększenia zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w mięsie wieprzowym jest stosowanie w paszach zwierząt dodatku siemienia lnianego, oleju lnianego, oleju rybnego, a także preparatów z alg morskich. W przetworach mięsnych cel ten można osiągnąć poprzez: 1) wykorzystanie mięsa tuczników karmionych paszami z dodatkiem składników będącymi źródłem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3, 2) zastąpienie części dodawanego w procesie produkcji tłuszczu zwierzęcego olejem roślinnym lub rybnym. Pożądane żywieniowo zwiększenie udziału wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w mięsie i jego przetworach może jednak prowadzić do szeregu niekorzystnych zmian jakości sensorycznej i obniżenia trwałości otrzymanego wyrobu. Wynika to m.in. z podatności wielonienasyconych kwasów tłuszczowych na procesy utleniania. Dlatego istotne znaczenie ma określenie optymalnego poziomu wzbogacenia, a także stosowanie przeciwutleniaczy, szczególnie naturalnych.

**Słowa kluczowe:** mięso wieprzowe, przetwory mięsne, kwas  $\alpha$ -linolenowy, kwas eikozapentaenowy (EPA), kwas dokozaheksaenowy (DHA)

### Wprowadzenie

Pod względem wartości odżywczej mięso wieprzowe zalicza się do bardzo cennych surowców spożywczych. Wynika to z wysokiej zawartości pełnowartościowego białka zwierzęcego, którego ilość, w zależności od elementu kulinarnego, waha się w granicach od 20 do 35 %. W diecie człowieka mięso dostarcza również istotnych ilości dobrze przyswajalnego żelaza, niezbędnego do syntezy hemoglobiny, a także

---

*Dr inż. A. Piotrowska, dr inż. K. Świąder, prof. dr hab. B. Waszkiewicz-Robak, prof. dr hab. F. Świderski, Katedra Żywności Funkcjonalnej i Towaroznawstwa, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-787 Warszawa*

innych składników mineralnych, takich jak: cynk, selen i miedź, wchodzących w skład wielu enzymów. Dodatkową cechą mięsa jest też istotna żywieniowo zawartość witamin z grupy B oraz witamin antyoksydacyjnych. Jest ono również cennym źródłem związków bioaktywnych dla organizmu człowieka. Należą do nich: tauryna, karnozyna, koenzym Q10 (ubichinon) kreatyna i in. Tauryna wykazuje m.in. działanie przeciwmiażdżycowe, obniżające napięcie mięśniowe, podnoszące sprawność umysłową i psychiczną. Karnozyna charakteryzuje się właściwościami przeciwutleniającymi, obniża toksyczność jonów metali poprzez działanie chelatujące. Koenzym Q10 wzmacnia system odpornościowy, wykazuje działanie przeciwutleniające, zapobiega wystąpieniu choroby wieńcowej [2, 3, 4, 33, 40]. Niestety wśród współczesnych konsumentów panuje negatywna opinia na temat spożycia mięsa wieprzowego i jego przetworów. Wynika to między innymi z faktu, że są one źródłem tłuszczu zwierzęcego o niekorzystnym profilu kwasów tłuszczowych. Badania naukowe wykazują istotną rolę spożycia tłuszczu jako czynnika wpływającego na rozwój chorób, takich jak: otyłość, choroby sercowo-naczyniowe i niektóre postaci nowotworów. W zapobieganiu ich wystąpienia oprócz poziomu tłuszczu w diecie, istotny jest jego skład, czyli wzajemne proporcje nasyconych, jednonienasyconych i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych [19, 22, 40]. Badania nad rolą czynników dietetycznych w rozwoju chorób cywilizacyjnych skupiają uwagę naukowców w kierunku możliwości zwiększenia udziału w mięsie wieprzowym wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3, a tym samym obniżenia niekorzystnego stosunku n-6 do n-3, który w diecie człowieka powinien wynosić 4 : 1. Wskaźnik ten jest szczególnie wysoki w mięsie uzyskanym od tuczników intensywnie karmionych koncentratami paszowymi z dużym udziałem ziaren zbóż i nasion roślin oleistych, będących bogatym źródłem kwasu linolowego (LA n-6). W zależności od rodzaju paszy stosowanej w żywieniu zwierząt, może on osiągać wartości od 7 : 1 do 23 : 1. Z uwagi na zdrowie człowieka bardzo pożądanym jest więc dodatek do paszy dla zwierząt składników będących źródłem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 [6, 8, 21, 28, 31, 35, 36, 42, 43]. W produkcji przetworów mięsnych modyfikację profilu kwasów tłuszczowych można osiągnąć również poprzez bezpośrednie zastąpienie w recepturze produktu części tłuszczu zwierzęcego olejem roślinnym lub rybnym [1, 5, 23, 29, 38].

### **Znaczenie wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 dla zdrowia człowieka**

Do grupy wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 należą: kwas  $\alpha$ -linolenowy ALA (18:3), kwas eikozapentaenowy EPA (20:5) oraz kwas dokozaheksaenowy DHA (22 : 6). Kwas  $\alpha$ -linolenowy jest prekursorem długołańcuchowych kwasów tłuszczowych n-3. Jego odpowiednia podaż w diecie jest bardzo istotna. Jak wykazują badania, dietę typu zachodniego cechuje nadmierne spożycie kwasów tłuszczowych z rodziny n-6 w stosunku do n-3. W tych warunkach biokonwersja kwasu

$\alpha$ -linolenowego do EPA i DHA może zostać całkowicie zahamowana, co powoduje negatywne konsekwencje zdrowotne. Dane z badań eksperymentalnych i epidemiologicznych wskazują na szereg korzyści zdrowotnych wynikających z odpowiedniego poziomu spożycia długołańcuchowych form wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3. Wchodzą one w skład fosfolipidów błon komórkowych, wpływając na ich strukturę i przepuszczalność. EPA jest prekursorem wewnątrzustrojowej syntezy eikozanoidów – substancji hormonopodobnych o szerokim spektrum działania. Zbyt mała jego podaż w diecie powoduje nadmierną produkcję eikozanoidów z kwasu arachidonowego AA (20 : 4 n-6), które cechują się wysoką aktywnością biologiczną i produkowane w nadmiarze stymulują progresję zmian miażdżycowych i zakrzepowych, silne reakcje zapalne i alergiczne (szczególnie u osób wrażliwych) oraz proliferację komórek i rozrost nowotworowy (głównie w obrębie gruczołu sutkowego, jelita grubego i prostaty). Wykazano, że EPA przyjmowany z dietą zastępuje część AA w fosfolipidach błon komórkowych, stając się prekursorem syntezy eikozanoidów o działaniu przeciwwakrzepowym, przeciwzapalnym, hamującym karcinogenezę i nadmierną kurczliwość naczyń krwionośnych. Odpowiednia podaż długołańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w diecie zapewnia równowagę fizjologiczną ustroju i zapobiega rozwojowi szeregu schorzeń cywilizacyjnych. Wykazano, że wpływają one m.in. na hamowanie rozwoju schorzeń układu krążenia, zakrzepów naczyń, niektórych postaci nowotworów, reakcji zapalnych i alergicznych, obniżenie poziomu triacylogliceroli i podwyższenie korzystnej frakcji HDL cholesterolu w surowicy krwi [7, 10, 11, 15, 26, 32, 41]. DHA jest ważnym składnikiem strukturalnym wysoko aktywnej tkanki nerwowej, zwłaszcza kory mózgu i siatkówki oka. Stanowi do 60 % sumy kwasów tłuszczowych w fosfolipidach neuronów i odgrywa kluczową rolę w rozwoju układu nerwowego podczas życia płodowego i we wczesnym dzieciństwie, a także w jego prawidłowym funkcjonowaniu w wieku późniejszym [26]. Wg wyników badań epidemiologicznych przeprowadzonych w wielu krajach zmniejszenie spożycia długołańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 jest związane ze wzrostem częstości depresji i zaostrzeniem jej objawów [32]. Wskazano na związek pomiędzy spożyciem EPA i DHA a rozwojem zespołu nadpobudliwości psychoruchowej z deficytem uwagi (ADHD), dysleksją, dysgrafią i autyzmem [32, 37]. Spożycie odpowiedniej ilości DHA jest szczególnie ważne dla kobiet w okresie ciąży i karmienia. Związek ten jest niezbędny do prawidłowego rozwoju układu nerwowego płodu, zmniejsza również ryzyko przedwczesnego porodu i wystąpienia objawów depresji poporodowej [9, 32, 37]. Odpowiedni poziom spożycia wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3, zwłaszcza DHA, jest istotny również dla osób w podeszłym wieku. Wraz z wiekiem zmniejsza się bowiem aktywność  $\Delta$ 4-desaturazy, prowadząc do hamowania syntezy DHA i możliwości zaburzeń funkcjonowania układu nerwowego ludzi starszych [32].

Wobec roli jaką wielonienasycone kwasy tłuszczowe n-3 pełnią w prawidłowym rozwoju i funkcjonowaniu organizmu, w tym także w prewencji niezakaźnych chorób przewlekłych, szczególnego znaczenia nabiera ich odpowiednia podaż w diecie. Produkty spożywcze, w tym również mięso wieprzowe i jego przetwory o podwyższonym udziale n-3 PUFA i korzystnym stosunku n-6 do n-3, umożliwiają zwiększenie spożycia tych cennych substancji bioaktywnych bez radykalnych zmian nawyków żywieniowych.

### **Możliwości zwiększenia zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w mięsie wieprzowym**

Do najważniejszych czynników środowiskowych wpływających zarówno na zawartość tłuszczu w mięsie, jak i jego skład należy żywienie. Świnie są zwierzętami monogastrycznymi, dzięki czemu w większym stopniu niż u przeżuwaczy można na drodze żywieniowej modyfikować profil kwasów tłuszczowych w ich tkankach. W ostatnich latach trwają intensywne prace badawcze mające na celu określenie możliwości zwiększenia zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w mięsie wieprzowym, poprzez modyfikowanie składu pasz tuczniaków. W tym celu w żywieniu zwierząt stosuje się dodatek oleju lnianego, siemienia lnianego, oleju rybiego, a także preparatów alg morskich [6, 21, 28, 30, 31, 35, 36, 43]. W wielu pracach badawczych podjęto zagadnienia doboru odpowiedniego poziomu ich dodatku do pasz, tak aby modyfikacja diety nie wpływała negatywnie na dobrostan zwierząt, nie pogarszała cech sensorycznych i przydatności technologicznej mięsa. Zbyt wysoki poziom dodatku może przyczynić się do niekorzystnych zmian smaku i zapachu mięsa oraz konsystencji tłuszczu (nadmierna miękkość, mazistość), a także negatywnie wpływać na trwałość [12, 13, 14, 30, 42]. Zwiększenie udziału wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w diecie zwierząt wymaga odpowiedniej ochrony przeciw procesom utleniania, poprzez stosowanie witamin antyoksydacyjnych np. witaminy E,  $\beta$ -karotenu, witaminy C.

Olej lniany i siemię lniane stanowią źródło kwasu  $\alpha$ -linolenowego – prekursora EPA i DHA. Wykazano, że zastosowanie ich dodatku do paszy zwierząt wpływa na zwiększenie zawartości ALA i EPA w otrzymanym mięsie. Dane dotyczące wpływu na poziom DHA są niejednoznaczne. W niektórych badaniach obserwowano zwiększenie poziomu kwasu dokozaheksaenowego [6, 18, 30], w innych zmiany te były statystycznie nieistotne [12, 13, 19, 21, 28, 31]. Różnice te mogą wynikać zarówno z odmiennego poziomu dodatku składnika wzbogacającego, jak i różnych pasz stosowanych w eksperymentach badawczych. Dodatek oleju lnianego bądź siemienia lnianego dostarcza organizmowi zwierząt kwasu  $\alpha$ -linolenowego – prekursora EPA i DHA. Przy wysokim poziomie w paszy wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-6 w stosunku do zawartości ALA, proces biokonwersji do EPA i DHA może zostać zahamowany,

w wyniku rywalizacji o enzymy cyklu elongacji i desaturacji [21, 24, 27]. Corino i wsp. [6] wykazali, że 5 % dodatek ekstrudowanego siemienia lnianego do diety tuczników zmniejszył w mięsie stosunek n-6 do n-3 od wartości 12 : 1 (grupa kontrolna) do poziomu 5 : 1. Modyfikacja składu paszy nie wpłynęła na zawartość tłuszczu w tuszy, masę uzyskanego schabu, a także pH i barwę mięsa. Stwierdzono natomiast istotny wpływ żywienia zwierząt na poziom wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3: ALA, EPA i DHA w tłuszczu zarówno mięśnia najdłuższego grzbietu, jak i słoniny. W mięśniu najdłuższym grzbietu poziom ALA wzrósł trzykrotnie, EPA – czterokrotnie zaś DHA dwukrotnie w stosunku do grupy kontrolnej. W badaniach przechowalniczych wykazano, że modyfikacja profilu kwasów tłuszczowych nie wpłynęła na obniżenie stabilności oksydacyjnej mięsa. Korzystny wpływ dodatku siemienia lnianego do paszy zwierząt na profil kwasów tłuszczowych otrzymanego surowca wykazali również Juárez i wsp. [21]. W eksperymencie badawczym zastosowano 3 poziomy dodatki siemienia: 5, 10 i 15 % składu paszy oraz 3 okresy suplementacji: 4, 8 i 12 tygodni przed ubojem. Wykazano istotny wpływ zarówno poziomu, jak i czasu trwania suplementacji na zawartość ALA i EPA w tłuszczu słoniny, przy braku istotnego wpływu na poziom DHA. Niestety w doświadczeniu nie dokonano oceny jakości sensorycznej otrzymanej słoniny i jej stabilności oksydacyjnej. Huang i wsp. [18] w badaniach stosowali 10 % dodatek siemienia lnianego przez zróżnicowany okres, odpowiednio: 30, 60 i 90 dni przed ubojem. Analizując skład kwasów tłuszczowych podskórnej tkanki tłuszczowej i mięśnia *longissimus dorsi*, stwierdzono istotny wpływ modyfikacji diety i czasu trwania suplementacji na poziom ALA i EPA. Poziom DHA uległ istotnym zmianom jedynie w mięśniu *longissimus dorsi*. Wzrostowi poziomowi wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 towarzyszyło zmniejszenie zawartości kwasu arachidonowego (20 : 4 n-6). Szczegółowa analiza wyników wskazała, że zawartość ALA i EPA wzrastała liniowo wraz z wydłużaniem okresu dodatku siemienia lnianego. Zaobserwowano istotny wpływ modyfikacji diety i czasu jej trwania na stosunek n-6 do n-3. W podskórnej tkance tłuszczowej zmalał on od wartości 9,68 : 1 do 1,45 : 1, zaś w mięśniu *longissimus dorsi* od poziomu 13,92 : 1 do 2,36 : 1. Wg Huang i wsp. dodatek siemienia lnianego do diety zwierząt może istotnie zwiększyć zawartość w tuszy cennych żywieniowo wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Ich praktyczne wykorzystanie wymaga jednak dalszych badań, oceniających jakość sensoryczną i przydatność technologiczną otrzymanych surowców. Możliwość modyfikacji składu kwasów tłuszczowych mięsa, poprzez stosowanie w diecie zwierząt dodatku siemienia lnianego, wykazali również Guillevic i wsp. [12]. Modyfikacja diety zwierząt wpłynęła na zwiększenie udziału ALA i EPA w podskórnej tkance tłuszczowej i mięśniu *longissimus dorsi*, nie wywarła natomiast istotnego wpływu na poziom DHA. Wpływ dodatku oleju lnianego oraz rzepakowego na profil kwasów tłuszczowych uzyskanego mięsa był przedmiotem badań Pieszki [30]. Oleje dodawano do paszy tuczników



w ilości 3 % suchej masy dawki pokarmowej. W mięsie zwierząt suplementowanych olejem lnianym zaobserwowano istotne zwiększenie zawartości ALA, EPA i DHA w tkance tłuszczowej mięsa w stosunku do grupy tuczników otrzymujących analogiczny dodatek oleju słonecznikowego. Również suplementacja olejem rzepakowym korzystnie wpłynęła na zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w mięsie. Poziom ALA oraz EPA był co prawda dwukrotnie niższy w porównaniu z mięsem zwierząt otrzymujących w diecie olej lniany, jednak istotnie wyższy w odniesieniu do zwierząt suplementowanych olejem słonecznikowym. Stosunek n-6 do n-3 w uzyskanym mięsie wynosił odpowiednio 23 : 1 (olej słonecznikowy), 11,2 : 1 (olej rzepakowy), 5,2 : 1 (olej lniany). Modyfikacja profilu kwasów tłuszczowych mięsa wpłynęła jednak na zmniejszenie jego stabilności oksydacyjnej. Po przechowywaniu mięsa przez 180 dni w stanie zamrożenia stwierdzono istotne podwyższenie wartości TBARS w mięsie zwierząt otrzymujących w diecie olej lniany bądź rzepakowy w porównaniu z grupą suplementowaną olejem słonecznikowym. Wysoki (10 %) poziom dodatku oleju lnianego do paszy świń zastosowali w badaniach Reali i wsp. [31]. Modyfikacja diety zwierząt wywarła istotny wpływ na wzrost poziomu ALA, a także EPA oraz DHA w mięsie. Istotnym zmianom uległ również stosunek n-6 do n-3 – obniżył się on od wartości 10,2 : 1 (grupa kontrolna) do poziomu 0,87 : 1. Niestety badania nie obejmowały oceny jakości sensorycznej i trwałości otrzymanego mięsa. Można się spodziewać, że tak wysoki poziom dodatku oleju lnianego istotnie wpłynie zarówno na stabilność oksydacyjną, jak i jakość sensoryczną otrzymanego surowca mięsnego. Obawy te potwierdzają Nurenberg i wsp. [28]. Wykazali oni, że zastosowanie w paszy tuczników 5 % dodatku oleju lnianego, co prawda istotnie zwiększa zawartość ALA i EPA, obniżając stosunek n-6 do n-3, ale równocześnie negatywnie wpływa na jakość sensoryczną mięsa poddanego obróbce termicznej (grillowaniu). Lu i wsp. [24] badali wpływ 3 % dodatku oleju lnianego do paszy wieprzków na profil kwasów tłuszczowych mięśni: *longissimus dorsi* i *biceps brachii*. Wykazali istotny wpływ wzbogacenia diety na zawartość ALA w mięsie – poziom kwasu  $\alpha$ -linolenowego był istotnie wyższy w obu mięśniach zwierząt otrzymujących olej lniany. Nie zaobserwowano natomiast istotnego wpływu diety na zawartość EPA i DHA w żadnym z badanych mięśni. Autorzy upatrują wyjaśnienia tego faktu w składzie diety zwierząt doświadczalnych. Charakteryzowała się ona dużym udziałem kukurydzy i soi, których tłuszcz zawiera znaczne ilości kwasu linolowego (18 : 2 n-6). Jego duża zawartość w diecie wpływa negatywnie na wydajność zachodzącego w organizmie zwierząt procesu konwersji ALA do długołańcuchowych form, co wynika z rywalizacji pomiędzy kwasami tłuszczowymi z rodziny n-6 i n-3 o enzymy cyklu elongacji i desaturacji. Ważny jest więc nie tylko poziom dodatku oleju lnianego, ale również ogólny skład diety, ze szczególnym uwzględnieniem proporcji pomiędzy kwasem linolowym i  $\alpha$ -linolenowym. Badania obejmowały również ocenę wpływu suplementacji diety zwierząt olejem lnianym na

jakość sensoryczną mięsa poddanego obróbce termicznej (gotowaniu). W przypadku mięśnia *longissimus dorsi* w ocenie sensorycznej nie wykazano żadnych istotnych zmian. Zaobserwowano je natomiast w mięśniu *biceps brachii* – stwierdzono istotnie niższe natężenie smaku charakterystycznego dla mięsa wieprzowego, wyższe zaś zapachu i smaku obcego, co autorzy tłumaczą nieco większą koncentracją kwasu  $\alpha$ -linolenowego w mięśniu *biceps brachii* w porównaniu z *longissimus dorsi*. Wyniki te wskazują, że wzbogacenie diety zwierząt olejem lnianym może w zróżnicowany sposób oddziaływać na jakość sensoryczną mięsa, w zależności z jakiej części tuszy ono pochodzi. Przedmiotem badań Haak i wsp. [13] był zarówno olej lniany, jak i rybny, poziom ich dodatku wynosił 1,2 % składu paszy. Dodatek do paszy oleju lnianego spowodował istotne zwiększenie zarówno ALA, jak i EPA oraz DHA w porównaniu z próbą kontrolną. Jednak w stosunku do zwierząt otrzymujących w diecie olej rybny, poziom EPA był trzykrotnie niższy, zaś DHA sześciokrotnie. Różnice te wynikają z faktu, że olej rybny jest zdecydowanie lepszym źródłem długołańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w porównaniu z olejem lnianym, który dostarcza ALA, prekursora EPA i DHA. Zastosowanie obu rodzajów olejów w istotny sposób wpłynęło na obniżenie stosunku n-6 do n-3 – w próbie kontrolnej wynosił on 11 : 0, w mięśniu zwierząt otrzymujących olej lniany 5,23 : 0, natomiast żywionych dietą z dodatkiem oleju rybnego 3,03 : 1. Zarówno w przypadku oleju rybnego, jak i lnianego, ich dodatek do diety zwierząt na poziomie 1,2 % nie wpłynął na barwę, pH, wyciek i stabilność oksydacyjną otrzymanego mięsa. W badaniach Hallenstvedt i wsp. [14] dodatek oleju rybnego do paszy tuczników wynosił: 0,3; 0,5 i 0,7 %. Stwierdzono istotny związek pomiędzy poziomem dodatku oleju a zawartością EPA i DHA w otrzymanym mięsie. W mięsie zwierząt suplementowanych 0,7 % dodatkiem oleju rybnego zawartość tych kwasów była największa i kształtowała się na poziomie 0,38 % ogólnego składu kwasów tłuszczowych w przypadku EPA i 0,36 % DHA, podczas gdy w próbie kontrolnej wynosiła ona odpowiednio 0,08 i 0,11 %. Zaobserwowano istotne obniżenie stosunku n : 6 do n : 3. Wynosił on w próbie kontrolnej 9,88 : 1, przy suplementacji na poziomie 0,3 % – 6,97 : 1, 0,5 % – 5,78 : 1 i 0,7 % – 4,82 : 1. Nie stwierdzono istotnego wpływu modyfikacji diety zwierząt na barwę, wyciek i jakość sensoryczną otrzymanego mięsa. Dopiero po 18 miesiącach przechowywania w stanie zamrożenia, w elementach tuszy zwierząt suplementowanych największym dodatkiem oleju rybnego (0,7 %), zaobserwowano pojawienie się niekorzystnych zmian dotyczących między innymi pojawienia się zapachu i smaku rybiego oraz metalicznego.

W literaturze dostępne są również badania dotyczące wpływu zastosowania w żywieniu trzody chlewnej preparatów alg morskich na zmiany profilu kwasów tłuszczowych otrzymanego mięsa. Sardi i wsp. [35] badali wpływ dodatku sproszkowanego preparatu alg morskich, będącego skoncentrowanym źródłem kwasu dokozaheksaeno-

wego, na profil kwasów tłuszczowych mięśnia najdłuższego grzbietu oraz podskórnej tkanki tłuszczowej. W badaniach uwzględniono dwa poziomy dodatku preparatu (2,5 i 5 %) oraz różne okresy trwania suplementacji (4 i 8 tygodni przed ubojem). Zawartość DHA w obu częściach tuszy zwierząt otrzymujących dodatek sproszkowanego preparatu alg morskich była istotnie większa w porównaniu ze zwierzętami na diecie kontrolnej. Stwierdzono statystycznie istotny wpływ zarówno czasu, jak i poziomu suplementacji. Modyfikacja diety nie wpłynęła negatywnie zarówno na przyrosty masy ciała zwierząt w okresie tuczu, jak i na barwę i pH mięsa po uboju.

### **Możliwości zwiększenia zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w przetworach mięsnych**

Zwiększenie zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w przetworach mięsnych można osiągnąć zarówno wykorzystując mięso tuczników karmionych paszami z dodatkiem składników będącymi ich źródłem [16, 17, 34, 36], jak i poprzez bezpośrednie zastąpienie części dodawanego w procesie produkcji tłuszczu zwierzęcego olejem roślinnym lub rybny [1, 5, 20, 23, 29, 38]. Badania wykazały możliwość wykorzystania surowca mięsnego i tłuszczowego o zwiększonej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 do produkcji salchichonu – hiszpańskiej kielbasy surowej dojrzewającej [17], schabu peklowanego na sucho [16] oraz szynki surowych dojrzewających [34]. Surowiec wykorzystywany w procesie produkcji tych wyrobów uzyskano od tuczników suplementowanych 3 % dodatkiem oleju lnianego oraz dwoma poziomami octanu  $\alpha$ -tokoferolu – 20 mg/kg diety oraz 200 mg/kg diety. Grupę kontrolną stanowiły wyroby uzyskane z tusz świń suplementowanych 3 % dodatkiem oleju słonecznikowego. W przypadku salchichonu poziom kwasu  $\alpha$ -linolenowego wzrósł ośmiokrotnie, a eikozapentaenowego – dwukrotnie w porównaniu z kielbasą kontrolną. Wpłynęło to na istotne obniżenie stosunku n-6 do n-3, który kształtował się na poziomie odpowiednio 12 : 1 i 1,8 : 1. Nie stwierdzono istotnego wpływu rodzaju mięsa użytego do produkcji salchichonu na cechy tekstury kielbas, oceniane zarówno metodami sensorycznymi, jak i instrumentalnymi. Wykazano natomiast wpływ na stabilność oksydacyjną otrzymanych wyrobów. Wskazują na to wartości wskaźnika TBARS oznaczone w próbkach kielbas bezpośrednio po wyprodukowaniu, a także po 1 i 4 miesiącach przechowywania w opakowaniach próżniowych. Kielbasy otrzymane z mięsa zwierząt suplementowanych olejem lnianym i niższym poziomem  $\alpha$ -tokoferolu już bezpośrednio po wyprodukowaniu cechowały się wysoką wartością TBARS, istotnie wyższą w porównaniu z pozostałymi grupami kielbas, co wskazuje na zaawansowanie zmian oksydacyjnych. Potwierdzono to także w ocenie sensorycznej. Wykazano istotnie niższą jakość sensoryczną omawianych kielbas, związaną z wyczuwalnością smaku jęłkiego i obcego. Kielbasy uzyskane z mięsa świń suplementowanych olejem lnianym i dziesięciokrotnie większą ilością  $\alpha$ -tokoferolu

przez cały okres przechowywania cechowały się wysoką jakością sensoryczną i stabilnością oksydacyjną [17]. Podobne wyniki uzyskano również w badaniach peklowanego schabu [16] i szynki surowej dojrzewającej [34]. Schaby z tusz zwierząt otrzymujących w diecie dodatek oleju lnianego cechowały się osiem razy większym, w stosunku do próby kontrolnej, poziomem kwasu  $\alpha$ -linolenowego ALA, o 80 % większą zawartością kwasu eikozapentaenowego i równocześnie około 20 % mniejszą ilością kwasu linolowego LA. Stosunek n-6 do n-3 wynosił 2 : 1. Jednak w grupie peklowanych schabów pochodzących od zwierząt suplementowanych niskim poziomem  $\alpha$ -tokoferolu zaobserwowano istotne podwyższenie wartości TBARS i niekorzystne zmiany jakości sensorycznej (odczucie smaku i zapachu jełkiego, obcego). Niekorzystnych zmian nie zaobserwowano w schabach uzyskanych z tusz zwierząt suplementowanych wyższym poziomem  $\alpha$ -tokoferolu [16]. W szynkach surowych dojrzewających wykazano siedmiokrotny wzrost poziomu kwasu  $\alpha$ -linolenowego, około trzykrotny kwasu eikozapentaenowego i o około 20 % mniejszą zawartość kwasu linolowego, co spowodowało obniżenie stosunku n-6 do n-3 do wartości 2 : 1. Podobnie, jak w poprzednich omawianych wyrobach, wysoką jakością sensoryczną i stabilnością oksydacyjną cechowały się jedynie szynki wyprodukowane z mięsa tuczników suplementowanych większym poziomem  $\alpha$ -tokoferolu [34]. Sárraga i wsp. [36] badali możliwość wyprodukowania szynki gotowanej oraz łopatki peklowanej na sucho z mięsa zwierząt suplementowanych dodatkiem preparatu z alg morskich. W przypadku łopatki poziom DHA zwiększył się o 87 % w stosunku do próby kontrolnej, a w przypadku szynki surowej o 82 %. Zaobserwowano również istotny wzrost zawartości EPA w obu częściach kulinarnych. Tym korzystnym żywieniowo zmianom nie towarzyszyło obniżenie jakości sensorycznej szynki. Zmiany takie zaobserwowano natomiast w peklowanej łopatce. Zwiększony udział wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3 spowodował zmniejszenie natężenia smaku charakterystycznego dla produktów peklowanych, wzrost intensywności smaku słonego i pojawienie się posmaku rybiego, co wpłynęło na obniżenie ogólnej jakości mięsa. Zaobserwowano również zmianę barwy peklowanej łopatki wzbogaconej w EPA i DHA.

Drugim sposobem zwiększenia zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w przetworach mięsnych jest bezpośrednie zastąpienie części dodawanego w procesie produkcji tłuszczu zwierzęcego olejem roślinnym (np. rzepakowym, lnianym, z alg morskich) lub rybnym [1, 5, 23, 29, 38]. Oleje te mogą być wprowadzane do receptury przetworów mięsnych bezpośrednio (w formie oleju), w postaci wodnej emulsji z białkiem, a także w postaci mikrokapsułek. Zamknięcie oleju wewnątrz kapsułki chroni przed dostępem tlenu i zmniejsza tempo niekorzystnych zmian oksydacyjnych [19]. W ostatnich latach prowadzono wiele badań nad wpływem modyfikacji profilu kwasów tłuszczowych przetworów mięsnych na ich skład chemiczny, barwę, jakość sensoryczną, stabilność oksydacyjną i wartość prozdrowotną. Pelsler i wsp.

[29] badali możliwości zwiększenia udziału wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w kielbasach fermentowanych średnio rozdrobnionych. Wykazali, że zastąpienie tłuszczu zwierzęcego olejem rzepakowym w ilości 10, 15 i 20 % korzystnie wpływa na profil kwasów tłuszczowych otrzymanych wyrobów. Zaobserwowali obniżenie stosunku n-6 do n-3 od wartości 11,2 : 1 do wartości (6,94 : 1) - (5,12 : 1) (w zależności od poziomu dodawanego oleju). Nie stwierdzili negatywnego wpływu na stabilność oksydacyjną kielbas, co może wynikać ze stosunkowo wysokiej zawartości  $\alpha$ -tokoferolu w oleju rzepakowym (1200 mg/kg). Jakość sensoryczna badanych kielbas nie różniła się istotnie od wyrobów kontrolnych. Wykazano również możliwość zwiększenia zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w tradycyjnej hiszpańskiej kielbasie dojrzewającej Chorizo Pamplona, poprzez częściowe zastąpienie słoniny wieprzowej olejem rybnym [39] lub olejem z alg [38]. W celu ochrony przed procesami utleniania w obu wyrobach zastosowano dodatek BHA i BHT. Zastąpienie 25 % słoniny dodatkiem wodnej emulsji oleju rybnego z białkiem pozwoliło uzyskać produkt o wysokiej jakości sensorycznej i stabilności oksydacyjnej. Stwierdzono jaśniejszą barwę wyrobów z olejem lnianym, różnice te jednak nie były dostrzegalne w analizie sensorycznej. Modyfikacja składu surowcowego kielbasy w istotny sposób wpłynęła na profil kwasów tłuszczowych – zawartość EPA zwiększyła się do wartości 0,64 g/100 g, a DHA do 0,46 g/100 g produktu. Stosunek n-6/n-3 zmalał od wartości 13,86 : 1 do 2,97 : 1 [39]. W przypadku oleju z alg morskich jakość sensoryczna kielbas z 25 % dodatkiem wodnej emulsji oleju z alg była niska. Maksymalny dodatek emulsji, nie obniżający jakości sensorycznej wyrobu, wyniósł 15 %. Przy takim poziomie substytucji zawartość DHA w produkcie kształtowała się na poziomie 1,30 g/100 g, a stosunek n-6 do n-3 zmalał od wartości 9,41 : 1 do poziomu 2,62 : 1. Pomimo dużej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych nie stwierdzono zmian oksydacyjnych w wędlinach bezpośrednio po procesie dojrzewania ani w przechowywanych przez 90 dni w opakowaniach próżniowych. Zmiany takie wykryto natomiast w wyrobach przechowywanych w opakowaniach umożliwiających dostęp tlenu [38]. Możliwość zastosowania oleju z alg w produkcji przetworów mięsnych o zwiększonym udziale DHA wykazali także Lee i wsp. [23]. Zawartość EPA i DHA w uzyskanych kielbaskach wieprzowych wynosiła 430 - 450 mg/110 g produktu. Wyroby zawierające dodatek przeciwutleniaczy charakteryzowały się wysoką jakością sensoryczną i stabilnością oksydacyjną. Natomiast w grupie kielbas niezawierających przeciwutleniaczy tempo zmian oksydacyjnych w czasie przechowywania było wysokie. Caceres i wsp. [5] wykazali możliwość wykorzystania oleju z ryb w produkcji mortadeli zarówno tradycyjnej, jak i o zmniejszonej zawartości tłuszczu. Dodatek preparatu olejowego na poziomie 6 % nie wpłynął negatywnie na jakość sensoryczną i trwałość otrzymanego wyrobu, natomiast istotnie zwiększył zawartość długołańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3. Zawartość EPA wynosiła 66 mg/100 g,

a DHA 40 mg/100 g produktu. Wskaźnik n-6 do n-3 obniżył się od wartości 9,29 : 1 do 2,54 : 1, a w mortadeli o zmniejszonej zawartości tłuszczu od poziomu 8,46 : 1 do 1,79 : 1.

Makała i Kern-Jędrychowski [25] wykorzystali olej rybny i lniany w produkcji konserw oraz parówek. Zastosowali dodatek oleju rybnego na poziomie 0,6 % w stosunku do masy produktu, a lnianego w ilości 1,2 %. Nie stwierdzili istotnego wpływu modyfikacji składu surowcowego na wyróżniki tekstury oraz profil sensoryczny uzyskanych wyrobów. Ansorena i Astiasaran [1] wykazali możliwość zastąpienia 25 % słoniny wieprzowej w recepturze hiszpańskiej kiełbasy dojrzewającej wodną emulsją oleju lnianego i białek. Stosunek n-6 do n-3 zmniejszył się z 14 : 1 w produktach kontrolnych do około 2 : 1 w wyrobach z dodatkiem oleju. Po procesie dojrzewania kiełbasy cechowały się porównywalną jakością sensoryczną, nie stwierdzono zmian oksydacyjnych.

Wg omówionych wyników badań, zarówno zastosowanie surowców mięsnych o zwiększonej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3, jak i bezpośrednie zastąpienie części dodawanego w procesie produkcji tłuszczu zwierzęcego olejem roślinnym lub rybnym, pozwala uzyskać przetwory o zwiększonej zawartości ALA, EPA i DHA oraz o korzystnym stosunku n-6 do n-3. Należy jednak pamiętać, że równocześnie zwiększa się podatność otrzymanych wyrobów na procesy oksydacyjne. Uzyskanie przetworów mięsnych wzbogaconych w wielonienasycone kwasy tłuszczowe n-3, charakteryzujących się wysoką jakością sensoryczną i trwałością, wymaga stosowania odpowiedniego poziomu dodatku przeciwutleniaczy. Jest to bardzo istotne, ponieważ etapy procesu produkcyjnego, takie jak: mielenie surowca (zwiększające powierzchnię kontaktu z tlenem), gotowanie, suszenie czy dojrzewanie sprzyjają procesom oksydacyjnym. Należy też odpowiednio dobrać rodzaj opakowania, w którym przechowywany jest produkt.

### **Podsumowanie**

Możliwe jest zwiększenie poziomu wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w mięsie wieprzowym i znaczne zmniejszenie niekorzystnego stosunku n-6 do n-3. Zastosowanie w diecie zwierząt dodatku preparatów z alg morskich zwiększa poziom DHA w mięsie, dodatek oleju rybnego zwiększa zawartość zarówno EPA, jak i DHA, natomiast zastosowanie siemienia lnianego bądź oleju lnianego wpływa na zwiększenie udziału ALA i EPA i może podwyższać poziom DHA. Ustalenie zależności pomiędzy zastosowaną dawką dodatku składnika wzbogacającego do paszy a zmianami profilu kwasów tłuszczowych jest bardzo trudne. Uzyskany rezultat zależy bowiem od wielu czynników, wśród których można wymienić: skład paszy, czas trwania suplementacji, rozpatrywany element kulinarny czy rasę zwierzęcia



Modyfikowanie składu kwasów tłuszczowych w kierunku zwiększenia w nich udziału wielonienasyconych kwasów tłuszczowych może niekorzystnie wpływać na jakość sensoryczną, stabilność oksydacyjną i przydatność technologiczną mięsa wieprzowego. Dlatego badania dotyczące możliwości zwiększenia udziału wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w mięsie tuczników powinny obejmować zarówno ocenę wartości odżywczej, jakości sensorycznej, trwałości, jak i przydatności technologicznej otrzymanego surowca.

Zwiększenie zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 w przetworach mięsnych można osiągnąć zarówno wykorzystując mięso tuczników karmionych paszami z dodatkiem składników będącymi ich źródłem, jak i poprzez bezpośrednie zastąpienie części dodawanego w procesie produkcji tłuszczu zwierzęcego olejem roślinnym lub rybny.

Ze względu na wysoką podatność wielonienasyconych kwasów tłuszczowych na procesy utleniania, modyfikując dietę zwierząt lub skład surowcowy przetworów mięsnych należy uwzględnić odpowiedni dodatek przeciwutleniaczy, najlepiej naturalnych.

Wobec dobrze udokumentowanych w literaturze właściwości prozdrowotnych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3 mięso wieprzowe i przetwory mięsne o zwiększonej ich zawartości można uznać za przykład żywności funkcjonalnej.

*Artykuł przygotowano w ramach realizacji projektu badawczego "BIOŻYWNOŚĆ – innowacyjne, funkcjonalne produkty pochodzenia zwierzęcego" nr POIG.01.01.02-014-090/09 współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007 - 2013.*



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO



## Literatura

- [1] Ansorena D., Astiasaran I.: The use of linseed oil improves nutritional quality of the lipid fraction of dry-fermented sausages. *Food Chem.*, 2004, **1** (87), 69-74.
- [2] Arihara K.: Strategies for designing novel functional meat products. *Meat Sci.*, 2006, **1** (74), 219-229.
- [3] Bhat Z.E., Bhat H.: Functional meat products: a review. *Int. J. Meat Sci.*, 2011, **1** (1), 1-14.
- [4] Biesalski H.: Meat as a component of a healthy diet – are there any risks or benefits if meat is avoided in the diet? *Meat Sci.*, 2005, **3** (70), 509-524.



- [5] Caceres E., Garcia M.L., Selgas M.D.: Effect of pre-emulsified fish oil – as source of PUFA n-3 – on microstructure and sensory properties of mortadella, a Spanish bologna-type sausage. *Meat Sci.*, 2008, **2 (80)**, 183-193.
- [6] Corino C., Musella M., Mourot J.: Influence of extruded linseed on growth, carcass composition, and meat quality of slaughtered pigs at one hundred ten and one hundred sixty kilograms of live weight. *J. Anim. Sci.*, 2008, **8 (86)**, 1850-1860.
- [7] DeFilippis A.P., Sperling L.S.: Understanding omega-3's. *Am. Heart J.*, 2006, **3 (151)**, 564-570.
- [8] Fernandez-Gines J. M., Fernandez-Lopez J., Sayas-Barbera E., Perez-Alvares J.A.: Meat products as functional foods: A review. *J. Food Sci.*, 2005, **2 (70)**, 37-43.
- [9] Fracchinetti F., Fazzio M., Venturini P.: Polyunsaturated fatty acids and risk of preterm delivery. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.*, 2005, **1 (9)**, 41-48.
- [10] Gebauer S.K., Psota T.L., Harris W.S., Kris-Etherton P.M.: n-3 Fatty acid dietary recommendations and food sources to achieve essentiality and cardiovascular benefits. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2006, **6 (83)**, 1526S-1535S.
- [11] Givens D.I., Kliem K.E., Gibbs R.A.: The role of meat as a source of n - 3 polyunsaturated fatty acids in the human diet. *Meat Sci.*, 2006, **1 (74)**, 209-218.
- [12] Guillevic M, Kouba M., Mourot J.: Effect of a linseed diet or a sunflower diet on performances, fatty acid composition, lipogenic enzyme activities and stearoyl-CoA-desaturase activity in the pig. *Livestock Science*, 2009, **1-3 (124)**, 288-294.
- [13] Haak L., De Smet. S., Fremaut D., Van Wallegghem K., Raes K.: Fatty acid profile and oxidative stability of pork as influenced by duration and time of dietary linseed or fish oil supplementation. *J. Anim. Sci.*, 2008, **6 (86)**, 1418-1425.
- [14] Hallensvedt E., Kjos N.P., Rehnberg A.C, Overland M., Thomassen M.: Fish oil in feeds for entire male and female pigs: Changes in muscle fatty acid composition and stability of sensory quality. *Meat Sci.*, 2010, **1 (85)**, 182-190.
- [15] Harris W.: Omega-3 fatty acids and cardiovascular disease: A case for omega-3 Index as a New Risk Factor. *Pharmacol. Res.*, 2007, **3 (55)**, 217-223.
- [16] Hoz L., Cambero I., Santos C., Herranz B., Ordo'n J.A.: Fatty acids and sensory characteristics of Spanish dry-cured loin enriched in acid  $\alpha$ -linolenic and  $\alpha$ -tocopherol. *Food Chem.*, 2007, **4 (101)**, 1701-1706.
- [17] Hoz L., D'Arrigo M., Cambero I., Ordonez J.A.: Development of an n-3 fatty acid and a-tocopherol enriched dry fermented sausage. *Meat Sci.*, 2004, **3 (67)**, 485-495.
- [18] Huang F.R., Zhan Z.P., Luo J., Liu Z.X, Peng. J.: Duration of dietary linseed feeding affects the intramuscular fat, muscle mass and fatty acid composition in pig muscle. *Livestock Science*, 2008, **1-2 (118)**, 132-139.
- [19] Jimenez-Colmenero F.: Healthier lipid formulation approaches in meat-based functional foods. Technological options for replacement of meat fats by non-meat fats. *Trends in Food Sci. Tech.*, 2007, **11 (18)**, 567-578.
- [20] Jimenez-Colmenero F., Carballo J., Cofrades S.: Healthier meat and meat products: their role as functional foods. A review. *Meat Sci.*, 2001, **(1) 59**, 5-13.
- [21] Juárez M., Dugan M.E.R., Aldai N., Aalhus J.L., Patience J.F., Zijlstra R.T., Beaulieu A.D.: Feeding co-extruded flaxseed to pigs: Effects of duration and feeding level on growth performance and back-fat fatty acid composition of grower–finisher pigs. *Meat Sci.*, 2010, **3 (84)**, 578-584.
- [22] Konieczny P., Górecka D.: Mięso w żywieniu człowieka, aktualne kierunki w produkcji wyrobów mięsnych. *Przem. Spoż.*, 2011, **(3) 65**, 28-31.
- [23] Lee S., Faustman C., Djordjevic D., Faraji H., Decker E.A.: Effect of antioxidants on stabilization of meat products fortified with n-3 fatty acids. *Meat Sci.*, 2006, **1 (72)**, 18-24.


- [24] Lu P., Zhang L.Y., Yin J.D., Everts A.K.R., Li D.F.: Effects of soybean oil and linseed oil on fatty acid compositions of muscle lipids and cooked pork flavour. *Meat Sci.*, 2008, **3 (80)**, 910-918.
- [25] Makala H., Kern-Jędrychowski J.: Rola surowca tłuszczowego w modelowych przetworach mięsnych w kształtowaniu tekstury i jakości sensorycznej. *Rocz.i Inst. Przem. Mięś. i Tłuszcz.*, 2002, **(XLV)**, 95-105.
- [26] McCann J.C., Ames B.N.: Is docosahexaenoic acid, an n-3 long chain polyunsaturated fatty acid, required for development of normal brain function? An overview of evidence from cognitive and behavioral tests in humans and animals. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2005, **2 (82)**, 281-295.
- [27] Mitthaichai J., Yuangklang C., Wittayakun S., Vasupen K., Wongsuthavass S., Srenanul P., Hovenier R., Everts H., Beynen A.C.: Effect of dietary fat type on meat quality and fatty acid composition of various tissues in growing-finishing swine. *Meat Sci.*, 2007, **1 (76)**, 95-101.
- [28] Nuernberg K., Fischer K., Nuernberg G., Kuechenmeister U.: Effects of dietary olive and linseed oil on lipid composition, meat quality, sensory characteristics and muscle structure in pigs. *Meat Sci.*, 2005, **1 (70)**, 63-74.
- [29] Pelsers W.M., Linssen J.P.H., Legger A., Houben J.H.: Lipids oxidation in n 3 fatty acid enriched Dutch style fermented sausages. *Meat Sci.*, 2007, **1 (75)**, 1-11.
- [30] Pieszka M.: Effect of vegetable oil supplementation in pig diets on lipid oxidation and formation of oxidized forms of cholesterol in meat. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **4 (57)**, 509-506.
- [31] Realini C.E., Duran-Montgé P., Lizardo R., Gispert M., Oliver M.A., Esteve-Garcia E.: Effect of source of dietary fat on pig performance, carcass characteristics and carcass fat content, distribution and fatty acid composition. *Meat Sci.*, 2010, **4 (85)**, 606-612.
- [32] Ruxton C.H.S., Reed S.C., Simpson J.A., Millington K.J.: The health benefits of omega-3 polyunsaturated fatty acids: a review of the evidence. *J. Hum. Nutr. Diet.*, 2007, **3 (20)**, s. 275-285.
- [33] Sadowska A., Świderski F.: Związki bioaktywne w mięsie. *Post. Techn. Przetw. Spoż.*, 2010, **1 (20/36)**, 70-74.
- [34] Santos C., Hoz L., Cambero M.I., Cabeza M.C., Ordóñez J.A.: Enrichment of dry-cured ham with  $\alpha$ -linolenic acid and  $\alpha$ -tocopherol by the use of linseed oil and  $\alpha$ -tocopheryl acetate in pig diets. *Meat Sci.*, 2008, **3 (80)**, 668-674.
- [35] Sardi L., Martelli G., Lambertini L., Parisini P., Mordenti A.: Effects of a dietary supplement of DHA-rich marine algae on Italian heavy pig production parameters. *Livestock Science*, 2006, **1-2 (103)**, 95-103.
- [36] Sárraga C., Guàrdia M.D., Díaz I., Guerrero L., García Regueiro J.A., Arnau J.: Nutritional and sensory quality of porcine raw meat, cooked ham and dry-cured shoulder as affected by dietary enrichment with docosahexaenoic acid (DHA) and  $\alpha$ -tocopheryl acetate. *Meat Sci.*, 2007, **2 (76)**, 377-384.
- [37] Singh M.: Essential fatty acids, DHA and human brain. *Indian Journal of Pediatrics*, 2005, **3 (72)**, 239-242.
- [38] Valencia I., Ansorena D., Astiasaran I.: Development of dry fermented sausages rich in docosahexaenoic acid with oil from the microalgae *Schizochytrium* sp.: Influence on nutritional properties, sensorial quality and oxidation stability. *Food Chem.*, 2007, **3 (104)**, 1087-1096.
- [39] Valencia, I., Ansorena, D., Astiasara'n, I.: Nutritional and sensory properties of dry fermented sausages enriched with n-3 PUFAs. *Meat Sci.*, 2006, **4 (72)**, 727-733.
- [40] Valsta L.M., Tapanainen H., Männistö S.: Meat fats in nutrition. *Meat Sci.*, 2005, **3 (70)**, 525-530.
- [41] Webb E.C., O'Neill H.A.: The animal fat paradox and meat quality. *Review. Meat Sci.*, 2008, **1 (80)**, 28-36.
- [42] Wood J.D., Enser M., Fisher A.V., Nute G.R., Sheard P.R., Richardson R.I., Hughes S.I., Whittington F.M.: Fat deposition, fatty acid composition and meat quality: A review. *Meat Sci.*, 2008, **4 (78)**, 343-358.

- [43] Woods V.B., Fearon A.M., Dietary sources of unsaturated fatty acids for animals and their transfer into meat, milk and eggs: A review. *Livestock Science*, 2009, **1-3 (126)**, 1-20.

### POSSIBILITIES TO PRODUCE PORK MEAT AND PORK MEAT PRODUCTS WITH INCREASED CONTENT OF N-3 POLYUNSATURATED FATTY ACIDS

#### S u m m a r y

In the paper, the health benefits of polyunsaturated fatty acids from the n-3 family were characterized and the possibilities were evaluated to increase their level in pork meat and meat products. The most frequent method used to increase the content of n-3 polyunsaturated fatty acids in pork meat is to supplement animal feed with linseed, linseed oil, fish oil, as well as algae preparations. As for meat products, this target can be achieved through: 1) the application of meat from pigs fed feed supplemented with components that are the source of n-3 PUFA; 2) replacing some quantity of animal fat, added during the production process, with vegetable or fish oil. However, the increased content of n-3 polyunsaturated fatty acids in pork meat and meat products, considered advantageous from a nutritional point of view, can lead to numbers of disadvantageous changes in the sensory quality and stability of a product. Among other things, this results from the susceptibility of polyunsaturated fatty acids to oxidation processes. Therefore, it is essentially significant to determine the optimal level of enrichment, as well as the application of antioxidants, particularly the natural ones.

**Key words:** pork meat, meat products,  $\alpha$ -linolenic acid, eicosapentaenoic acid (EPA), docosahexaenoic acid (DHA) 

EWA CZARNIECKA-SKUBINA, DOROTA NOWAK

## SYSTEM ŚLEDZENIA RUCHU I POCHODZENIA ŻYWNOŚCI JAKO NARZĘDZIE ZAPEWNIENIA BEZPIECZEŃSTWA KONSUMENTÓW

### Streszczenie

W pracy przedstawiono zagadnienia dotyczące systemu śledzenia ruchu i pochodzenia żywności (identyfikowalności). Omówiono definicje określenia *traceability*, uwarunkowania prawne wdrażania tego systemu w łańcuchu żywnościowym i pojęcia związane ze sposobem realizacji tego systemu, takie jak: *tracking & tracing* (śledzenia i odnajdywania). Wskazano na wielość obszarów związanych z produkcją żywności (np. zakupy surowców, magazynowanie, przygotowanie do produkcji, przetwarzanie, pakowanie, transport i dystrybucja, ale również mycie i dezynfekcja), które należy uwzględnić w systemie śledzenia ruchu produktów żywnościowych.

Scharakteryzowano sposób gromadzenia danych i ich rodzaj na przykładzie produktów pochodzenia zwierzęcego i produktów pochodzenia roślinnego. Przedstawiono sposób identyfikacji produktów żywnościowych w łańcuchu żywnościowym, w tym nowoczesne technologie, takie jak: np. RFID. Scharakteryzowano ponadto sposób zarządzania kryzysowego w przypadku wystąpienia zagrożenia lub sygnałów o zagrożeniu na rynku produktów żywnościowych. W podsumowaniu omówiono korzyści wynikające z funkcjonowania systemu identyfikowalności, zarówno zewnętrznego, jak i wewnętrznego.

**Słowa kluczowe:** produkcja żywności, łańcuch żywnościowy, identyfikowalność

### Wprowadzenie

Bezpieczeństwo konsumenta stało się jednym z najważniejszych i priorytetowych zagadnień w zarządzaniu łańcuchem dostaw żywności. Zastosowanie sprawnego i efektywnego finansowo systemu śledzenia ruchu i pochodzenia żywności umożliwia identyfikację źródeł takiego ryzyka w wybranym regionie, przedsiębiorstwie pakującym, grupie producentów i dystrybutorów, grupie hodowców czy w gospodarstwie. Zawężanie zasięgu występowania potencjalnych zagrożeń jest zgodne z wymogami prawa żywnościowego i zmniejsza negatywny wpływ gospodarczy na pozostałych

---

Dr inż. E. Czarniecka-Skubina, Katedra Technologii Gastronomicznej i Higieny Żywności. Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, dr inż. D. Nowak, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

uczestników łańcucha dostaw, którzy nie są odpowiedzialni za zaistniały problem. Z perspektywy zdrowia publicznego, poprawienie szybkości i dokładności śledzenia ruchu oraz pochodzenia żywności w łańcuchu dostaw świeżych produktów rolnych ogranicza ryzyko wprowadzenia na rynek niebezpiecznej dla zdrowia żywności. Ponadto umożliwia określenie potencjalnych przyczyn ryzyka i minimalizację zagrożeń zdrowia w przyszłości.

Celem pracy było przedstawienie i przeanalizowanie zasad funkcjonowania systemu śledzenia produktu w całym łańcuchu żywnościowym.

Jakość żywności jest pojęciem wielowymiarowym, obejmującym charakterystykę zewnętrzną – system produkcji oraz aspekty środowiskowe i charakterystyki wewnętrzne – bezpieczeństwo produkcji, funkcje prozdrowotne, właściwości sensoryczne, okres przechowywania, wiarygodność, wygodę [25].

W tworzeniu cech jakości środków spożywczych podstawowe znaczenie mają surowce, których jakość zależy od poziomu rolnictwa, warunków środowiskowych, magazynowania i transportu, a także technologii przetwarzania i utrwalania żywności. Cechy jakościowe produktu żywnościowego zależą od wielu czynników występujących na wszystkich etapach łańcucha żywnościowego (tab. 1). Jakość produktów żywnościowych można monitorować przez: systemy zapewnienia jakości, certyfikację, zapisy, znakowanie (cena, nazwa, marka, nazwa zakładu i magazynu, pakowanie, kraj pochodzenia, punkt dystrybucyjny), gwarancję, poprzednie doświadczenia sprzedaży, inne informacje o dostawie, standardy minimum jakości itp. [7].

Tabela 1

Obszary jakości produktu żywnościowego.  
Quality areas of food product.

Obszary jakości / Quality Areas
Potencjalne zagrożenia dla bezpieczeństwa żywności: patogeny, metale ciężkie, toksyny, pestycydy, pozostałości leków, zanieczyszczenia gleby i wody, dodatki do żywności, środki konserwujące, zagrożenia fizyczne, zepsucie i botulizm, naświetlanie i fumigacja, inne
Wartość żywnościowa: kaloryczność, zawartość tłuszczu i cholesterolu, zawartość sodu, składników mineralnych, węglowodanów i błonnika, białka, witamin i innych
Cechy sensoryczne: smak, kruchość, barwa, wygląd/wady, świeżość, delikatność, zapach/aromat, inne
Cechy funkcjonalne: tekstura, wielkość jednostkowa, sposób przygotowania/wygoda, materiał opakowania, okres przechowywania, inne
Cechy procesu: dobrostan zwierząt, autentyczność procesu, miejsce pochodzenia, identyfikowalność, biotechnologia, biochemia, oddziaływanie na środowisko, bezpieczeństwo pracowników, inne

Źródło: / Source: opracowanie na podstawie [7] / elaborated on the basis of [7]

Kryzysy związane z bezpieczeństwem zdrowotnym w różnych krajach, takie jak np. choroba BSE, ptasia grypa, pryszczycza, obecność dioksyn w paszach, zatrucia pozostałościami pestycydów itp., zmieniły stan świadomości i poziom zaufania, a przez to sposób zachowania konsumentów na rynku żywności [17, 24]. Informacje na temat pochodzenia produktów żywnościowych mają szczególne znaczenie dla konsumentów znających związek pomiędzy jakością żywności i żywienia a zdrowiem (zainteresowanie żywnością nisko przetworzoną, naturalną, ekologiczną, lokalnego pochodzenia, funkcjonalną), jak również etycznymi aspektami produkcji żywności, np. dobrostanem zwierząt czy ochroną środowiska naturalnego. Dlatego zarówno dla przemysłu spożywczego, jak i struktur rządowej kontroli żywności, śledzenie ruchu i pochodzenia żywności ma znaczenie fundamentalne [20, 32, 37].

Zapewnienie jakości produktów żywnościowych obejmuje 3 kluczowe elementy tj.: zapewnienie higieny żywności, jakości poprzez klasyfikowanie i testy jakości oraz zapewnienie mechanizmów wycofania produktu, dlatego niezbędne jest rejestrowanie i gromadzenie danych o produktach na poziomie każdego z przedsiębiorstw w łańcuchu żywnościowym. Pomocne są również standardy certyfikacji, procedury monitoringu na różnych etapach produkcji, procedury dbałości o produkt, system śledzenia i związane z nimi właściwe znakowanie produktów [7, 16].

### **Identyfikowalność – śledzenie ruchu i pochodzenia żywności**

Przedsiębiorstwa łańcucha żywnościowego muszą posiadać skuteczny system identyfikacji swoich dostawców składników, pasz, zwierząt hodowlanych, które mogą stać się składnikami żywności. Identyfikacja źródeł ryzyka poprzez system śledzenia ruchu oraz pochodzenia żywności zawęży zasięg występowania potencjalnego zagrożenia wśród pozostałych uczestników łańcucha dostaw. Ogranicza to ryzyko wprowadzenia na rynek żywności zagrażającej zdrowiu konsumentów.

Obowiązek monitorowania ruchu i pochodzenia żywności oraz pasz (identyfikowalności) w Unii Europejskiej, w tym również w Polsce, wynika bezpośrednio z rozporządzenia (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady [30]. Wprowadzenie i stosowanie systemu identyfikowalności w UE jest wymogiem prawnym od 1 stycznia 2005 roku. Ogólne zasady i podstawowe wymagania dotyczące projektowania i wdrażania systemu identyfikacji podane są w normie PN-EN ISO 22005:2007 [27]. System gwarantuje przepływ informacji w całym łańcuchu żywnościowym. Obejmuje on swoim zakresem pochodzenie surowców, historię przetwarzania i dystrybucji analizowanej żywności [12]. Rozumienie pojęcia *traceability*, według różnych źródeł, zaprezentowano w tab. 2.

Tabela 2

Pojęcie identyfikowalności (traceability).  
Traceability concept.

Definicja / Definition	Źródło Source
Traceability jest to możliwość śledzenia historii, zastosowania lub lokalizacji jednostki poprzez analizę zapisów pozwalających na identyfikację	[22]
Traceability jest to zdolność śledzenia partii produktu i jego historii przez cały lub część łańcucha produkcyjnego, od zbiorów przez transport, przechowywanie, przetwarzanie, dystrybucję i sprzedaż (nazywany łańcuchem identyfikowalności) lub wewnątrz w jednym z kroków w łańcuchu np. krok produkcyjny (nazywany łańcuchem wewnętrznym identyfikowalności)	[26]
Istotą traceability jest możliwość monitorowania ruchu i pochodzenia danego produktu (partii produkcyjnej) na każdym etapie łańcucha dostaw przez wszystkie przedsiębiorstwa działające w branży żywnościowej. Identyfikacja umożliwia uzyskanie danych z poprzedniego etapu łańcucha (od kogo i co otrzymano?), a następnie dostarczenie informacji do następnego etapu (do kogo i co wysłano?)	[15] [32]
Traceability jest to rejestracja i śledzenie procesów i materiałów użytych w produkcji	[28]
Traceability to możliwość śledzenia przepływu (ruchu) paszy lub żywności przez określony etap(y) produkcji, przetwarzania i dystrybucji. Ruch może odnosić się do pochodzenia materiałów (surowców), historii przetwarzania i dystrybucji pasz lub żywności	[23]

Wyróżnia się dwa poziomy wdrażania systemu identyfikowalności: wewnętrzny system i system łańcucha dostaw żywności. Wewnętrzny system identyfikowalności związany jest z przepływem informacji dotyczących surowców, półproduktów i produktów tylko wewnątrz przedsiębiorstwa. System identyfikowalności łańcucha dostaw dotyczy przepływu informacji w całym łańcuchu i wszystkich jego ogniw: wytwarzania paszy, nasion, stad rodzicielskich zwierząt, producentów pierwotnych (zwierzęta, rośliny), zakładów przetwórstwa spożywczego, dystrybucji, handlu detalicznego i gastronomii systemowej, konsumenta [18, 31, 32]:

Identyfikowalność jest realizowana w dwóch kierunkach: w dół ("krok naprzód") lub w górę ("krok wstecz") strumienia informacji. „**Śledzenie**” (z ang. *tracking*) może być zdefiniowane jako zdolność do podążania ścieżką, jaką porusza się produkt w dół strumienia łańcucha żywnościowego od początku do końca. Termin „śledzenie” jest używany do identyfikacji w każdym punkcie łańcucha dostaw: producenta, dostawcy, informacji o surowcach w celu określenia przyczyny i źródła zagrożenia. Określa faktyczny status wysyłki. „**Odnajdywanie**” (z ang. *tracing*) jest to zdolność do identyfikacji pochodzenia elementu (produktu) lub grupy elementów, poprzez zapisy, w górę łańcucha żywnościowego. Pozwala na uzyskanie informacji umożliwiającej zrekonstruowanie historii wysyłki i znalezienie źródła problemów jakości [18, 32, 35].



### Informacje zbierane w systemie identyfikowalności

Podstawę systemu identyfikowalności stanowią zapisy umożliwiające identyfikację pochodzenia i/lub lokalizacji surowców, komponentów i wyrobów gotowych. Przepisy prawa żywnościowego nie precyzują jednak rodzaju tych zapisów. Istnieje więc dowolność dotycząca technik sporządzania zapisów, rodzajów nośników, okresu przetrzymywania tych zapisów. Techniki zapisów muszą być dostosowane do firmy: wielkości, jej możliwości finansowych i technicznych [5, 29].

System identyfikowalności żywności obejmuje informacje o [29]:

- identyfikacji produktu: wymiary, objętość, masa, wygląd zewnętrzny, podatność na uszkodzenia na psucie, opakowanie, koszt, długość cyklu życia, opis struktury materiału;
- danych do śledzenia: numer, typologia, stopień szczegółowości, dynamizm, wymagania przechowywania, poufność i promocja, kontrola i alarmy;
- wytwarzaniu produktu: cykl produkcyjny, działania, terminy realizacji, sprzęt, instrukcje użytkowania, automatyczne operacje, systemy ruchu, systemy przechowywania;
- narzędziach: zgodność z produktem, zgodność z procesem, dane, stopień automatyzacji, dokładność danych, wiarygodność danych.

Każde ogniwo w łańcuchu, takie jak: produkcja, pakowanie i dystrybucja może mieć specyficzne informacje, które trzeba uwzględnić w systemie śledzenia. W celu dostarczenia danych do analizy i optymalizacji praktyk produkcyjnych na każdym etapie mogą być zbierane dodatkowe informacje [38] (tab. 3).

Tabela 3

Informacje zbierane w systemie identyfikowalności.  
Information compiled under the traceability system.

Surowiec Raw material	Dane dotyczące surowców: dostawca, data dostawy, data produkcji, okres trwałości, wielkość dostawy	Karta kontroli produkcji, oprogramowanie bazy danych komputera
Produkcja Production	Dane dotyczące produkcji: parametry procesu, zapisy w CCP, zapisy kontrolne	
Produkt Product	Dane dotyczące produktu: data produkcji, wyniki analizy produktu, termin przydatności do spożycia	

Źródło: / Source: opracowanie na podstawie [45] / elaborated on the basis of [45]

Identyfikowalność jest niezbędnym narzędziem do zapewnienia jakości produkcji i jakości produktu [4, 42]. Systemy śledzenia różnią się między sobą, w zależności od celów systemu, spodziewanych korzyści i kosztów firmy, w zakresie: ilości zapisywanych informacji, określenia jak daleko wstecz lub do przodu śledzi się system, stopnia

pewności, z którą można wskazać ruch konkretnego produktu spożywczego lub cechy [19].

### **Identyfikowalność w systemach zapewnienia jakości**

Systemy zapewnienia jakości w branży żywnościowej uwzględniają system identyfikowalności. Np. w sektorze owocowo-warzywnym współistnieje kilka różnych systemów zapewnienia jakości. Niektóre są zaprojektowane dla pojedynczych detaliistów (np. Carrefour 'Filière Qualité' we Francji i Tesco's Nature's Choice w Wielkiej Brytanii). Inne mogą być zaklasyfikowane jako standardy przemysłowe, np. British Retailer Consortium (BRC Global Standard for Food Safety), IFS (International Food Standard) i GlobalGAP [34]. W standardzie BRC (w punkcie 3.9.) zwrócono uwagę na potrzebę stosowania systemu identyfikowalności – jest to jedno z podstawowych wymagań, których spełnienie warunkuje możliwość certyfikacji [6]. Niemiecko-francusko-włoski standard IFS, uznawany przez światowe i europejskie sieci detaliczne, również w pkt. 4.16. nakłada obowiązek stosowania systemu identyfikowalności [21].

Przykładowe elementy składowe systemu identyfikowalności w przedsiębiorstwie przemysłu spożywczego przedstawiono w tab. 4.

Identyfikowalność powinna być realizowana we wszystkich zakładach przemysłu spożywczego. Natomiast w sektorze HoReCa (Hotele, Restauracje, Catering) dotyczy tylko gastronomii systemowej, w której produkcja bazuje na gotowych półproduktach dostarczanych przez zatwierdzonych dostawców [8].

W przypadku informacji o jakimkolwiek odchyleniu procesu od norm, jak również informacji o niespełnieniu przez surowiec wymagań jakościowych, można szybko zareagować i wycofać daną partię z produkcji. W sytuacjach takich wycofana zostaje wskazana partia produktu oraz wyroby, które bezpośrednio mogły mieć kontakt z partią uznaną za wadliwą. Jest to dodatkowe zabezpieczenie przed przekazaniem do obrotu produktu niezgodnego (niespełniającego wymagań jakościowych).

### **Gromadzenie danych w systemie identyfikowalności – znakowanie**

W łańcuchu żywnościowym każdy produkt poddany systemowi śledzenia musi być identyfikowalny, co jest możliwe dzięki unikalnemu, specyficznemu oznaczeniu (tab. 5). W większości łańcuchów dostaw produkty są śledzone i namierzane za pomocą numerów partii produkcyjnych, co oznacza, że produkty przeszły przez takie same procesy przetwarzania, ścieżki składowania oraz transportu [2].

Standardy identyfikacyjne umożliwiają szybkie i bezbłędne zlokalizowanie wadliwej partii produkcyjnej, dokładnie tej i tylko tej, którą należy natychmiast wycofać z rynku, gdyż w sytuacjach kryzysowych niezbędne jest usunięcie zagrożenia zdro-

wotnego przez zlokalizowanie niezgodnego produktu w miejscu aktualnego składowania i zabezpieczenie przed dalszą dystrybucją. Efektywność reagowania na sytuację kryzysową w dużym stopniu uzależniona jest od szybkości działania ludzi, którzy lokalizują właściwe opakowania zbiorcze z towarami, a nie szukają, gdzie składowane są poszczególne produkty z wadliwej serii produkcyjnej [1, 2, 3, 29].

Tabela 4

Elementy składowe systemu *traceability* w zakładach przemysłu spożywczego.  
Components of *traceability* system in food production plants.

Etap produkcji Stage of production	Elementy / Elements
Zakupy surowców i materiałów Purchases of raw and other materials	Lista dostawców Umowy / faktury zakupu
Dostawa surowców i materiałów Supplies of raw materials and other materials	Warunki transportu (czystość środków, temperatura); odbiór dostaw (kto przyjął, co sprawdzono); badania surowców i materiałów
Magazynowanie surowców i materiałów / Storage of raw and other materials	Miejsce magazynowania; parametry (temperatura, wilgotność, nasłonecznienie); stan zapasów
Przygotowanie do produkcji Preparation for production	Miejsce przygotowania; warunki odważania/odmierzania (w jaki sposób, w jakie pojemniki, kto przygotował?)
Przetwarzanie Processing	Metoda produkcji; warunki przetwarzania (jaka linia produkcyjna, jakie urządzenia i sprzęt, kto brał udział w produkcji?); parametry technologiczne; Badania międzyoperacyjne
Pakowanie wyrobów Packaging of products	Warunki pakowania (metoda, które urządzenie, kto obsługiwał?); znakowanie (nr partii itp.)
Magazynowanie i zwolnienie wyrobów Storage and release of ready products	Miejsce magazynowania; parametry (temperatura, wilgotność, nasłonecznienie); badania wyrobów gotowych; podstawa zwolnienia wyrobu z magazynu; stan zapasów
Transport i dystrybucja wyrobów Transport and distribution of ready products	Warunki załadunku; warunki transportu (rodzaj środka, temperatura, czas działania); lista odbiorców; faktura sprzedaży; warunki ekspozycji wyrobów (miejsce, temperatura, pracownicy)
Mycie i dezynfekcja Cleaning and disinfection	Stosowane metody i techniki; parametry (rodzaj i stężenie środka chemicznego, temperatura); osoby wykonujące zabiegi; wyniki weryfikacji zabiegów.

Źródło: / Source: [14]

Tabela 5

Identyfikacja produktów żywnościowych w łańcuchu żywnościowym w systemie GS1.  
Food Product Identification in food chain under GS1 system.

Rodzaj identyfikacji Type of Identification	Sposób zapewnienia unikalnej identyfikacji Unique Identification Assurance Methods
Identyfikacja lokalizacji Location Identification	Odbywa się przez oznaczanie za pomocą Globalnego Numeru Lokalizacyjnego (GLN, Global Location Number) każdej lokalizacji i jednostki fizycznej, funkcjonalnej lub prawnej (magazyn, doki ładunkowe, oddziały firmy, gniazda regałowe itp.). Do celów monitorowania, partnerzy handlowi powinni identyfikować wszystkie istotne lokalizacje i jednostki (podmioty) funkcjonalne
Identyfikacja jednostek handlowych Trade Item Number Identification	Odbywa się przez oznaczanie każdego produktu Globalnym Numerem Jednostki Handlowej (GTIN, Global Trade Item Number). Do celów śledzenia numer GTIN musi być powiązany z numerem seryjnym lub numerem partii w celu zidentyfikowania konkretnego wyrobu. Jednostka handlowa to produkt lub usługa, w której istnieje konieczność pobrania określonych informacji, może być wyceniana, zamawiana lub fakturowana w dowolnym punkcie łańcucha dostaw. Może oznaczać indywidualny numer opakowania jednostkowego konsumenckiego (detalicznego), zbiorczego konsumenckiego lub zbiorczego handlowego (niedetalicznego), np. butelka wody, karton 12 butelek, paleta 48 kartonów
Identyfikacja serii Series Identification	Śledzenie numeru seryjnego zapewnione jest przez oznaczenie każdego produktu numerem GTIN i jego numerem seryjnym. Istotne cechy produktu muszą być zawarte w definicji identyfikacji. Numer musi być unikalny dla jednego produktu referencyjnego
Identyfikacja partii produkcyjnej – IZ 10 Production Batch Identification – IZ 10	Śledzenie partii jest zapewniane przez oznaczanie każdego produktu numerem GTIN i numerem partii produkcyjnej. Identyfikatory Zastosowań (IZ) przedstawione w etykiecie logistycznej są oznaczeniami, które unikalnie identyfikują następujące po nich dane; wszelkie atrybuty jednostki logistycznej lub opakowania zbiorczego (niedetalicznego). Z numerem opakowania zbiorczego związany jest numer partii/serii produkcyjnej wyrażony za pomocą Identyfikatora Zastosowania - IZ 10
Identyfikacja poziomów pakowania produktów Product Packaging Level Identification	Numer GTIN musi być przydzielony na każdym z trzech poziomów pakowania produktów: na jednostki detaliczne, jednostki handlowe oraz jednostki logistyczne (zwykle palety). Jednostki logistyczne są oznaczone numerem GTIN tylko, gdy są osobno wyceniane, zamawiane lub fakturowane w każdym punkcie łańcucha dostaw (w przypadku, gdy paleta jest traktowana jako jednostka handlowa)
Identyfikacja jednostek Logistycznych – SSCC Logistic Unit Identification - SSCC	Jednostka logistyczna jest to jednostka o dowolnym składzie, utworzona do transportu i/lub składowania, która wymaga zarządzania w całym łańcuchu dostaw. Identyfikacja i śledzenie palet jest zapewnione przez nadawanie numeru SSCC (Serial Shipping Container Code – Seryjny Numer Jednostki Wysyłkowej). Każda paleta niezależnie od typu (mieszana lub jednorodna) musi posiadać numer SSCC przydzielony przez twórcę palety. Nowy numer SSCC musi być nadany za każdym razem, gdy nowa paleta (jednostka logistyczna) jest formowana. Oznacza indywidualny numer palety lub opakowania zbiorczego. Jednostka logistyczna składa się z jednostek handlowych (identyfikowanych przez GTIN), które są transportowane i przechowywane razem
Gromadzenie i rejestrowanie danych Data Collection and Recording	Produkty, standardowo zgrupowane jednostki handlowe, identyfikowane za pomocą standardów EAN.UCC (GTIN, SSCC, IZ) muszą mieć kod kreskowy zapisany za pomocą właściwych dla systemu EAN.UCC symboli

Źródło: / Source: opracowanie na podstawie [39] / elaborated on the basis of [39]

Uzupełnieniem kodów kreskowych jest technologia EPC/RFID (EPC – ang. *Electronic Product Code* – Elektroniczny Kod Produktu), która jest nazywana kodem kreskowym nowej generacji lub radiowym kodem kreskowym. Sieć EPC Global łączy dwie technologie: identyfikacji poprzez częstotliwość radiową (RFID) oraz Internet, dzięki któremu produkt zaopatrzony w Tag jest widoczny w całym łańcuchu dostaw w czasie rzeczywistym. Jest to narzędzie identyfikacji za pomocą bezprzewodowych mikroprocesorów tworzących etykietę produktu. Numer identyfikacyjny jest zapisywany w specjalnym znaczniku tzw. tagu (transponderze), umieszczanym w produkcie. Tagi zbudowane są z mikrochipa i wyposażone w antenę, która pozwala na aktywowanie ich z wykorzystaniem fal radiowych. Znaczniki te są bardzo małe, są to układy izolowane, wykonane z materiałów aseptycznych. Technologia EPC/RFID wykorzystuje sygnał radiowy do przesyłania danych pomiędzy tagiem a czytnikiem. Transmisja pomiędzy tymi dwoma elementami odbywa się na odległość i nie wymaga ich kontaktu optycznego ani szczególnego dostępu do czytnika. Faza odczytu jest bardzo szybka i w pełni zautomatyzowana. Łatwość obsługi, możliwość jednoczesnego odczytu i zapisu wielu etykiet, zwiększona ilość informacji, które można w ten sposób przesłać, wielokrotność zapisu, możliwość aktualizacji i szyfrowania danych, minimalizacja popełnionych błędów i nakładu pracy podczas zbierania danych, a także duża wygoda w ich stosowaniu sprawiają, że technologia RFID znajduje coraz więcej przykładów zastosowania: systemy magazynowe, transport samochodowy, lotniczy i morski, śledzenie i inwentaryzacja towarów, zarządzanie dokumentami. Ma też pewne wady: wysoką cenę wdrożenia, jak również brak dobrego zabezpieczenia informacji zawartych w tagu, np. jest możliwość zniszczenia etykiety RFID za pomocą telefonu komórkowego [29].

Te zaawansowane technologie są dopiero wdrażane w Polsce. Dla naszych rodzimych producentów podstawę informacji wykorzystywanej do identyfikacji stanowi etykieta produktu, w której zakodowany jest numer partii. Zaczęto wprowadzać kody kreskowe zawierające informacje umożliwiające identyfikację i obecnie szacuje się, że praktyka taka dotyczy ok. 10 % przedsiębiorstw.

### **Identyfikowalność w odniesieniu do produktów pochodzenia zwierzęcego**

W przetwórstwie produktów pochodzenia zwierzęcego pojęcie jakości wyrobów rozumiane jest jako wszystkie aspekty jakości ważne dla konsumenta „od pola do stołu” („*from farm to fork*”). Są to: bezpieczeństwo żywności, dobrostan zwierząt, środowisko, zdrowotność, smakowitość, styl życia [44].

Współczesne zintegrowane systemy jakości umożliwiają prześledzenie całej historii procesu produkcyjnego mięsa i produktów mięsnych. Począwszy od rolnika (hodowcy), aż do konsumenta można udostępnić wszelkie informacje na temat chowu zwierzęcia oraz obróbki mięsa po uboju. Każdy partner systemu jest zarejestrowany i

posiada indywidualny numer ewidencyjny, na podstawie którego można go zidentyfikować.

Śledzenie ruchu i pochodzenia wołowiny w łańcuchu dostaw wymaga możliwych do zweryfikowania metod identyfikacji bydła, tusz oraz mięsa we wszystkich opakowaniach jednostkowych i transportowych na każdym etapie łańcucha dostaw. Niepowtarzalne numery identyfikacyjne muszą być właściwie stosowane i zapisywane, aby zagwarantować połączenie pomiędzy poszczególnymi etapami przetwarzania w łańcuchu dostaw. System identyfikacji i rejestracji bydła składa się z następujących elementów: kolczyków identyfikujących poszczególne zwierzęta, komputerowych baz danych, paszportów zwierząt i indywidualnych rejestrów przechowywanych w każdym gospodarstwie.

Dane dokumentujące historię zwierzęcia muszą być zawarte w jego paszporcie lub w bazie danych. Prowadzenie szczegółowej dokumentacji pozwala zidentyfikować zwierzę od ostatniego hodowcy aż do miejsca jego urodzenia. Etykieta musi zawierać 6 elementów w formacie umożliwiającym jej odczytanie przez człowieka: numer referencyjny lub kod referencyjny, zapewniający powiązanie pomiędzy mięsem i zwierzęciem lub grupami zwierząt; kraj urodzenia, kraj tuczu, kraj uboju, kraj wykrawania/rozbioru i numer dopuszczenia ubojni i zakładu rozbiorowego [40].

Środki identyfikacji jednostek lub grup/partii żywego bydła, świń i owiec zawierają: zapisy papierowe (np. paszporty, dzienniki danych, pamiętniki), zapisy elektroniczne, marki (producenci) – na skórze lub na rogach, tatuaże (na uchu, ramieniu lub wardze), tagi (w uchu lub wokół ogona, z tworzywa sztucznego lub metalu, zwykłe lub urządzenia RFID), transpondery (zwisające na łańcuchach na szyi, wszczepione pod skórę lub lokowane w żwaczu) oraz biometryczne (odcisk DNA, autoimmunologiczne dopasowania przeciwciał, skanowanie tęczówki, obrazowanie siatkówki, nos-PRINT) [33].

Przykładowy sposób zbierania informacji w łańcuchu dostaw mięsa i jego przetworów przedstawiono w tab. 6.

Kolejnym przykładem jest system identyfikowalności podczas wytwarzania sera *Parmigiano Reggiano*. Produkt ten jest śledzony przez system RFID zintegrowany z alfanumerycznym kodem [29]. Partia (seria) jest „śledzona”, gdy surowiec jest jeszcze płynny. Wszystkie informacje są „śledzone” przez czipy TAG dodane do sera i mogą być pobierane automatycznie z TAG. Ta operacja jest przeprowadzana szybko i efektywnie przy użyciu przenośnych terminali. TAG są usuwane przed fazą porcjowania i automatycznie odczytywane, informacje są zapisywane w bazie danych. Każda część pochodząca z danej partii jest pakowana w indywidualne opakowania celofanowe. Alfanumeryczny kod jest podany na opakowaniu, któremu odpowiada zapis w bazie danych, zawierający wszystkie zgromadzone informacje o porcji lub całości sera, które służą identyfikowalności. Za pomocą tego kodu wszystkie informacje łań-

cucha dostaw mogą być pobrane w dowolnym czasie, zarówno przez producenta, jak i odbiorcę.

Tabela 6

Mięso i jego przetwory – źródła informacji w łańcuchu dostaw.  
Meat and meat products – sources of information in supply chain.

Etapy łańcucha dostaw Stages of Supply Chain	Gromadzone dane Data to be collected
Farma zwierząt – hodowla zwierząt Animal farm – animal husbandry	Paszporty, kolczyki, rejestry
Ubój – surowce mięsne Slaughtering – meat raw materials	Formularz dostawy do ubojni: dane właściciela (imię i nazwisko, dane adresowe, nr gospodarstwa) deklaracje właściciela zwierząt (gatunek, sztuki, nr środka transportu), informacje dotyczące leczenia zwierząt, informacje dotyczące występowania chorób zakaźnych, dotyczące żywienia zwierząt (pasz, identyfikacja mieszalni pasz), informacje dotyczące badań monitoringowych, dotyczące podjętych środków kontroli, programów nadzoru i kontroli, data dostarczenia do ubojni i badania przedubojowego
Zakłady przetwórstwa mięsa – przetworzone produkty mięsne Meat processing plant – processed meat products	Formularz przyjęcia surowca do zakładu: HDI (Handlowy Dokument Identyfikacyjny, który obejmuje informacje dotyczące: zakładu, ubojni, daty uboju zwierząt, wieku, masy liczby, adresu dostawcy, systemów jakości w ubojni, danych samochodu dostawczego, podpisu wystawiającego), daty rozbioru tuszy, daty zamrożenia, masy brutto i netto, gatunku mięsa, świeżości, dane dotyczące identyfikacji zwierzęcia. Kontrola jakości mięsa, znakowanie mięsa
Dystrybucja / Distribution	Etykieta
Handel – rynek i gastronomia Trading – market and gastronomy/catering	
Konsument / Consumer	

Źródło: / Source: opracowanie na podstawie [9, 11] / elaborated on the basis of [9, 11]

Ziółkowska i Kijowski [46] podają informacje zbierane w systemie identyfikowalności filetów śledziowych w oleju. Są to:

1. Podstawowe dane: numer produktu, partia ryb, data produkcji, zamówienie, data minimalnej trwałości, wielkość produkcji (Dział Planowania Produkcji).
2. Sprawozdanie z oceny sensorycznej produktu końcowego: data, odpowiednie cechy: wygląd, aromat, smak, konsystencja (Laboratorium Kontroli Jakości).
3. Lista surowców: surowce i dodatki użyte w produkcji: olej jadalny, sól, ocet, benzoan sodu (E 211), kwas cytrynowy; odpowiadające im daty (dostawy, produkcji)



- oraz minimalnej trwałości), dostawca, wielkość dostawy (Dział Przygotowania Surowców).
4. Opis surowca rybnego: dostawca, partia ryb, dostawy oraz termin przydatności do spożycia, wielkość dostawy, temperatura dostawy (Dział Akceptacji Surowca).
  5. Kontrola masy produktu (Dział Produkcji).
  6. Wykrywanie metali ciężkich w produkcie końcowym (Dział Produkcji).
  7. Pomiar temperatury produktu (Dział Produkcji).
  8. Dopuszczenie produktu do obrotu i termin jego przydatności do spożycia (Magazyn Produktu Końcowego: lista zamówień, nabywcy, data wysyłki, liczba).

### **Identyfikowalność w odniesieniu do produktów pochodzenia roślinnego**

W przypadku produktów roślinnych istotne jest pochodzenie genetyczne roślin. Wybór odmiany roślin musi uwzględniać wydajność rolną stosownie do warunków lokalnych, informację na temat wszelkich modyfikacji genetycznych. Sadzonki muszą być identyfikowalne aż do źródła, z którego pochodzą. Zapisy muszą zawierać gatunek, odmianę, numer partii towaru i sprzedawcę nasion. Certyfikacja nasienna musi zostać zachowana przez 2 lata.

Zanim grunty zostaną użyte do produkcji rolnej, zachodzi konieczność zbadania wcześniejszych zastosowań tych gruntów. Ustala się, czy nie były wcześniej wykorzystywane do składowania odpadów lub jakichkolwiek potencjalnie niebezpiecznych materiałów. Tworzy się plan podziału gospodarstwa w celu identyfikacji każdego pola, działki, sekcji (uprawiane rośliny, plony, nawożenie, dzienniki upraw). Podział gospodarstwa musi zostać naniesiony na mapę. Dzięki temu później można po numerze zidentyfikować sektor pola, z którego pochodzi dana partia produktu. Użycie unikalnego numeru lub znaku identyfikacyjnego w gospodarstwie umożliwia śledzenia pochodzenia każdej partii nasion (roślin), a także historii stosowania i okresu karencji użytych substancji chemicznych [10]. W przypadku konieczności zastosowania karencji na polu lub w szklarni stosuje się markery określające status partii surowca.

Produkty muszą być identyfikowalne wstecz do gospodarstwa rolnego oraz pochodzenia partii, a partiom produktów opuszczającym miejsce produkcji muszą towarzyszyć rejestry stosowania pestycydów po zbiorach, zawierające informacje na temat okresu karencji. Istnieje konieczność pobrania oraz zachowania reprezentatywnych próbek z każdego zasobnika lub silosu oraz ładunku opuszczającego farmę. Prowadzona dokumentacja obejmuje: stosowanie środków ochrony roślin, ilość i rodzaj użytych związków, badania gleby, badania wody, zapisy dotyczące siewu, sadzenia, nawadniania zbiorów, stosowanych środków ochrony roślin i nawozów, zabiegów uprawowych.

W tym celu wdrażana jest Dobra Praktyka Rolnicza (GAP – Good Agricultural Practice). Przykładem może być system GlobalGAP (pierwotnie EurepGAP) powołany w 1997 roku przez Grupę Roboczą Europejskich Handlowców Świeżymi Produktami

Ogrodniczymi EUREP (EuroRetail Produce Working Group). Członkami grupy są producenci, rolnicy indywidualni oraz sieci detaliczne. Standard obejmuje 3 moduły wymagań dotyczących: wszystkich gospodarstw, grup producentów i poszczególnych produktów rolnych [43].

### **Weryfikacja systemu identyfikowalności**

Według wymagań normy ISO 22000 system identyfikowalności powinien być weryfikowany. Określono obowiązek weryfikowania skuteczności programu wycofania. Do weryfikowania skuteczności procedury wycofania oraz weryfikacji systemu identyfikowalności jako narzędzia stosuje się symulację lub praktyczne wycofanie.

### **Centrum Zarządzania Kryzysowego**

Ważną jednostką administracji państwowej w ramach systemu identyfikowalności jest Centrum Zarządzania Kryzysowego (CZK), które odpowiada za wymianę informacji z przedsiębiorstwem w łańcuchu dostaw (partnerem systemu). Zasady współpracy regulują wymagania systemu RASFF. Zarządzanie kryzysowe w Polsce reguluje ustawa z 26 kwietnia 2007 r. o zarządzaniu kryzysowym [41]. Gromadzone przez przedsiębiorstwo dane umożliwiające identyfikowalność są udostępniane w przypadku zagrożenia lub sygnałów o zagrożeniu. System elektronicznej wymiany danych i specyfikacja danych udostępnianych przez przedsiębiorstwo jest ustalana w procedurach zarządzania kryzysowego. Dane udostępniane przez przedsiębiorstwo, w odpowiedzi na zapytanie z CZK obejmują:

- numer identyfikacyjny produktu;
- lokalizację podmiotu wg standardu identyfikacji lokalizacji; w działaniach kryzysowych stosuje się cyfrowe mapy geograficzne regionów i współrzędne geograficzne potrzebne do sprawnego określenia lokalizacji firmy i obszaru jej działalności (np. współrzędne geograficzne dostawców i odbiorców produktu) oraz określenia zasięgu terytorialnego zagrożenia;
- wszystkich dostawców i/lub odbiorców produktu;
- daty otrzymania i/lub daty wysyłki produktu;
- daty wprowadzenia produktu na rynek, daty przydatności do spożycia;
- numery partii/serii produkcyjnej.

Przedsiębiorstwo powinno w ciągu 24 h odpowiedzieć na zapytanie CZK (wymaganie wg ustawy o zarządzaniu kryzysowym). Czas ten podlega certyfikacji w systemie identyfikowalności. Przedsiębiorstwo ma też obowiązek w ramach wewnętrznych procedur kryzysowych poinformować wszystkich odbiorców i dostawców o możliwym zagrożeniu i jego rodzaju. W wyniku analizy poziomu i skali zagrożenia, CZK może podjąć decyzję o wycofaniu produktu z rynku i z wszystkich łańcuchów dostaw. Sys-

tem identyfikowalności umożliwia szybką komunikację ze wszystkimi partnerami systemu [36].

### Korzyści wynikające z funkcjonowania systemu identyfikowalności

Główną korzyścią identyfikowalności jest bezpieczeństwo żywności i zarządzanie kryzysem żywnościowym. Dla firm żywnościowych oznacza to redukcję kosztów wycofania produktu z rynku, określenie ilości produktów i wpływu mediów. Sposobem na zmniejszenie tych kosztów jest redukcja wielkości partii i mieszania partii, a poprzez to zmniejszenie partii wycofywanej [13]. Inne zalety systemu identyfikowalności przedstawiono w tab. 7.

Tabela 7

Zalety systemu identyfikowalności.  
Benefits of traceability system.

Zalety identyfikowalności w łańcuchu żywnościowym Benefits of traceability in food chain	Zalety wewnętrznego systemu identyfikowalności dla zakładów żywnościowych; Benefits of internal traceability system for food plants
<ul style="list-style-type: none"> <li>• tworzy podstawy dla skutecznych procedur wycofywania produktu, aby zminimalizować straty;</li> <li>• informacja o surowcu może być użyta w celu poprawy jakości i kontroli procesu;</li> <li>• pozwala unikać niepotrzebnego powtarzania pomiarów w kolejnych etapach;</li> <li>• zwiększa motywację do utrzymania właściwej jakości surowców;</li> <li>• umożliwia obrót specjalnego surowca;</li> <li>• spełnia obecne i przyszłe wymagania (np. potwierdzające kraj pochodzenia);</li> <li>• dostarcza informacji od wczesnych etapów w łańcuchu aż do konsumenta lub do reklamowania i marketingu szczególnych cech produktu (np. wyprodukowanych metodami ekologicznymi, bez GMO, użycia specjalnej metody uboju itp.).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• poprawa kontroli procesu, poprzez wskazanie w odniesieniu do produktów przyczyn i skutków, które nie są zgodne ze standardami firmy;</li> <li>• bezpośrednie powiązanie danych o produkcie końcowym i o surowcach, które mogą przyczynić się do poprawy specyficznych procesów produkcji i zapewnić lepsze wykorzystanie surowców w produkcie końcowym;</li> <li>• wyeliminowanie mieszania surowców wysokiej jakości i niskiej jakości;</li> <li>• łatwiejsze przeprowadzenie procesu kontroli.</li> </ul>

Źródło: / Source: opracowanie na podstawie [26] / elaborated on the basis of [26]

### Podsumowanie

Wprowadzenie skutecznego systemu śledzenia wyrobów umożliwia przede wszystkim usprawnienie systemu wycofania wyrobu z rynku pod względem szybkości działania oraz ograniczenia do niezbędnego minimum ilości wycofywanych wyrobów. To przekłada się bezpośrednio na wyższy poziom bezpieczeństwa konsumentów i ograniczenie strat finansowych przedsiębiorstwa. Kolejnymi zaletami wprowadzenia

i utrzymywania systemu identyfikowalności są: sprawny przebieg procesów produkcyjno-logistycznych, poprawa w obszarze działań korygujących i przepływu informacji w systemach zarządzania jakością i bezpieczeństwem żywności, poprawa wizerunku firmy, uzyskanie przewagi nad konkurencją oraz zwiększenie poprawy efektywności, wydajności i rentowności podmiotów związanych z produkcją i dystrybucją żywności.

Dlatego właściciele czy menadżerowie firm powinni być zaangażowani we wprowadzanie oraz rozwój tych systemów. Koszty wprowadzania systemów należy traktować jako inwestycję przysparzającą w końcowym efekcie wymierne zyski. W razie wystąpienia zagrożenia, system identyfikowalności umożliwia szybką komunikację ze wszystkimi partnerami systemu w międzynarodowych łańcuchach dostaw, w celu uruchomienia procedur zarządzania kryzysowego.

### Literatura

- [1] Anon.: An Introduction to the Global Location Number (GLN). GS1, Dayton 2006.
- [2] Anon.: The Global Traceability Standard. GS1, Brussels 2006.
- [3] Anon.: Food traceability. Directorate General for Health and Consumer Protection, EU 2007.
- [4] Becker T.: Consumer perception of fresh meat quality: a framework for analysis. *Br. Food J.*, 2000, **102 (3)**, 158-176.
- [5] Bertolini M., Bevilacqua M., Massini R.: FMECA approach to product traceability in the food industry. *Food Control*, 2006, **17**, 137-145.
- [6] BRC Global Standard for Food Safety, 2010.
- [7] Caswell J.A.: Quality assurance, information, tracking, and consumer labeling. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, **53**, 650-656.
- [8] Czarniecka-Skubina E., Grochowicz J., Nowak D.: Product Quality and Safety in HoReCa Sector. Proc. 5th Int. Tech. Symp. on Food Proces., Monitoring Technology in Bioprocesses and Food Quality Management, Agratechnik Bornim, Potsdam 2009, pp. 93-100.
- [9] Czarniecka-Skubina E., Przybyłski W., Jaworska D., Czyżo P.A., Bieńkowska A.: The assurances of quality and safety of food production on the example of meat and meat products. In: *Food Quality and Safety*. Eds. G. Krasnowska, A. Pęksa, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2009, pp. 34-44.
- [10] Czarniecka-Skubina E., Bieńkowska A.: Quality assurances in system' gastronomy basis on McDonald's. In: *Technical and food products quality*. Ed. S. Borkowski, K. Szołtysek, Dnipropetrovsk, 2010, pp. 46-56.
- [11] Czarniecka-Skubina E., Godlewska K.: Kryteria bezpieczeństwa żywności jako wyznacznik jakości mięsa. W: *Zarządzanie jakością – doskonalenie organizacji*, t. II. Red. T. Sikora, Wyd. Nauk. PTTŻ, Kraków, 2010, ss. 378-387.
- [12] Derrick S., Dillon M.: Traceability in fish industry. Eurofish International Organisation, Copenhagen, Denmark 2004, pp. 24-51.
- [13] Dupuy C., Botta-Genoulaz V., Guinet A.: Batch dispersion model to optimise traceability in food industry. *J. Food Eng.*, 2005, **70**, 333-339.
- [14] Dzwolak W.: Wybrane aspekty identyfikowalności w łańcuchu żywnościowym. *Med. Wet.* 2009, **65 (4)**.
- [15] ECR Europe (Efficient Consumer Response): Using Traceability in the Supply Chain to meet Consumer Safety Expectations. ECR Europe, 2004.
- [16] Early R.: Farm assurance – benefit of burden? *J. Royal Agric. Soc.*, 1998, **159**, 32-43.
- [17] Gellynck X., Verbeke W.: Consumer perception of traceability in the meat chain. *Agrarwirtschaft*, 2001, **50**, 368-374.

- [18] GENCOD EAN France: La traçabilité dans les chaînes d'approvisionnement: de la stratégie à la pratique. GENCOD EAN France member of EAN International, 2001.
- [19] Golan E., Krissoff B., Kuchler F., Calvin L., Nelson K., Price G.: Traceability in the U.S. Food Supply: Economic Theory and Industry Studies. Economic Research Service. U.S. Department of Agriculture, Agricultural Economic, 2004, Report No. 830.
- [20] Hobbs J., Bailey D., Dickinson D., Haghiri M.: Traceability in the Canadian red meat sector: do consumers care? *Can. J. Agric. Econ.*, 2005, **53**, 47-65.
- [21] IFS, International Food Standard, wersja 6, sierpień 2010.
- [22] PN-ISO 8402:1996. Zarządzanie jakością i zapewnienie jakości. Terminologia. Pkt 3.16.
- [23] PN-EN ISO 22005:2007 Identyfikowalność w łańcuchu pasz i żywności. Ogólne zasady i podstawowe wymagania przy projektowaniu i wdrażaniu systemu.
- [24] Latouche K., Rainelli P., Vermersch D.: Food safety issues and the BSE scare: some lessons from the French case. *Food Policy*, 1998, **23**, 347-356.
- [25] Luning P.A., Marcelis W.J., Jongen W.M., F.: Food Quality Management: A Techno-managerial approach. Wageningen Pers, Wageningen 2002.
- [26] Moe T.: Perspectives on traceability in food manufacture. *Trends Food Sci. Tech.*, 1998, **9**, 211-214.
- [27] PN-EN ISO 22005:2007.: Identyfikowalność w łańcuchu pasz i żywności. Ogólne zasady i podstawowe wymagania przy projektowaniu i wdrażaniu systemu.
- [28] Rábade L.A., Alfaro J.A.: Buyer – supplier relationship's influence on traceability implementation in the vegetable industry. *J. Purchasing & Supply Management*, 2006, **12**, 39-50.
- [29] Regattieri A., Gamberi M., Manzini R.: Traceability of food products: General framework and experimental evidence. *J. Food Eng.*, 2007, **81**, 347-356.
- [30] Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 z dnia 28.01.2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności (Dz. UE L 31, z 1.02.2002 z późn. zm.).
- [31] Sarig Y.: Traceability of food products. *CIGR. J. Scient. Res. Developments*, 2003, **12**, 54-65.
- [32] Schwagële F.: Traceability from a European perspective. *Meat Sci.*, 2005, **71**, 164-173.
- [33] Smith G.C., Tatum J.D., Belk K.E., Scanga J.A., Grandin T., Sofos J.N.: Review. Traceability from a US perspective. *Meat Sci.*, 2005, **71**, 174-93.
- [34] Souza Monteiro D.M.S., Julie A., Caswell J.A.: Traceability adoption at the farm level: An empirical analysis of the Portuguese pear industry. *Food Policy*, 2009, **34**, 94-01.
- [35] Stein R.R.: Improving efficiency and quality by Coupling Quality Assurance / Quality Control Testing and Process Control Systems with a Laboratory Information Management System. *Process Control Quality*, 1990, **1**, 3-14.
- [36] Śliwczynski B.: Gwarancja bezpieczeństwa w łańcuchu dostaw żywności. *Przem. Spoż.* 2008, **7**, 2-8.
- [37] Theuvsen L.: Motivational limits to tracking and tracing: principal-agent problems in meat production and processing. In: *Quality assurance, risk management and environmental control in agriculture and food supply networks*. Eds. Schiefer G., Rickert U. Germany: Universität Bonn-ILB, 2003. B, pp. 223-230.
- [38] Thompson M., Sylvia G., Morrissy M.T.: Seafood traceability in the United States: Current trends, system design, and potential applications. *Comprehensive Rev. in Food Sci. Food Safety*, 2005, **1**, 1-7.
- [39] Traceability management tools for agriculture, food and beverage products. EAN International, 2004.
- [40] Traceability of Beef, GS1, 2007.
- [41] Ustawa z dnia 26 kwietnia 2007 r. o zarządzaniu kryzysowym (Dz. U. 2007 r., nr 89, poz. 590).
- [42] Wall B.: Quality management at Golden Wonder. *Industrial Management and Data Systems*, 1994, **94** (7), 24-28.
- [43] Wiśniewska M.: GlobalGAP – standard jakości i bezpieczeństwa dla producentów żywności. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2010, **54**, 9, 3-4.
- [44] Wood J.D., Holder J.S., Main D.C.J.: Quality assurance schemes. *Meat Sci.*, 1998, **49**, **Supl. 1**, S191-S203.

- [45] Zadernowski M., Obiedziński M.: Traceability – identyfikowalność – obowiązek i wyzwanie. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2005, **49**, 11, 3-7.
- [46] Ziółkowska A., Kijowski J.: Traceability system as a crucial product safety factor in the food chain. In: *Food Quality and Safety*. Eds. G. Krasnowska, A. Pęksa, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2009, pp. 27-33.

#### **SYSTEM FOR TRACKING AND TRACING FLOW AND ORIGIN OF FOOD AS TOOL TO ENSURE CONSUMER SAFETY**

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

In the paper, the issues were presented that referred to a system for tracking and tracing the flow and origin of food (traceability). Among other things, the definition of traceability was discussed, as were the legal aspects of implementing this system into the food chain and the implementation-related concepts such as tracking and tracing. Many food production-related areas were pointed out (such as purchases of raw materials, storage, preparation for production, processing, packaging, transport and distribution, and, also, cleaning and disinfection) that should be included into the system of tracking and tracing the flow of food products.

The method of collecting data and their type were characterized and exemplified by animal and plant-originating products. A method to identify food in a food chain was depicted as were some new technologies, for example RFID. Furthermore, there was characterized a crisis management to be applied in the case of threat or danger signals appearing in the food product market. Finally, there were taken together the benefits resulting from the functioning of the traceability system, both external and internal.

**Key words:** food production, food chain, traceability ☒

MIROSLAWA TELESZKO, ANETA WOJDYŁO, JAN OSZMIAŃSKI

## ZAWARTOŚĆ KWASU ELAGOWEGO I SPOLIMERYZOWANYCH PROANTOCYJANIDYN W PSEUDOOWOCACH WYBRANYCH GATUNKÓW RÓŻ

### Streszczenie

Kwas elagowy (KE) występuje w niektórych roślinach w postaci wolnej, glikozydowej i estrowej. W formie estrowej znajduje się w taninach hydrolizujących, do których należą elagotanniny (ET) i galotaniny. Oprócz tanin hydrolizujących w surowcach roślinnych występują także proantocyjanidyny (inaczej taniny skondensowane lub niehydrolizujące). Wymienione związki znane są ze swoich prozdrowotnych właściwości. Wartościowym źródłem tanin, zwłaszcza hydrolizujących, są przede wszystkim owoce granatowca oraz maliny. Znaczne ich ilości występują także w pseudoowocach róż.

Celem pracy było oznaczenie całkowitej zawartości kwasu elagowego i spolimeryzowanych proantocyjanidyn w pseudoowocach 3 gatunków róż: *Rosa rugosa* (nieodmianowa oraz odmiany 'Płowid'), *Rosa canina* oraz *Rosa pomifera* (odmiana 'Karpatia'). Całkowitą zawartość KE w roztworach po hydrolizie oraz zawartość polimerów proantocyjanidyn oznaczono z wykorzystaniem ultrasprawnej chromatografii cieczowej (UPLC).

Stwierdzono, że badane surowce stanowiły wartościowe źródło skondensowanych i hydrolizujących tanin. Więcej kwasu elagowego zawierały gatunki róż pospolicie występujących na obszarze Polski, tj. róża pomarszczona - *Rosa rugosa* (1247,3 µg/g s.m.) oraz *Rosa canina* (1035,5 µg/g s.m.) niż róże hodowlane, w tym odmiana 'Płowid' (403,1 µg/g s.m.). Najwięcej polimerów proantocyjanidyn oznaczono w pseudoowocach *Rosa rugosa* 'Płowid' (44716,98 µg/g s.m.), najmniej zaś w róży dzikiej (*Rosa canina*) - 21221,59 µg/g s.m.

**Słowa kluczowe:** róża, taniny, kwas elagowy, polimery proantocyjanidyn

### Wprowadzenie

Kwasy fenolowe (KF) są jedną z podklas polifenoli, stanowiących liczną grupę wtórnych metabolitów roślinnych. Ze względu na budowę wyróżnia się hydroksylowe pochodne kwasu benzoowego i cynamonowego [43]. W zmiennych ilościach znajdują się praktycznie we wszystkich produktach roślinnych (warzywa, owoce, ziarna zbóż)

---

*Mgr inż. M. Teleszko, dr hab. inż. A. Wojdyło, prof. dr hab. J. Oszmiański, Katedra Technologii Owo-  
ców, Warzyw i Zbóż, Wydz. Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy, ul. Chelmońskiego 37/41, 51-  
630 Wrocław*



[28], kumulując się w różnych częściach anatomicznych: korzeniach, łodygach, liściach, a także nasionach [21, 36]. Zwykle kwasy fenolowe tworzą złożone, skoniugowane formy, powstałe na skutek procesów glikozylacji, metoksylacji, estryfikacji czy hydroksylacji enzymatycznej [31]. Łatwość kompleksowania się fenolokwasów z flavonoidami, strukturalnymi cząsteczkami komórek roślinnych (białka, ligniny, celuloza) czy innymi kwasami (np. maleinowym, winowym) decyduje o różnorodności tej grupy związków [32, 41].

W surowcach roślinnych najbardziej rozpowszechnione są pochodne kwasu cynamonowego, w tym kwas ferulowy, kawowy, *p*-kumarowy i synapinowy oraz ich estryfikowane bądź eteryfikowane koniugaty, m.in. kwas chlorogenowy [10, 44].

Zainteresowanie tą grupą związków polifenolowych wynika z szerokiego spektrum ich prozdrowotnego działania. Liczne badania przeprowadzone zarówno na modelach *in vitro*, jak i *in vivo* dowodzą wysokiej aktywności biologicznej fenolokwasów. Sotillo i Hadley [37] zaobserwowali zmniejszenie zawartości cholesterolu i triacylogliceroli w plazmie krwi i wątrobie szczurów na skutek podawania im kwasu chlorogenowego. Stwierdzono, że stężenie cholesterolu i TAG w plazmie (na czczo) zmniejszyło się odpowiednio o 44 i 58 %, zaś stężenie triacylogliceroli wątroby było zredukowane o 24 %. Z kolei Jung i wsp. [16] wykazali hipoglikemiczny efekt działania kwasu ferulowego. Zmniejszenie stężenia glukozy we krwi i zwiększenie stężenia insuliny w osoczu zaobserwowali u myszy z cukrzycą typu 2. po doustnym podawaniu tego kwasu przez 17 dni. Wykazali także znaczące obniżenie poziomu cholesterolu całkowitego i frakcji LDL w osoczu.

Wiele przykładów istotnej roli kwasu protokatechowego w profilaktyce chorób nowotworowych przytacza Szumiło [38]. Stosunkowo dobrze poznany jest również mechanizm przeciwzapalnego działania kwasów fenolowych [6, 9, 20].

Jednym z bardziej interesujących fenolokwasów jest kwas elagowy (KE). Związek ten jest dimerem kwasu galusowego [23], występuje przede wszystkim w owocach roślin z rodziny *Rosaceae*, m.in. w truskawkach i malinach [2, 11], krwawnicowatych (*Lythraceae*), zwłaszcza w granatowcu właściwym [24, 35, 42] oraz winogronach gatunku *muscadine* [22]. KE jest obecny w roślinach w postaci tanin hydrolizujących (tzw. elagotaniny – ET), stanowiących elementy strukturalne ścian komórkowych i błony komórkowej [39]. Kwas elagowy wykazuje m.in. właściwości przeciwnowotworowe dzięki temu, że może hamować podziały komórkowe oraz indukować apoptozę w komórkach rakowych [12, 25]. Zbadano i potwierdzono również jego działanie przeciwzapalne [4] i antyoksydacyjne [1].

Pozytywne wyniki badań nad efektywnością prozdrowotnego działania kwasu elagowego skłaniają do poszukiwania nowych, naturalnych źródeł tego cennego związku. Uwzględniając zasobność owoców w KE, na uwagę zasługują przede wszystkim róże owocowe. Zawarte w nich elagotaniny występują w dużych stężeniach,

a ich profil jest szeroko rozbudowany. Wśród ET, zidentyfikowanych m.in. w dzikiej róży, znajdują się monomeryczne i dimeryczne rugozyny (typu A, B, D, E) oraz tellimagrandyna I i II [8].

Oprócz tanin hydrolizujących w roślinach - w tym pseudoowocach rodzaju *Rosa* - występują proantocyjanidyny (inaczej taniny skondensowane lub niehydrolizujące). Związki te mają strukturę oligomeryczną lub polimeryczną. Przeważnie zbudowane są z cząsteczek flawan-3-oli, flawan-3,4-dioli lub ich mieszanin. Nie zawierają w swym szkielecie jednostek cukrowych, co odróżnia je od galo- i elagotanin [30]. Proantocyjanidyny wykazują wysoką aktywność biologiczną. Właściwości przeciwutleniające tych związków mogą być wykorzystywane w profilaktyce nowotworów, zarówno przewodu pokarmowego, jak i narządów wewnętrznych. Zapobiegają także utlenianiu frakcji LDL cholesterolu [34]. Farmakologiczna aktywność proantocyjanidyn jest stosunkowo dobrze poznana, szczególnie pod względem ich wpływu na układ sercowo-naczyniowy. Cos i wsp. [5] wykazali hamujące działanie na aktywację płytek krwi ekstraktu z nasion kakaowca, zasobnego w te związki. U osób przyjmujących preparat zaobserwowano supresję ADP lub epinefryny. Udowodniono także, że spożycie czekolady – cennego źródła proantocyjanidyn – powoduje podwyższenie poziomu prostacyklin i zmniejszenie stężenia leukotrienów we krwi [5].

Celem pracy było określenie całkowitej zawartości kwasu elagowego i spolimeryzowanych proantocyjanidyn w 3 gatunkach róż: *Rosa rugosa* (nieodmianowa oraz odmiany 'Płowid'), *Rosa canina* oraz *Rosa pomifera* (odmiana 'Karpatia').

### **Material i metody badań**

Material badawczy stanowiły zliofilizowane pseudoowoce 3 gatunków róży: *Rosa rugosa* (nieodmianowa oraz odmiany 'Płowid'), *Rosa canina* i *Rosa pomifera* odmiana 'Karpatia' (Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice). Surowce zebrano w stadium dojrzałości konsumpcyjnej w sezonie 2009/2010.

Całkowitą zawartość kwasu elagowego w pseudoowocach róż oznaczano z wykorzystaniem ultrasprawniej chromatografii cieczowej UPLC (Waters, USA) w próbie liofilizowanego materialu, rozpuszczonego w roztworze gliceryny i kwasu trójfluorooctowego. Całkowitą zawartość kwasu w pseudoowocach róż wyrażono w  $\mu\text{g KE/g}$  liofilizatu. W metodzie badawczej autorstwa Klimczak i Króla [19], uwzględniono modyfikację własną.

W celu przeprowadzenia hydrolizy kwasu elagowego związanego w formie glikozydów i estrów, do probówek z PET o pojemności 2,5 ml naważano po  $\pm 0,03$  g liofilizatu owocowego, dodawano 1,5 ml 70 % roztworu glicerolu oraz 75  $\mu\text{l}$  stężonego TFA. Mieszaninę reakcyjną sonifikowano (BAS, Polska) przez 15 min, a następnie wytrząsano w urządzeniu typu thermo shaker (BIOSAN, Łotwa) przez 6 h w temp. 95 °C. Po przeprowadzeniu hydrolizy próbki wirowano 5 min przy 15000 obr. (MPW,

Polska) i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o poj. 5 ml, uzupełniając 100 % metanolem o czystości HPLC. Tak przygotowane próbki poddawano sonifikacji przez 15 min i po ponownym wirowaniu podawano analizie chromatograficznej. Oznaczenie prowadzono techniką gradientową w odwróconym układzie faz z wykorzystaniem 4,5 % kwasu mrówkowego (A) oraz acetonitrylu (B), przy prędkości przepływu 0,45 ml/min w ciągu 7,5 min/próbkę. Rozdział prowadzono z użyciem kolumny Aquity BEH Shield C 18 (1,7  $\mu$ m; 2,1  $\times$  50 mm; Waters, USA) zgodnie z gradientem: 0 - 5,0 min z 1 do 25 % B; 5,0 - 5,50 min od 25-100 % B; 5,50-6,50 min -100 % B oraz od 6,5- 7,50 stabilizacja kolumny – 1 % B.

Zawartość polimerów proantocyjanidyn w pseudoowocach róż oznaczano metodą floroglucynolizy z wykorzystaniem ultrasprawnej chromatografii cieczowej UPLC (Waters, USA), wykorzystując metodę zaproponowaną przez Kennedy'ego [18]. Liofilizowane surowce naważano do probówek typu Eppendorf ( $\pm$ 0,0400 g), dodając kolejno 0,8 ml metanolewego roztworu floroglucynolu (75 g/l) i kwasu askorbinowego (15 g/l) oraz 0,4 ml metanolu zakwaszonego HCl (0,3 M). Fiolki z mieszaniną reakcyjną zamykano i wytrząsano w urządzeniu typu thermo shaker (BIOSAN, Łotwa) przez 30 min w temp. 50 °C. Reakcję zatrzymywano poprzez włożenie probówek po wytrząsaniu do łaźni wodnej o temp. 2 °C i dodaniu 0,6 ml buforu octanowego (0,2 M), po czym próbki wirowano natychmiast przez 10 min w temp. 4 °C przy 20000 obr. (MPW, Polska). Oznaczenie prowadzono techniką gradientową w odwróconym układzie faz z wykorzystaniem 2,5 % kwasu octowego (A) oraz acetonitrylu (B), przy przepływie 0,45 ml/min w ciągu 7,5 min/próbkę. Rozdział prowadzono z użyciem kolumny Aquity BEH Shield C 18 (1,7  $\mu$ m; 2,1  $\times$  50 mm; Waters, USA) zgodnie z gradientem: 0 - 2 min z 2 do 9 % B; 2 - 5 min od 9 - 60 % B; 5-7,50 min - stabilizacja kolumny – 2 % B. Analizę chromatograficzną prowadzono w temp. 4 °C. Detekcję z wykorzystaniem detektora fluorescencyjnego (Acquity TM, Waters, USA) prowadzono przy wzbudzeniu 278 nm i emisji 360 nm. Krzywą kalibracyjną sporządzono ze wzorców (+)-katechiny, (-)-epikatechiny i procyanidyny B2 (Extrasynthese, Francja).

Do statystycznego opracowania wyników (jednoczynnikowa analiza wariancji – test Duncana przy  $p = 0,05$ , odchylenie standardowe) wykorzystano program Statistica 9.0 (StatSoft Inc., USA).

## Wyniki i dyskusja

Wyniki analizy zawartości kwasu elagowego i polimerów proantocyjanidyn w owocach róż zestawiono w tab. 1. oraz na rys. 1 - 2B. Identyfikacji kwasu elagowego w analizowanych próbkach (rys. 2B) dokonano, wykorzystując wzorzec kwasu elagowego oraz jego widmo UV (rys. 1 i 2A).

Tabela 1

Zawartość kwasu elagowego i polimerów proantocyjanidyn w pseudoowocach róż.  
Ellagic acid and polymeric proanthocyanidins content in rose pseudofruits.

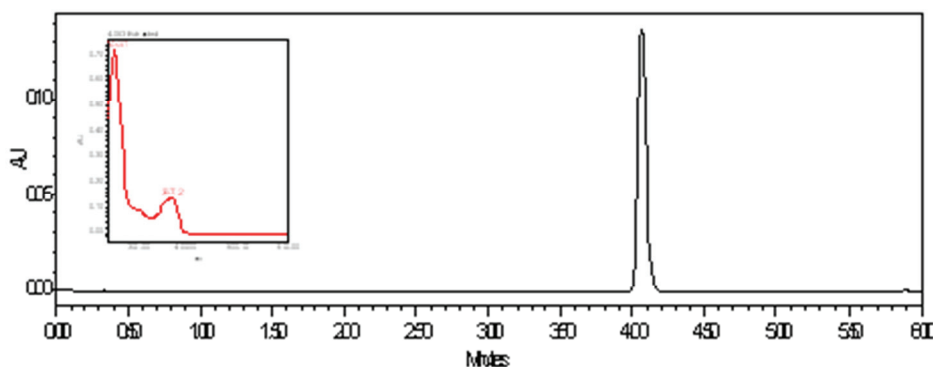
Gatunek/odmiana Species/cultivar	Kwas elagowy [ $\mu\text{g/g s.m.}$ ] Ellagic acid [ $\mu\text{g/g dw}$ ]	Polimery proantocyjanidyn [ $\mu\text{g/g s.m.}$ ] Proanthocyanidin polymers [ $\mu\text{g/g dw}$ ]
<i>Rosa canina</i>	1035,37 b $\pm$ 2,18	21221,59 d $\pm$ 3,00
<i>Rosa pomifera</i> 'Karpattia'	663,32 c $\pm$ 0,80	29626,33 b $\pm$ 2,80
<i>Rosa rugosa</i>	1247,36 a $\pm$ 1,22	25620,26 c $\pm$ 2,02
<i>Rosa rugosa</i> 'Płowid'	403,11 d $\pm$ 0,20	44716,98 a $\pm$ 3,60

Objaśnienie: / Explanatory note:

a – d - grupy jednorodne w analizie wariancji (test Duncana,  $p = 0,05$ ,  $n = 2$ ) / homogeneous groups in analysis of variance (Duncan test,  $p = 0.05$ ,  $n = 2$ )

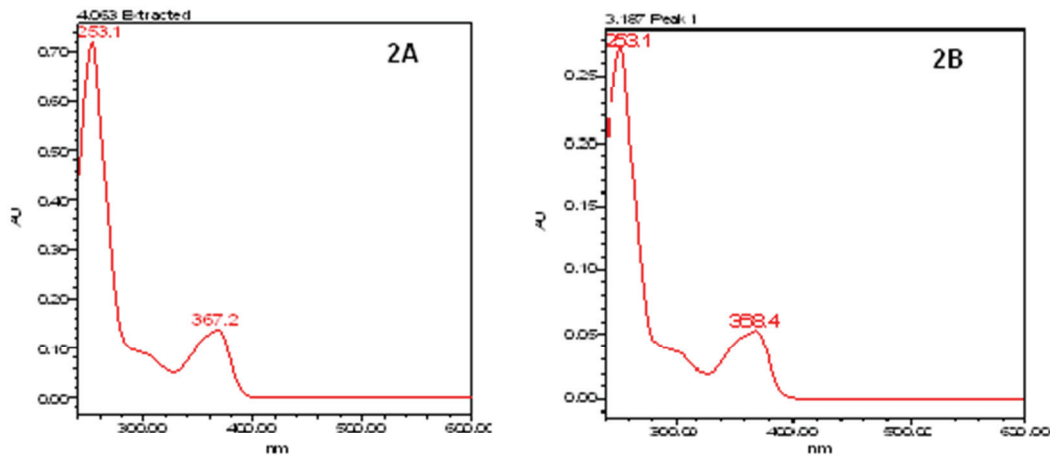
Zaobserwowano, że w obrębie poszczególnych gatunków rodzaju *Rosa* występowało duże zróżnicowanie pod względem zawartości badanych związków (tab. 1).

Najbardziej zasobne w KE były pseudoowoce pospolicie występującej na terenie Polski róży pomarszczonej - *Rosa rugosa* (1247,3  $\mu\text{g/g s.m.}$ ). Jednak zawartość fenolokwasu w wyselekcjonowanej z tego gatunku odmianie 'Płowid' wynosiła zaledwie 403,1  $\mu\text{g/g s.m.}$ . Znaczne ilości związku oznaczono natomiast w pseudoowocach *Rosa canina*, czyli dzikiej róży (1035,5  $\mu\text{g/g s.m.}$ ). Całkowita zawartość kwasu elagowego w róży jabłkowej 'Karpattia' była mniejsza, kształtując się na poziomie 663,3  $\mu\text{g/g s.m.}$ . Wyniki te znajdują potwierdzenie w literaturze. Jak podaje Nowak [26], ogólna zawartość KE w badanych przez nią pseudoowocach róż, zawierała się w zakresie od 487,2 (*Rosa tomentosa*) do 1461,2  $\mu\text{g/g s.m.}$  (*Rosa rugosa*).



Rys. 1. Chromatogram i widmo UV standardu kwasu elagowego (maksimum absorpcji przy  $\lambda = 366$  nm).

Fig. 1. Chromatogram and UV-spectrum of ellagic acid standard (maximum absorbance,  $\lambda = 366$  nm).



Rys. 2. Przykładowe widma UV kwasu elagowego przy  $\lambda = 366$  nm: A - standard kwasu elagowego ( $tr = 4,063$  min), B - *Rosa rugosa* ( $tr = 3,187$  min).

Fig. 2. Examples of UV-spectrum of ellagic acid ( $\lambda = 366$  nm): A - ellagic acid standard ( $tr = 4.063$  min), B - *Rosa rugosa* ( $tr = 3.187$  min);  $tr$  – stands for retention time of substance analyzed.

Porównując uzyskane wyniki z danymi przedstawianymi przez innych autorów stwierdzono, że mimo różnic zawartości KE w materiale badawczym, pseudoowoce róż można uznać za wartościowe źródło tego biologicznie aktywnego związku. Większość spożywanych na co dzień owoców nie jest nawet w 25 % tak zasobna w kwas elagowy, jak róża odmiany ‘Płowid’. Porównywalną ilość KE oznaczono tylko w owocach malin (ok. 1500  $\mu\text{g/g}$  sm) [3]. Banany zawierają około 20  $\mu\text{g}$  KE w g s.m., mandarynki i gruszki 40  $\mu\text{g}$ , jabłka i śliwki zaś przeciętnie 70  $\mu\text{g}$  [40].

Odmienne przedstawiały się relacje pomiędzy zawartością spolimeryzowanych procyanidyn oznaczonych metodą floroglucynolizy a gatunkiem/odmianą róż. Pseudoowoce odmiany ‘Płowid’ wyselekcjonowanej z gatunku *Rosa rugosa*, mimo najmniejszej zawartości kwasu elagowego spośród analizowanych surowców, były najzastobniejsze w taniny niehydrolizujące o strukturze polimerów (44716,98  $\mu\text{g/g}$  s.m.). Dla porównania – w pseudoowocach dzikiej róży (*Rosa canina*), która zawartością KE ustępowała tylko róży pomarszczonej, oznaczono najmniej spolimeryzowanych procyanidyn (21221,59  $\mu\text{g/g}$  s.m.). Należy przy tym zwrócić uwagę nie tyle na proporcje pomiędzy zawartością oznaczanych związków, ile na to, że w jednym surowcu występują w tak wysokiej koncentracji obie formy tanin.

Duża zawartość polimerycznych form flawanoli jest cechą charakterystyczną wielu gatunków z rodziny różowatych, do której przynależy rodzaj *Rosa*. Jak podaje Oszmiański i wsp. [27], zawartość tanin skondensowanych w suszonych korzeniach roślin

z rodziny *Rosaceae*: kuklika zwisłego (*Geum rivale*), wiązówki bulwkowej (*Filipendula vulgaris*) i parzydła leśnego (*Aruncus silvester*) wynosiła od 10,5 do 15,7 g/kg s.m. Ilość proantocyjanidyn oznaczonych w pseudoowocach róż była zatem przeciętnie 2-krotnie większa w stosunku do badanych przez nich bylin. Należy przy tym podkreślić, że uzyskane wartości odnoszą się nie tylko do różnych części anatomicznych roślin, ale również surowców o innym przeznaczeniu użytkowym. Wiadomo, że taniny występują w największych stężeniach przede wszystkim w liściach, łodygach i niedojrzałych owocach [30]. Jak wykazano, do tej grupy zaliczyć można także pseudoowoce róż.

Róże owocowe nie mają większego znaczenia gospodarczego, mimo że są surowcem zasobnym w wiele związków korzystnie oddziałujących na ludzki organizm. Zawierają znaczne ilości witaminy C, więcej niż owoce czarnych porzeczek [7, 17], pektyn [29] i karotenoidów [13, 14]. Stanowią także znaczące źródło związków polifenolowych [15, 33], w tym (co udowodniono w niniejszej pracy) kwasu elagowego.

Niedostateczna ilość profesjonalnych plantacji oraz trudności w zbiorze i przerobie owoców róży tylko częściowo tłumaczą ich ograniczone wykorzystanie przemysłowe. Ze względu na swój potencjał prozdrowotny zasługują jednak w pełni na rozpropagowanie. Stanowiąc mogą bazę do komponowania produktów żywnościowych o dużej zawartości tanin, np. soków mętnych, przecierów, koktajli.

### Wnioski

1. Pseudoowoce róż stanowią wartościowe źródło skondensowanych i hydrolizujących tanin.
2. Większą zawartością kwasu elagowego odznaczały się gatunki róż pospolicie występujących w Polsce, tj. róża pomarszczona – *Rosa rugosa* (1247,3 µg/g s.m.) oraz *Rosa canina* (1035,5 µg/g s.m.) niż róże hodowlane, w tym odmiana 'Płowid' (403,1 µg/g s.m.).
3. Najwięcej polimerów proantocyjanidyn oznaczono w pseudoowocach *Rosa rugosa* 'Płowid' (44716,98 µg/g s.m.), najmniej zaś w róży dzikiej (21221,59 µg/g s.m.).
4. W związku ze znaczną koncentracją kwasu elagowego i spolimeryzowanych proantocyjanidyn pseudoowoce róż mogłyby stanowić cenny surowiec do produkcji jedno- lub wieloskładnikowych prozdrowotnych przetworów, np. soków, przecierów czy koktajli owocowych.

*Praca została wykonana w ramach projektu PO IG 01.01.02-00-061/09 „Nowa żywność bioaktywna o zaprogramowanych właściwościach prozdrowotnych”.*

### Literatura

- [1] Aiyer H.S., Vadhanam M.V., Stoyanova R., Caprio G.D., Clapper M.L., Gupta R.C.: Dietary berries and ellagic acid prevent oxidative DNA damage and modulate expression of DNA repair genes. *Int. J. Mol. Sci.*, 2008, **9**, 327-341.
- [2] Amakura Y., Okada M., Tsuji S., Tonogai Y.: High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits. *J. Chromat. A*, 2000, **896**, 87-93.
- [3] Bala I., Bhardwaj V., Harihan S., Kumar M.N.V.R.: Analytical methods for assay of ellagic acid and its solubility studies. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2006, **40**, 206-210.
- [4] Corbett S., Daniel J., Drayton R., Field M., Steinhardt R., Garrett N.: Evaluation of the anti-inflammatory effects of ellagic acid. *J. PeriAnesthesia Nursing*, 2010, **25** (4), 214-220.
- [5] Cos P., De Bruyne T., Hermans N., Apers S., Vanden Berghe D., Vlietinck A.J.: Proanthocyanidins in health care: current and new trends. *Curr. Med. Chem.*, 2004, **11**, 1345-1359.
- [6] da Cunha F.M., Duma D., Assreuy J., Buzzi F.C., Niero R., Campos M.M., Calixto J.B.: Caffeic acid derivatives: in vitro and in vivo anti-inflammatory properties. *Free Radic Res.*, 2004, **38** (11), 1241-53.
- [7] Ercisli S.: Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species., *Food Chem.*, 2007, **104**, 1379-1384.
- [8] Fecka I.: Qualitative and quantitative determination of hydrolysable tannins and other polyphenols in herbal Products from meadowsweet and dog rose. *Phytochem. Anal.*, 2009, **20**, 177-190.
- [9] Fernandez M.A., Saenz M.T., Garcia M.D.: Anti-inflammatory activity in rats and mice of phenolic acids isolated from *Scrophularia frutescens*. *J. Pharmacy Pharmacol.*, 1998, **50** (10), 1183-1186.
- [10] Gawlik-Dziki U.: Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **4** (41) S, 29-40.
- [11] Häkkinen S.H., Törrönen A.R.: Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and *Vaccinium* species: influence of cultivar, cultivation site and technique. *Food Res. Int.*, 2000, **33**, 517-524.
- [12] Han D.H., Lee M.J., Kim J.H.: Antioxidant and apoptosis-inducing activities of ellagic acid. *Anti-cancer Research*, 2006, **26**, 3601-3606.
- [13] Hodisan T., Socaciu C., Ropan I., Neamtu G.: Carotenoid composition of *Rosa canina* fruits determined by thin-layer chromatography and high-performance liquid chromatography. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1997, **16**, 521-528.
- [14] Hornero-Mendez D., Minquez-Mosquera M.I.: Carotenoid pigments in *Rosa mosqueta* hips, an alternative carotenoid source for foods. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 825-828.
- [15] Hvattum E.: Determination of phenolic compounds in rose hip (*Rosa canina*) using liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass spectrometry and diode- array. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2002, **16**, 655-662.
- [16] Jung E., Kim S., Hwang K., Ha T.Y.: Hypoglycemic effects of a phenolic acid fraction of rice bran and ferulic acid in C57BL/KsJ-db/db mice. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 9800-9804.
- [17] Kazaz S., Baydar H., Erbas S.: Variations in chemical compositions of *Rosa damascena* Mill. and *Rosa canina* L. fruits. *Czech J. Food Sci.*, 2009, **27** (3), 178-184.
- [18] Kennedy J.A., Hayasaka Y., Vidal S., Waters E.J., Jones G.P.: Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 5348-5355.
- [19] Klimczak E., Król B.: Oznaczanie zawartości różnych form kwasu elagowego w ubocznych produktach przerobu truskawek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **4** (71), 81-94.



- [20] Koxsel O., Ozdulger A., Tamer L., Cinel L., Ercil M., Degirmenci U., Unlu S., Kanik A.: Effects of caffeic acid phenethyl ester on lipopolysaccharide-induced lung injury in rats. *Pulm. Pharmacol. Ther.*, 2006, **19**, 90-95.
- [21] Kolesnikov M.P., Gins V.K.: Phenolic substances in medicinal plants. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2001, **37** (4), 392-399.
- [22] Lee J-H., Talcott S.T.: Fruit maturity and juice extraction influences ellagic acid derivatives and other antioxidant polyphenolics in muscadine grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 361-366.
- [23] Losso J.N., Bansode R.R., Trappey A., Bawadi H.A., Truax R.: *In vitro* anti-proliferative activities of ellagic acid. *J. Nutr. Biochem.*, 2004, **15**, 672-678.
- [24] Mousavinejad G., Emam-Djomeh Z., Rezaei K., Khodaparast M.H.H.: Identification and quantification of phenolic compounds and their effects on antioxidant activity in pomegranate juices of eight Iranian cultivars. *Food Chem.*, 2009, **115**, 1274-1278.
- [25] Narayanan B.A., Geoffroy O., Willingham M.C., Re G.G., Nixon D.W.: p53/p21(WAF1/CIP1) expression and its possible role in G1 arrest and apoptosis in ellagic acid treated cancer cells. *Cancer Lett.*, 1999, **136**, 215-221.
- [26] Nowak R.: Determination of ellagic acid in pseudofruits of some species of rose. *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*, 2006, **63** (4), 289-292.
- [27] Oszmiański J., Wojdyło A., Lamer-Zarawska E., Świader K.: Antioxidant tannins from *Rosaceae* plant roots. *Food Chem.*, 2007, **100**, 579-583.
- [28] Pennington J.A.T.: Food composition databases for bioactive food components. *J. Food Comp. Anal.*, 2002, **15**, 419-434.
- [29] Pirone B.N., Ochoa M.R., Kessler A.G., De Michelis A.: Chemical characterization and evolution of ascorbic acid concentration during dehydration of rosehip (*Rosa eglanteria*) fruits. *Am. J. Food Technol.*, 2007, **2** (5), 377-387.
- [30] Pleszczyńska M., Szczodrak J.: Taniny i ich rozkład enzymatyczny, *Biotechnologia*, 2005, **1** (68), 152-165.
- [31] Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.: Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Sci.*, 1997, **2**(4), 152-159.
- [32] Robbins R.J.: Phenolic acids in foods: An overview of analytical methodology. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51** (10), 2866-2887.
- [33] Salminen J.P., Karonen M., Lempab K., Liimatainen J., Sinkkonen J., Lukkarinen M., Pihlaja K.: Characterisation of proanthocyanidin aglycones and glycosides from rose hips by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, and their rapid quantification together with vitamin C. *J. Chromat. A*, 2005, **1077**, 170-180.
- [34] Santos-Buelga C., Scalbert A.: Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *J. Sci. Food. Agric.*, 2000, **80**, 1094-1117.
- [35] Seeram N.P., Lee R., Heber D.: Bioavailability of ellagic acid in human plasma after consumption of ellagitannins from pomegranate (*Punica granatum* L.) juice. *Clinica Chimica Acta*, 2004, **348**, 63-68.
- [36] Skupień K., Kostrzewa-Nowak D., Oszmiański J., Tarasiuk J.: *In vitro* antileukaemic activity of extracts from chokeberry (*Aronia melanocarpa* [Michx] Elliott) and mulberry (*Morus alba* L.) leaves against sensitive and multidrug resistant HL60 cells. *Phytother. Res.*, 2008, **22**, 689-694.
- [37] Sotillo D.V.R., Hadley M.: Chlorogenic acid modifies plasma and liver concentrations of: cholesterol, triacylglycerol, and minerals in (fa/fa) Zucker rats. *J. Nutr. Biochem.*, 2002, **13**, 717-726.
- [38] Szumiło J.: Kwas protokatechowy w prewencji nowotworów., *Post. Hig. Med. Dośw.*, 2005, **59**, 608- 615.
- [39] Vattem D.A., Shetty K.: Biological functionality of ellagic acid: a review. *J. Food Biochem.*, 2005, **29**, 234-266.

- [40] Williner M.R., Pirovani M.E., Güemez D.R.: Ellagic acid content in strawberries of different cultivars and ripening stages., *J. Sci. Food Agric.*, 2003, **83**, 842-845.
- [41] Würth K.: Untersuchung von Alterungsvorgängen phenolischer Inhaltsstoffe im Hinblick auf die Saftqualität und Festlegung des Mindesthaltbarkeitsdatums von roten Traubensäften (*Vitis Vinifera*) sowie Saft und Konzentrat der schwarzen Johannisbeere (*Ribes nigrum* L.) und der Aroniabeere (*Aronia melanocarpa*), Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades "Doktor der Naturwissenschaften"- eingereichte Dissertation, 2007.
- [42] Yoshimura M., Watanabe Y., Kasai K., Yamakoshi J., Koga T.: Inhibitory effect of an ellagic acid-rich pomegranate extract on tyrosinase activity and ultraviolet - induced pigmentation. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2005, **69**(12), 2368-2373.
- [43] Zadernowski R., Naczek M., Nesterowicz J.: Phenolic amid profiles in some small berries. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 2118- 2124.
- [44] Zhao Z., Moghadasian M.H., Bioavailability of hydroxycinnamates: a brief review of *in vivo* and *in vitro* studies. *Phytochem. Rev.*, 2010, **9**, 133-145.

#### CONTENT OF ELLAGIC ACID AND POLYMERIZED PROANTHOCYANIDINS IN PSEUDO FRUITS OF SELECTED ROSE SPECIES

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

Ellagic acid (EA) occurs in some plants in its free form, as a glycoside or as an ester. As an ester it occurs in hydrolysable tannins, which include ellagitannins (ET) and gallotannins. On top of the hydrolyzable tannins, the plants also have proanthocyanidins (called proanthocyanidins or non-hydrolysable tannins). The compounds as named above are known for their health-promoting properties. Pomegranate fruits and raspberries are the main highly valuable source of tannins, especially of hydrolysable tannins. Pseudo fruits of rose also contain significant quantities thereof.

The objective of the present study was to determine the total content of ellagic acid and polymerized proanthocyanins (PP) in pseudo fruits of three rose species: *Rosa rugosa* (... and 'Plowid' cultivar), *Rosa canina*, and *Rosa pomifera* ('Karpatia' cultivar). The total EA content in the solutions after hydrolysis and the content of proanthocyanidin polymers were determined using an ultra performance liquid chromatography (UPLC).

It was found that the raw materials analyzed constituted a valuable source of condensed and hydrolysable tannins. Higher amounts of ellagic acid had the commonly occurring in Poland rose species, i.e. *Rosa rugosa* (Japanese rose) (1247.3 µg/g dm) and *Rosa canina* (1035.5 µg/g dm) compared to the cultivated roses including the 'Plowid' cultivar (403.1 µg/g dm). The highest content of proanthocyanidins was determined in the pseudo fruits of 'Plowid' cultivar of *Rosa rugosa* (44716.98 µg/g dm), whereas the lowest content in the wild rose (*Rosa canina*): 21221.59 µg/g dm.

**Key words:** rose, tannins, ellagic acid, proanthocyanidin polymers proanthocyanidin polymers, rose pseudo fruits ☒

ANDRZEJ CENDROWSKI, MARTA MITEK, INGA SIESTRZEWITOWSKA

## WPŁYW PROCESU TECHNOLOGICZNEGO NA ZAWARTOŚĆ ANTOCYJANÓW I BARWĘ KONFITUR Z PŁĄTKÓW RÓŻY POMARSZCZONEJ (*ROSA RUGOSA*)

### Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu sposobu produkcji oraz długoterminowego przechowywania na barwę oraz zawartość antocyjanów w konfiturach z płatków róży pomarszczonej. Badania przeprowadzono na dwóch partiach wysoko słodzonych konfitur z płatków róży wyprodukowanych przy zastosowaniu zmiennych parametrów procesu. Konfitury przechowywano przez 180 dni w temp.  $6 \pm 2$  °C i  $22 \pm 2$  °C, bez dostępu światła. Zawartość antocyjanów ogółem oznaczono metodą spektrofotometryczną, a pomiar barwy przeprowadzono w systemie CIE L\*a\*b\* za pomocą kolorymetru.

Wykazano istotny wpływ dwóch sposobów wytwarzania konfitur oraz czasu i temperatury przechowywania na zawartość antocyjanów i parametry barwy w badanych przetworach. Ubytek zawartości antocyjanów był mniejszy w przypadku produkcji konfitur metodą jednokrotnego gotowania niż metodą wielokrotnego gotowania. Temperatura przechowywania była czynnikiem istotnie wpływającym na straty antocyjanów. Największe straty antocyjanów (ok. 57,1 %) stwierdzono w konfiturach wytwarzanych metodą trzykrotnego gotowania i przechowywanych przez 180 dni w temp. 22 °C. Natomiast przechowywanie tych konfitur w temp. 6 °C spowodowało straty antocyjanów wynoszące ok. 20,7 %. Obliczono istotną korelację pomiędzy parametrami barwy i zawartością antocyjanów w konfiturach z płatków róży. Analiza barwy wykazała różnice w barwie konfitur. Najmniejsze zmiany barwy nastąpiły w próbkach przechowywanych w temp. 6 °C.

**Słowa kluczowe:** płatki róży pomarszczonej, konfitura, barwa, antocyjany, przechowywanie

### Wprowadzenie

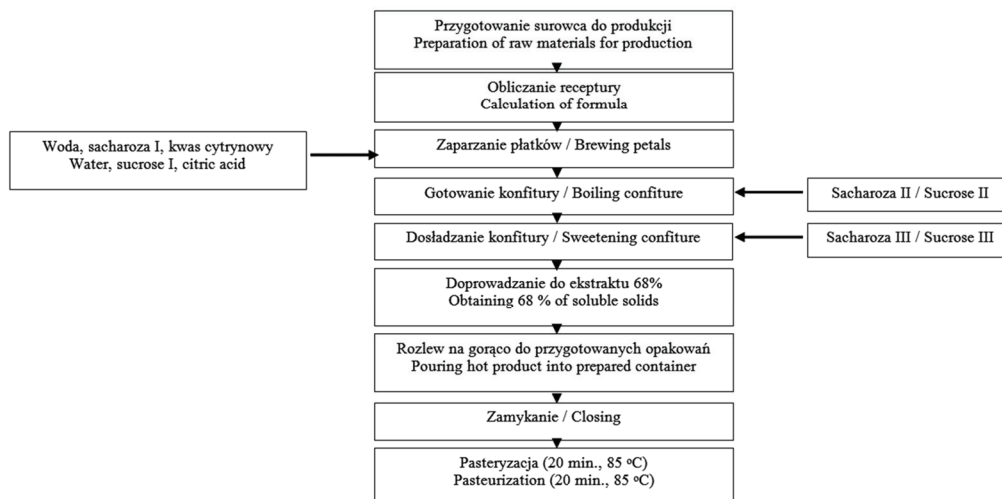
O dobrej jakości konfitur z płatków róży pomarszczonej decydują jej korzystne cechy smakowo-zapachowe, typowa, naturalna barwa charakterystyczna dla surowca oraz obecność substancji bioaktywnych. Zastosowanie zmiennych parametrów procesu produkcji konfitur może w różnym stopniu wpływać na cechy jakościowe gotowego

produktu. Oprócz składu recepturowego oraz sposobu przetwarzania, na zawartość substancji bioaktywnych (m.in. antocyjanów) i barwę żywności może mieć również wpływ czas i temperatura przechowywania [10, 11, 18, 20].

Celem pracy była ocena wpływu sposobu produkcji konfitur z płatków róży pomarszczonej *Rosa rugosa*, a także ich długoterminowego przechowywania w warunkach chłodniczych ( $6 \pm 2$  °C) oraz temperaturze pokojowej ( $22 \pm 2$  °C), bez dostępu światła, na zawartość antocyjanów oraz na zmiany parametrów barwy, mierzonej w systemie CIE Lab.

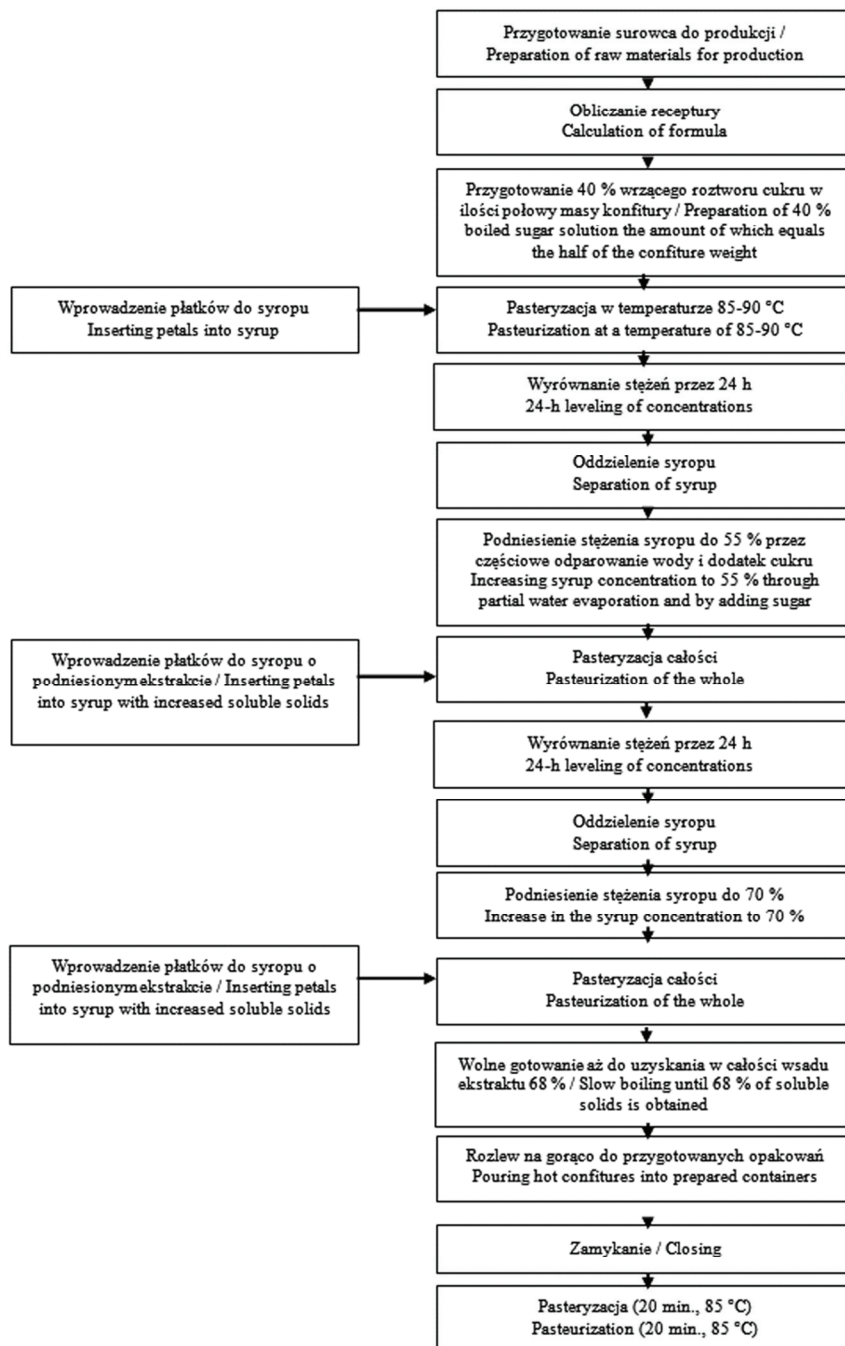
### Material i metody badań

Z płatków róży pomarszczonej (*Rosa rugosa*), zebranych z plantacji firmy „Polska Róża”, w Kotlinie Kłodzkiej, wyprodukowano w warunkach laboratoryjnych dwie partie wysoko słodzonych konfitur. Ogólny schemat postępowania odpowiadał tradycyjnym metodom wytwarzania stosowanym w przemyśle, w których produkcja konfitur polega na stopniowym wysycaniu owoców sacharozą. Pierwszą partię konfitur wykonywano w kotle otwartym metodą jednokrotnego wysycania płatków sacharozą do uzyskania ekstraktu 68 % (rys. 1). Drugą partię konfitur wytwarzano metodą kilkukrotnego wysycania płatków w roztworze o wzrastającym stężeniu sacharozy, ostatecznie uzyskując ekstrakt 68 % (rys. 2). Otrzymane produkty chłodzono do temp. pokojowej i przechowywano bez dostępu światła przez 60, 120 i 180 dni w temp.  $22 \pm 2$  °C oraz w temp.  $6 \pm 2$  °C, która jest rekomendowana do składowania produktów zawierających niestabilne barwniki antocyjanowe [16].



Rys. 1. Schemat produkcji konfitury metodą jednokrotnego gotowania.

Fig. 1. Block diagram of confiture production using single-boiling method.



Rys. 2. Schemat produkcji konfitury metodą wielokrotnego gotowania.

Fig. 2. Block diagram of confiture production using multiple-boiling method.

W konfiturach bezpośrednio po produkcji oraz po: 60, 120, 180 dniach przechowywania oznaczano zawartość antocyjanów ogółem i parametry barwy. Ponadto w surowcu i konfiturach bezpośrednio po produkcji oraz po 180 dniach przechowywania oznaczano zawartość ekstraktu za pomocą refraktometru Abbego [13], kwasowość ogólną metodą potencjometryczną [14] i kwasowość czynną (pH) [15].

Oznaczanie zawartości ekstraktu ogólnego w surowcu przeprowadzono zgodnie z Polską Normą [13], zgodnie z którą wymieszaną, zhomogenizowaną próbkę badanych płatków, przenoszono łyżeczką porcelanową (1 - 2 g) na nylonową tkaninę, a następnie wyciskano kilka kropli soku na dolny pryzmat refraktometru.

Antocyjany ogółem oznaczano spektrofotometryczną metodą według Giusti i Wrolstad [8], a wyniki oznaczeń podano w przeliczeniu na cyjanidyno-3-glukozyd.

Pomiar barwy prowadzono w systemie CIE L\*a\*b\* za pomocą kolorymetru Konica Minolta CM-3600d. Oznaczenie wykonywano w świetle odbitym, w kuwetach o grubości 2 cm, z użyciem obserwatora 10° i iluminantu D65. Do badań statystycznych wykorzystano zbiór wyników pomiarów L\*, a\*, b\*, C\* oraz h° badanych konfitur.

Analizy 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 równym  $p = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Badany ekstrakt płatków róży pomarszczonej wynosił 10,5 %, natomiast ekstrakt refraktometryczny konfitur osiągnął wartość 68 % i był zgodny z założeniami, jakie przyjęto podczas produkcji. Ekstrakt ten utrzymywał się na stałym poziomie przez cały okres przechowywania. Kwasowość miareczkowa płatków róży *Rosa rugosa* wynosiła 0,65 g/100 g w przeliczeniu na kwas cytrynowy. Kwasowość badanych płatków róży pomarszczonej była porównywalna z danymi literaturowymi w odniesieniu do owoców z drzew i krzewów dziko rosnących i mieściła się w zakresie od 0,13 do 6,62 % [19]. Kwasowość we wszystkich wyprodukowanych konfiturach wynosiła około 0,3 % i była zgodna z założeniami technologicznymi oraz zakresem podawanym przez Pijanowskiego [12]. Kwasowość czynna (pH) konfitur wytworzonych metodą jednokrotnego oraz wielokrotnego gotowania wynosiła odpowiednio 3,73 i 3,80 (tab. 1).

Tabela 1

Wybrane parametry fizykochemiczne surowca oraz konfitur z płatków róży pomarszczonej.  
Selected physicochemical parameters of raw material and confitures from wrinkled rose petals.

Parametry Parameters	Surowiec Raw material	Konfitura A 'A' Confiture	Konfitura B 'B' Confiture
Ekstrakt [%] / Soluble solids [%]	10,5 ± 0,1	68,0 ± 0,2	68,0 ± 0,1
Kwasowość ogólna [g kw. cytrynowego/100 g] Total acidity [g of citric acid/100 g]	0,65 ± 0,02	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01
Kwasowość czynna (pH) Active acidity (pH)	–	3,73 ± 0,02	3,80 ± 0,01

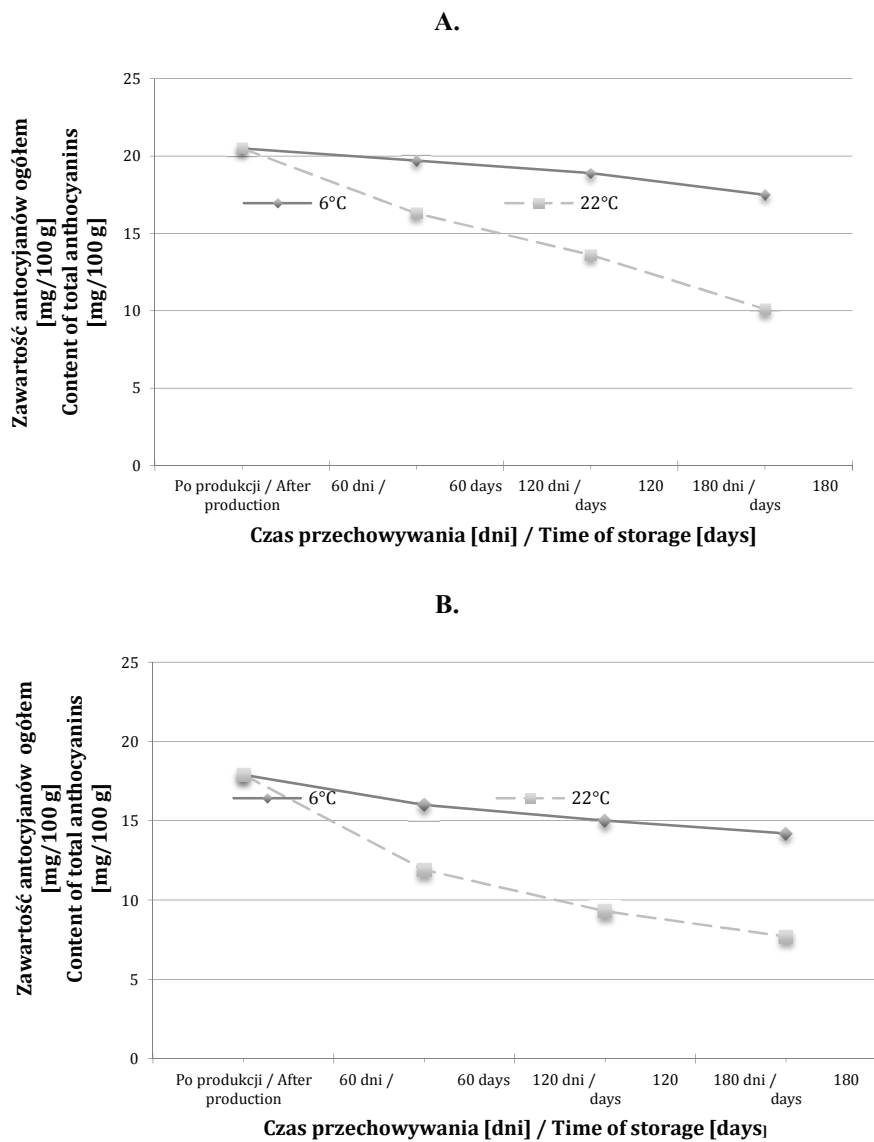
Objaśnienia / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; Konfitura A – konfitura otrzymana metodą jednokrotnego gotowania / 'A' confiture – confiture produced by single-time boiling method; Konfitura B – konfitura otrzymana metodą wielokrotnego gotowania / 'B' confiture – confiture produced by multiple-boiling method.

Zastosowanie różnych sposobów produkcji oraz przechowywanie konfitur w różnych temperaturach w istotny sposób wpłynęło na zawartość barwników antocyjanowych (rys. 3). Zawartość antocyjanów w płatkach róży wynosiła 127 mg/100 g. Ubytek zawartości tych związków w czasie produkcji był nieznacznie mniejszy w przypadku konfitur wytworzonych metodą jednokrotnego gotowania (do 20,5 mg/100 g) niż metodą gotowania wielokrotnego (do 17,9 mg/100 g).

Przechowywanie konfitur spowodowało dalsze zmniejszenie zawartości antocyjanów. Największe straty wykazano w konfiturach wytworzonych metodą wielokrotnego gotowania i przechowywanych 180 dni w temp. 22 °C (straty 57,1 %), natomiast składowanie tych samych konfitur w temperaturze 6 °C spowodowało zmniejszenie zawartości antocyjanów wynoszące 20,7 %. W konfiturach wytworzonych metodą jednokrotnego gotowania i przechowywanych 180 dni w temp. 22 oraz i 6 °C straty antocyjanów wynosiły odpowiednio 50,7 i 14,6 %. Podobnie, jak w niniejszej pracy, w wielu badaniach udowodniono, że temperatura przechowywania jest głównym czynnikiem decydującym o stabilności antocyjanów w składowanych produktach [2, 3, 5, 6]. Babis i Kucharska [1] wykazały, że w sokach sporządzonych z owoców *Rosa spinosissima* podczas 70 dni przechowywania, zarówno w temp. 30, jak i 20 °C nastąpiła silna degradacja czerwonych barwników, których straty wynosiły odpowiednio 94 i 83 %. Podobnie w próbkach przechowywanych w temp. chłodniczej (4 °C) autorzy nie zaobserwowali wyraźnej poprawy stabilności antocyjanów [1]. Ich straty były w dalszym ciągu duże i wynosiły prawie 60 %. Dopiero w temp. -18 °C ubytek zawartości barwników antocyjanowych był dużo mniejszy i wynosił 27 %. Dodatkowym czynnikiem destabilizującym analizowane barwniki w przechowywanych sokach z róży była wartość pH powyżej 4.

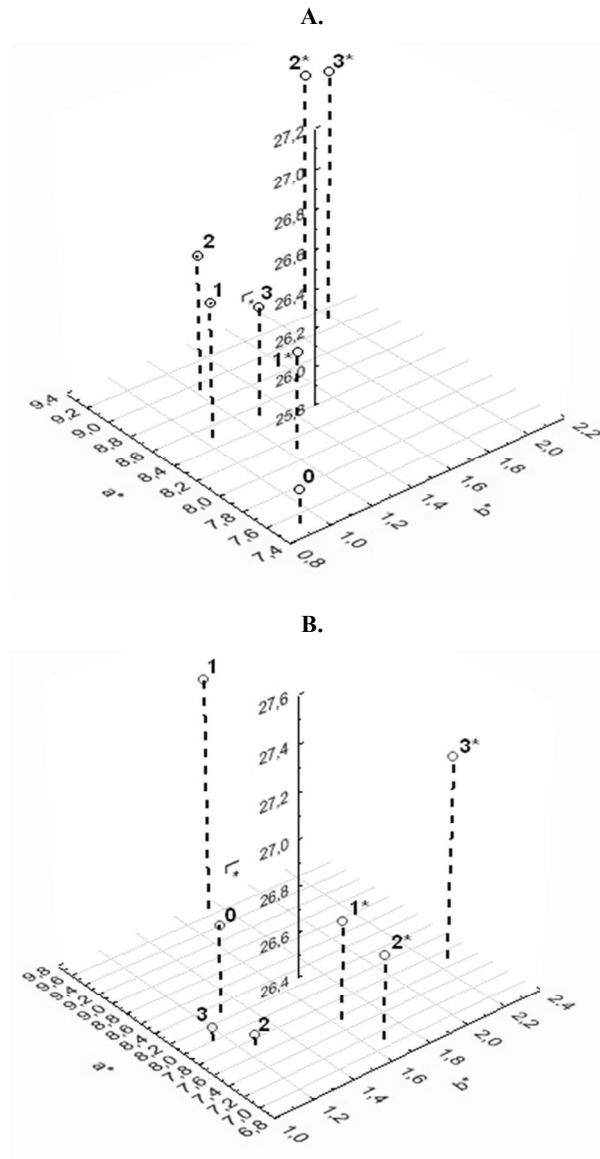




Rys. 3. Wpływ temperatury i czasu przechowywania na zawartość antocyjanów ogółem w konfiturach otrzymanych metodą jednokrotnego (A) oraz wielokrotnego gotowania (B).

Fig. 3. Effect of temperature and storage time on content of total anthocyanins in confitures produced by single-boiling (A) and multiple-boiling methods (B).

Podczas przechowywania konfitur przez 180 dni w temperaturze 6 i 22 °C następowały także zmiany parametrów barwy produktów. W trakcie składowania obserwowano pojaśnienie produktów otrzymanych metodą jednokrotnego gotowania (stopniowy wzrost wartości parametru  $L^*$ ) (rys. 4).



Objaśnienie: / Explanatory notes:

0 – konfitury bezpośrednio po produkcji / confitures immediately after production; 1, 2, 3 – konfitury przechowywane odpowiednio przez 60, 120, 180 dni w temp. 6 °C / confitures stored at 6 °C during 60, 120, and 180 days, respectively; 1\*, 2\*, 3\* – konfitury przechowywane przez odpowiednio 60, 120, 180 dni w temp. 22 °C / confitures stored at 22 °C during 60, 120, and 180 days, respectively.

Rys. 4. Wpływ temperatury oraz czasu przechowywania na barwę (parametry  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) konfitur otrzymanych metodą jednokrotnego (A) oraz wielokrotnego gotowania (B).

Fig. 4. Effect of temperature and storage time on colour (parameters  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of confitures produced by single-boiling (A) and by multiple-boiling method (B).

W przypadku konfitury wyprodukowanej metodą wielokrotnego wysycania jedynie podczas dwóch pierwszych miesięcy przechowywania następował wzrost wartości parametru  $L^*$ , a po 180 dniach przechowywania oznaczono obniżenie wartości tego parametru w porównaniu z jego wartością wyjściową. W konfiturach otrzymanych metodą jednokrotnego gotowania pod wpływem czasu i temperatury przechowywania następował wzrost jasności barwy ( $L^*$ ), a także parametru  $a^*$  (udział barwy czerwonej) i  $b^*$  (udział barwy żółtej). Jednocześnie w pierwszym okresie przechowywania konfitur, otrzymanych z wysycania wieloetapowego, w temp. 6 °C również następowało zwiększenie wartości parametru  $a^*$  (udział barwy czerwonej). Ten fakt można tłumaczyć polimeryzacją antocyjanów [17]. W dalszym etapie składowania obserwowano obniżenie wartości parametru  $a^*$ , który prawdopodobnie był związany z postępującą degradacją barwników antocyjanowych [4, 9].

Na jasność, nasycenie oraz wartość parametru  $a^*$  próbek otrzymanych metodą jednokrotnego gotowania nie wpłynęła istotnie temperatura przechowywania (tab. 2). Z kolei na nasycenie ( $C^*$ ) oraz udział barwy czerwonej ( $a^*$ ) konfitur przygotowanych w procesie wieloetapowym z płatków róży istotny wpływ miał czas oraz temperatura przechowywania. Konfitury przygotowane metodą wielokrotnego gotowania, przechowywane w temp.  $22 \pm 2$  °C przez 180 dni charakteryzowały się znacznie niższą wartością parametru  $C^*$ .

Parametr  $h^0$  zmieniał się podczas przechowywania obu rodzajów konfitur. Stwierdzono jego stopniowy wzrost w porównaniu z jego wartością wyjściową (rys. 5). Konfitury przechowywane w temp. 22 °C charakteryzowały się wyższą wartością  $h^0$  w porównaniu z próbkami przechowywanymi w temp. 6 °C. Badania prowadzone przez Garzon i Wrolstad [7] również wykazywały zwiększenie wartości parametru  $h^0$  podczas przechowywania soków oraz koncentratów truskawkowych, świadczące o zmianie barwy z czerwonej w kierunku barwy pomarańczowej. Parametr barwy  $h^0$  konfitury wieloetapowej istotnie zależał jedynie od temperatury przechowywania.

W przypadku konfitur otrzymanych metodą jednokrotnego gotowania parametry barwy  $L^*$  i  $b^*$  były silnie skorelowane z zawartością antocyjanów ogółem. Współczynnik korelacji między parametrem  $L^*$  a zawartością antocyjanów ogółem wynosił  $r = -0,87$ ; ( $p = 0,05$ ). Silniejszą korelację stwierdzono w przypadku parametru barwy  $b^*$  ( $r = -0,95$ ;  $p = 0,05$ ). W badaniach Yang i wsp. [21] również stwierdzono wpływ zawartości antocyjanów na parametr barwy  $b^*$ . Słabszą korelację ujemną otrzymano natomiast pomiędzy parametrem  $a^*$  i zawartością antocyjanów ( $r = -0,71$ ;  $p = 0,05$ ).

Tabela 2

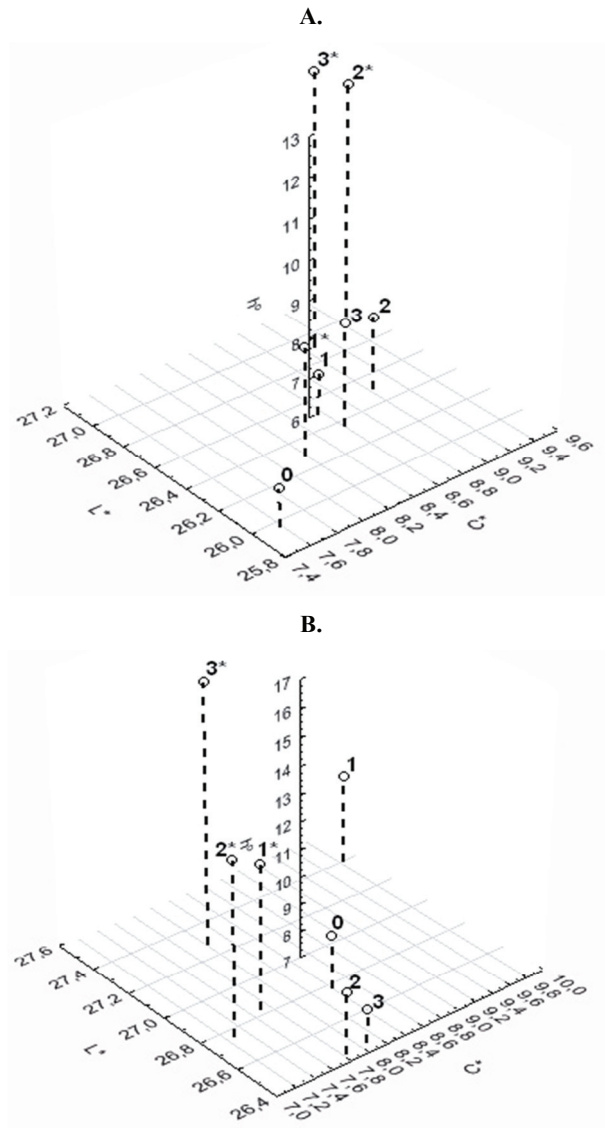
Zawartość antocyjanów oraz parametry barwy badanych konfitur, determinowane temperaturą i czasem przechowywania.

Content of total anthocyanins in and colour parameters of confitures analyzed as defined by temperature and time of storage.

Efekty główne Main effects	Antocyjany ogółem [mg/100 g] Total anthocyanins [mg/100 g]	L*	a*	b*	C*	h°
Konfitura A / 'A' Confiture						
0	20,53 <sup>b</sup>	25,97 <sup>a</sup>	7,52 <sup>a</sup>	0,92 <sup>a</sup>	7,58 <sup>a</sup>	6,96 <sup>a</sup>
60	17,99 <sup>b</sup>	26,39 <sup>b</sup>	8,30 <sup>b</sup>	1,15 <sup>a</sup>	8,38 <sup>b</sup>	7,90 <sup>ab</sup>
120	16,22 <sup>ab</sup>	120	9,12 <sup>c</sup>	1,61 <sup>b</sup>	9,27 <sup>c</sup>	9,96 <sup>bc</sup>
180	13,84 <sup>a</sup>	180	8,81 <sup>c</sup>	1,64 <sup>b</sup>	8,97 <sup>c</sup>	10,47 <sup>c</sup>
Czas przechowywania [dni] Time of storage [days]	*	*	*	*	*	*
6 °C	19,15 <sup>b</sup>	26,33 <sup>a</sup>	8,37 <sup>a</sup>	1,13 <sup>a</sup>	8,45 <sup>a</sup>	7,64 <sup>a</sup>
22 °C	15,14 <sup>a</sup>	26,59 <sup>a</sup>	8,51 <sup>a</sup>	1,53 <sup>b</sup>	8,65 <sup>a</sup>	9,99 <sup>b</sup>
Temperatura przechowywania [°C] Temperature of storage [°C]	*	n.i.	n.i.	*	n.i.	*
Konfitura B / 'B' Confiture						
0	17,89 <sup>b</sup>	26,78 <sup>a</sup>	8,30 <sup>b</sup>	1,31 <sup>a</sup>	8,41 <sup>b</sup>	8,94 <sup>a</sup>
60	13,94 <sup>b</sup>	27,11 <sup>ab</sup>	8,62 <sup>ab</sup>	1,70 <sup>a</sup>	8,79 <sup>ab</sup>	11,26 <sup>a</sup>
120	12,13 <sup>ab</sup>	26,60 <sup>ab</sup>	7,42 <sup>ab</sup>	1,47 <sup>a</sup>	7,56 <sup>ab</sup>	11,28 <sup>a</sup>
180	10,93 <sup>a</sup>	26,86 <sup>b</sup>	7,85 <sup>a</sup>	1,71 <sup>a</sup>	8,06 <sup>a</sup>	12,31 <sup>a</sup>
Czas przechowywania [dni] Time of storage [days]	*	*	*	n.i.	*	n.i.
6 °C	15,76 <sup>b</sup>	26,77 <sup>a</sup>	8,43 <sup>b</sup>	1,37 <sup>a</sup>	8,55 <sup>b</sup>	9,15 <sup>a</sup>
22 °C	11,69 <sup>a</sup>	26,91 <sup>a</sup>	7,66 <sup>a</sup>	1,73 <sup>b</sup>	7,86 <sup>a</sup>	12,74 <sup>b</sup>
Temperatura przechowywania [°C] Temperature of storage [°C]	*	n.i.	*	*	*	*

Objaśnienia: Explanatory notes:

- \* statystycznie istotny przy  $p < 0,05$  / statistically significant at  $p < 0.05$ ; n.i. – nieistotne / insignificant;
- wartości średnie oznaczone tą samą literą w kolumnach nie różnią się statystycznie istotnie / Mean values in columns and designated by the same letter do not differ statistically significantly;
- konfitura A – konfitura otrzymana metodą jednokrotnego gotowania / 'A' confiture – confiture produced by single-boiling method; Konfitura B – konfitura otrzymana metodą wielokrotnego gotowania / 'B' Confiture – confiture produced by multiple-boiling method.



Objaśnienie: / Explanatory notes:

0 – konfitury bezpośrednio po produkcji / confitures immediately after production; 1, 2, 3 – konfitury przechowywane odpowiednio przez 60, 120, 180 dni w temp. 6 °C / confitures stored at 6 °C during 60, 120, and 180 days, respectively; 1\*, 2\*, 3\* – konfitury przechowywane odpowiednio przez 60, 120, 180 dni w temp. 22 °C / confitures stored at 22 °C during 60, 120, and 180 days, respectively.

Rys. 5. Wpływ temperatury oraz czasu przechowywania na barwę (parametry  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^\circ$ ) konfitur otrzymanych metodą jednokrotnego (A) oraz wielokrotnego gotowania (B).

Fig. 5. Effect of temperature and time of storage on colour (parameters  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^\circ$ ) of confitures produced by single-boiling (A) and by multiple-boiling method (B).

Wysoka korelacja między zawartością antocyjanów ogółem a wartością parametrów  $L^*$  i  $b^*$  wskazuje, że mogą one być zastosowane w szybkim określaniu zawartości antocyjanów w produktach ogrzewanych.

W badanych konfiturach z płatków róży współrzędne barwy ( $C^*$  i  $h^*$ ) były ujemnie skorelowane z zawartością antocyjanów. Współczynnik korelacji próbek otrzymanych metodą jednokrotnego gotowania pomiędzy antocyjanami a parametrem  $h^*$  wynosił  $r = -0,96$  ( $p = 0,05$ ), natomiast pomiędzy antocyjanami a parametrem  $C^*$  wynosił  $r = -0,75$  ( $p = 0,05$ ). W przypadku parametru  $L^*$  również obserwowano ujemną korelację z zawartością barwników –  $r = -0,87$  ( $p = 0,05$ ).

### Wnioski

1. Wykazano istotny wpływ sposobów procesu wytwarzania konfitur z płatków róży pomarszczonej na zawartość antocyjanów i barwę tych produktów.
2. Temperatura przechowywania istotnie wpływała na zawartość antocyjanów. Konfitura przygotowana metodą trzykrotnego gotowania i przechowywana przez 180 dni w temp.  $6 \pm 2$  °C zawierała ok. 2-krotnie więcej barwników w porównaniu z produktami przechowywanymi w temp.  $22 \pm 2$  °C.
3. Konfitura z płatków róży przygotowana metodą trzykrotnego gotowania cechowała się w trakcie przechowywania obniżaniem wartości parametrów barwy  $L^*$ ,  $C^*$  i  $a^*$  w porównaniu z konfiturą z płatków róży przygotowaną metodą jednokrotnego gotowania.
4. W przypadku konfitury z płatków róży przygotowanej metodą jednodniowego gotowania stwierdzono wysoką ujemną korelację pomiędzy parametrami  $L^*$  i  $b^*$  a zawartością antocyjanów ogółem.

### Literatura

- [1] Babis A., Kucharska A.Z.: Przydatność owoców *Rosa spinosissima* i *Rosa hybrida* do produkcji wysokowitaminowych soków mętnych. Biul. Wydz. Farm. AMW, 2004, **3**, 18-24.
- [2] Cemeroglu B., Velioglu S., Isik S.: Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. J. Food Sci., 1994, **6** (59), 1216-1218.
- [3] Czapski J., Walkowiak-Tomczak D.: Zmiany parametrów barwy roztworów antocyjanów w czasie ogrzewania. Inżynieria Rolnicza, 2005, **9** (69), 27-33.
- [4] Gajewski M., Arasimowicz D., Gajewska M.: Wpływ stadium dojrzałości oraz przechowywania na zawartość antocyjanów i parametry barwy skórki w owocach oierzyny (*Solanum melongena* L.). Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 2006, **XVI**, 29-37.
- [5] García-Viguera C., Zafrilla P., Artès F., Romero F., Abellán P., Tomás-Barberán F.A.: Colour and anthocyanin stability of red raspberry jam. J. Sci. Food Agric., 1998, (78), 565-573.
- [6] García-Viguera C., Zafrilla P., Romero F., Abellán P., Artes F., Tomás-Barberán F.A.: Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. J. Food Sci., 1999, **2** (64), 243-247.

- [7] Garzon G.A., Wrolstad R.E.: Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J. Food Sci.*, 2002, **67** (4), 1288-1299.
- [8] Giusti M.M., Wrolstad R.E.: Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Handbook of food analytical chemistry – pigment, colorants, flavors, texture, and bioactive food components*. Ed. R.E. Wrolstad, John Wiley and Sons INC, New York 2001, pp. 12-13.
- [9] Kidoń M., Czapski J.: Zmiany barwy wodnych roztworów barwników antocyjanowych soku z marchwi purpurowej w różnym pH środowiska. *Acta Agrophysica*, 2010, **15** (2), 333-345.
- [10] Kim D.O., Zakour O.I.P.: Jam processing effect on phenolics and antioxidant capacity in anthocyanin-rich fruits: cherry, plum and raspberry. *J. Food Sci.*, 2004, **9** (69), 395-S400.
- [11] Mazza G., Miniati E.: *Anthocyanins in fruits, vegetables and grain*. CRS Press Boca Raton 1993.
- [12] Pijanowski E.: *Zarys technologii produktów owocowych i warzywnych*. PWRiL, Warszawa 1951, ss. 594-595.
- [13] PN-90/A-75101/02. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie zawartości ekstraktu ogólnego.
- [14] PN-90/A-75101/04. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie kwasowości ogólnej.
- [15] PN-90/A-75101/06. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie pH metodą potencjometryczną.
- [16] 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.
- [17] Ścibisz I., Kalisz S., Mitek M.: Termiczna degradacja antocyjanów owoców borówki wysokiej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5** (72), 56-66.
- [18] Wilska-Jeszka J.: *Barwniki*. W: *Chemia żywności*. Red. Z. Sikorski, WNT, Warszawa 2000, ss. 431-459.
- [19] Wnękowa Z.: Skład chemiczny owoców drzew i krzewów dziko rosnących i ich wartość jako surowca w przemyśle spożywczym. *Sylvan* R.1976, CXX (9), 21-34.
- [20] Wrolstad R.E., Durst R.W., Lee J.: Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends Food Sci. Technol.*, 2005, (16), 423-428.
- [21] Yang Z., Han Y., Gu Z., Fan G., Chen Z.: Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2008, **9** (3), 341-347.

#### EFFECT OF TECHNOLOGICAL PROCESS ON CONTENT OF ANTHOCYANINS AND COLOUR OF CONFITURES FROM PETALS OF WRINKLED ROSE (*ROSA RUGOSA*)

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

The objective of the paper was to assess the effect of production methods and long-term storage on the colour and content of anthocyanins in confitures made from petals of wrinkled rose. The research analyses comprised two batches of high-sugar confitures from *Rosa rugosa* petals produced with the use of varying process parameters. The confitures analyzed were stored at a temperature of  $6 \pm 2$  °C and  $22 \pm 2$  °C during a 180-day period under no light conditions. The content of total anthocyanins was determined using a spectrophotometric method and the colour was measured using a colorimeter and a CIE L\*a\*b colour scale.

It was proved that the content of anthocyanins in the preserves analyzed and the colour parameters thereof were significantly impacted by the method of producing confitures (two production methods were applied during the research experiment), as well as by the time period and temperature of their storage. The loss in the content of anthocyanins was lower when a single-boiling method was applied to make the confitures compared to the confitures produced using a multiple-boiling method. The temperature of storage was a factor to significantly impact the losses in anthocyanins. The highest losses in anthocyanins (ca.



57.1 %) were reported in the confitures produced using a triple-boiling method and stored for 180 days at a the temperature of 22 °C. On the other hand, storing those confitures at a temperature of 6 °C caused that the losses in the content of anthocyanins were almost 20.7 %. A significant correlation was computed between the colour parameters and the content of anthocyanins in confitures from wrinkled rose. The colour analysis proved the differences in the colour of the confitures. The smallest changes occurred in the samples stored at a temperature of 6 °C.

**Key words:** *Rosa rugosa* petals, confiture, colour, anthocyanins, and storage ☒

**Polskie Towarzystwo Technologów Żywności Sekcja Młodej Kadry Naukowej**

**Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu**

**Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu**

zapraszają na

**XVIII Sesję Naukową Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ**

**– II Sesję Międzynarodową –**

**14-16 maja 2013 Puszczykowo k. Poznania**



**BIURO I ADRES KONFERENCJI**

**mgr inż. Dagmara Letniak**

**Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań**

**kontakt@smkn2013.eu**

**www.smkn2013.eu**

MAŁGORZATA NOWACKA, GRZEGORZ JANIĄK, MARCIN KIDOŃ,  
JANUSZ CZAPSKI, DOROTA WITROWA-RAJCHERT

## ZASTOSOWANIE MODELI MATEMATYCZNYCH DO OPISU IZOTERM ADSORPCJI PARY WODNEJ SUSZONEJ MARCHWI PURPUROWEJ I POMARAŃCZOWEJ

### Streszczenie

W pracy wyznaczono i opisano modelami matematycznymi: BET, GAB, Lewickiego, Oswina, Halsey'a i Pelega izotermę adsorpcji pary wodnej suszonej marchwi pomarańczowej i purpurowej. Marchew pomarańczową odmiany Bolero oraz purpurową odmiany Deep Purple suszono czterema metodami: konwekcyjną, promiennikowo-konwekcyjną, mikrofalowo-konwekcyjną i sublimacyjną. Do wyznaczenia izoterm sorpcji stosowano metodę statycznie-eksykatorową. Przydatność modeli do opisu uzyskiwanych izoterm oceniono na podstawie średniego błędu kwadratowego (RMS).

Izotermę adsorpcji wody badanych suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej charakteryzowały się III typem izoterm według klasyfikacji BET, charakterystycznym dla produktów o dużej zawartości cukrów. Przebieg izoterm uzależniony był od zastosowanej metody suszenia. Generalnie, model GAB najlepiej opisywał izotermę sorpcji, jednak dobrze dopasowane zostały tylko izotermę suszy sublimacyjnych marchwi pomarańczowej i purpurowej, w przypadku których błąd kwadratowy RMS osiągnął wartość odpowiednio 0,07 i 0,09. Pozostałe wartości błędów RMS modeli matematycznych opisujących izotermę adsorpcji przewyższały wartość 0,25, co świadczy o braku możliwości wykorzystania tych modeli do opisu przebiegu adsorpcji pary wodnej badanych suszy marchwi. Niezależnie od zastosowanego modelu, najlepsze dopasowanie modeli stwierdzono w przypadku suszy sublimacyjnych ( $V_e=3,3-8,5\%$ ). Susze marchwi purpurowej charakteryzowały się większymi równowagowymi zawartościami wody w monowarstwie, w związku z czym mają potencjalnie większą stabilność przechowalniczą niż susze marchwi pomarańczowej.

**Słowa kluczowe:** suszenie, marchew, izotermę adsorpcji, modele matematyczne

### Wprowadzenie

Marchew jest jednym z najczęściej uprawianych warzyw w Polsce, a dzięki możliwości długotrwałego przechowywania dostępna jest przez cały rok zarówno dla kon-

---

*Dr inż. M. Nowacka, mgr inż. G. Janiak, prof. dr hab. D. Witrowa-Rajchert, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, dr inż. M. Kidoń, prof. dr hab. J. Czapski, Zakład Technologii Owoców i Warzyw, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*

sumentów, jak i przetwórców. Zróżnicowanie odmian marchwi umożliwia tworzenie nowych produktów, o zaprojektowanym składzie chemicznym i właściwościach prozdrowotnych.

Najcenniejszym składnikiem marchwi są barwniki z grupy karotenoidów oraz polifenole. Korzeń marchwi zawdzięcza pomarańczową barwę obecności karotenoidów, spośród których w największych ilościach występują  $\beta$ -karoten (ok. 50 %) i  $\alpha$ -karoten (ok. 20 %), a następnie  $\gamma$ -karoten oraz  $\zeta$ -karoten [18]. Ponadto w odmianach o barwie białej, żółtej i purpurowej, jako główny barwnik występuje likopen [19], chociaż Nicolle i wsp. [16] twierdzą, że w marchwi purpurowej blisko połowę karotenoidów stanowi luteina. Przeciętnie korzeń marchwi zawiera 11 mg% karotenu, a wartość ta waha się od 6 mg% w odmianach jasno-pomarańczowych do 24 mg% w odmianach ciemno-pomarańczowych. Warto zwrócić uwagę, że marchew purpurowa również zawiera duże, nawet do 16,1 mg/100 g, ilości  $\beta$ -karotenu [2].

Marchew pomarańczowa jest warzywem popularnym i chętnie spożywanym zarówno w stanie świeżym, jak i w postaci surówek, mrożonek lub soków. Marchew purpurowa jest nadal warzywem mało znanym w Europie Zachodniej. W regionach, z których wywodzi się purpurowa marchew w dalszym ciągu uprawia się ją i spożywa. Do krajów tych należą: Turcja, Pakistan, Afganistan oraz Indie. Purpurowe odmiany marchwi stanowią surowiec do produkcji naturalnych, wysoko stabilnych barwników antocyjanowych, o unikalnych właściwościach prozdrowotnych [1, 4, 6, 22].

Ważnym problemem w przetwórstwie żywności jest zapewnienie jej określonej trwałości, poprzez ograniczenie do minimum przemian powodujących zepsucie. Podstawowe metody utrwalania żywności, takie jak suszenie lub zamrażanie, polegają na obniżeniu dostępności wody do przemian chemicznych, fizycznych, a przede wszystkim biologicznych [9, 12, 14, 24]. W przypadku produktów suszonych do zachowania ich trwałości należy stworzyć odpowiednie warunki przechowywania [10], polegające m.in. na ograniczeniu możliwości chłonięcia wilgoci z otoczenia.

Poznanie właściwości sorpcyjnych suszy marchwiowych, powszechnie stosowanych jako składniki koncentratów spożywczych, poprzez określenie izoterm adsorpcji pary wodnej, umożliwiłoby zastosowanie odpowiednich warunków przetwarzania i ich przechowywania oraz projektowanie opakowań [8, 13]. Mimo że przebieg izoterm sorpcji można w różny sposób opisać matematycznie, nie udało się dotąd opracować modelu, który w pełnym zakresie aktywności wody byłby teoretycznie uzasadniony, ani takiego, który można by było zastosować do każdego rodzaju żywności [5, 17].

Celem pracy było wyznaczenie izoterm adsorpcji pary wodnej suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej, opisanie ich przebiegu znanymi modelami matematycznymi: BET, GAB, Lewickiego, Oswina, Halsey'a i Pelega oraz ocena, na podstawie wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego (RMS), przydatności tych modeli do opisu uzyskanych izoterm.

## Material i metody badań

Do badań użyto marchwi pomarańczowej odmiany Bolero (*Daucus carota* L. subsp. *sativus* var. *sativus* Hoffm.), zakupionej na rynku warszawskim, oraz purpurowej odmiany Deep Purple (*Daucus carota* subsp. *sativus* var. *atrorubens* Alef), pochodzącej z prywatnego gospodarstwa rolnego w Murowańcu (wschodnia Wielkopolska). Warzywa zbierano w 2009 r. Korzenie marchwi myto, obierano i krojono w plastry o grubości 5 mm, a następnie suszono czterema metodami: konwekcyjną (CD), promiennikowo-konwekcyjną (IRCD), mikrofalowo-konwekcyjną (MCD) i sublimacyjną (FD).

Suszenie konwekcyjne prowadzono w suszarce laboratoryjnej w temp. 70 °C, przy przepływie powietrza równoległym do warstwy materiału, wynoszącym 1,5 m/s. Obciążenie sita wynosiło 1,9 kg/m<sup>2</sup>.

Suszenie promiennikowo-konwekcyjne prowadzono, stosując odległość źródła promieniowania od powierzchni suszonego materiału wynoszącą 200 mm, przepływ nieogrzewanego powietrza o prędkości 1,5 m/s, równoległy do warstwy materiału. Źródłem promieniowania podczerwonego było dziewięć lamp o mocy 175 W każda i średnicy 125 mm, ustawionych szeregowo w trzech rzędach. Obciążenie sita wynosiło 1,3 kg/m<sup>2</sup>.

Proces suszenia mikrofalowego-konwekcyjnego prowadzono w laboratoryjnej suszarce Promise Tech Inc. (Wrocław, Polska), przy zastosowaniu mocy mikrofal 300 W i przepływie powietrza prostopadłym do materiału o prędkości 3 m/s. Obciążenie sita wynosiło 2,4 kg/m<sup>2</sup>.

Przed suszeniem sublimacyjnym surowiec poddawano zamrażaniu w temperaturze -40 °C przez 2 h (konwekcja wymuszona), wykorzystując urządzenie szokowe IRINOX model HC51/20 (Włochy). Suszenie prowadzono przez 24 h w suszarce Christ Gamma 1-16 LSC (Niemcy). Przez pierwsze 2 h procesu temp. półki grzejnej wynosiła 10 °C, a następnie podnoszono ją do 35 °C. Proces prowadzono pod ciśnieniem 63 Pa.

W suszach wyznaczano gęstość pozorną marchwi przy wykorzystaniu metody wypornościowej [23] oraz zawartość suchej substancji zgodnie z normą PN-90/A/75101/03 [26].

Do wyznaczenia izoterm sorpcji stosowano metodę statyczno-eksykatorową [17]. Wszystkie pomiary wykonywano w temp. 25 °C, w trzech powtórzeniach, w środowisku o wilgotności względnej: 0; 7,0; 11,3; 22,5; 32,8; 43,2; 52,9; 64,8; 75,3, 81,0 i 90,3 %, z zastosowaniem odpowiednio chlorku wapnia, nasyconego roztworu wodorotlenku sodu, chlorku litu, chlorku magnezu, octanu potasu, węglanu potasu, azotanu(V) magnezu, azotanu(III) sodu, chlorku sodu, siarczanu(VI) amonu i chlorku baru.

Izotermę opisano za pomocą modeli: GAB, BET, Lewickiego, Halsey'a, Oswina i Pelega, których parametry oszacowano przy użyciu programu Table Curve 2D v3

(Jandel Scientific). Przydatność modeli do opisu uzyskiwanych izoterm oceniano na podstawie pierwiastka z błędu średniokwadratowego (RMS) [17] oraz współczynnika zmienności resztowej  $V_e$ :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{u_e - u_o}{u_e} \right)^2}{N}} \cdot 100\%$$

$$V_e = \frac{\sqrt{\chi^2}}{u} \cdot 100\%$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (u_o - u_e)^2}{N - n}$$

gdzie:

$N$  – liczba danych,

$n$  – liczba parametrów w równaniu modelu

$u_e$  – równowagowa zawartość wody wyznaczona eksperymentalnie (g H<sub>2</sub>O/100 g s.s.),

$u_o$  – równowagowa zawartość wody obliczona z modelu (g H<sub>2</sub>O/100 g s.s.).

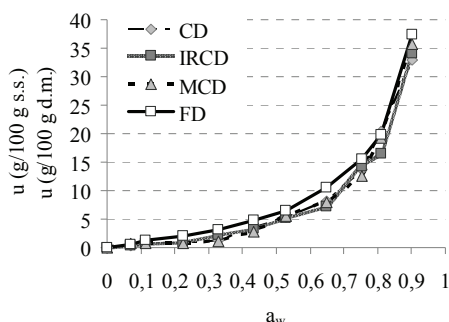
$u$  – średnia eksperymentalna wartość równowagowej zawartości wody.

Porównania szczegółowe umożliwiły uzyskanie podziału średnich na grupy jednorodne, czyli nie różniące się istotnie w ujęciu statystycznym. Dane analizowano za pomocą programu Statgraphics Plus (Statpoint Technologies, Warrenton, Virginia, USA). Zastosowano procedurę Duncana przy poziomie istotności  $p = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Przebieg izoterm sorpcji określa zdolność chłonięcia i wiązania wody przez produkty spożywcze i może być podstawą szacowania ich wrażliwości na wilgoć. Większość produktów spożywczych to struktury o różnym składzie chemicznym, stąd określenie izoterm sorpcji nie może być przeprowadzone w formie teoretycznej, lecz musi być wyznaczone eksperymentalnie [8, 20].

Izoterm adsorpcji wody badanych suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej charakteryzowały się III typem izoterm według klasyfikacji Brunauera, Emmetta i Tellera, charakterystycznym dla produktów o dużej zawartości cukrów (rys. 1 i 2). Podobnym przebiegiem charakteryzują się izotermy suszonych i odwadnianych osmotycznie owoców [3, 7, 8, 21].

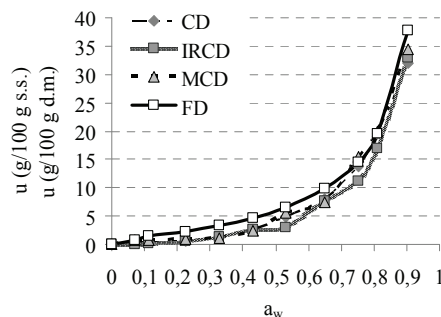


Objaśnienia: /Explanatory notes:

CD – susz konwekcyjny / convective dried material, IRCD – susz promiennikowo-konwekcyjny / infrared-convective dried material, MCD – susz mikrofalowo-konwekcyjny / microwave-convective dried material, FD – susz sublimacyjny / freeze dried material.

Rys. 1. Izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C suszu marchwi pomarańczowej.

Fig. 1. Water vapour adsorption isotherms at a temperature of 25 °C of dried orange carrot.



Rys. 2. Izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C suszu marchwi purpurowej.

Fig. 2. Water vapour adsorption isotherms at a temperature of 25 °C of dried purple carrot.

Porównując przebieg izoterm sorpcji marchwi pomarańczowej i purpurowej suszonych tymi samymi metodami, można zauważyć różnice w wartościach równowagowej zawartości wody przy niższych aktywnościach wody, od 0 do 0,225 (tab. 1). Generalnie, marchew pomarańczowa chłoniła przy niższych aktywnościach więcej pary wodnej niż marchew purpurowa, co szczególnie występowało przy aktywności wody wynoszącej 0,225. Przy pozostałych aktywnościach wody różnice między marchwią pomarańczową i purpurową były zdecydowanie mniejsze, potwierdzone w analizie wariancji.

Przebieg izoterm uzależniony był natomiast od zastosowanej metody suszenia. Analizując wpływ metody suszenia na przebieg izoterm sorpcji, można zauważyć, że najwyższe wartości równowagowej zawartości wody osiągnęły susze sublimacyjne, chłoniąc najwięcej pary wodnej (rys. 1 i 2, tab. 1), przy czym charakteryzowały się one istotnie mniejszą gęstością pozorną (rys. 3). Susze obu odmian uzyskane metodą sublimacyjną charakteryzowały się około 5-krotnie mniejszą gęstością pozorną w stosunku do pozostałych suszy. Różnice te można wyjaśnić dużym skurczem i zmniejszeniem porowatości próbek podczas suszenia konwekcyjnego, promiennikowo-konwekcyjnego i mikrofalowo-konwekcyjnego. Suszenie sublimacyjne wywołało zmniejszenie gęstości pozornej, w porównaniu z surową tkanką [22].

Tabela 1

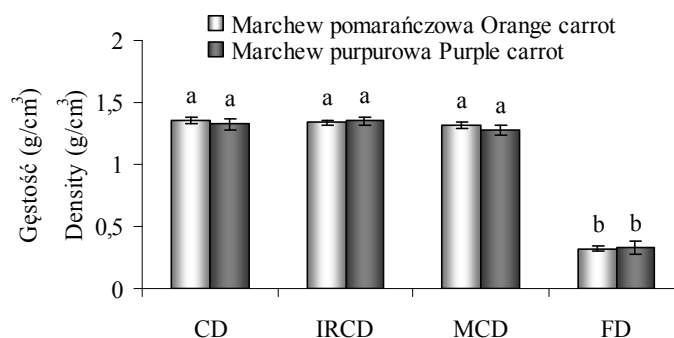
Równowagowa zawartość wody przy wybranych aktywnościach wody (OC – marchew pomarańczowa, PC – marchew purpurowa).

Equilibrium water content for selected water activities (OC - Orange carrot, PC - Purple carrot).

Metoda suszenia Drying method	Równowagowa zawartość wody [ $\text{g} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ] Equilibrium water content [ $\text{g} \cdot (100 \text{ g d.m.})^{-1}$ ]					
	$a_w = 0,225$		$a_w = 0,684$		$a_w = 0,903$	
	OC	PC	OC	PC	OC	PC
Konwekcyjna Convective (CD)	0,917 c	0,580 ab	8,090 e	7,959 e	33,031 gh	32,052 g
Promiennikowo-konwekcyjna Infrared-convective (IRCD)	0,881 c	0,495 a	7,298 e	7,538 e	34,006 ghi	32,923 gh
Mikrofalowo-konwekcyjna Microwave-convective (MCD)	0,756 abc	0,849 bc	8,025 e	7,442 e	35,753 ghi	34,445 ghi
Sublimacyjne Freeze drying (FD)	2,106 d	2,293 d	10,473 f	9,786 f	37,457 i	37,737 i

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c, d, e, f, g, h, i – te same litery wskazują grupy jednorodne przy poziomie istotności  $p = 0,05$  ( $n = 3$ ) / the same letters indicate homogeneous groups at significant level  $p = 0.05$  ( $n = 3$ )



a, b – te same litery wskazują grupy jednorodne przy poziomie istotności  $p = 0,05$  ( $n = 4$ ) / the same letters indicate homogeneous groups at significant level  $p = 0.05$  ( $n = 4$ )

Rys. 3. Gęstość pozorna suszu marchwi pomarańczowej i purpurowej (objaśnienia skrótów zamieszczono poniżej rys. 1).

Fig. 3. Apparent density of dried orange and purple carrots (explanatory abbreviations placed below fig. 1).

Wykazano statystycznie istotne różnice pod względem równowagowej zawartości wody między suszami otrzymanymi różnymi metodami, niezależnie od aktywności wody środowiska, i zdecydowanie wyodrębniono susze sublimacyjne. Osiągane równowagowe zawartości wody suszy sublimacyjnych były średnio od 2 do 5 g wody/



100 g s.s. większe od odpowiednich wartości suszy konwekcyjnych. Wskazuje to na zwiększone właściwości sorpcyjne marchwi suszonej sublimacyjnie, a ponadto pozwala przewidzieć, że produkt suszony tą metodą będzie bardziej wrażliwy na zmianę wilgotności otoczenia. Natomiast najniższe wartości uzyskano w przypadku suszy konwekcyjnych oraz promiennikowo-konwekcyjnych.

Do opisu izoterm adsorpcji wody badanych marchwi zastosowano sześć modeli: trzy modele dwuparametrowe (Halsey'a, Oswina i BET), dwa modele trójparametrowe (GAB i Lewickiego) oraz jeden model czteroparametrowy (Pelega). Model BET został dopasowany do danych eksperymentalnych w ograniczonym zakresie ( $0,0 \leq a_w \leq 0,433$ ) ( $n = 16$ ) [25]. Wartości stałych uzyskane z modelu BET, tj. zawartość wody w monowarstwie ( $u_m$ ) oraz  $C$  związana z energią oddziaływań między pierwszą zaadsorbowaną warstwą cząsteczek wody, a indywidualnymi centrami adsorpcji matrycy, poprawnie opisują sigmoidalny kształt izoterm. Podobne wyniki uzyskali Kędzierska i Pałacha [11] przy opisie izoterm sorpcji suszonej pieczarki. Dopasowanie modeli do danych doświadczalnych wyznaczono na podstawie współczynnika determinacji  $R^2$  oraz pierwiastka z błędu średniokwadratowego RMS, a także współczynnika zmienności resztowej  $V_e$  (tab. 2). Wartość współczynnika determinacji w większości przypadków była wysoka ( $R^2 > 0,95$ ), co świadczy o tym, że wszystkie modele dobrze opisywały izoterm adsorpcji wody badanych suszy. Jednakże na podstawie analizy danych stwierdzono, że współczynnik determinacji  $R^2$  nie jest wystarczającą miarą zgodności dopasowania modelu sorpcji, a znacznie lepszą miarą zgodności dopasowania jest pierwiastek z błędu średniokwadratowego [11]. Z obliczonego pierwiastka z błędu średniokwadratowego (RMS) wynika, że spośród wszystkich modeli najlepiej do punktów eksperymentalnych dopasowały się modele GAB, ale przede wszystkim w przypadku izoterm suszu sublimacyjnego marchwi pomarańczowej i purpurowej (RMS odpowiednio 0,07 i 0,09) (rys. 4). Podobnie Falade i Aworh [7], przy opisywaniu izoterm sorpcji odwadnianych osmotycznie i suszonych jabłek oraz mango, uzyskali najlepsze wyniki dopasowania modelu GAB. Natomiast przy zastosowaniu modelu GAB do opisu izoterm adsorpcji suszu z marchwi pomarańczowej i purpurowej, uzyskanego przy wykorzystaniu suszenia konwekcyjnego, mikrofalowo-konwekcyjnego i promiennikowo-konwekcyjnego, błąd był większy od 0,25, co świadczy o ich złym dopasowaniu. Poza modelem GAB również inne modele: BET, Lewickiego, Oswina i Pelega dobrze opisywały izoterm adsorpcji suszy sublimacyjnych obu odmian marchwi. Jednak charakteryzowały się zdecydowanie słabszym dopasowaniem w przypadku pozostałych suszy. Zdecydowanie najmniejsze dopasowanie stwierdzono w przypadku modelu Halsey'a, przy zastosowaniu którego nawet w przypadku suszenia sublimacyjnego osiągnięto bardzo wysokie wartości RMS.

T a b e l a 2

Parametry modeli izoterm adsorpcji pary wodnej suszy konwekcyjnych, promiennikowo-konwekcyjnych, mikrofalowo-konwekcyjnych i sublimacyjnych marchwi (objaśnienia skrótów zamieszczono poniżej rys.1).

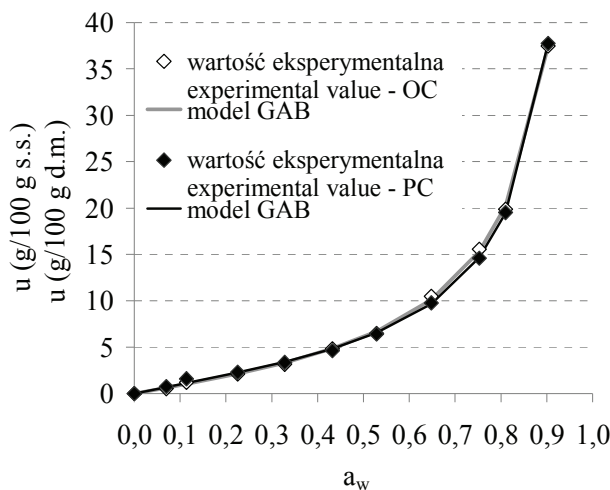
Parameters of models of water vapour adsorption isotherms of convectively, infrared-convectively, microwave-convectively, and freeze-dried carrots (explanatory abbreviations placed below fig.1).

Modele Models	Rodzaj marchwi Carrot Type	Metoda suszenia Drying method	RMS	R <sup>2</sup>	V <sub>c</sub> [%]	Parametry modelu Models / Parameters		
<b>GAB</b>								
$u = \frac{u_m C k a_w}{(1 - k a_w) [1 - (C + 1) k a_w]}$	OC	CD	0,3136	0,994	10,7	u <sub>m</sub>	C	k
		IRCD	0,2447	0,993	11,6	36,266	0,1133	0,8162
		MCD	0,3632	0,995	9,8	4,662	1,0053	0,9736
		FD	0,0758	0,998	6,1	7,739	0,4356	0,9381
		CD	0,6294	0,998	6,2	4,955	1,8137	0,9713
	PC	IRCD	1,0093	0,998	7,5	44,961	0,0863	0,8121
		MCD	0,3620	0,989	14,5	11,289	0,2166	0,9149
		FD	0,0936	0,999	3,3	43,711	0,0885	0,8228
						4,2799	2,4604	0,9878
						u <sub>m</sub>	C	-
<b>BET</b>								
$u = \frac{u_m C a_w}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w]}$	OC	CD	0,4012	0,877	35,4	u <sub>m</sub>	C	-
		IRCD	0,2911	0,922	26,0	140,54	0,0179	-
		MCD	0,4427	0,799	41,1	5,9773	0,6245	-
		FD	0,0975	0,994	6,2	326,76	0,0062	-
		CD	0,4715	0,957	21,6	4,5277	1,9575	-
	PC	IRCD	1,1116	0,965	22,1	36,929	0,0537	-
		MCD	0,3024	0,843	29,8	102,79	0,0018	-
		FD	0,1046	0,987	8,5	1,6660	3,0706	-
						3,4041	4,1979	-
						g	n	-
<b>Halsey</b>								
$a_w = \exp\left(\frac{-g}{u^n}\right)$	OC	CD	1,5677	0,974	489	g	n	-
		IRCD	1,0367	0,988	506	3,9208	1,0312	-
		MCD	0,9281	0,987	492	3,1751	0,9709	-
		FD	0,7379	0,993	422	3,0607	0,9451	-
					4,8349	1,0605	-	

	PC	CD	3,1906	0,974	515	3,5769	1,0132	-	-
		IRCD	6,0209	0,988	563	2,4129	0,8998	-	-
		MCD	1,0345	0,969	486	3,6297	0,9985	-	-
		FD	0,3742	0,998	427	4,4137	1,0349	-	-
<b>Lewicki</b>									
$u = \frac{F}{(1-a_w)^G} - \frac{F}{1+a_w} \frac{H}{H}$	OC	CD	0,4878	0,991	13,3	8,4647	0,6525	5,3254	-
		IRCD	0,2302	0,993	11,5	4,9453	0,8609	3,4735	-
		MCD	1,7366	0,968	25,6	3,4305	0,9927	6,2744	-
		FD	0,3259	0,998	6,1	6,0831	0,8149	1,4985	-
	PC	CD	1,1044	0,993	11,5	7,6976	0,6765	5,0783	-
		IRCD	1,8109	0,996	9,9	3,9480	0,9428	5,0903	-
		MCD	0,5278	0,985	17,3	7,4209	0,7156	4,8756	-
		FD	0,1333	0,999	3,3	4,9122	0,9028	0,8662	-
<b>Oswin</b>									
$u = h \left( \frac{a_w}{1-a_w} \right)^z$	OC	CD	0,7088	0,985	16,5	5,2862	0,8350	-	-
		IRCD	0,3376	0,992	11,7	4,6515	0,8934	-	-
		MCD	0,5453	0,993	11,8	4,6414	0,9211	-	-
		FD	0,1353	0,998	6,0	6,1738	0,8091	-	-
	PC	CD	1,5341	0,986	16,9	4,9719	0,8503	-	-
		IRCD	2,0405	0,995	10,9	3,8239	0,9709	-	-
		MCD	0,6389	0,979	19,7	5,1327	0,8661	-	-
		FD	0,1141	0,999	3,5	5,8545	0,8341	-	-
<b>Peleg</b>									
$u = Aa_w^B + Da_w^E$	OC	CD	0,3411	0,994	10,6	45,790	6,512	11,281	1,572
		IRCD	0,3286	0,992	12,5	18,574	2,007	62,471	11,774
		MCD	0,4230	0,996	9,7	18,553	2,146	59,477	10,244
		FD	0,1984	0,997	7,0	18,305	1,535	62,742	10,385
	PC	CD	0,3491	0,999	7,0	12,779	1,940	41,662	6,427
		IRCD	0,2366	0,998	4,2	17,259	2,401	55,839	10,345
		MCD	0,3853	0,990	14,4	12,493	1,885	46,705	6,491
		FD	0,1519	0,999	4,6	13,989	1,223	66,718	9,492

Współczynnik zmienności resztowej  $V_e$  informuje, o ile procent średniej arytmetycznej doświadczalnej równowagowej zawartości wody, wartości przewidywane danym modelem odchylają się od doświadczalnej wartości równowagowej zawartości wody. Jeżeli obliczone wartości  $V_e$  zawierają się w granicach od 0 do 20 % można uznać dany model za dopuszczalny do stosowania. W omawianych doświadczeniach wartości  $V_e$  w większości mieściły się w tym zakresie, co potwierdza możliwość zastosowania wybranych modeli matematycznych do opisu kinetyki procesu suszenia. Zdecydowanie odbiegające od pozostałych wartości uzyskano w przypadku opisu izoterm modelem Halsey'a.

Sposób suszenia spowodował również zróżnicowanie pojemności monowarstwy. Pojemność monowarstwy odpowiada optymalnej wilgotności, którą produkt powinien osiągnąć i utrzymać w celu zminimalizowania niekorzystnych reakcji zachodzących podczas przechowywania [15]. Zawartość wody w monowarstwie, obliczona na podstawie modelu GAB, wahała się od 4,3 do 44,9 g H<sub>2</sub>O/100 g s.s. (tab. 3). Największą zawartością wody w monowarstwie, niezależnie od odmiany marchwi, charakteryzowały się susze konwekcyjne. Można stwierdzić, że odmiana marchwi różnicowała pojemność monowarstwy suszy. Niezależnie od metody suszenia, większa równowagowa zawartość wody w monowarstwie wskazuje, że susze marchwi purpurowej będą bardziej stabilne.



Rys. 4. Opisane modelem GAB izotermi adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C suszu sublimacyjnego marchwi pomarańczowej i purpurowej.

Fig. 4. Water vapour adsorption isotherms described by GAB model at temperature of 25 °C of freeze-dried orange and purple carrots.

Tabela 3

Pojemność monowarstwy suszu marchwi pomarańczowej i purpurowej wyznaczona na podstawie modelu GAB.

Monolayer capacity of dried orange and purple carrots determined on the basis of GAB model.

Metoda suszenia Drying method	Równowagowa zawartość wody w monowarstwie [g/100 g s.s.] Equilibrium water content in monolayer [g/100 g d.m.]	
	Marchew pomarańczowa Orange carrot	Marchew purpurowa Purple carrot
Konwekcyjna Convective (CD)	36,3	44,9
Promiennikowo-konwekcyjna Infrared-convective (IRCD)	4,7	11,3
Mikrofalowo-konwekcyjna Microwave-convective (MCD)	7,7	43,7
Sublimacyjne Freeze-drying (FD)	5,0	4,3

### Wnioski

1. Izotermy adsorpcji wody badanych suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej cechowały się III typem izoterm według klasyfikacji BET, charakterystycznym dla produktów o dużej zawartości cukrów.
2. Wykazano statystycznie istotne różnice pod względem równowagowej zawartości wody między suszami otrzymanymi metodą sublimacyjną a pozostałymi. Susze sublimacyjne osiągnęły najwyższe wartości równowagowej zawartości wody, co wskazuje na zwiększone właściwości sorpcyjne marchwi suszonej sublimacyjnie. Natomiast najniższymi wartościami równowagowej zawartości wody charakteryzowały się susze konwekcyjne i promiennikowo-konwekcyjne, co świadczy o ich większej stabilności przechowalniczej, przy ustalonej wilgotności względnej otaczającego powietrza.
3. Model GAB najlepiej opisywał izotermy sorpcji, jednak dobrze dopasowane zostały tylko izotermy suszy sublimacyjnych marchwi pomarańczowej i purpurowej, w przypadku których pierwiastek z błędu średniokwadratowego RMS osiągnął wartość odpowiednio 0,07 i 0,09. Pozostałe wartości RMS modelu GAB przewyższały wartość 0,25. Podobnie, modele zastosowane do opisu izoterm sorpcji obu odmian marchwi suszonych pozostałymi metodami suszenia uzyskały znaczne wartości RMS. Świadczy to o braku możliwości wykorzystania tych modeli do opisu przebiegu adsorpcji badanych suszy marchwi.
4. Susze marchwi purpurowej charakteryzują się większymi równowagowymi zawartościami wody w monowarstwie, w związku z czym potencjalnie są suszami bardziej stabilnymi niż susze marchwi pomarańczowej.

### Literatura

- [1] Aksay S., Ekiz I., Turker N.: Effect of storage temperature on the stability of anthocyanins of a fermented black carrot (*Daucus carota* var. L.) beverage: shalgam. J. Agric. Food Chem., 2004, **52**, 3807-3813.
- [2] Alasalvar C., Grigor J.M., Quantick P.C., Shahidi F., Zhang D.: Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. J. Agric. Food Chem., 2001, **49**, 1410-1416.
- [3] Abdelhag E.H., Labuza T.P.: Air drying characteristics of apricots. J. Food Sci., 1987, **52**, 432-447.
- [4] Carle R., Kammerer D., Schieber A.: Quantification of anthocyanins in black carrot extracts (*Daucus carota* ssp. sativus var. atrorubens Alef.) and evaluation of their colorproperties. Eur. Food Res. Technol., 2004, **219**, 479-486.
- [5] Chirfie J., Iglesias H.A.: Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I: A Review. J. Food Technol., 1978, **13**, 159-174.
- [6] Ersus S., Yurdagel U.: Microencapsulation of antocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. J. Food Eng., 2007, **80**, 805-812.
- [7] Falade K.O., Aworh O.C.: Adsorption isotherms of osmo-oven dried African star apple (*Chrysophyllum albidum*) and african mango (*Irvingia gabonensis*) slices. Eur. Food Res. Technol., 2004, **218**, 278-283.
- [8] Gondek E., Lewicki P.P.: Izotermi sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców. Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria, 2005, **4 (1)**, 63-71.
- [9] Janowicz M., Lenart A.: Rozwój i znaczenie operacji wstępnych w suszeniu żywności. Właściwości fizyczne suszonych surowców i produktów spożywczych. Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Nauk. FRNA, Lublin 2007, ss. 15-33.
- [10] Kalt W.: Effect of production and processing factors on major fruit and vegetable antioxidants. J. Food Sci., 2005, **70**, 1, 11-19.
- [11] Kędzierska K., Pałacha Z.: Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne suszu pieczarek. Acta Agrophysica, 2011, **17 (1)**, 77-88.
- [12] Koyuncu T., Tosun I., Pinar Y.: Drying characteristics and heat energy requirement of cornelian cherry fruits (*Cornus mas* L.). J. Food Eng., 2007, **78 (2)**, 735-739.
- [13] Lewicki P.P.: Woda jako składnik żywności. Przem. Spoż., 2003, **(5)**, 8-14.
- [14] Mayor L., Silva M.A., Sereno A.M.: Microstructural changes during drying of apple slices. Drying Technol., 2005, **23**, 2261-2276.
- [15] Moreira R., Vazquez G., Chenlo F.: Influence of the temperature on sorption isotherms of chickpea: Evaluation of isosteric heat of sorption. Electron. J. Environ., Agric. Food Chem. 2002, **1**, 1-11.
- [16] Nicolle C., Simon G., Rock E., Amouroux P., Remesy C.: Genetic variability influences carotenoid, vitamin, phenolic, and mineral content in white, yellow, purple, orange, and dark-orange carrot cultivars. J. Am. Soc. Hort. Sci., 2004, **129**, 523-529.
- [17] Pałacha Z.: Badanie stanu wody w matrycy modelowej i uzyskanej z jabłek z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji oraz kalorymetrycznej. Wyd. SGGW, Warszawa 2007.
- [18] Hodowla roślin warzywnych. Red. K. Niemirowicz-Szczytt. Wyd. SGGW, Warszawa 1993.
- [19] Uprawa warzyw w polu. Red. L. Skąpski, B. Dąbrowska. Wyd. SGGW, Warszawa 1994.
- [20] Świtka J., Krasowski Z.: Zastosowanie izoterm sorpcji wody w technologii żywności. Przem. Spoż., 1990, **(4-5)**, 105-107.
- [21] Tsami E., Marinos-Kouris D., Maroulis Z.B.: Water sorption isotherms of raisins currants, figs, prunes and apricots. J. Food Sci., 1990, **55**, 1594-1597.
- [22] Witrowa-Rajchert D., Czapski J., Kidoń M., Bawoń A.: Purpurowe odmiany marchwi jako surowiec do suszenia. W: Metody fizyczne diagnostyki surowców roślinnych i produktów spożywczych. Red.

- Dobrzański B., Grundas S., Rybczyński R. Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Nauk. FRNA, 2008, ss. 75-86.
- [23] Witrowa-Rajchert D., Fabisiak A., Stawczyk J., Sheng Li.: Wpływ metody suszenia i temperatury procesu na właściwości higroskopijne suszu jabłkowego. *Inż. Rol.*, 2006, **7**, 457-463.
- [24] Wu L., Orikasa T., Tagawa A.: Vacuum drying characteristics of eggplants. *J. Food Eng.*, 2007, **83** (3), 422-429.
- [25] Yanniotis S., Blahovec J.: Model analysis of sorption isotherms. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2009, **42**, 1688-1695.
- [26] PN-90/A/75101/03. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie suchej masy metodą wagową.

### APPLYING MATHEMATICAL MODELS TO DESCRIBE WATER VAPOUR ADSORPTION ISOTHERMS OF DRIED PURPLE AND ORANGE CARROTS

#### S u m m a r y

In the paper, there were determined and described the water vapour adsorption isotherms of dried orange and purple carrots using BET, GAB, Lewicki, Oswin, Halsey, and Peleg mathematical models. The orange carrots of Bolero cultivar and purple carrots of Deep Purple cultivar were dried using four methods: convective, infrared-convective, microwave-convective, and freeze-drying. A static-desiccator method was applied to determine the sorption isotherms. The usefulness of models for describing isotherms was assessed on the basis of root mean square error (RMS).

According to the BET classification, the water adsorption isotherms of dried orange and purple carrots were characterized by a III isotherm type characteristic for high sugar content products. The pattern of isotherms depended on the drying method applied. The GAB model was the best to describe the sorption isotherms; however, only the freeze-dried orange and purple carrot isotherms were well matched, and, in this case, the RMS error values were 0.07 and 0.09, respectively. All other RMS error values of mathematical models describing the adsorption isotherms exceeded 0.25; it means that those models cannot be used to describe the water vapour adsorption pattern of the dried carrots investigated. Regardless of the used model, the best fit of models were for freeze dried samples ( $V_e = 3,3 - 8,5 \%$ ). The dried purple carrots were characterized by a higher equilibrium water content in the monolayer; therefore, their storage stability was potentially higher than that of the dried orange carrots.

**Key words:** drying, carrot, adsorption isotherms, mathematic models ☒



KATARZYNA KĘDZIERSKA, ZBIGNIEW PAŁACHA

## WPLYW TEMPERATURY NA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE LIOFILIZOWANEJ MARCHWI

### Streszczenie

W pracy wyznaczono izotermy adsorpcji wody suszu marchwi w czterech różnych wartościach temperatury 5, 15, 25 i 35 °C, w zakresie aktywności wody od 0,006 do 0,910. Stwierdzono, że izotermy adsorpcji wody badanego suszu miały kształt sigmoidalny i zgodnie z klasyfikacją Brunauera odpowiadały II typowi izoterm. Modele GAB i BET najlepiej opisywały otrzymane izotermy. Najwyższą wartość czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody, wynoszącą 18,1 kJ/mol stwierdzono przy równowagowej zawartości wody 10 g wody/100 g s.s.

**Słowa kluczowe:** marchew, izotermy adsorpcji, czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody

### Wprowadzenie

Jedną z metod przerobu marchwi jest jej odwadnianie metodą suszenia. W celu poprawienia jakości suszu coraz częściej stosuje się liofilizację, czyli suszenie sublimacyjne. Susze liofilizowane charakteryzują się bardzo dobrą jakością, praktycznie nienaruszoną strukturą, a zawartość w nich wody wynosi od 1,5 do 4 % przy aktywności wody na poziomie 0,20 - 0,35.

Stan wody w materiale jest ważnym zagadnieniem decydującym o właściwościach fizycznych, chemicznych czy biologicznych żywności. Do oceny stanu wody w żywności wykorzystywane są izotermy sorpcji wody [18]. Określają one równowagową zależność między ilością wody zaadsorbowanej przez jednostkę masy produktu żywnościowego i aktywności wody w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu całkowitym. Dysponując izotermami sorpcji wyznaczonymi w kilku wartościach temperatury można określić m.in. izosteryczne ciepło sorpcji materiału, dostarczające informacji o przemianach energetycznych zachodzących w nim podczas procesu sorpcji [14, 21]. Z przebiegu izotermi można również określić końcowy punkt suszenia materiału,

---

*Mgr inż. K. Kędzierska, dr hab. Zbigniew Pałacha, prof. nadzw., Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

odpowiadający pożądanej aktywności wody materiału. Znajomość tego punktu, przy znanej wilgotności krytycznej produktu w danej temperaturze, umożliwia określenie maksymalnej wilgotności powietrza suszącego w suszarkach konwekcyjnych lub maksymalnego ciśnienia w suszarkach pracujących pod obniżonym ciśnieniem i sublimacyjnych [22, 26].

Celem pracy było określenie wpływu temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody liofilizowanego suszu marchwi oraz określenie stanu wody w badanym materiale.

### **Materiał i metody badań**

Do badań użyto marchwi odmiany Amsterdamska NOE pochodzącej z Pól Doświadczalnych Katedry Sadownictwa SGGW (rok zbioru 2011). Marchew ta jest odmianą wczesną, bardzo plenną i smaczną. Charakteryzuje się ciemnopomarańczowymi korzeniami, które dorastają do 15 cm długości. Są one kruche i soczyste. Nadają się doskonale do bezpośredniego spożycia, szczególnie młode. Starsze z powodzeniem można przechowywać [9, 25].

Surowiec pokrojony w kostkę o boku 10 mm suszono sublimacyjnie w suszarce Christ Alpha 1- 4. Materiał został początkowo zamrożony w zamrażarce Profi Master PMU 03 do temp.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a następnie był przetrzymywany w tej temperaturze przez 24 h. Proces suszenia sublimacyjnego prowadzono w temp.  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  przy stałych parametrach ciśnienia 63 Pa oraz ciśnienia bezpieczeństwa 103 Pa przez 24 h. Kontrola temperatury surowca w czasie suszenia odbywała się przy użyciu termopary.

Wysuszony materiał przetrzymywano przez 2 tygodnie nad  $\text{P}_2\text{O}_5$  w celu dosuszenia. Izoterm adsorpcji wody wyznaczano metodą statyczno-eksykatorową [24], stosując nasycony roztwór NaOH i nasycone roztwory soli jako czynniki higrostatyczne: LiCl,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ , NaCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i  $\text{BaCl}_2$  [4, 18]. W ekcykatorach z roztworami o wyższej aktywności wody (NaCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oraz  $\text{BaCl}_2$ ) umieszczano naczynka z tymolem w celu ochrony przed rozwojem mikroflory w materiale. Badania wykonano w 3 powtórzeniach w zakresie aktywności wody  $0,006 \div 0,910$  w temp.: 5, 15, 25 i  $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Czas przetrzymywania próbek wyniósł 12 tygodni.

Równowagową zawartość wody niezbędną do wyznaczenia izoterm adsorpcji wody w suszu marchwi obliczano na podstawie równania [11]:

$$u = \left[ \frac{d}{\frac{b}{c} - 1} - 1 \right] \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:  $u$  – równowagowa zawartość wody [ $\text{g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ],  $a$  – początkowa masa próbki z eksykatora z  $\text{P}_2\text{O}_5$  [g],  $b$  – końcowa masa próbki po 12-tygodniowym przechowywaniu w eksykatorze z  $\text{P}_2\text{O}_5$  (po suszeniu w temp.  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , pod zredukowanym ciśnieniem, przez 24 h) [g],  $c$  – początkowa masa próbki z eksykatora z określonym roztworem [g],  $d$  – końcowa masa próbki po 12-tygodniowym przetrzymywaniu, z eksykatora z określonym roztworem [g].

Do opisu izoterm adsorpcji wody suszu zastosowano:

- dwa modele dwuparametrowe:

Model BET [2]:

$$u = \frac{u_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]} \quad (2)$$

Model Oswina [16]:

$$u = h \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^z \quad (3)$$

- dwa modele trójparametrowe:

Model GAB [1]:

$$u = \frac{u_m C k a_w}{[(1 - k a_w)[1 + (C - 1)k a_w]} \quad (4)$$

Model Lewickiego [13]:

$$u = F \left[ \frac{1}{(1 - a_w)^G} - \frac{1}{1 + a_w^H} \right] \quad (5)$$

- model czteroparametrowy:

Model Pelega [20]:

$$u = A a_w^D + B a_w^E \quad (6)$$

gdzie:  $a_w$  – aktywność wody,  $u$  – równowagowa zawartość wody, [ $\text{g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ],  $u_m$  – zawartość wody w monowarstwie, [ $\text{g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ],  $h$ ,  $k$ ,  $z$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $H$  – stałe.

Aproksymację izoterm przeprowadzono na bazie wszystkich punktów pomiarowych (3 powtórzenia).

Parametry modeli adsorpcji wody zostały wyznaczone przy zastosowaniu programów Microsoft Office Excel 2007 oraz Table Curve 2D v5.01.

W celu określenia przydatności modeli do opisu uzyskanych izoterm adsorpcji przeprowadzono analizę względnego średniego błędu kwadratowego (RMS) wyrażonego w [%], który obliczono na podstawie równania [13]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{u_e - u_p}{u_e} \right)^2}{N}} \cdot 100 \quad (7)$$

gdzie:  $u_e$  – doświadczalna równowagowa zawartość wody, [g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>],  $u_p$  – prognozowana równowagowa zawartość wody, [g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>],  $N$  – liczba punktów pomiarowych.

Do wyznaczenia czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody zastosowano różniczkową postać równania Clausiusa-Clapeyrona [5, 17]:

$$\left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right)_u = \frac{q_{st,n}}{RT^2} \quad (8)$$

Całkując równanie (8) oraz zakładając, że czyste izosteryczne ciepło adsorpcji jest niezależne od temperatury, otrzymano wyrażenie:

$$\ln a_w = -\frac{q_{st,n}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (9)$$

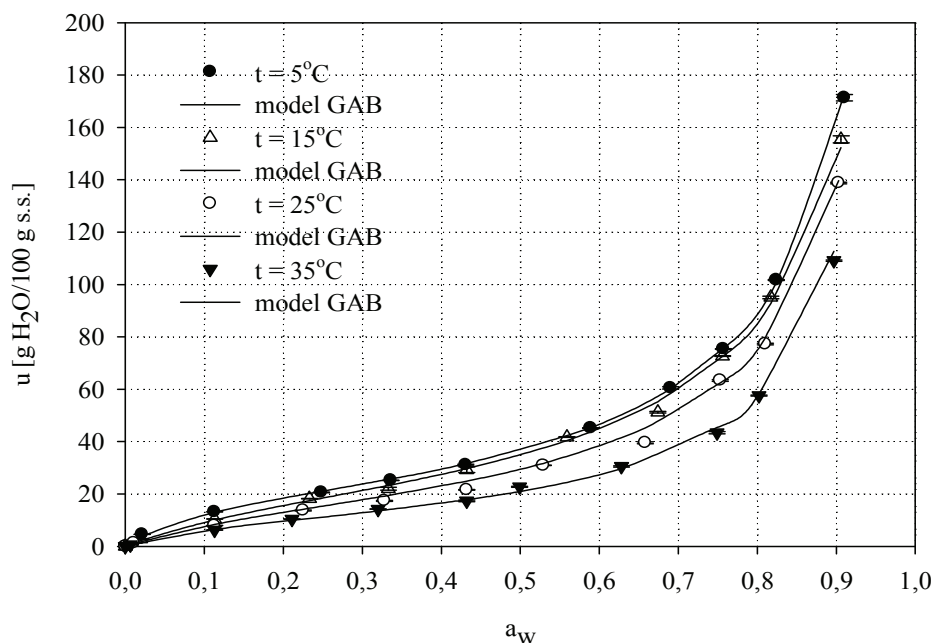
gdzie:  $q_{st,n}$  – czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody [kJ·mol<sup>-1</sup>],  $R$  – stała gazowa;  $R = 8,3144 \cdot 10^{-3}$  [kJ · mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>],  $T$  – temperatura bezwzględna [K].

Dysponując izotermami adsorpcji wody wyznaczonymi w czterech wartościach temperatury, sporządzono wykres zmian  $\ln a_w$  w funkcji odwrotności temperatury bezwzględnej  $1/T$ , dla ustalonych wartości równowagowych zawartości wody. Wykreślone w taki sposób izostery są liniami prostymi, a wyznaczony z równania regresji współczynnik kierunkowy pozwala obliczyć czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody [18].

## Wyniki i dyskusja

Na podstawie danych eksperymentalnych średniej równowagowej zawartości wody [g wody · (100 g s.s.)<sup>-1</sup>] w analizowanym suszu marchwi zostały wykreślone izoterm adsorpcji wody (rys. 1). Uzyskane izoterm miały typowy kształt sigmoidalny, charakterystyczny dla izoterm typu II, według klasyfikacji Brunauera i wsp. [3]. Generalnie wzrost temperatury spowodował zmniejszenie równowagowej zawartości wody w badanym zakresie aktywności wody. Podobną tendencję przebiegu izoterm adsorpcji wody stwierdzono w przypadku wielu składników żywności i produktów spożywczych oraz matrycy jabłka [7, 8, 18]. Taki przebieg procesu adsorpcji pary wodnej wynika z faktu, że oddziaływania międzycząsteczkowe są funkcją temperatury, a tym samym

ilość pary wodnej zaadsorbowana przez materiał zależy od temperatury i jest tym większa, im temperatura jest niższa [10, 15].



Rys. 1. Przebieg izoterm adsorpcji wody przez susz marchwi przy różnych wartościach temperatury.  
Fig. 1. Course of water adsorption isotherms for dried carrot at different temperature values.

W tab. 1. przedstawiono obliczone parametry odnoszące się do suszu marchwi, w zastosowanych modelach izoterm sorpcji oraz podano zgodność dopasowania tych modeli, wyrażoną przez współczynnik determinacji ( $R^2$ ) oraz względny średni błąd kwadratowy (RMS).

Stwierdzono, że model GAB poprawnie opisywał dane sorpcyjne suszu marchwi w całym badanym zakresie temperatury i aktywności wody. Model BET również poprawnie opisywał dane sorpcyjne suszu w badanym zakresie temperatury, ale w ograniczonym zakresie aktywności wody ( $a_w = 0,006 - 0,432$ ).

W przypadku izoterm adsorpcji wyznaczonych w niższych wartościach temperatury (5, 15 i 25 °C) poprawnie zostały dopasowane również modele Lewickiego oraz Pelega. Wartości względnego średniego błędu kwadratowego modelu Lewickiego wynosiły odpowiednio: 5,43; 7,95 oraz 8,60 %. Biorąc pod uwagę interpretację fizyczną parametrów modeli oraz porównywalne wartości względnego średniego błędu kwadratowego, w dalszych rozważaniach skorzystano z modelu GAB. Graficzne dopasowanie danych uzyskanych z modelu GAB do izoterm adsorpcji wody badanego suszu marchwi w czterech wartościach temperatury przedstawiono na rys. 1.

T a b e l a 1

Oszacowane parametry modeli izoterm sorpcji.

Parameters calculated parameters for sorption isotherms models.

Model (parametry) Model (parameters)	Temperatura [°C] / Temperature [°C]			
	5	15	25	35
BET*				
$u_m$	19,100	15,840	15,690	11,000
C	6,758	8,323	6,106	7,600
$R^2$	0,9907	0,9965	0,9988	0,9987
RMS [%]	6,79	4,63	3,82	16,07
GAB				
$u_m$	21,300	22,000	20,000	10,930
C	6,562	4,890	4,300	8,000
k	0,949	0,910	0,920	0,990
$R^2$	0,9988	0,9867	0,9977	0,9987
RMS [%]	5,98	9,56	7,62	11,85
Lewicki				
F	37,910	36,000	38,000	15,000
G	0,630	0,560	0,520	0,900
H	0,685	0,740	0,901	0,450
$R^2$	0,9988	0,9751	0,9903	0,9789
RMS [%]	5,43	7,95	8,60	24,66
Peleg				
A	192,000	161,200	138,100	177,100
B	7,846	5,944	6,460	9,740
D	64,700	41,910	48,800	38,950
E	0,923	0,701	0,880	0,890
$R^2$	0,9983	0,9978	0,9994	0,9989
RMS [%]	12,64	8,51	5,62	15,77
Oswin				
h	35,070	31,370	29,350	21,000
z	0,637	0,635	0,620	0,630
$R^2$	0,9991	0,9922	0,9979	0,9729
RMS [%]	5,36	9,84	21,64	6,27
BET				
$u_m$	17,000	15,000	14,500	10,000
C	10,000	10,000	9,000	9,500
$R^2$	0,9374	0,9381	0,9202	0,9952
RMS [%]	9,85	10,66	12,68	11,73

Objaśnienia / Explanatory notes:

\* zakres  $a_w$  0,006 - 0,432 / range of  $a_w$ : 0.006 – 0.432

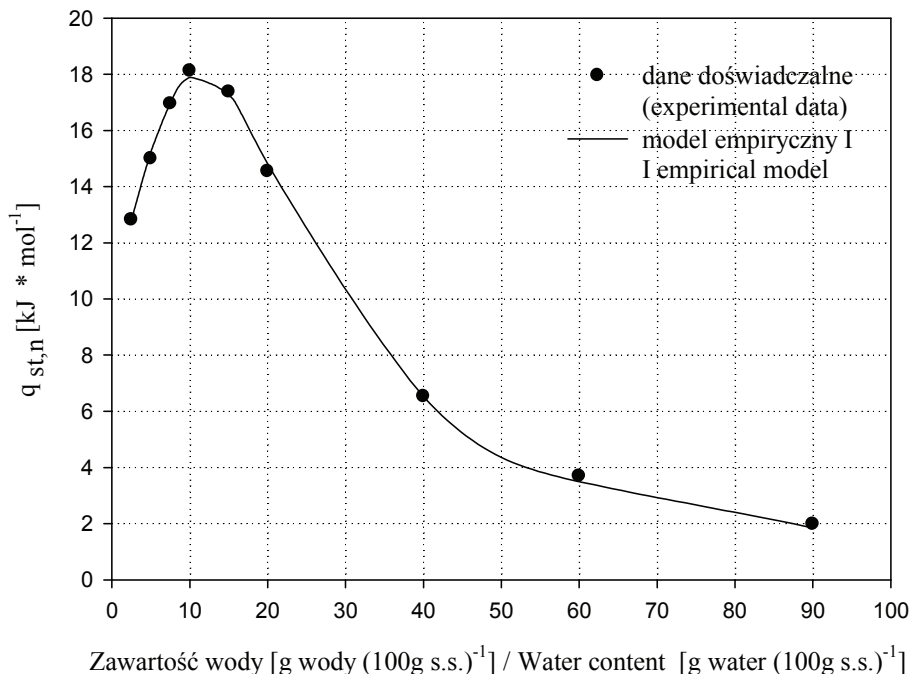
Wartości parametrów (tab. 1) oszacowanych z modelu GAB, tj. zawartość wody w monowarstwie ( $u_m$ ) oraz  $C$  i  $k$  związane z energią oddziaływań między pierwszą a dalszymi adsorbowanymi cząsteczkami wody przez indywidualne centra adsorpcji matrycy, poprawnie opisywały sigmoidalny kształt izotermy. Według Lewickiego [12] wartość parametru  $k$  powinna się mieścić w zakresie  $0,24 < k \leq 1$ , a utrzymanie błędu obliczenia zawartości wody w monowarstwie na poziomie  $\pm 15,5\%$  wymaga wartości stałej  $C$  większej niż 5,5. Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 15 do 35 °C, wartość  $u_m$  wyznaczona z modelu GAB obniżała się z wartości 21,8 do 10,93 g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>. Podobną tendencję malejącą stwierdzili m.in. Pałacha [18] w przypadku matrycy jabłka, Kędzierska i Pałacha [8] odnośnie suszu pieczarek oraz Wang i Brennam [28] w odniesieniu do suszu ziemniaczanego.

Korzystając z opisu izoterm adsorpcji wody modelem GAB oraz stosując równanie Clausiusa-Clapeyrona, obliczono czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody suszu marchwi.

Na rys. 2. przedstawiono wartości czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody jako funkcję zawartości wody w suszu marchwi.

W przebiegu zmian czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji równowagowej zawartości wody stwierdzono dwie charakterystyczne tendencje, wzrostu i obniżenia jego wartości (rys. 2). W zakresie równowagowej zawartości wody od 2,5 do 10 g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup> czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody wzrosło z 12,8 do 18,1 kJ·(mol)<sup>-1</sup>, a następnie wartość tego ciepła zaczęła wyraźnie maleć, osiągając przy równowagowej zawartości wody 90 g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup> wartość 2,0 kJ·(mol)<sup>-1</sup>. Podobną tendencję, zmiany czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody, bardzo rzadko cytowaną w literaturze, stwierdzono w przypadku liofilizowanego gotowanego mięsa kurcząt [6]. Rozważając stan wody w suszu marchwi na podstawie zmieniającego się czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody, należy stwierdzić, że większe wartości  $q_{st,n}$  przy małych zawartościach wody (na poziomie tworzenia warstwy molekularnej) świadczą o wysokim potencjale energetycznym centrów aktywnych matrycy marchwi, a tym samym wskazują na znaczne siły wzajemnego oddziaływania międzycząsteczkowego między matrycą i wodą. Wzrost czystego izosterycznego ciepła adsorpcji przy niskiej zawartości wody, prawdopodobnie może wynikać ze zwiększającego się upakowania cząsteczek wody w matrycy suszu marchwi i występowania nie tylko oddziaływania cząsteczki wody – matryca, ale także oddziaływania woda – woda – matryca (na poziomie monowarstwy). Z chwilą wypełnienia centrów aktywnych monowarstwy adsorpcji, tworzone są następne warstwy cząsteczek wody na powierzchni matrycy (adsorpcja wielowarstwowa), a wartości  $q_{st,n}$  stopniowo maleją, zbliżając się, przy dużych zawartościach wody do wartości utajonego ciepła parowania czystej wody [5, 23, 27, 28].





Rys. 2. Czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody  $q_{st,n}$  marchwi w funkcji zawartości wody.

Fig. 2. Net isosteric heat of  $q_{st,n}$  water adsorption in the function of water content in dried carrots.

Podjęto próbę dopasowania trzech modeli: półempirycznego dwuparametrowego modelu Tsami i wsp. [27] oraz dwóch empirycznych: trójparametrowego oraz czteroparametrowego [18] do danych doświadczalnych czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody. W tab. 2. zestawiono otrzymane parametry modeli oraz podano zgodność dopasowania modeli do danych doświadczalnych na podstawie wartości współczynnika determinacji ( $R^2$ ), błędu standardowego estymacji oraz względnego średniego błędu kwadratowego (RMS). Model empiryczny I (trójparametrowy) najlepiej opisywał dane doświadczalne suszu marchwi (tab. 2, rys. 2).

Na podstawie modelu empirycznego I obliczono wartość czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody suszu marchwi przy zawartości wody odpowiadającej monowarstwie wyznaczonej z modelu GAB w temperaturze 25 °C. Otrzymana wartość  $q_{st,n}$  wyniosła  $15,08 \text{ kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$  przy zawartości wody  $20,0 \text{ g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ .

W literaturze przedstawione są dane informujące o stałym zmniejszaniu się wartości  $q_{st,n}$  wraz ze wzrostem równowagowej zawartości wody w materiale. Tendencję taką stwierdzono w przypadku matrycy jabłka [18], suszu ziemniaczanego [28], suszu pieczarek [8] oraz nasion i mąki amarantusa [19].

T a b e l a 2

Dopasowanie modeli do danych doświadczalnych czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody w suszu marchwi.

Matching models to experimental data of net isosteric heat of water adsorption in the function of water content in dried carrots.

Nazwa modelu i jego postać Model's name and its formula	Współczynnik determinacji R <sup>2</sup> R <sup>2</sup> -Coefficient of determination	Błąd standardowy estymacji Standard estimation error	RMS Root mean square [%]
Model Tsami i inni Tsami et al. model $q_{st,n} = 18,44 \exp(-u/2,5)$	0,799	2,96	28,52
Model empiryczny I (trójparametrowy) Empirical model I (three parameters) $(q_{st,n})^{-1} = 0,1066 - 0,0154 \cdot u + 0,0045 \cdot u \cdot \ln u$	0,999	0,20	2,98
Model empiryczny II (czteroparametrowy) Empirical model II (four parameters) $q_{st,n} = 2,33 + \frac{13,67}{1 + \left(\frac{u}{34,21}\right)^{4,95}}$	0,934	2,00	10,61

## Wnioski

1. Izotermy adsorpcji wody liofilizowanego suszu marchwi należały do II typu izoterm zgodnie z klasyfikacją Brunauera.
2. Temperatura procesu adsorpcji wpłynęła na przebieg izoterm adsorpcji. Im temperatura była wyższa, tym dana izoterma, w całym badanym zakresie aktywności wody, przebiegała niżej. Tym samym higroskopijność suszu malała ze wzrostem temperatury.
3. Najlepszymi modelami do opisu izoterm adsorpcji wody suszu marchwi były modele: GAB i BET w zakresie aktywności wody  $0,006 \div 0,432$ .
4. Najwyższą wartość czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w suszu marchwi, wynoszącą  $18,1 \text{ kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$ , stwierdzono w przypadku zawartości wody wynoszącej  $10 \text{ g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ . W miarę zwiększania się ilości zaadsorbowanej wody czyste izosteryczne ciepło adsorpcji uległo znacznemu obniżeniu i zbliżyło się do utajonego ciepła parowania czystej wody.
5. Model empiryczny trójparametrowy najlepiej opisywał dane doświadczalne czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody.

### Literatura


- [1] Bizot H.: Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Physical properties of foods. Eds. R. Jowitt, F. Escher, G. Vos. Applied Science Publishers, London 1983, pp. 43-54.
- [2] Brunauer S., Emmett P., Teller E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309-319.
- [3] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E.: On a theory of van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723-1732.
- [4] Greenspan L.: Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. Nat. Bur. Stand. – A. Physics and Chemistry*, 1977, **81 A**, 89-96.
- [5] Iglesiass H.A., Chirife J.: Isothermic heats of water vapour sorption in dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heat curves. *Lebensmittel -Wissenschaft und -Technologie*, 1976, **9 (2)**, 116-122.
- [6] Iglesiass H.A., Chirife J.: Isothermic heats of water vapour sorption in dehydrated foods. I. Analysis of the differential heat curves. *Lebensmittel -Wissenschaft und Technologie*, 1976, **13 (1)**, 13-17.
- [7] Iglesiass H.A., Chirife J.: Handbook of Food Isotherms. Academic Press, New York 1982.
- [8] Kędzierska K., Pałacha Z.: Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne suszu pieczarek. *Acta Agrophysica*, 2011, **17 (1)**, 77-88.
- [9] Knaflowski M., Krzesiński W.: Biologia i odmianoznawstwo roślin warzywnych. Wyd. IV, AR, Poznań 1999, ss. 42-46.
- [10] Lewicki P.P.: Przemiany fazowe. W: Inżynieria procesowa i aparatura przemysłu spożywczego. T. 2. Procesy przenoszenia ciepła i masy. Red. P.P. Lewicki. WNT, Warszawa 1990, ss. 11-45.
- [11] Lewicki P.P.: Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures. *J. Food Eng.*, 1997, **32**, 47-68.
- [12] Lewicki P.P.: The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 1997, **32 (6)**, 553-557.
- [13] Lewicki P.P.: A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. *J. Food Proc. Eng.*, 1998, **21**, 127-144.
- [14] Marzec A., Lewicki P.P.: Właściwości sorpcyjne pieczywa chrupkiego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **4 (41)**, 44-56.
- [15] McLaughlin C.P., Magee T.R.A.: The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J. Food Eng.*, 1998, **35 (3)**, 267-280.
- [16] Oswin C.R.: The kinetics of package life. III. The isotherm. *J. Chem. Ind., London* 1946, **65**, 419-423.
- [17] Ościk J.: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1983.
- [18] Pałacha Z.: Badanie stanu wody w matrycy modelowej i uzyskanej z jabłek z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji oraz kalorymetrycznej. Wyd. SGGW, Warszawa 2007, ss. 1-84.
- [19] Pałacha Z., Meus K.: Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne nasion i mąki amaranthus. *Post. Techniki Przetw. Spoż.*, 2009, **19/35 (2)**, 41-48.
- [20] Peleg M.: Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Proc. Eng.*, 1993, **16**, 21-37.
- [21] Rizvi S.S.H.: Thermodynamic properties of food in dehydration. In: Engineering Properties of Foods. Eds.: M.A. Rao, S.S.H. Rizvi. Marcel Dekker, Inc., New York 1995, pp. 223-309.
- [22] Roman G.N., Urbician M.W., Rotstein E.: Moisture equilibrium in apples at several temperatures: Experimental data and theoretical considerations. *J. Food Sci.*, 1982, **47 (5)**, 1484-1488, 1507.
- [23] Sánchez E.S., San Juan N., Simal S., Rosselló C.: Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat of desorption for potato. *J. Food Sci. Agric.* 1997, **74 (1)**, 57-63.
- [24] Spiess W.E.L., Wolf W.R.: The results of the COST 90 project on water activity. In: Physical Properties of Foods. Eds. R. Jowitt, F. Escher, B. Hällström, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, G. Vos. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1983, pp. 65-87.
- [25] Świetlikowska K.: Surowce spożywcze pochodzenia roślinnego. Wyd. SGGW, Warszawa 2006, ss. 241-331.

- [26] Tamborski Z.: Wpływ temperatury na przebieg izoterm sorpcji wody przez cukier. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **5 (66)**, 72-82.
- [27] Tsami E.: Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *J. Food Proc. Eng.*, 1991, **14 (4)**, 327-335.
- [28] Wang N., Brennam J.G.: Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *J. Food Eng.*, 1991, **14 (3)**, 269-287.

#### EFFECT OF TEMPERATURE ON WATER SORPTION PROPERTIES OF FREEZE-DRIED CARROTS

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

In the paper, the water adsorption isotherms were determined for dried carrots at 5, 15, 25, and 35 °C over a range of water activity from 0.006 to 0.910. It was found that the shape of water adsorption isotherms was sigmoidal and their course corresponded to the type II isotherms according to the Brunauer's classification. The GAB and BET were the best to describe the isotherms obtained. The highest value of net isosteric heat of water adsorption equalling 18.1 kJ/mol was reported at an equilibrium water content of 10 g water (100 g d.m.)<sup>-1</sup>.

**Key words:** carrots, adsorption isotherms, net isosteric heat of water adsorption 

MARZENA A. PRZYBYSZ, ELŻBIETA DŁUŻEWSKA, MICHAŁ KORSZEŃ

**WPLYW RODZAJU NOŚNIKA NA TRWAŁOŚĆ  
PRZECHOWALNICZĄ NATURALNEGO B-KAROTENU  
MIKROKAPSULKOWANEGO METODĄ SUSZENIA  
ROZPYŁOWEGO**

Streszczenie

Naturalne dodatki do żywności (szczególnie barwniki) w porównaniu ze swoimi syntetycznymi odpowiednikami wykazują małą stabilność przechowalniczą. Trwałość preparatów barwiących  $\beta$ -karotenu można w znaczny sposób zwiększyć stosując proces mikrokapsułkowania. Dobór odpowiedniego nośnika mikrokapsułkowanego preparatu pozwala na zwiększenie jego stabilności.

Celem badań było określenie wpływu rodzaju i ilości materiału ściący (nośnika) na trwałość przechowalniczą mikrokapsułkowanego  $\beta$ -karotenu. Olejowy preparat  $\beta$ -karotenu otrzymano z marchwi i poddano procesowi mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego. Jako nośniki zastosowano skrobię modyfikowaną (E 1450), gumę arabską, maltodekstryny oraz mieszaniny tych substancji. Barwnik dodawano w ilości 5 % w stosunku do masy emulsji, natomiast materiał ściący w ilości 30 %. Określono wpływ rodzaju materiału ściący na czas połowicznego rozpadu i stałą szybkości reakcji rozpadu  $\beta$ -karotenu. Zawartość  $\beta$ -karotenu na powierzchni, wewnątrz mikrokapsułek oraz w olejowym preparacie oznaczono spektrofotometrycznie. Otrzymano napoje z wykorzystaniem mikrokapsułkowanego  $\beta$ -karotenu i oznaczono ich barwę. Badania prowadzono przez 90 dni.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej stabilne były próbki mikrokapsułkowanego  $\beta$ -karotenu otrzymane z emulsji zawierającej gumę arabską i maltodekstrynę w stosunku 1:2. Stwierdzono ponadto, że możliwe jest zastąpienie gumy arabskiej przez skrobię modyfikowaną (E 1450) bez statystycznie istotnych różnic w stabilności preparatu  $\beta$ -karotenu.

**Słowa kluczowe:** mikrokapsułkowanie,  $\beta$ -karoten, guma arabska, maltodekstryny, skrobia modyfikowana

## Wprowadzenie

$\beta$ -karoten jest zarówno efektywnym przeciwutleniaczem, jak również prowitaminą A. Charakteryzuje się pomarańczową barwą. Naturalne barwniki, w porównaniu ze

swoimi syntetycznymi odpowiednikami, wykazują małą stabilność przechowalniczą. Podczas przechowywania, a także w czasie procesów technologicznych  $\beta$ -karoten może ulegać izomeryzacji oraz degradacji. W wyniku utleniania następuje osłabienie lub nawet zanik barwy. Trwałość preparatów barwiących  $\beta$ -karotenu można w znaczny sposób zwiększyć stosując proces mikrokapsułkowania [6, 15].

Mikrokapsułkowanie określane jest jako technologia pozwalająca zamknąć ciała stałe, ciecze lub gazy w miniaturowe kapsułki, które mogą zostać uwolnione w sposób kontrolowany [3]. Materiał zamykany bądź otaczany nazywa się rdzeniem, natomiast materiał pokrywający rdzeń materiałem ściany, membraną, kapsułką, nośnikiem lub powłoką [13]. Mikrokapsułkowanie ma na celu zmniejszenie wrażliwości substancji rdzenia na czynniki zewnętrzne, ograniczenie wydobywania się substancji do otoczenia, kontrolowane uwalnianie składników, ułatwienie dozowania, maskowanie smaku rdzenia [23]. Pomimo opracowania wielu metod mikrokapsułkowania, najczęściej stosowaną metodą jest suszenie rozpyłowe, głównie ze względu na niską cenę procesu oraz dostępność aparatury [11].

Mikrokapsułkowanie metodą suszenia rozpyłowego polega na emulgowaniu substancji aktywnej w roztworze substancji powlekającej i rozpyleniu powstałej dyspersji w gorącej komorze suszarki rozpyłowej. W wyniku gwałtownego odparowania wody wokół cząstek rdzenia tworzą się otoczki z materiału powlekającego [4, 6, 7, 20]. W mikrokapsułkowaniu metodą suszenia rozpyłowego pewna ilość materiału rdzenia pozostaje na powierzchni mikrokapsułki, przez co może szybciej ulegać niekorzystnym procesom m.in. utlenianiu [4]. Ponadto głównym ograniczeniem mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego jest fakt, że materiał ściany musi być dobrze rozpuszczalny w wodzie, w związku z czym liczba materiałów ściany jest ograniczona [20].

Typowymi materiałami ścian mikrokapsułek stosowanymi w suszeniu rozpyłowym są maltodekstryny, guma arabska lub hydrofobowo modyfikowana skrobia [2, 7, 11, 14].

Maltodekstryny są produktami hydrolizy skrobi. Ich podstawowym wyróżnikiem jest równoważnik glukozowy DE (ang. dextroseequivalent) [23]. Jako materiał ściany najlepsze właściwości chroniące przed niekorzystnymi procesami utleniania mają maltodekstryny o wysokim DE. Im wyższy jest równoważnik glukozowy, tym większa jest stabilność przechowalnicza substancji, takich jak aromaty czy  $\beta$ -karoten [4]. Do zalet maltodekstryń jako nośnika mikrokapsułek należą: niska cena, dobra rozpuszczalność w wodzie, tworzenie roztworów o niskiej lepkości, brak obcych i niepożądanych posmaków, dostępność w różnych wariantach DE oraz, szczególnie przydatne w procesie mikrokapsułkowania, tworzenie szklistych barierowych powłok, co korzystnie wpływa na stabilność mikrokapsułek. Do wad maltodekstryń należy brak właściwości emulgujących [27].

Guma arabska należy do najczęściej stosowanych nośników w procesie mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego. Jest bardzo skutecznym emulgatorem oraz stabilizatorem [8]. Do wad gumy arabskiej można zaliczyć brak wyrównania jakości poszczególnych partii gumy oraz jej stosunkowo wysoką cenę [19].

Skrobie modyfikowane chemicznie uważa się za przydatne w procesie mikrokapsułkowania i kontrolowanego uwalniania substancji aktywnej ze względu na mikroporowatą strukturę [10] oraz możliwość otaczania substancji przez sieć cząstek amylozy, które dodatkowo wiążą substancje wiązaniami wodorowymi [1]. Chemicznie modyfikowane skrobie mogą zastępować gumę arabską jako materiał ściany mikrokapsulek, gdyż w wyniku modyfikacji zyskują nowe cechy np. zdolność stabilizowania emulsji [12]. Skrobia modyfikowana (E 1450) dzięki przyłączeniu łańcucha grupy oktenylobursztynianowej zyskuje charakter amfifilowy, a przez to właściwości emulgujące i stabilizujące emulsję [24], jednak nie chroni tak dobrze rdzenia mikrokapsulek przed utlenianiem jak guma arabska [18].

Mieszanki gumy arabskiej z maltodekstrynami i (lub) skrobią modyfikowaną mogą stanowić materiał ścian mikrokapsulek o lepszych właściwościach niż pojedyncze substancje [7].

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju i ilości nośnika na stabilność  $\beta$ -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego oraz efektywność procesu mikrokapsułkowania.

### **Material i metody badań**

Do badań użyto olejowego preparatu naturalnego  $\beta$ -karotenu otrzymanego z marchwi odmiany Daucuscarota. Jako nośniki mikrokapsulek zastosowano: skrobię modyfikowaną (E 1450) – sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego C\*EmTex 06328, firmy Cargill, gumę arabską (E 414), firmy Jaskulski Aromaty JAR i maltodekstrynę średnio scukrzoną (DE 16,5), firmy Jaskulski Aromaty JAR.

### ***Otrzymywanie olejowego preparatu $\beta$ -karotenu***

Preparat  $\beta$ -karotenu otrzymano z marchwi zmodyfikowaną metodą Szterka i wsp. [25]. Wyciśnięty sok poddawano koagulacji kwasowej za pomocą 1 M HCl w temp. ok. 95 °C, doprowadzając go do pH = 4,8. Po 24-godzinnej sedymentacji w warunkach chłodniczych koagulat wirowano w wirówce Sigma Centrifuge MPW-340, przy prędkości 8000 obr./min, przez 15 min. Odwirowany koagulat poddawano 24-godzinnej liofilizacji przy użyciu aparatu ChristAlpha 1-4 LSC FreezeDryer (temp. półki 25 °C, temp. kondensatora -60 °C, temp. mrożenia -80 °C, ciśnienie 0,9 mbar). Ekstrakcję barwnika z koagulatu prowadzono przy użyciu n-heksanu, stosując homogenizację liofilizatu z rozpuszczalnikiem przy użyciu homogenizatora T25 firmy Janke&Kunkel



(prędkość 13500 obr./min, czas 5 min). Koagulat odfiltrowywano, stosując zestaw do filtracji próżniowej, a rozpuszczalnik z wyekstrahowanym barwnikiem odparowywano w wyparce BuchiRotavapor RE 111.  $\beta$ -karoten w postaci krystalicznej mieszano z olejem rzepakowym i przechowywano w zamrażarce (temp. ok.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) w szczelnie zamkniętej butelce z ciemnego szkła do momentu poddania go mikrokapsułkowaniu.

### Otrzymywanie mikrokapsulek $\beta$ -karotenu

Materiał ścianny w ilości 30 % w stosunku do masy emulsji, dyspergowano w wodzie destylowanej o temp.  $40 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 30 min, stosując w tym celu mieszadło laboratoryjne typu RW 20 DZM firmy Janke&Kunkel z prędkością  $370 \pm 10$  obr./min. Nośnik dodawano dwustopniowo, w pierwszym stopniu gumę arabską lub skrobię modyfikowaną, w drugim (po 30 min) – maltodekstrynę. Po 24-godzinnym przechowywaniu fazy wodnej w temp.  $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , celem całkowitego uwodnienia nośnika sporządzano preemulsje, mieszając roztwór nośnika (fazę wodną) i preparat barwnika (fazę olejową) przez 10 min mieszadłem laboratoryjnym z prędkością  $370 \pm 10$  obr./min. Emulsje homogenizowano przez 15 min przy prędkości 13500 obr./min, stosując homogenizator typu T25 firmy Janke & Kunkel ultra – turrax. Skład recepturowy emulsji przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Skład recepturowy emulsji.  
Composition of emulsion.

Wariant Variant	Rodzaj i wielkość [%] materiału ścianny mikrokapsułki Type and amount of microcapsule wall material		Rdzeń preparat $\beta$ -arotenu Core of $\beta$ -carotene preparation [%]	Woda destylowana Distilled water [%]
A	Guma arabska / Gum arabic	15	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	15		
B	Guma arabska / Gum arabic	30	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	0		
C	Guma arabska / Gum arabic	10	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	20		
D	Guma arabska / Gum arabic	20	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	10		
E	Skrobia modyfikowana Modified starch	15	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	15		
F	Skrobia modyfikowana Modified starch	10	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	20		

Emulsje wprowadzono do suszarki rozpyłowej typu A/S Niro Atomizer Denmark, wykorzystując pompę perystaltyczną typu 372.1, firmy Lubawa. Ciśnienie powietrza zasilającego dysk rozpyłowy wynosiło  $2,0 \pm 0,2$  bar. Temp. powietrza na wlocie do komory suszarki wynosiła  $190 \pm 5$  °C, a powietrza wylotowego  $80 \pm 5$  °C.

Mikrokapsułki przechowywano przez 90 dni w temp. pokojowej ( $20 \pm 2$  °C) w opakowaniach szklanych z pełnym dostępem do światła dziennego.

Ekstrakcję  $\beta$ -karotenu z mikrokapsułek oraz z ich powierzchni prowadzono metodą Wagnera i Wartehesena [26]. W przypadku oznaczania całkowitej zawartości  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkowanym preparacie mikrokapsułki rozpuszczano w wodzie, a  $\beta$ -karoten ekstrahowano mieszaniną acetonu i heksanu, w stosunku 1 : 1. Natomiast oznaczając zawartość barwnika na powierzchni mikrokapsułek, prowadzono ekstrakcję bez uprzedniego rozpuszczania mikrokapsułek w wodzie. Zawartość  $\beta$ -karotenu oznaczano zgodnie z Polska Normą [17]. Absorbancję otrzymanych roztworów mierzono przy długości fali  $\lambda = 454$  nm. Pomiary prowadzono przy użyciu spektrofotometru Helios  $\beta$ -ThermoSpectronic. Równoległe do prowadzonych badań oznaczano stabilność płynnego preparatu  $\beta$ -karotenu w teście przechowalniczym przez 90 dni. W czasie przechowywania próbek pomiary wykonywano trzykrotnie.

#### ***Otrzymywanie napojów z wykorzystaniem mikrokapsułkowanego $\beta$ -karotenu***

Modelowe napoje otrzymywano rozpuszczając 0,2 g mikrokapsułkowanego barwnika w 99,8 ml wody destylowanej i oznaczano kolorymetrycznie parametry ich barwy, używając spektrofotometru typu Cm-3600d, firmy Konica-Minolta. Zakres spektralny urządzenia wynosił 360 - 740 nm. Oznaczano parametry współrzędnych barwy żółtej ( $a^*$ ), a także współczynnika jasności ( $L^*$ ). Pomiary wykonywano przy długości fali  $\lambda = 450$  nm wobec wody destylowanej jako próby kontrolnej.

#### ***Statystyczne opracowanie wyników***

Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonano za pomocą programu Statgraphics Centurion XVI (StatPoint Technologies, Inc.).

Czas połowicznego rozpadu wyliczano z równań regresji o postaci:

$$y = at + b,$$

gdzie:  $y$  – stężenie barwnika [mg/100 g];  $t$  – czas przechowywania [dni].

Czas połowicznego rozpadu  $\beta$ -karotenu ( $T_{1/2}$ ) wyznaczano podstawiając za „ $y$ ” połowę początkowej zawartości  $\beta$ -karotenu.

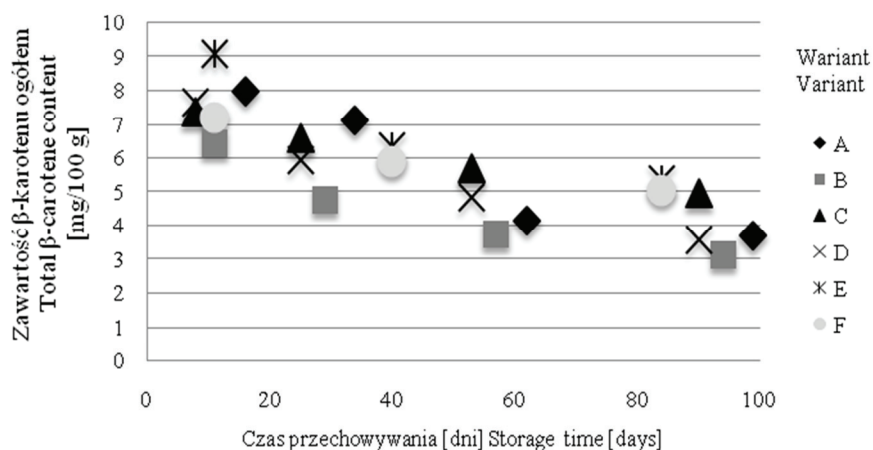
Stałą szybkości reakcji rozpadu  $\beta$ -karotenu ( $K$ ) wyliczano z równania:

$$K = (CA_0 - CA) / T,$$

gdzie:  $K$  – stała szybkości reakcji rozpadu  $\beta$ -karotenu [mg/100 g/dzień];  $CA_0$  i  $CA$  – początkowa i końcowa zawartość  $\beta$ -karotenu [mg/100 g],  $T$  – czas [dni].

### Wyniki i dyskusja

Czas przechowywania wpływał na zawartość  $\beta$ -karotenu ogółem w mikrokapsułkach niezależnie od zastosowanego materiału ściany (rys. 1) przy  $p = 0,05$  (poziom istotności  $p = 0,05$  odnosi się do istotności współczynników regresji liniowej przy zmiennej czasowej). Jednocześnie całkowita zawartość  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkach zależała od rodzaju i wielkości nośnika, a w przypadku zastosowania mieszaniny dwóch nośników od proporcji w jakich zostały zmieszane.



Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1

Rys. 1. Wpływ czasu na zawartość  $\beta$ -karotenu ogółem w mikrokapsułkach.

Fig. 1. Effect of time on total content of  $\beta$ -carotene in microcapsules.

W zależności od rodzaju zastosowanego nośnika początkowa zawartość  $\beta$ -karotenu ogółem zawierała się w granicach od 6,3 do 9,1 mg/100 g, natomiast po 90-dniowym okresie przechowywania wynosiła od 2,9 do 4,9 mg/100 g. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi. Desobry i wsp. [4, 5], Elizalde i wsp. [9] oraz Lokuwan [14] wykazali, że pomimo zastosowania procesu mikrokapsułkowania zawartość  $\beta$ -karotenu zmniejszała się w czasie przechowywania. Najmniejszą stratę barwnika w czasie przechowywania, świadczącą o największej jego retencji, oznaczono w próbce otrzymanej z emulsji zawierającej 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn.

Stwierdzono statystycznie istotne różnice ( $p = 0,05$ ) pod względem zawartości  $\beta$ -karotenu ogółem między wariantem E, w którym materiał ściany stanowiła mieszanina

15 % skrobi modyfikowanej i 15 % maltodekstryn a wariantem B, w którym jako materiał nośnikowy zastosowano jedynie gumę arabską (poziom istotności  $p = 0,05$  odnosi się do istotnej różnicy zawartości  $\beta$ -karotenu ogółem oznaczonej w próbkach B i E po 11 dniach przechowywania). Mniejsza zawartość  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkach otrzymanych z gumy arabskiej może wynikać z fizycznych i chemicznych właściwości materiału nośnikowego. Guma arabska wykazuje zdolność do zatrzymywania dużych ilości wody, w wyniku czego może dochodzić do utrudnienia dehydratacji w komorze suszarki rozpyłowej i wpływać na większą wilgotność mikrokapsulek, a tym samym na mniejszą zawartość barwnika. Robert i wsp. [21] wykazali, że na początkową zawartość  $\beta$ -karotenu istotny wpływ ma materiał ściany kapsułki. Autorzy udowodnili, że mikrokapsułkowane preparaty z żelatyną jako materiałem nośnikowym zawierały o 23 % więcej  $\beta$ -karotenu niż mikrokapsułki wykonane z zastosowaniem skrobi modyfikowanej.

Podczas procesu mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego na powierzchni mikrokapsulek pozostaje część niezamkniętego w mikrokapsułkach materiału rdzenia. Barwnik znajdujący się na powierzchni mikrokapsulek szybciej ulega utlenianiu, co wpływa na obniżenie stabilności. Największą początkową zawartość  $\beta$ -karotenu na powierzchni mikrokapsulek (5,4 mg/100 g) stwierdzono w próbkach, w których jako materiał nośnikowy zastosowano skrobię modyfikowaną – wariant E i F (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkach i na powierzchni.  
Content of  $\beta$ -carotene in microcapsules and on surface.

Wariant / Variant	A	B	C	D	E	F
Średnia początkowa całkowita zawartość $\beta$ -karotenu Average initial total content of $\beta$ -carotene [mg/100 g]	8,7	6,3	7,4	7,5	9,1	7,3
Średnia całkowita zawartość $\beta$ -karotenu [mg/100 g] po 90 dniach Average total content of $\beta$ -carotene [mg/100 g] after 90 days	3,7	2,9	4,8	3,4	4,8	4,8
Średnia początkowa zawartość $\beta$ -karotenu [mg/100 g] na powierzchni Average initial content of $\beta$ -carotene [mg/100 g] on surface	2,2	1,8	2,0	1,6	5,4	5,4
Średnia zawartość $\beta$ -karotenu [mg/100 g] na powierzchni po 90 dniach Average content of $\beta$ -carotene [mg/100 g] on surface after 90 days	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	4,5
Stosunek zawartości $\beta$ -karotenu na powierzchni do całkowitej zawartości $\beta$ -karotenu na początku próby przechowalniczej [%] Ratio of $\beta$ -carotene content on surface to total content of $\beta$ -carotene at the beginning of storage test [%]	25	29	27	21	59	74
Degradacja $\beta$ -karotenu zawartego na powierzchni w ciągu 90 dni [%] Degradation of $\beta$ -carotene contained on surface within a period of 90 days [%]	100	100	100	100	20,3	16,7
Degradacja $\beta$ -karotenu zawartego w rdzeniu w ciągu 90 dni [%] Degradation of $\beta$ -carotene contained in the core within a period of 90 days [%]	43	36	11	42	86	84

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi. Dłużewska i wsp. [6] wykazali, że mikrokapsułki zawierające skrobię modyfikowaną charakteryzowały się większym stężeniem  $\beta$ -karotenu na powierzchni niż mikrokapsułki zawierające gumę arabską, niezależnie od wielkości dodatku skrobi. Jak podają Rosenberg i wsp. [22], duża lepkość roztworu wydłuża czas tworzenia się kropli w suszarce rozpyłowej, co najprawdopodobniej sprzyja migracji barwnika na powierzchnię mikrokapsułki. W badaniach własnych zawartość  $\beta$ -karotenu na powierzchni mikrokapsulek zmniejszała się wraz z upływem czasu. Tempo zachodzących zmian warunkował rodzaj i wielkość zastosowanego materiału ściący. Najmniejszą utratę barwnika na powierzchni mikrokapsulek w czasie przechowywania zaobserwowano w próbkach otrzymanych ze skrobi modyfikowanej. Stwierdzono statystycznie istotne różnice pod względem degradacji barwnika zawartego na powierzchni mikrokapsulek otrzymanych z emulsji zawierających gumę arabską (warianty A – D) oraz mikrokapsulek, w których jako materiał nośnikowy zastosowano skrobię modyfikowaną (warianty E i F). W wariantach A – D cała ilość barwnika zawartego na powierzchni uległa degradacji w ciągu 90 dni, natomiast w wariantach E i F w tym samym czasie wykazano stratę od 16,7 do 20,3 % barwnika na powierzchni (tab. 2). Mniejsza strata barwnika występującego na powierzchni związana jest ze strukturą przestrzenną skrobi modyfikowanej sprzyjającą powstawaniu wiązań wodorowych między cząsteczkami  $\beta$ -karotenu, co powoduje poprawę stabilności barwnika [14]. Osiągnięcie największej efektywności procesu mikrokapsułkowania umożliwia zastosowanie jako nośnika 20 % gumy arabskiej i 10 % maltodekstryny.

Tabela 3

Czas połowicznego rozpadu i stała szybkości rozpadu  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkach.  
Half-life and decay constant for  $\beta$ -carotene in microcapsules.

Wariant / Variant	A	B	C	D	E	F
Czas połowicznego rozpadu [dni] Half-life [days]	79	85	132	82	95	131
Stała szybkości rozpadu [mg/100 g/dzień] Decay constant [mg/100 g/day]	0,055	0,037	0,028	0,046	0,048	0,028

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

Czas połowicznego rozpadu  $\beta$ -karotenu ( $T_{1/2}$ ) oraz stała szybkości rozpadu  $\beta$ -karotenu ( $K$ ) w analizowanych próbkach przedstawiono w tab. 3. Czas połowicznego rozpadu zwany również okresem półtrwania określa liczbę dni, w ciągu których ulegnie rozpadowi połowa zawartego w próbce barwnika, natomiast stała szybkości rozpadu wskazuje, jaka ilość (mg/100 g) barwnika ulega rozpadowi w ciągu jednego dnia. Przy analizie wyników stała szybkości reakcji ma przewagę nad połowicznym czasem

rozpadu, ponieważ uwzględnia w równaniu różnicę między początkową a końcową zawartością  $\beta$ -karotenu. Czas połowicznego rozpadu jest zależny od początkowej zawartości  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkach, która jest zmienna dla poszczególnych wariantów, jednak obie wartości pozwalają scharakteryzować materiał ściany kapsułki i ocenić jego przydatność w procesie mikrokapsułkowania  $\beta$ -karotenu. Najdłuższym czasem połowicznego rozpadu charakteryzowały się mikrokapsułki otrzymane z emulsji zawierającej 10 % gumy arabskiej i 20 % maltodekstryn oraz mikrokapsułki, w których materiał ściany stanowiła mieszanina 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn (odpowiednio 132 i 131 dni). Próbkę te charakteryzowały się również najmniejszą stałą szybkości reakcji rozpadu  $\beta$ -karotenu (0,028 mg/100 g/dzień), co świadczy o ich największej stabilności.

Tabela 4

Zawartość  $\beta$ -karotenu ogółem i na powierzchni mikrokapsulek, determinowana czasem przechowywania.  
Total content of  $\beta$ -carotene and content of  $\beta$ -carotene on microcapsule surfaces defined by storage time.

Wariant Variant	Rodzaj $\beta$ -karotenu Type of $\beta$ -carotene	Zawartość $\beta$ -karotenu Content of $\beta$ -carotene[mg/100 g]			
		Czas [dni] / Time [days]	16	34	62
A	$\beta$ -karoten całkowity / Total $\beta$ -carotene	8,0	7,1	4,2	3,7
	$\beta$ -karoten powierzchniowy Surface $\beta$ -carotene	2,1	1,0	0,3	0,0
B	$\beta$ -karoten całkowity / Total $\beta$ -carotene	6,4	4,7	3,7	3,1
	$\beta$ -karoten powierzchniowy Surface $\beta$ -carotene	1,5	1,6	0,4	0,0
C	$\beta$ -karoten całkowity / Total $\beta$ -carotene	7,3	6,6	5,7	4,9
	$\beta$ -karoten powierzchniowy Surface $\beta$ -carotene	1,8	1,6	0,8	0,0
D	$\beta$ -karoten całkowity / Total $\beta$ -carotene	7,6	5,9	4,8	3,6
	$\beta$ -karoten powierzchniowy Surface $\beta$ -carotene	1,6	1,1	0,0	0,0
E	$\beta$ -karoten całkowity / Total $\beta$ -carotene	9,1	6,4	5,4	
	$\beta$ -karoten powierzchniowy Surface $\beta$ -carotene	5,2	5,1	4,4	
F	$\beta$ -karoten całkowity / Total $\beta$ -carotene	7,2	5,9	5,0	
	$\beta$ -karoten powierzchniowy Surface $\beta$ -carotene	5,2	5,1	4,5	

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

Stwierdzono, że stabilność barwnika ogółem związana jest z barwnikiem zawartym na powierzchni. W wariacie B, w którym oznaczono najmniejszą zawartość  $\beta$ -karotenu zarówno ogółem, jak i na powierzchni mikrokapsulek, ponad połowa straty barwnika dotyczyła barwnika na powierzchni (tab. 4). W wariacie C obserwowano bardzo powolny rozpad  $\beta$ -karotenu zawartego na powierzchni (całkowita degradacja nastąpiła dopiero po 90 dniach), w przeciwieństwie do wariantu D, w którym tempo degradacji było znacznie szybsze, a barwnik na powierzchni uległ całkowitemu rozkładowi po 53 dniach przechowywania (tab. 4). W przypadku próbek A, B i D za całkowitą degradację barwnika odpowiadała w 37 - 55 % degradacja barwnika na powierzchni mikrokapsulek (tab. 5).

Tabela 5

Zawartość  $\beta$ -karotenu ogółem w mikrokapsułkach.  
Total content of  $\beta$ -carotene in microcapsules.

Wariant / Variant	A	B	C	D
Degradacja $\beta$ -karotenu z powierzchni [mg/100 g] Degradation of $\beta$ -carotene contained on surface [mg/100 g]	2,16	1,84	2,03	1,55
Całkowita degradacja $\beta$ -karotenu [mg/100 g] Total degradation of $\beta$ -carotene [mg/100 g]	4,95	3,33	2,52	4,14
Ilość zdegradowanego barwnika z powierzchni w stosunku do całkowitej ilości w mikrokapsułkach [%] Quantity of degraded colorant on surface vs. total quantity in microcapsules [%]	44	55	81	37

Oznaczenia A - D jak w tab. 1. / Designations from A to D as in Tab. 1.

Najlepszą ochronę przed utlenianiem  $\beta$ -karotenu stanowi materiał ścienny zastosowany w wariacie C (barwnik związany we wnętrzu rdzenia mikrokapsułki uległ rozkładowi jedynie w 19 %).

Duża zawartość barwnika na powierzchni mogłaby sugerować jego małą trwałość, czego nie potwierdzono w próbie przechowalniczej oraz w oznaczeniu zawartości  $\beta$ -karotenu ogółem po 90 dniach w przypadku mikrokapsulek otrzymanych z zastosowaniem skrobi modyfikowanej. Mimo że wariant E cechował się większą zawartością barwnika w początkowym okresie przechowywania w porównaniu z wariantem F, to po 90 dniach przechowywania większą stratą barwnika charakteryzowała się próbka E, na podstawie czego można wskazać lepszą stabilność wariantu F, co jest potwierdzone dłuższym czasem połowicznego rozkładu oraz niższą stałą szybkości reakcji. Prawdopodobnie większa stabilność  $\beta$ -karotenu zawartego w mikrokapsułkach w wariacie F wynika z większego udziału w nich maltodekstryn.



Tabela 6

Barwa napojów z dodatkiem mikrokapsułkowanego  $\beta$ -karotenu.  
Colour of beverages with microencapsulated  $\beta$ -carotene added.

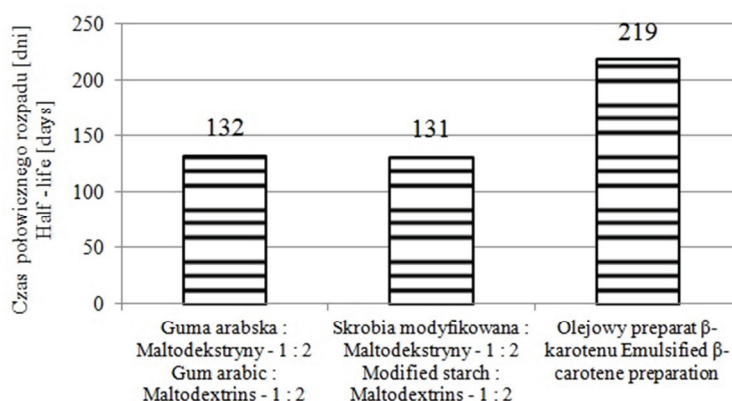
Wariant Variant	Pierwszy pomiar (S*) 1 <sup>st</sup> measurement (S*)		Drugi pomiar (S*+70 dni) 2 <sup>nd</sup> measurement (S*+70 days)		Bezwzględna różnica Absolute difference	
	Jasność Brightness (L*)	Nasylenie barwy żółtej Yellow colour saturation (a*)	Jasność Brightness (L*)	Nasylenie barwy żółtej Yellow colour saturation (a*)	% $\Delta$ L*	% $\Delta$ a*
A	88,66	0,74	89,18	0,49	1	34
B	84,94	0,99	86,07	0,87	1	12
C	88,49	0,80	90,20	0,47	2	42
D	85,36	1,04	87,46	0,76	2	27
E	88,05	0,34	94,26	0,06	7	82
F	91,58	0,22	92,52	0,10	1	53

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

S\* - między 5. a 40. dniem w zależności od wariantu / S\* - between 5<sup>th</sup> and 40<sup>th</sup> day depending on the variant.

Wyniki pomiarów barwy modelowych napojów przedstawiono w tab. 6. We wszystkich analizowanych próbkach obserwowano zwiększenie jasności oraz zmniejszenie nasycenia barwy żółtej, co świadczy o postępującym procesie degradacji barwnika. Największą jasnością charakteryzował się napój otrzymany z mikrokapsułek zawierających 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn – wariant F (\*L = 91,58), natomiast najmniejszą napój wytworzony z mikrokapsułek, w których materiał ścienny stanowiła jedynie guma arabska (\*L = 84,94). W przypadku napoju otrzymanego z mikrokapsułek zawierających wyłącznie gumę arabską zmierzono również największą wartość barwy żółtej (\*a = 0,99), która może być spowodowana żółtawym zabarwieniem gumy arabskiej. Wysoka jasność początkowa napoju otrzymanego z próbki F może być skutkiem dużej zawartości maltodekstryn, które tworzą klarowny, jasny roztwór. Największy wzrost jasności oraz zmniejszenie intensywności barwy żółtej wystąpiło w wariantcie E (materiał nośnikowy o składzie 15 % skrobi modyfikowanej i 15 % maltodekstryn), natomiast najmniejszą stratą barwy żółtej charakteryzował się napój otrzymany z mikrokapsułek zawierających jedynie gumę arabską. Wykazano statystycznie istotnie większą stratę barwy żółtej napojów otrzymanych z mikrokapsułek zawierających w składzie skrobię modyfikowaną w porównaniu z napojami otrzymanymi z mikrokapsułek zawierających gumę arabską. Można zatem wnioskować, że barwa napojów otrzymanych z wykorzystaniem mikrokapsułkowanego  $\beta$ -karotenu zależy istotnie od rodzaju i wielkości zastosowanego nośnika.

Mikrokapsułkowanie  $\beta$ -karotenu metodą suszenia rozpyłowego nie wpłynęło na zwiększenie stabilności barwnika (rys. 2). Olejowy koncentrat  $\beta$ -karotenu wykazywał o ok. 40 % większą stabilność (okres półtrwania = 219 dni) w porównaniu z mikrokapsułkami barwnika charakteryzującymi się największą trwałością – wariant C i F (czas połowicznego rozpadu odpowiednio 132 i 131 dni). Podobne wnioski sformułowali Nowacka i wsp. [16]. Autorzy wykazali, że mikrokapsułki  $\beta$ -karotenu charakteryzowały się mniejszą stabilnością niż preparaty  $\beta$ -karotenu otrzymane w wyniku suszenia kawałków marchwi (okres półtrwania od 148 do 164 dni w zależności od sposobu suszenia i warunków przechowywania).



Rys. 2. Czas połowicznego rozpadu  $\beta$ -karotenu najlepszych wariantów nośnika oraz preparatu niepoddanego mikrokapsułkowaniu.

Fig. 2. Half-life of  $\beta$ -carotene for the best carrier variants and preparation not subjected to microencapsulation.

Mniejsza stabilność mikrokapsulek barwnika wynikała prawdopodobnie ze zbyt słabego zdyspergowania emulsji. Dodatkowo w przypadku olejowego koncentratu  $\beta$ -karotenu powierzchnia kontaktu z powietrzem jest mniejsza w przeciwieństwie do mikrokapsulek, gdyż proces mikrokapsułkowania rozwija dużą powierzchnię sprzyjającą utlenianiu barwnika. Ponadto na mniejszą stabilność mikrokapsulek barwnika wpływa ich większa aktywność wody [4].

## Wnioski

1. Rodzaj i wielkość nośnika ma istotny wpływ na całkowitą zawartość  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkach, jak i na ich powierzchni. Największą zawartością  $\beta$ -karotenu bezpośrednio po mikrokapsułkowaniu charakteryzowały się mikrokapsułki otrzymane z 15 % skrobi modyfikowanej i 15 % maltodekstryn. Najmniejszą zawartość

- $\beta$ -karotenu na powierzchni mikrokapsulek (świadcząca o największej efektywności procesu mikrokapsułkowania) umożliwia zastosowanie jako nośnika 20 % gumy arabskiej i 10 % maltodekstryn.
2. Niezależnie od zastosowanego nośnika czas przechowywania wpływa na zawartość  $\beta$ -karotenu w mikrokapsułkach. Najmniejszy ubytek zawartości barwnika w czasie przechowywania świadczą o największej jego retencji oznaczono w próbce otrzymanej z emulsji zawierającej 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn (czas połowicznego rozpadu 132 dni).
  3. Rodzaj nośnika ma istotny wpływ na stratę barwy żółtej i wzrost jasności napojów otrzymanych z mikrokapsułkowanego  $\beta$ -karotenu. Najmniejszą stratą barwy żółtej charakteryzował się napój otrzymany z mikrokapsulek zbudowanych z emulsji zawierających 30 % gumy arabskiej.
  4. Mikrokapsułkowanie zwiększa stabilność suchych preparatów karotenoidowych. Preparaty olejowe są zawsze trwalsze, ale mają ograniczone zastosowanie. Preparaty mikrokapsułkowane można stosować np. w napojach.

*Praca była prezentowana podczas XVII Sesji Naukowej Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ i I Sesji Międzynarodowej nt. „Oblicza żywności” Kraków, 10 - 11 maja 2012 r.*

### Literatura

- [1] Boutboul A., Giampaoli G., Feigenbaum A., Duvruet V.: Use of inverse gas chromatography with humidity control of the carrier gas to characterize aroma-starch interactions. *Food Chem.*, 2002, **71**, 387-392.
- [2] Buffo R.A., Reineccius G.A., Oehlert G.W.: Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverage emulsions. *Food Hydrocoll.*, 2001, **15**, 53 - 66.
- [3] Desai K.G.H., Park H.J.: Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technol.*, 2005, **23**, 1361-1394.
- [4] Desobry S.A., Netto F.M., Labuza T.P.: Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for  $\beta$ -carotene encapsulation and preservation. *J. Food Sci.*, 1997, **62**, 1158-1162.
- [5] Desobry S.A., Netto F.M., Labuza T.P.: Influence of maltodextrin systems at an equivalent 25DE on encapsulated  $\beta$ -carotene loss during storage. *J. Food Process. Preserv.*, 1999, **23** (1), 39-55.
- [6] Dłużewska E., Florowska A., Jasiorska E.: Wpływ rodzaju nośnika na stabilność  $\beta$ -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1** (74), 140-151.
- [7] Dłużewska E., Leszczyński K.: Wpływ rodzaju nośnika na jakość mikrokapsułkowanych aromatów. *Folia Univ. Agric. Stetin. Scientia Alimentaria*, 2005, **246** (4), 47-58.
- [8] Dror Y., Cohen Y., Yerushalmi-Rozen R.: Structure of gum Arabic in aqueous solution. *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 3265-3271.
- [9] Elizalde B., Herrera M., Buera M.: Retention of  $\beta$ -Carotene encapsulated in a trehalose-based matrix as affected by water content and sugar crystallization. *J. Food Sci.*, 2002, **67**, 3039-3045.
- [10] Glenn G.M., Stern D.J.: Starch-based microcellular foams. Patent US 1999, 5.958.589.
- [11] Gouin S.: Micro-encapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends Food Sci. Technol.*, 2004, **15**, 330-347.

- [12] Kanakdande D., Bhosale R., Singhal R.S.: Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. *Carbohydr. Polym.*, 2007, **67** (4), 536-541.
- [13] Kibry C.: Microencapsulation and controlled delivery of food ingredients. *J. Food Sci. Technol.*, 1991, **5**, 74-78.
- [14] Lokuwan J.: Characteristics of microencapsulated  $\beta$ -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 928-935.
- [15] Minguez-Mosquera M.I., Hornero-Mendez D., Perez-Galvez A.: Carotenoids and provitamin A in functional foods. CRC Press LLC, New York 2002.
- [16] Nowacka M., Witrowa-Rajchert D., Strachota W., Sobczak E.: Zmiany zawartości witaminy C i karotenoidów w przechowywanych suszach marchwi i ziemniaka. *Acta Agrophysica*, 2011, **17** (1), 165 - 175.
- [17] PN-A-75101-12:1990. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu.
- [18] Qi Z.H., Xu A.: Starch based ingredients for flavour encapsulation. *Cereal Foods World*, 1999, **44** (7), 460-465.
- [19] Ray A.K., Bird P.B., Iacobucci G.A., Clark B.C.: Functionality of gum arabic. Fractionation, characterization and evaluation of gum fractions in citrus oil emulsions and model beverages. *Food Hydrocoll.*, 1995, **9** (2), 123-131.
- [20] Re M.I.: Microencapsulation by spray drying. *Drying Technol.*, 1998, **16**, 1195-1236.
- [21] Robert P., Carlsson R.M., Romero N., Masson L.: Stability of spray-dried encapsulated carotenoid pigments from rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa*) oleoresin. *JAACS*, 2003, **11** (80), 1115-1120.
- [22] Rosenberg M., Kopelman I. J., Talmon Y.: Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 1288-1294.
- [23] Shahidi F., Han X.Q.: Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1993, **33** (6), 501-547.
- [24] Shogren R.L., Biresaw G.: Surface properties of water soluble maltodextrin, starch acetates and starch acetates/alkenylsuccinates. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **298**, 170-176.
- [25] Sztark A., Sosińska E., Obiedziński M.W., Lewicki P.P.: Metoda otrzymywania naturalnego  $\alpha$ - i  $\beta$ -karotenu z marchwi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **4** (59), 269-274.
- [26] Wagner L.A., Warthesen J.J.: Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenes. *J. Food Sci.*, 1995, **60** (5), 1048-1053.
- [27] Yoshii H., Soottitantawat A., Liu X.D.: Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2001, **2**, 55-61.

#### EFFECT OF CARRIER TYPE ON STORAGE STABILITY OF NATURAL B-CAROTENE MICROENCAPSULATED USING SPRAY DRYING


##### Summary

Natural food additives (particularly colorants) have a low storage stability compared to their synthetic counterparts. The stability of colouring  $\beta$ -carotene preparations can be significantly increased by the use of a micro-encapsulation process. By selecting an adequate carrier for the preparation to be micro-encapsulated, it is possible to increase the stability thereof.

The objective of this research study was to determine the effect of type and quantity of the wall material (carrier) on the storage stability of  $\beta$ -carotene being micro-encapsulated. A emulsified  $\beta$ -carotene preparation was obtained from carrots and underwent a micro-encapsulation process using a spray-drying

method. A modified starch (E1450), an gum arabic, maltodextrins, and a mixture thereof were used as carriers. The colorant was added, its amount equalled 5% of the emulsion mass, and the amount of the wall material was 30 %. The effect was determined of the wall material type on the half-life and decay constant of  $\beta$ -carotene. The content levels of  $\beta$ -carotene on the surface, inside the microcapsules, and in the emulsified preparation were determined using spectrophotometry. Beverages were produced using the micro-encapsulated  $\beta$ -carotene; their colours were determined. The research analysis was conducted over a period of three months.

Based on the research results, it was found that the samples of micro-encapsulated  $\beta$ -carotene produced using an emulsion containing the gum arabic and maltodextrins, their ratio being 1:2, were the most stable. Furthermore, it was confirmed that it was possible to substitute the gum arabic with the modified starch (E 1450) with no statistically significant differences in the stability of the  $\beta$ -carotene preparation.

**Key words:** micro-encapsulation,  $\beta$ -carotene, gum arabic, maltodextrins, modified starch 

DARIUSZ KOWALCZYK, BARBARA BARANIAK

## WPŁYW WYBRANYCH POLISACHARYDÓW NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE FILMÓW JADALNYCH OTRZYMANÝCH NA BAZIE BIAŁEK GROCHU

### Streszczenie

Zbadano wpływ dodatku karboksymetylocelulozy (o trzech typach lepkości: CMC30, CMC1000, CMC10000), hydroksypropylometylocelulozy (HPMC), pektyny (PEK) i mleczanu chitozanu (MCH) na właściwości użytkowe filmów z białek grochu. Filmy otrzymywano z roztworów izolatu białka grochu (10 % m/m) zawierających dodatek plastyfikatora, glicerolu (4 % m/m) lub sorbitolu (5 % m/m) oraz polisacharydów w ilości 0,25 i 0,50 % m/m. Roztwory wylewano cienką warstwą i suszono. Analiza fizykochemiczna filmów obejmowała pomiar wilgotności, rozpuszczalności suchej substancji, szybkości przenikania pary wodnej (WVP), przepuszczalności światła, przezroczystości oraz barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$ .

Na podstawie pomiarów lepkości roztworów filmotwórczych wykazano, że, z wyjątkiem MCH, dodatek polisacharydów wpłynął na istotne zwiększenie wartości tego parametru. Właściwości użytkowe filmów w znacznym stopniu uzależnione były od typu użytego plastyfikatora. Filmy z glicerolem charakteryzowały się około dwukrotnie większą wilgotnością, mniejszą rozpuszczalnością i ponad dziesięciokrotnie wyższą WVP w porównaniu z filmami plastyfikowanymi sorbitolem. Zakres zmian powodowanych wprowadzeniem poszczególnych polisacharydów uzależniony był od ich stężenia, a także od typu plastyfikatora. Dodatek 0,5 % MCH uniemożliwił uzyskanie spójnych filmów, gdy do uplastyczniania zastosowano sorbitol. Zaobserwowano, że dodatek polisacharydów nie zmienił wilgotności filmów plastyfikowanych glicerolem, a zmniejszył wilgotność filmów z sorbitolem. Z kolei dodatek polisacharydów nie wpłynął na WVP filmów uplastycznianych sorbitolem, a w przypadku filmów z glicerolem stwierdzono możliwość obniżania, jak i podwyższania WVP. Dodatek HPMC i MCH zwiększył rozpuszczalność filmów plastyfikowanych glicerolem. Wszystkie analizowane filmy charakteryzowały się wysoką barierowością w stosunku do promieniowania UV. Obecność polisacharydów znacząco ograniczyła przepuszczalność światła w zakresie widzialnym, zmniejszyła przezroczystość filmów i spowodowała zwiększenie udziału barwy żółtej w filmach.

**Słowa kluczowe:** filmy jadalne, białka grochu, polisacharydy – karboksymetyloceluloza (CMC), hydroksypropylometyloceluloza (HPMC), pektyny (PEK), mleczan chitozanu (MCH)

## Wprowadzenie

Konieczność stosowania opakowań jednostkowych, których funkcją jest m.in. ochrona i przedłużanie trwałości produktów spożywczych, sprawiło, że przemysł opakowań do żywności stał się jednym z poważniejszych źródeł odpadów komunalnych. Ogólnoswiatowe dążenie do ograniczenia niekorzystnego wpływu opakowań na środowisko naturalne przejawia się wzrostem zainteresowania materiałami biodegradowalnymi, otrzymywanymi bezpośrednio z biomasy roślinnej (celuloza, skrobia, białka), zwierzęcej (białka, chitozan) lub wytwarzanymi przez mikroorganizmy. Zaletą ww. surowców jest ich odtwarzalność, przez co nie obciążają ekosystemów i stanowią alternatywę dla syntetycznych polimerów, pozyskiwanych z ograniczonych i coraz droższych zasobów ropy naftowej. Prowadzone badania koncentrują się nie tylko na otrzymywaniu materiałów w pełni biodegradowalnych, ale także takich, które mogą być spożywane z zapakowanym produktem. Jadalne opakowania znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie nie można zastosować opakowań syntetycznych, np. w produktach heterogenicznych do oddzielenia poszczególnych komponentów o różnej charakterystyce czy też do bezpośredniej laminacji powierzchni owoców i warzyw, co umożliwi ograniczenie wymiany gazowej z otoczeniem oraz poprawę wizualnej atrakcyjności [10, 11]. Dużą zaletą filmów i powłok jadalnych jest możliwość wprowadzania do nich dodatków funkcjonalnymi (konserwantów, przeciwutleniaczy itp.), dzięki czemu zalicza się je do grupy opakowań aktywnych.

Białka z uwagi na chemiczną złożoność mogą pełnić różne funkcje, przez co wykorzystywane są w wielu dziedzinach życia. W opakowalnictwie kolagen i żelatyna od dawna są stosowane do produkcji osłonek i folii jadalnych wykorzystywanych w branży mięsnej. Właściwości filmotwórcze mają także białka roślinne. Groch jest najważniejszym surowcem białkowym uprawianym w krajach UE [7]. Niska cena i brak genetycznych modyfikacji tego gatunku sprawia, że preparaty białka grochu stanowią obiecującą alternatywę dla białek otrzymywanych z transgenicznej soi. Ponadto groch w odróżnieniu od soi, zbóż glutenowych, jaj, ryb, orzechów ziemnych, mleka i łubinu nie znajduje się na liście produktów będących najczęstszą przyczyną alergii i nietolerancji pokarmowych [4].

Materiały w postaci filmów i powłok jadalnych powinny charakteryzować się określonymi cechami użytkowymi, takimi jak: barierowość wobec wody i gazów, przezroczystość, wytrzymałość mechaniczna, elastyczność. Oczekiwane właściwości funkcjonalne uzależnione są od składu surowcowego oraz sposobu i warunków formowania materiałów. Folie proteinowe charakteryzują się dobrą barierowością w stosunku do tlenu, jednak ich hydrofilowy charakter sprawia, że wykazują zbyt dużą rozpuszczalność w wodzie i wysoką przepuszczalność pary wodnej (WVP). Prowadzone są badania nad poprawą właściwości filmów i powłok białkowych, np. poprzez wykorzystanie enzymów sieciujących, czynników fizycznych (promieniowanie, ogrzewa-



nie), dobór odpowiednich plastyfikatorów. Wprowadzenie innych naturalnych polimerów, takich jak polisacharydy może również modyfikować właściwości filmów białkowych. W sporządzonych roztworach zachodzą interakcje między cząsteczkami białek i polisacharydów, co może prowadzić do uzyskania filmów o nowych właściwościach. Specyficzna budowa białek i polisacharydów stwarza możliwość zachodzenia między nimi oddziaływań, które mogą prowadzić zarówno do asocjacji, jak i separacji faz. Anionowe polisacharydy, takie jak karboksymetyloceluloza (CMC) i pektyna (PEK) znane są z dobrych zdolności do interakcji z białkami. W środowisku neutralnym o niskiej sile jonowej (<50 mM) białka i anionowe polisacharydy wykazują ogólny ładunek ujemny. Pomimo tej niekompatybilności pomiędzy polimerami mogą występować siły przyciągania pomiędzy występującymi lokalnie dodatnio naładowanymi grupami aminowymi białek i ujemnymi grupami karboksylowymi polisacharydów. Uzyskane w ten sposób połączenia są współrozpuszczalne w przeciwieństwie do kompleksów powstających w środowisku poniżej pI [20]. Powszechnie stosowaną metodą tworzenia połączeń białkowo-polisacharydowych jest kontrolowane ogrzewanie. Termiczna denaturacja zwiększa dostępność potencjalnych miejsc kontaktu, uprzednio ukrytych w natywnej strukturze białka, a także sprzyja koniugacji grup aminowych białek z resztami karbonyłowymi polisacharydów (reakcje Maillarda) [18]. Hydroksypropylometyloceluloza (HPMC) należy do pochodnych celulozowych niemających ładunku. Białka i niejonowe polisacharydy mogą tworzyć słabe kompleksy na zasadzie przyciągania pomiędzy grupami funkcyjnymi o charakterystyce dipolowej i naładowanymi grupami białek. Możliwe jest także tworzenie nietrwałych zasad Shiffa [16]. Chitozan z kolei predysponowany jest do oddziaływań z białkami ze względu na elektrostatyczne interakcje pomiędzy dodatnio naładowanymi cząstkami tego polisacharydu i ujemnie naładowanymi proteinami [19]. Dodatkowo chitozan, podobnie jak inne polisacharydy, może tworzyć wiązania wodorowe z grupami -OH i  $-NH_3^+$  białek [17].

Celem badań było określenie wpływu dodatku karboksymetylocelulozy (o trzech typach lepkości: CMC30, CMC1000, CMC10000), hydroksypropylometylocelulozy, pektyn i mleczanu chitozanu MCH) na właściwości użytkowe filmów z białek grochu, plastyfikowanych glicerolem lub sorbitolem.

### **Material i metody badań**

Do badań zastosowano: izolat białka grochu Propulse (Parrheim Foods, obecnie Nutri-Pea Ltd, Kanada); glicerol, sorbitol, hydroksypropylometylocelulozę (HPMC), pektynę niskometylowaną (PEK) z jabłek (Sigma-Aldrich); karboksymetylocelulozę (CMC) Walocel w trzech typach lepkości: CRT 30 GA, CRT 1000 GA, CRT 10000 (Wolff Cellulosics, Niemcy) oraz mleczan chitozanu (MCH) (Gumitex Poli-Farm, Polska).

### **Otrzymywanie filmów**

Filmy otrzymywano z 10 % (m/m) wodnych roztworów izolatu białkowego, zawierających dodatek plastyfikatora – glicerolu (4 % m/m) lub sorbitolu (5 % m/m) oraz polisacharydów w ilości 0,25 % i 0,50 % (m/m). PEK i pochodne celulozowe rozpuszczano w wodzie o temp. 70 °C. MCH stosowano w postaci roztworu (4 % m/v) dostarczonego przez producenta. Roztwory polisacharydów mieszano z uwodnionym prepreparatem białkowym i plastyfikatorem (14000 obr./min, 2 min) i po skorygowaniu pH do 7,0 poddawano ogrzewaniu (20 min, 90 °C). Po ochłodzeniu roztwory rehomogenizowano (14000 obr./min, 1 min) i odgazowywano pod próżnią. Filmy formowano przez naniesienie 11 g roztworu na wypoziomowaną, polistyrenową płytkę Petriego (Nunc, Dania) o powierzchni 145 cm<sup>2</sup> i suszenie w temp. 25 °C przez około 12 h. Po oddzieleniu od płytek, uzyskane warstewki wykorzystywano do badań.

### **Metody badawcze**

Lepkość roztworów do formowania filmów określano przy użyciu reometru oscylacyjnego RheoStress 300 (ThermoHaake, Niemcy) w temp. 20 °C, stosując cylinder pomiarowy Z38, przy prędkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> przez 120 s.

Grubość filmów określano z dokładnością do 2 μm przy użyciu ręcznego grubościomierza (Mitotuyo Serial No. 7327, Japonia). Pomiary wykonywano w kilku miejscach próbki, uzyskane wyniki uśredniano. Filmy przed badaniami klimatyzowano w komorze klimatycznej (Sanyo Versatile Environmental Test Chamber MLR 350H, SANYO Electric Biomedical Co. Ltd., Japonia) przez 48 h, w temp. 25 °C, przy wilgotności względnej powietrza 50 %.

Z filmów wycinano próbki o wymiarach 20 × 20 mm. Zawartość wody w próbkach określano metodą suszarkową (105 °C, 24 h). Rozpuszczalność określano zgodnie z procedurą podaną przez Rhim i wsp. [15]. Wysuszone filmy umieszczano w szczelnie zamkniętych zlewkach o pojemności 50 ml, zawierających 30 ml 0,02 % roztworu azydru sodu. Próbki przetrzymywano w stanie zanurzenia przez 24 h w 25 °C, stosując okresowe wytrząsanie. Następnie nad próbki ostrożnie zlewano roztwór, a nierozpuszczoną pozostałość przepłukiwano wodą destylowaną i suszono (105 °C, 24 h). Rozpuszczalność w wodzie obliczano z równania:

$$\text{Rozpuszczalność s.s.} = (m_o - m_r)/m_o \times 100 [\%],$$

gdzie:  $m_o$  – sucha masa próbki przed rozpuszczeniem [g],  $m_r$  – sucha masa próbki po rozpuszczeniu [g].

Szybkość przenikania pary wodnej oznaczano na podstawie PN-ISO 2528:2000 [14] z modyfikacjami. Naczynka pomiarowe zawierające 10 g bezwodnego chlorku wapnia ( $P_{\text{par}_y\text{H}_2\text{O}} = 0$  Pa) przykrywano próbką filmu o średnicy 100 mm, szczelnie zamknięto i umieszczano w komorze klimatycznej (25 °C, wilgotność względna 50 %,

$P_{\text{paryH}_2\text{O}} = 1585 \text{ Pa}$ ). Następnie ważono naczynka, z dokładnością do 0,001 g, co 2 h w ciągu 10 h. Szybkość przenikania pary wodnej (*WVTR*), wyrażoną jako masa pary wodnej przenikającej przez jednostkę powierzchni w ciągu doby, określano z przyrostu masy, gdy stał się on proporcjonalny do przedziału czasu. Do obliczeń zastosowano równanie:

$$WVTR = (m \times 24)/A,$$

gdzie: *WVTR* – szybkość przenikania pary wodnej [ $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$ ], *m* – przyrost masy [ $\text{g}/\text{h}$ ], *A* – powierzchnia przenikania pary wodnej [ $0,005 \text{ m}^2$ ].

Wartości *WVTR* skorygowano, stosując równanie:

$$WVP = (WVTR \times x)/\Delta p,$$

gdzie: *WVP* – szybkość przenikania pary wodnej z uwzględnieniem grubości filmu i różnicy ciśnienia pary wodnej [ $\text{g mm}/\text{m}^2 \text{ d kPa}$ ], *x* – grubość filmu [ $\text{mm}$ ],  $\Delta p$  – różnica ciśnienia pary wodnej w komorze klimatycznej i w naczynku pomiarowym.

Do określenia przepuszczalności światła i nieprzezroczystości wycinano próbkę o wymiarach  $10 \times 20 \text{ mm}$ . Umieszczano ją w szczelinie spektrofotometru (UV/VIS Lambda 40, Perkin-Elmer, USA) i mierzono transmitancję [%] przy wybranych długościach fali w zakresie 200 - 800 nm [6]. Nieprzezroczystość filmów obliczano na podstawie równania podanego przez Han i Floros [9]:

$$O = -\log T_{600}/x,$$

gdzie: *O* – nieprzezroczystość [ $\text{A}/\text{mm}$ ],  $T_{600}$  – transmitancja przy długości fali 600 nm, *x* – grubość próbki [ $\text{mm}$ ].

Barwę filmów określano w systemie pomiarowym CIE  $L^*a^*b^*$ . przy użyciu odbiciowego spektrofotometru sferycznego X-RiteColor<sup>®</sup> 8200 (X-Rite Inc., USA). Fotokolorometr kalibrowano na wzorcu bieli ( $L^* = 95,82$ ;  $a^* = -0,44$ ;  $b^* = 2,5$ ). Pomiarzy prowadzono przy zastosowaniu czarnego tła ( $L^* = 25,63$ ;  $a^* = -0,12$ ;  $b^* = -0,47$ ).

## Wyniki i dyskusja

Wykazano, że dodatek polisacharydów, z wyjątkiem MCH, wpłynął na istotne zwiększenie lepkości. W zależności od zastosowanego stężenia, największy wzrost lepkości zaobserwowano po wprowadzeniu HPMC (roztwory z 0,25 % dodatkiem polisacharydu) i CMC 10000 (roztwory z 0,5 % dodatkiem polisacharydu). Najmniejszą zmianę lepkości spowodował dodatek PEK (tab. 1).

Lepkość jest kluczowym parametrem decydującym o rozlewności cieczy, co ma zasadnicze znaczenie przy otrzymywaniu filmów i powłok jadalnych. W przypadku powłok nanoszonych przez zanurzenie, wzrost lepkości roztworu umożliwia zwiększenie grubości warstwy ochronnej. Jednak nadmierna lepkość może utrudnić proces formowania filmów i/lub powłok, w tym prowadzić do wad w postaci pęcherzyków powietrza uwieczonych w zbyt lepkim ośrodku dyspergującym. Jak zaobserwowano

w niniejszej pracy, bardzo duże przyrosty lepkości spowodowane dodatkiem CMC10000 znacząco ograniczyły płynność i możliwość odpowietrzania roztworów filmotwórczych. Dlatego też wartości lepkości z zakresu 2500 - 2700 mPa·s uznać można za skrajne, limitujące formowanie filmów techniką „wylanie i suszenie” (cast drying). Pomimo że dodatek chitozanu nie spowodował przyrostu lepkości ośrodka, wprowadzenie tego polisacharydu w skład receptur filmów i powłok jadalnych może przynieść korzyści z uwagi na jego działanie przeciwdrobnoustrojowe.

Tabela 1

Lepkość roztworów filmotwórczych w zależności od rodzaju i ilości dodanego polisacharydu.  
Viscosity of film-forming solutions depending on type and amount of polysaccharide added.

Plastyfikator Plasticizer	Zawartość polisacharydu [%] Polysaccharide content [%]	Lepkość [mPa·s] / Viscosity [mPa·s]						
		KONT	CMC 30	CMC 1000	CMC 10000	HPMC	PEK	MCH
Glicer Glycerol	0,25	16 <sup>a</sup> ± 1	247 <sup>cd</sup> ± 10	324 <sup>def</sup> ± 7	358 <sup>def</sup> ± 10	638 <sup>g</sup> ± 47	81 <sup>ab</sup> ± 1	19 <sup>a</sup> ± 1
	0,5		388 <sup>f</sup> ± 9	1241 <sup>j</sup> ± 14	2462 <sup>k</sup> ± 112	837 <sup>h</sup> ± 24	373 <sup>ef</sup> ± 24	25 <sup>a</sup> ± 2
Sorbitol	0,25	18 <sup>a</sup> ± 1	264 <sup>cde</sup> ± 5	347 <sup>def</sup> ± 29	368 <sup>ef</sup> ± 20	634 <sup>g</sup>	93 <sup>ab</sup> ± 5	20 <sup>a</sup> ± 1
	0,5		397 <sup>f</sup> ± 15	1031 <sup>i</sup> ± 21	2703 <sup>l</sup> ± 136	1002 <sup>i</sup> ± 38	167 <sup>bc</sup> ± 6	24 <sup>a</sup> ± 1

Objaśnienia: / Explanatory notes:

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

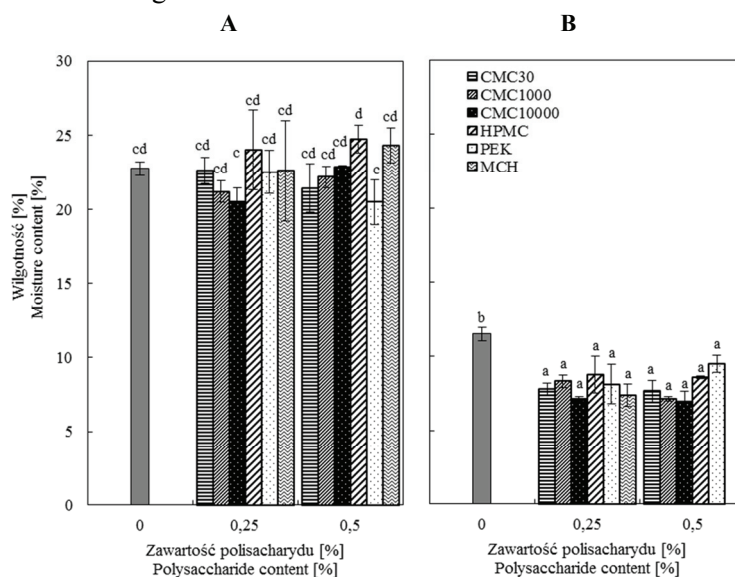
KONT – próba kontrolna (bez dodatku polisacharydów) / control sample (without polysaccharides); CMC30, CMC1000, CMC10000 – karboksymetyloceluloza CRT 30 GA, CRT 1000 GA, CRT 10000 GA / carboxymethylcellulose CRT 30 GA, CRT 1000 GA, and CRT 10000; HPMC – hydroksypropylometyloceluloza / hydroxypropylmethylcellulose; PEK – pektyna / pectin; MCH – mleczan chitozanu / chitosan lactate; wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie na poziomie istotności  $p = 0,05$  / mean values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at  $p = 0.05$ .

Stwierdzono, że właściwości użytkowe badanych filmów w znacznej mierze uzależnione były od typu użytego plastyfikatora. Filmy z glicerolem charakteryzowały się około dwukrotnie większą wilgotnością (rys. 1), mniejszą rozpuszczalnością (rys. 2) i ponad dziesięciokrotnie wyższą WVP w porównaniu z filmami plastyfikowanymi sorbitolem (rys. 3). Przypuszczalne przyczyny zróżnicowania właściwości filmów otrzymywanych na bazie białek grochu i różnych plastyfikatorów zostały już omówione we wcześniejszej publikacji [12].

Zakres zmian powodowanych wprowadzeniem poszczególnych polisacharydów uzależniony był od ich stężenia, a także od typu plastyfikatora. Dodatek 0,5 % MCH uniemożliwił uzyskanie spójnych filmów białkowych (liczne pęknięcia), gdy do upla-

styczniania zastosowano sorbitol. Dodatkowe badanie ujawniło, że zwiększenie stężenia MCH do 1 % spowodowało całkowitą utratę zdolności filmotwórczych roztworów, niezależnie od rodzaju zastosowanego plastyfikatora. Produkty interakcji białek z chitozaniem mogą być zarówno rozpuszczalne, jak i nierozpuszczalne [5, 8]. Guzey i McClements [8] stwierdzili, że kompleksy  $\beta$ -laktoglobuliny z chitozaniem utworzone w środowisku o pH 4 były rozpuszczalne, zaś w pH 6 - 7 wydzielały się z roztworu. W innych badaniach dodatek chitozanu do serwatki, w ilości 0,2 - 0,3 %, powodował wytrącenie  $\beta$ -laktoglobuliny [3]. Stwierdzona w niniejszej pracy utrata zdolności filmotwórczych białek po wprowadzeniu do roztworu większej ilości MCH mogła być zatem efektem koacerwacji. Fakt, że z roztworów białkowo-glicerynowych zawierających 0,5 % dodatek MCH uzyskano spójne warstewki sugeruje, że glicerol lepiej stabilizuje agregaty białkowo-chitozanowe.

Wykazano, że dodatek polisacharydów nie zmienił wilgotności filmów plastyfikowanych glicerolem, ale wpłynął na zmniejszenie wilgotności filmów z sorbitolem (rys. 1). Nieznaczne, ale statystycznie istotne zmniejszenie wilgotności filmów z sorbitolem może być wynikiem zwiększenia udziału suchej substancji na skutek dodatku polisacharydu. Większa wilgotność, spowodowana silniejszymi właściwościami higroskopijnymi, najprawdopodobniej uniemożliwiła zaobserwowanie takiego efektu w przypadku filmów z glicerolem.

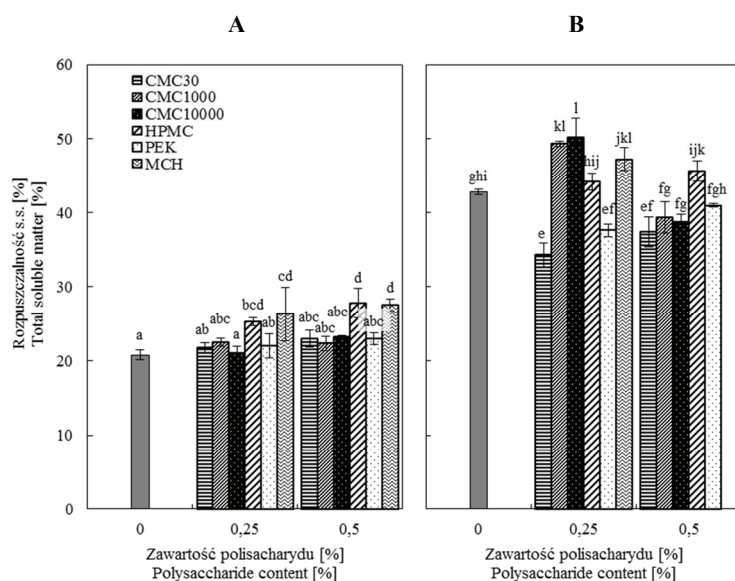


Objaśnienia, jak pod tab. 1. /Explanatory notes as in Tab. 1; n = 3.

Rys. 1. Wpływ dodatku polisacharydów na wilgotność filmów plastyfikowanych: (A) glicerolem, (B) sorbitolem.

Fig. 1. Effect of polysaccharides added on moisture content of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Dodatek MCH spowodował wzrost rozpuszczalności filmów ( $p < 0,05$ ) (rys. 2), co mogło być spowodowane mniejszą integralnością filmów na skutek utrudnienia przez chitozan tworzenia spójnej sieci białkowej. Rozpuszczalność zwiększyła się także po dodaniu HPMC w skład filmów uplastycznianych glicerolem. Wzrost podatności na rozpuszczanie po wprowadzeniu tego polisacharydu obserwowali również Brindle i Krochta [2] na przykładzie filmów z izolatu białka serwatkowego (WPI). W przypadku filmów z sorbitolem dodatek HPMC nie wpłynął na zmianę rozpuszczalności filmów ( $p > 0,05$ ). W kilku przypadkach wprowadzenie polisacharydów do filmów z sorbitolem spowodowało zmniejszenie rozpuszczalności (rys. 2).



Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.;  $n=3$ .

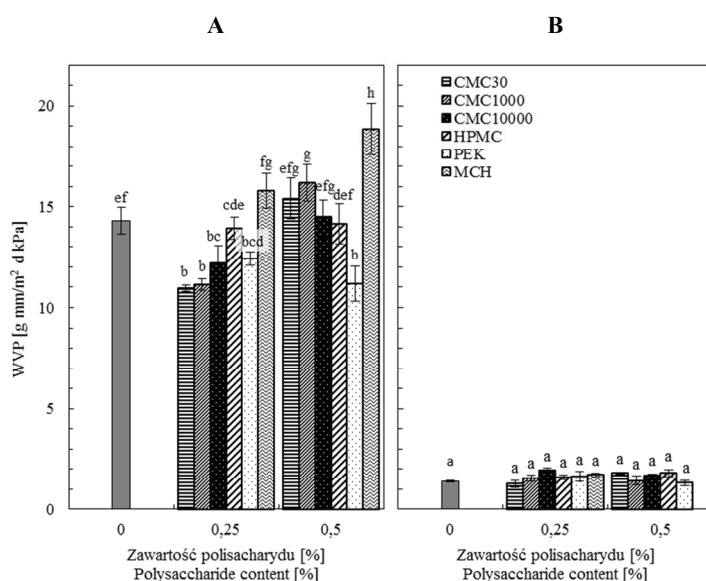
Rys. 2. Wpływ dodatku polisacharydów na rozpuszczalność suchej substancji filmów plastyfikowanych: (A) glicerolem, (B) sorbitolem.

Fig. 2. Effect of polysaccharides added on dry matter solubility of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Dodatek polisacharydów nie wpłynął ( $p > 0,05$ ) na WVP filmów uplastycznianych sorbitolem, a w przypadku filmów z glicerolem stwierdzono możliwość zmniejszenia (0,25 % dodatek CMC oraz 0,25 i 0,5 % dodatek PEK), jak i zwiększenia WVP (0,5 % dodatek CMC 1000 i MCH) (rys. 3). Odmienny wpływ polisacharydów na WVP filmów plastyfikowanych glicerolem i sorbitolem wskazuje, że obecność polioli w układach białko-polisacharydowych może wpływać na przebieg interakcji pomiędzy tymi polimerami. Jak dotąd, zagadnienia te nie były przedmiotem zainteresowania



badaczy. Z reguły analizie podawano właściwości (w tym WVP) filmów białkowo-polisacharydowych z jednym rodzajem czynnika uplastyczniającego, glicerolu lub sorbitolu. Przykładowo Osés i wsp. [13] otrzymali filmy z WPI i gumy mesquite, mieszanych w różnych proporcjach i uplastycznianych sorbitolem, a Yoo i Krochta [21] uzyskali film z roztworów WPI i metylocelulozy, HPMC lub alginianu sodu, a jako plastyfikator stosowali glicerol. Wyżej wymienieni autorzy nie wykazali możliwości zmniejszenia WVP filmów białkowych poprzez dodatek polisacharydów, co byłoby korzystne ze względu na zabezpieczenie jakości żywności o wysokiej  $a_w$ .



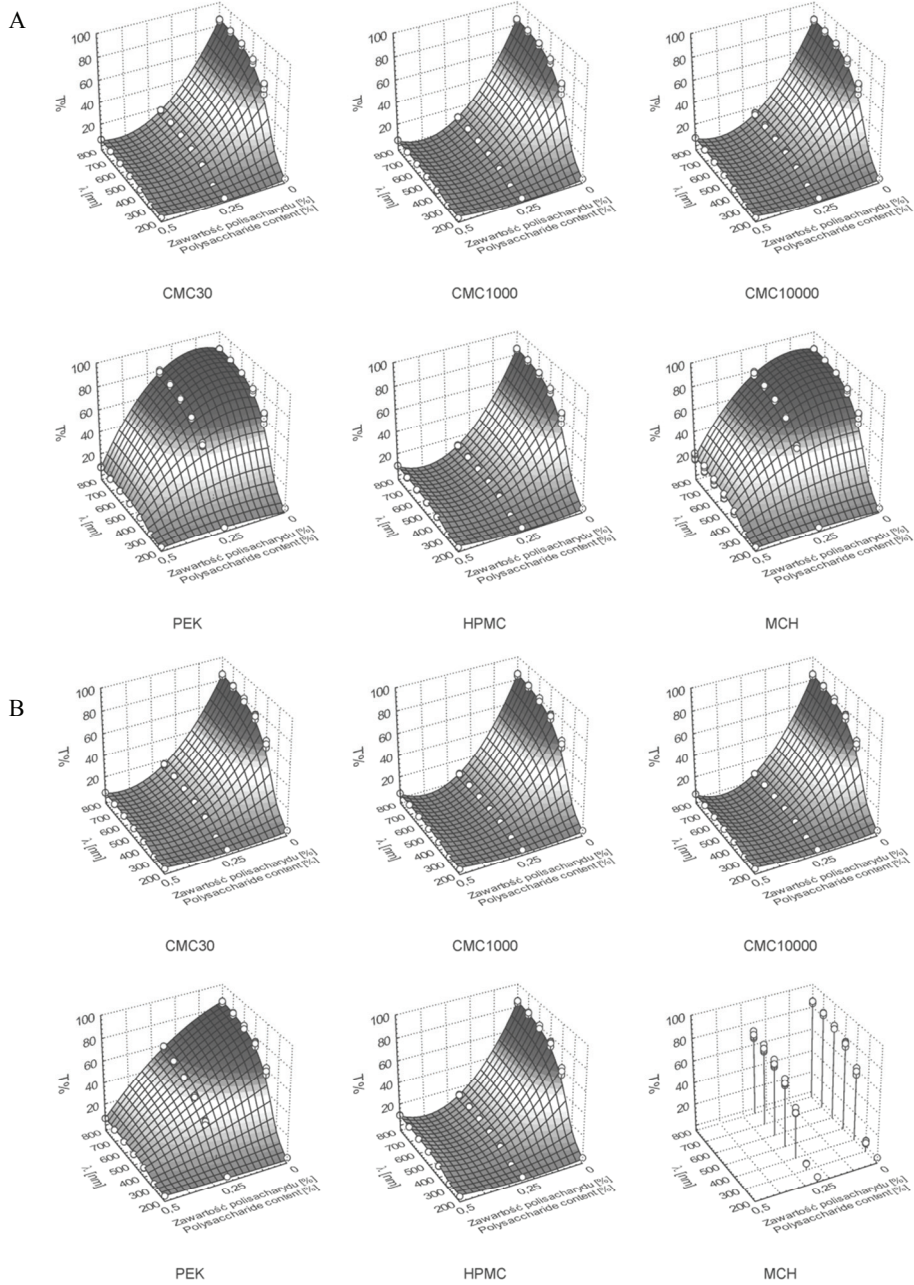
Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1; n = 3.

Rys. 3. Wpływ dodatku polisacharydów na szybkość przenikania pary wodnej (WVP) przez filmy plastyfikowane: (A) glicerolem, (B) sorbitolem.

Fig. 3. Effect of polysaccharides added on water vapour permeability (WVP) of films of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Wszystkie analizowane filmy charakteryzowały się wysoką barierowością w stosunku do promieniowania UV (rys. 4), co związane jest z obecnością w białkach chromoforów absorbujących UV, głównie aminokwasów aromatycznych – tyrozyny i tryptofanu oraz w mniejszym stopniu fenyloalaniny i wiązań -S-S- [1]. Dzięki tym właściwościom filmy białkowe mogą być wykorzystywane do ograniczania niepożądanych zmian składników żywności inicjowanych przez promieniowanie nadfioletowe. Dodatek polisacharydów ograniczył przepuszczalność światła w zakresie widzialnym, nie wpływając na transmitancję w zakresie UV. Pochodne celulozowe wpłynęły na zmianę





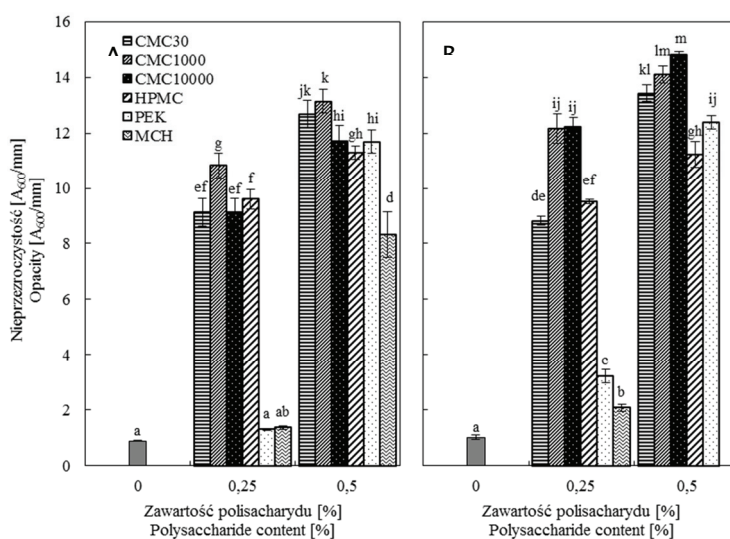
Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1; n = 5.

Rys. 4. Wpływ dodatku polisacharydów na przepuszczalność światła [T %] w zakresie 200 - 800 nm: (A) filmy z glicerolem, (B) filmy z sorbitolem.

Fig. 4. Effect of polysaccharides added on light transmittance [T %] in range of 200 - 800 nm: (A) films with glycerol, (B) films with sorbitol.

analizowanej cechy w podobny sposób, porównywalny efekt wystąpił również w przypadku PEK i MCH. Analiza transmitancji mierzonej przy  $\lambda = 800$  nm wykazała, że 0,25 % dodatek polisacharydów spowodował zmniejszenie przepuszczalności światła: w przypadku PEK i MCH z ~84 do ~60 - 80 %, a przypadku pochodnych celulozowych z ~84 do ~6-17 %. Zwiększenie dodatku polisacharydów zmniejszyło transmitancję do ~5 - 8 % ( $\lambda = 800$ ).

Na rys. 5. przedstawiono wpływ polisacharydów na przezroczystość analizowanych filmów. Przezroczystość wyznaczono metodą pośrednią poprzez ocenę stopnia nieprzezroczystości. Wyższe wartości nieprzezroczystości odpowiadają zatem mniejszej transparentności filmów. Ogólnie obecność polisacharydów znacząco zmniejszyła przezroczystość filmów, zarówno plastyfikowanych glicerolem, jak i sorbitolem. Prawdopodobnie spowodowane to było utworzeniem agregatów białko-polisacharydowych, na których światło ulegało rozproszeniu. Zmniejszenie przezroczystości filmów białkowych po wprowadzeniu polisacharydów obserwowali także inni autorzy [2, 21].



Objaśnienia, jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1. n = 5.

Rys. 5. Wpływ dodatku polisacharydów na przezroczystość filmów: (A) z glicerolem, (B) z sorbitolem.  
Fig. 5. Effect of polysaccharides added on transparency of films plasticized with: (A) glycerol, (B) sorbitol.

Tabela 2

Składowe barwy filmów w zależności od typu i ilości dodanego polisacharydu.  
Colour parameters of films depending on type and amount of polysaccharide added.

Zawartość polisacharydu [%] Polysaccharide content [%]		Film z glicerolem / Film with glycerol			Film z sorbitolem / Film with sorbitol		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
KONT		41,39 <sup>c</sup>	-0,21 <sup>f</sup>	2,13 <sup>a</sup>	41,72 <sup>cd</sup>	-0,28 <sup>f</sup>	2,3 <sup>a</sup>
CMC30	0,25	41,34 <sup>c</sup>	-0,65 <sup>bcd</sup>	3,21 <sup>bc</sup>	51,18 <sup>h</sup>	0,38 <sup>ij</sup>	8,43 <sup>k</sup>
	0,5	43,06 <sup>e</sup>	-0,52 <sup>e</sup>	6,27 <sup>fh</sup>	50,48 <sup>h</sup>	0,57 <sup>k</sup>	9,02 <sup>l</sup>
CMC 1000	0,25	41,96 <sup>cde</sup>	-0,65 <sup>bcd</sup>	3,95 <sup>d</sup>	46,3 <sup>fg</sup>	0,31 <sup>i</sup>	7,42 <sup>j</sup>
	0,5	42,77 <sup>de</sup>	-0,72 <sup>b</sup>	4,61 <sup>e</sup>	46,92 <sup>g</sup>	0,47 <sup>jk</sup>	8,37 <sup>k</sup>
CMC 10000	0,25	42,35 <sup>cde</sup>	-0,7 <sup>bc</sup>	5,09 <sup>e</sup>	45,34 <sup>f</sup>	0,01 <sup>g</sup>	5,96 <sup>f</sup>
	0,5	42,59 <sup>de</sup>	-0,59 <sup>cde</sup>	6,51 <sup>hi</sup>	45,29 <sup>f</sup>	0,17 <sup>h</sup>	6,98 <sup>ij</sup>
HPMC	0,25	41,81 <sup>cd</sup>	-0,65 <sup>bcd</sup>	3,11 <sup>bc</sup>	41,82 <sup>cd</sup>	-0,55 <sup>de</sup>	3,02 <sup>b</sup>
	0,5	42,24 <sup>cde</sup>	-0,61 <sup>bcd</sup>	3,64 <sup>cd</sup>	42,06 <sup>cde</sup>	-0,57 <sup>de</sup>	3,16 <sup>bc</sup>
PEK	0,25	36,26 <sup>a</sup>	-1,00 <sup>a</sup>	3,46 <sup>bcd</sup>	47,39 <sup>g</sup>	0,35 <sup>ij</sup>	7,99 <sup>k</sup>
	0,5	42,42 <sup>d</sup>	-0,54 <sup>de</sup>	6,16 <sup>fh</sup>	46,96 <sup>g</sup>	0,44 <sup>j</sup>	8,4 <sup>k</sup>
MCH	0,25	37,28 <sup>a</sup>	-0,71 <sup>bc</sup>	3,50 <sup>bcd</sup>	39,24 <sup>b</sup>	-0,54 <sup>de</sup>	3,03 <sup>b</sup>
	0,5	42,70 <sup>de</sup>	-0,61 <sup>bcd</sup>	4,64 <sup>e</sup>	-	-	-

Objaśnienia: / Explanatory notes:

- wartości średnie oznaczone tą samą literą w obrębie analizowanego parametru nie różnią się statystycznie istotnie na poziomie istotności  $p = 0,05$  / mean values denoted by the same letter within the parameter analyzed do not differ statistically significantly at  $p = 0,05$ ;  $n = 4$ ;

Pozostałe objaśnienia jak pod tab. 1. / other explanatory notes as in Tab. 1.

W tab. 2. przedstawiono składowe barwy filmów. Z wyjątkiem HPMC, dodatek polisacharydów w ilości 0,5 % spowodował rozjaśnienie barwy filmów białkowych. Wprowadzenie polisacharydów, niezależnie od ich rodzaju, a także typu zastosowanego plastyfikatora, spowodowało istotne zwiększenie udziału barwy żółtej. W przypadku filmów plastyfikowanych glicerolem stwierdzono także istotne zmniejszenie udziału barwy czerwonej. Podobny efekt wystąpił po wprowadzeniu HPMC i MCH do filmów z sorbitolem, przy czym dodatek pozostałych polisacharydów spowodował wzrost wartości parametru  $a^*$  ( $p < 0,05$ ).

## Wnioski

1. Dodatek polisacharydów (z wyjątkiem mleczanu chitozanu) spowodował istotne zwiększenie lepkości roztworów filmotwórczych.
2. Filmy plastyfikowane glicerolem odznaczały się około dwukrotnie większą wilgotnością, mniejszą rozpuszczalnością i ponad dziesięciokrotnie wyższą WVP w porównaniu z filmami z sorbitolem.
3. Odmienny wpływ polisacharydów na rozpuszczalność i WVP filmów plastyfikowanych glicerolem i sorbitolem wskazuje, że obecność polioli w układach białko-polisacharydowych może wpływać na przebieg interakcji pomiędzy tymi polimerami.
4. Wprowadzenie polisacharydów zmniejszyło przezroczystość filmów i spowodowało wzrost udziału barwy żółtej.

## Literatura

- [1] Aitken A., Learmonth M.P.: Protein determination by UV absorption. In: The Protein Protocols Handbook, Walker J.M. (Ed.), second ed. Human Press, Totowa, NJ, 2000, pp. 3-6.
- [2] Brindle L.P., Krochta J.M.: Physical properties of whey protein-hydroxypropylmethylcellulose blend edible films. *J. Food Sci.*, 2008, **9** (73), E446-E454.
- [3] Casal E., Montilla A., Moreno F.J., Olano A., Corzo N.: Use of chitosan for selective removal of  $\beta$ -lactoglobulin from whey. *J. Dairy Sci.*, 2006, **89**, 1384-1389.
- [4] Commission Directive 2007/68/EC of 27 November 2007 amending Annex IIIa to Directive 2000/13/EC of the European Parliament and of the Council as regards certain food ingredients.
- [5] Delben F., Stefanchich S.: Interaction of food polysaccharides with ovalbumin. *Food Hydrocoll.*, 1998, **12**, 291-299.
- [6] Fang Y., Tung M.A., Britt I.J., Yada S., Dalgleish D.G.: Tensile and barrier properties of edible films made from whey proteins. *J. Food Sci.*, 2002, **67**, 188-193.
- [7] FAOSTAT, 2010, [online] [dostęp: 22.08.2010]. Dostępne w Internecie: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
- [8] Guzey D., McClements D.J.: Characterization of  $\beta$ -lactoglobulin-chitosan interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. *Food Hydrocoll.*, 2006, **20**, 124-131.
- [9] Han J.H., Floros J.D.: Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *J. Plast. Film Sheet.*, 1997, **13**, 287-298.
- [10] 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.
- [11] Kowalczyk D.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na trwałość pozbiorną kapusty brukselskiej przechowywanej w symulowanych warunkach obrotu towarowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **6** (79), 177-191.
- [12] Kowalczyk D., Baraniak B.: Effects of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films. *J Food Eng.*, 2011, **105**, 295-305.
- [13] Osés J., Fabregat-Vázquez M., Pedroza-Islas R., Tomás S.A., Cruz-Orea A., Maté J.I.: Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *J. Food Eng.*, 2009, **92**, 56-62.
- [14] PN-ISO 2528:2000. Materiały w postaci arkuszy. Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej. Metoda wagowa (miscozka).
- [15] Rhim J.W., Gennadios A., Weller C.L., Cezeirat C., Hanna M.A.: Soy protein isolate-dialdehyde starch films. *Ind. Crop. Prod.*, 1998, **8**, 195-203.

- [16] Rosell C.M., Foegeding A.: Interaction of hydroxypropylmethylcellulose with gluten proteins In: Small deformation properties during thermal treatment. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 1092-1100.
- [17] Srinivasa P.C., Ravi R., Tharanathan R.N.: Effect of storage conditions on the tensile properties of eco-friendly chitosan films by response surface methodology. *J. Food Eng.*, 2007, **80**, 184-189.
- [18] Surówka K., Maciejaszek I.: Oddziaływania białkowo-polisacharydowe i ich praktyczne wykorzystanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **4 (53)**, 17-35.
- [19] Takeuchi T., Morita K., Saito T., Kugimiya W., Fukamizo T.: Chitosan-soy protein interaction as determined by thermal unfolding experiments. *Biosci. Biotech. Bioch.*, 2006, **70**, 1786-1789.
- [20] Weinbreck F., de Vries R., Schrooyen P., de Kruif C.G.: Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 293-303.
- [21] Yoo S.R., Krochta J.M.: Whey protein – polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. *J. Sci. Food Agric.*, 2011, **91**, 2628-2636.

### EFFECT OF SELECTED POLYSACCHARIDES ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF EDIBLE FILMS PRODUCED ON THE BASIS OF PEA PROTEINS

#### Summary

The effect of the addition of carboxymethylcellulose (in three viscosity types: CMC 30, CMC 1000, CMC 10000), hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), pectin (PEK), and chitosan lactate (MCH) on the properties of pea protein films was investigated. The films were prepared from 10 % w/w pea protein isolate solutions containing plasticizers, 4 % w/w of glycerol or 5 % of sorbitol, and 0.25 or 0.5 % w/w of polysaccharides. The solutions were poured so as to form a thin layer and they were dried. The films were physically and chemically analysed, i.e. their moisture content, solubility of dry matter, water vapour permeability (WVP), light transmission, transparency were measured as was their colour using a CIE L\*a\*b\* system.

Based on the viscosity measurements of the filmogenic solutions, it was proved that, with the exception of MCH, the addition of polysaccharides contributed to a significant increase in this parameter. The functional properties of films largely depended on the type of the plasticizer used. Compared to the sorbitol-plasticized films, the films with glycerol were characterized by a moisture content that was almost doubled, a lower solubility, and a WVP value that was more than ten times higher. The range of changes caused by the incorporation of individual polysaccharides depended on their concentration rate as well as on the type of the plasticizer used. The addition of 0.5 % of MCH made it impossible to obtain coherent films with the use of sorbitol as a plasticizer. It was found that the addition of polysaccharides did not change the moisture content of films plasticized with glycerol, however, it reduced the moisture content of films containing sorbitol. Moreover, the addition of polysaccharides did not affect the WVP value of films plasticized with sorbitol, and, in the case of the films with glycerol, it was found possible to decrease and to increase the WVP value. The addition of HPMC and MCH increased the solubility of glycerol-plasticized films. All the analyzed films were characterized by a high barrier against UV radiation. The presence of polysaccharides considerably reduced the visible light transmittance, decreased the transparency of films, and caused the per cent rate of yellow colour in the films to increase.

**Key words:** edible films, pea proteins, polysaccharides: carboxymethylcellulose (CMC), hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), pectins (PEK), chitosan lactate (MCH) ☒

MACIEJ NASTAJ

## WPLYW CHLORKU SODU NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE PIAN OTRZYMANYCH Z ALBUMINY WYSOKO PIENISTEJ

### Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu dodatku chlorku sodu na właściwości reologiczne pian otrzymanych ze sproszkowanej albuminy wysoko pienistej. Z preparatu białkowego użytego do badań przygotowano roztwory o stężeniu białka: 2, 6 i 10 % (m/v). Zastosowano następujące stężenia molowe roztworów soli [mM]: 60, 120, 240 i 480. Piany wytwarzano przez ubijanie 50 ml roztworu w zlewkach wysokociennych o pojemności 600 ml przy użyciu miksera Philips Essence. Czas ubijania każdej próbki roztworu wynosił 2 min.

Właściwości reologiczne pian badano przy użyciu reometru oscylacyjnego HAAKE RS 300 (ThermoHaake, Karlsruhe, Niemcy). Pomiary granicy płynięcia ( $\tau_0$ ) wykonywano przy stałej prędkości ścinania wynoszącej  $0,01 \text{ s}^{-1}$  zastosowaniem modułu pomiarowego vane oraz układu dwóch płytek równoległych. W teście oscylacyjnym określono liniowy zakres lepkości badanych pian przy częstotliwości 1 Hz i zakresie odkształcenia 0,002 - 0,05 %. Określono również wartości modułów zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) oraz wielkość kąta przesunięcia fazowego ( $\delta$ ) przy zakresie częstotliwości drgań 0,1 - 10,00 Hz i przy odkształceniu wynoszącym 0,003 %. Pomiary wykonywano w trzech powtórzeniach. Wyznaczono także wydajność pienienia roztworów badanych preparatów.

Właściwości reologiczne otrzymanych pian były zależne od stężenia zastosowanego preparatu i stężenia NaCl. Piany otrzymane z roztworów o największym stężeniu białka cechowały się najlepszymi właściwościami reologicznymi. Wzrost stężenia molowego NaCl do wartości 120 mM w badanych roztworach białek prowadził do systematycznego zwiększania się granicy płynięcia i wydajności pienienia. Z kolei dalsze zwiększanie stężenia soli prowadziło do zmniejszenia wartości wyżej wymienionych parametrów, co świadczy o pogorszeniu się właściwości reologicznych badanych pian.

**Słowa kluczowe:** albumina, NaCl, piany, właściwości reologiczne

### Wprowadzenie

Pienienie się jest zjawiskiem, które umożliwia wytwarzanie unikalnej struktury i tekstury żywności w procesach technologicznych. Głównie białkom, jak albumina jaja kurzego i preparaty białek serwatkowych, przypisuje się zdolność do tworzenia



i stabilizacji pian spożywczych [1]. Różnice między tymi białkami przejawiają się w zakresie właściwości reologicznych powstałych z nich żeli i zdolności pienia się. Może to wynikać z różnic w strukturze i sekwencji białek obecnych w tych preparatach [8].

Piany definiuje się jako układ ciągły lub stały, w którym rozproszony jest gaz. Piany w technologii żywności są obecne w wielu produktach spożywczych, takich jak: ciasta, ciastka, nugaty, bezy, lody oraz różne wyroby piekarnicze [21].

Zastosowanie dostępnych na rynku preparatów białkowych, jako środków spienających, jest uzależnione od zakresu pH oraz siły jonowej, co ma istotny wpływ na ich właściwości pianotwórcze. Zmienność procesu spieniania preparatów białkowych jest kolejnym ograniczeniem ich zastosowania. Dlatego też opracowywanie nowych technologii mających na celu poprawę właściwości pianotwórczych białek jest korzystne dla przemysłu spożywczego [18].

Proces napowietrzania żywności może również wpływać korzystnie na poprawę właściwości odżywczych produktu poprzez zmianę jego przyswajalności. Korzyść wynikająca z napowietrzania żywności dotyczy tekstury, w przypadku produktów płynnych, jak lody i musy, gdyż zyskują one nowe cechy, takie jak: gładkość czy płynność. Produkty stałe z kolei nabierają cech lekkości i kruchości. Napowietrzanie produktów również prowadzi do nadania atrakcyjnych cech estetycznych takim produktom, jak: chleb, czekolada, piwo i wino. Napowietrzane produkty cechują się lepszą żuwalnością, a obecność pęcherzyków powietrza zapewnia lepszy rozkład substancji odpowiedzialnych za smakowitość. Proces napowietrzania zmienia charakter reologiczny produktów, poprzez umożliwienie przejścia płynnych składników w stałe, co przyczynia się do nadania produktom spożywczych atrakcyjnych kształtów [1, 20].

Celem pracy było określenie wpływu dodatku NaCl na właściwości reologiczne i wydajność pienia wysoko pienistej sproszkowanej albuminy.

### **Material i metody badań**

Do badań użyto sproszkowanej wysoko pienistej albuminy jaja o zawartości 83,5 % białka (Ovopol, Nowa Sól) oraz NaCl (POCH, Gliwice).

Z preparatu białkowego przygotowano roztwory o stężeniu białka [% (m/v)]: 2, 6 i 10. Do rozpuszczenia preparatów białkowych zastosowano wodne roztwory NaCl o stężeniach [mM]: 60, 120, 240, 480. Próbami odniesienia były roztwory preparatów natywnych bez modyfikacji stężenia molowego soli. Piany wytwarzano przez ubijanie 50 ml roztworu w zlewkach wysokościennych o pojemności 600 ml z użyciem miksera Philips Essence. Każdą próbkę roztworu ubijano przez 2 min.

Właściwości reologiczne pian badano przy użyciu reometru oscylacyjnego HAAKE RS 300 (ThermoHaake, Karlsruhe, Niemcy). Pomiar granicy płynięcia wykonywano przy stałej prędkości ścinania wynoszącej  $0,01 \text{ s}^{-1}$  z zastosowaniem cztero-



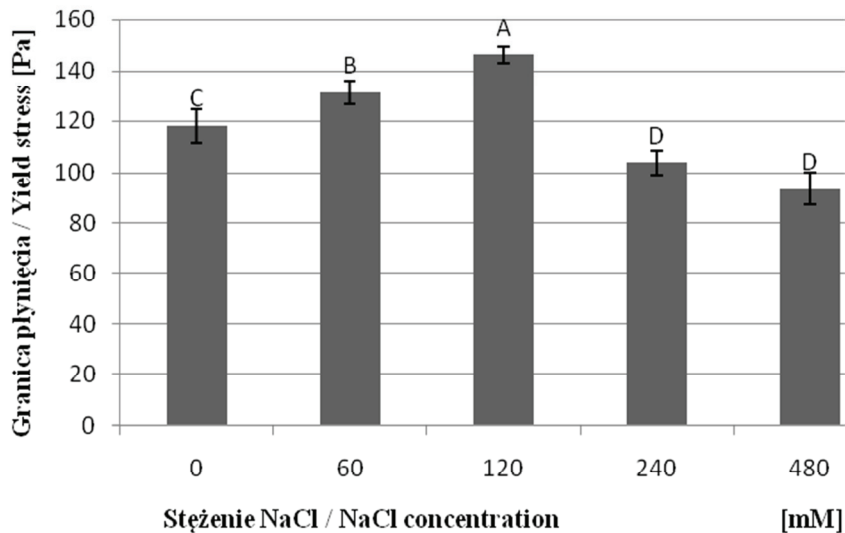
łopatkowego modułu pomiarowego vane oraz układu dwóch płytek równoległych o średnicy 34 mm w szczelinie 1 mm. W teście oscylacyjnym określano liniowy zakres lepkości badanych pian przy częstotliwości 1 Hz i zakresie odkształcenia 0,002 - 0,05 %. Określano również wartości modułów zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) oraz kąta przesunięcia fazowego ( $\delta$ ) przy zakresie częstotliwości drgań 0,1 - 10,00 Hz i przy odkształceniu wynoszącym 0,003 %. Każdą próbkę piany analizowano w trzech powtórzeniach. Uzyskane wyniki rejestrowano komputerowo, używając programu RheoWin Pro (ThermoHaake, Karlsruhe, Niemcy).

Pomiary wydajności pienienia ( $\Phi$ ) roztworów białek wykonywano zgodnie z wcześniej stosowaną metodyką [1].

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu oprogramowania Statistical Analysis System (SAS Enterprise Guide 3.0.3.414). Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano metodą ANOVA z zastosowaniem analizy wariancji i testu Studenta-Newmana-Keulsa.

## Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono wartości granicy płynięcia ( $\tau_0$ ) pian otrzymanych z 10 % roztworów badanego preparatu. Największe wartości  $\tau_0$  stwierdzono w przypadku najwyższych stężeń (10 %), a przy stężeniach niższych wartości te ulegały systematycznemu zmniejszeniu. Zwiększanie stężenia preparatu białkowego prowadziło do wzrostu  $\tau_0$  uzyskanych pian. Jest to prawdopodobnie związane ze zwiększaniem ilości materiału aktywnego powierzchniowo w układzie i większej ilości białkowych powłok międzyfazowych [21]. W literaturze przedmiotu wskazywano na możliwość poprawy właściwości reologicznych pian białkowych poprzez zastosowanie różnych soli. Wyższe wartości  $\tau_0$  autorzy tłumaczą modyfikacją międzyfazowych właściwości powłoki białkowej oraz agregacją białek [5]. Według Lucka i wsp. [14] zwiększanie  $\tau_0$  zachodzi pod wpływem oddziaływania jonów przeciwnych na ujemne cząsteczki białka, co zmniejsza barierę elektrostatyczną i mogą się one łatwiej absorbować na granicy faz. Autorzy analizowali wpływ NaCl na właściwości pianotwórcze izolatu białek serwatkowych (WPI) i stwierdzili, że zwiększenie stężenia NaCl w roztworach WPI prowadziło do zwiększenia wartości granicy płynięcia oraz wydajności pienienia  $\beta$ -laktoglobuliny. Sugerowali oni, że sól wpływa na zmianę międzyfazowych właściwości reologicznych powłoki białkowej oraz przyczynia się do agregacji białek. Zauważyli także, że przy stężeniu NaCl większym niż 100 mM, podwójna warstwa jonów otaczających cząsteczki koloidalne białka jest zbyt mała i nie jest w stanie zapewnić stabilnej ochrony przed zjawiskiem agregacji cząsteczek białek. To zmniejsza barierę elektrostatyczną i cząsteczki białka mogą się absorbować na granicy faz [6, 7, 14].



Objaśnienie: / Explanatory note:

Wartości średnie oznaczone różnymi literami na wykresie różnią się statystycznie istotnie przy poziomie istotności  $p \leq 0,05$  / Mean values denoted by different letter in the chart differ statistically significantly at  $p \leq 0.05$ .

Rys. 1. Wpływ stężenia NaCl na wartość granic płynięcia, zmierzonych przy użyciu modułu vane pian otrzymanych z 10 % roztworów albuminy.

Fig. 1. Effect of NaCl concentration on yield stress values measured using vane tool for foams produced from 10 % albumin solutions.

Murray [19] sugeruje, że wartości granicy płynięcia pian ciekłych są związane z powstaniem powłok białkowych o określonych wartościach elastyczności dylatacyjnych. Podkreśla się również znaczenie czystości preparatu i obecności różnych składników dodanych do układu, jak np. cukrów; właściwości pianotwórcze białek ulegają bowiem zmianie, gdy są one obecne w mieszaninie z innymi składnikami niebiałkowymi [28].

Wzrost stężenia molowego NaCl w zakresie 0 - 120 mM powodował wzrost wartości  $\tau_0$ , przy wartości 120 mM zarejestrowano najwyższą wartość granicy płynięcia. Z kolei dalsze zwiększanie stężenia molowego NaCl (240 - 480 mM) powodowało systematyczne zmniejszanie  $\tau_0$ . Damodaran i wsp. [3] zdefiniowali negatywny wpływ działania chlorku sodu i innych soli na pienistość i stabilność pian z albuminy jaja kurzego i przypisywali go zahamowaniu adsorpcji powierzchniowej lizozymu i zmianom w powłokach białkowych na granicy faz. Należy również wspomnieć, że analizowany preparat jest suszonym białkiem jaja, który sam w sobie zawiera pewną ilość jonów metali. Zatem w tym przypadku, zwiększenie stężenia molowego NaCl może wywo-

ływać pogorszenie właściwości reologicznych badanych pian pod wpływem efektu wysalania białek albuminy.

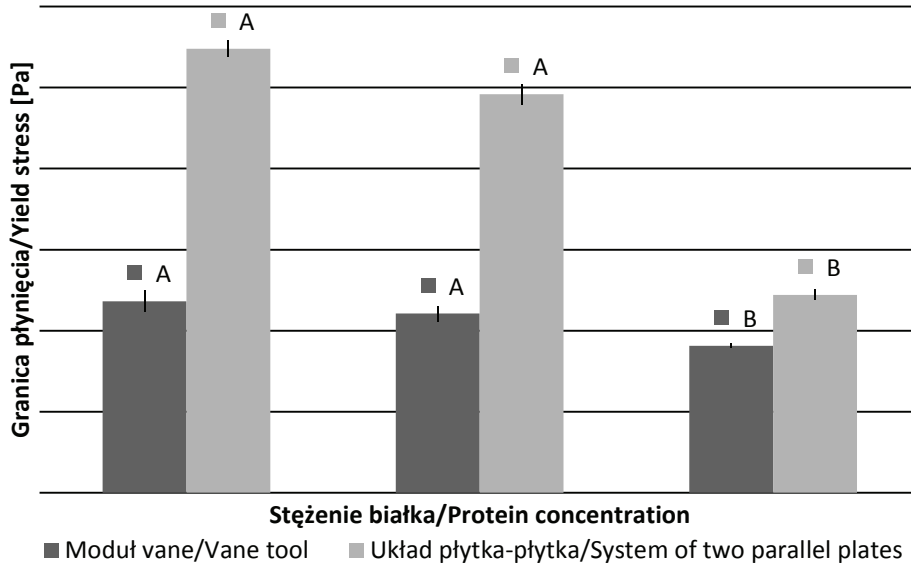
Właściwości pianotwórcze białka jaja kurzego są wynikiem wzajemnych oddziaływań między pięcioma frakcjami białek, które są w nim obecne [16, 23]. Duże znaczenie ma fakt, że właściwości pianotwórcze poszczególnych frakcji białka jaja kurzego są słabe w porównaniu z ich mieszaniną, co powoduje, że specyficzne oddziaływania międzybiałkowe pełnią ważną rolę w tym układzie. Stwierdzono, że elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy pozytywnie naładowanym lizozymem a innymi białkami naładowanymi ujemnie prowadzą do stabilizowania pian [2].

Pomiar właściwości reologicznych pian z zastosowaniem tych metod badawczych może być również uzupełnieniem dla zespołu oceniającego, przeprowadzającego analizę sensoryczną produktów napowietrzonych [18]. Tabilo-Munizaga i Barbosa-Canovas [27] stwierdzili, że pomiar granicy płynięcia przy użyciu modułu vane był bardzo dobrą metodą odniesienia dla panelu sensorycznego, który oceniał twardość jogurtów.

Analizując wartości  $\tau_0$  pian zmierzonych dwiema metodami (rys. 2) można zauważyć, że w przypadku wszystkich próbek uzyskano wyższe wartości  $\tau_0$  przy zastosowaniu metody w układzie płytek równoległych w porównaniu z modułem vane. Według Pernela i wsp. [22] badanie granicy płynięcia pian z użyciem modułu vane jest metodą, w której piana zostaje swobodnie ułożona w cylindrze, zatem ściskanie próby podczas pomiaru nie następuje. W przypadku zastosowania płytek równoległych, próbka piany jest intensywnie ściskana w momencie ustawiania się szczeliny pomiarowej, co być może powoduje niszczenie jej struktury i wpływa na różnicę pomiędzy wartościami granicy płynięcia mierzonej tymi metodami. Możliwe jest, że zmiany właściwości reologicznych i granicy płynięcia pian odzwierciedlają czułość metody na procesy wywołujące niestabilność piany (odciek grawitacyjny, dysproporcjonowanie) mających charakter lokalny, które nie zostają stwierdzone przez zmianę właściwości roztworu [22].

Procesy te mogą prowadzić do miejscowych zmian frakcji fazy powietrznej oraz średniego rozmiaru pęcherzyków. Dodatkowo, obniżenie napięcia międzyfazowego ze względu na przegrupowanie się białek na granicy faz powietrze – woda również przyczynia się do zmniejszenia granicy płynięcia [21].

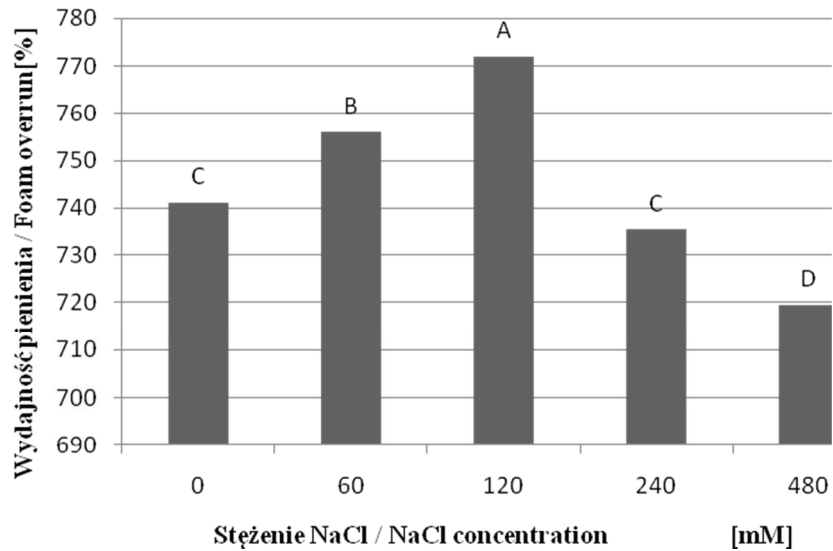
Na rys. 3. przedstawiono wartości wydajności pienienia ( $\Phi$ ) 10 % roztworów badanego preparatu. Największe wartości  $\Phi$  stwierdzono przy najwyższym stężeniu (10 %), w przypadku stężeń niższych wartości te ulegały systematycznemu zmniejszeniu. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że wartość  $\Phi$  w istotnym stopniu zależała również od stężenia NaCl w roztworze. Wzrost stężenia NaCl w zakresie (0 - 120 mM) powodował stopniowy wzrost  $\Phi$  uzyskanych pian i przy 120 mM parametr ten osiągnął wartość maksymalną. Zwiększanie stężenia NaCl do poziomu (240 - 480 mM) powodowało zmniejszenie wydajności pienienia. Najmniejsze wartości  $\Phi$  stwierdzono w przypadku natywnych roztworów białek bez modyfikacji stężenia NaCl.



Objaśnienie jak na rys. 1. / Explanatory note as in Fig. 1.

Rys. 2. Wartość granic płynięcia, zmierzonych za pomocą modułu vane i układu płytek równoległych.

Fig. 2. Yield stress values measured using vane tool and parallel plates method.



Objaśnienie jak na rys. 1. / Explanatory note as in Fig. 1.

Rys. 3. Wpływ stężenia NaCl na wydajność pienia 10 % roztworów albuminy.

Fig. 3. Effect of NaCl concentration on overrun value of 10 % albumin solutions.

Raikos i wsp. [24] stwierdzili, że dodatek NaCl do roztworów izolowanej albuminy powoduje zwiększenie ich właściwości pianotwórczych, czego odzwierciedleniem jest większa wydajność pienienia badanych pian w porównaniu z próbą kontrolną. Małe ilości dodatnich jonów mogą znacznie zwiększyć ilość zaadsorbowanych na granicy faz białek (naładowanych ujemnie) poprzez reakcje mostkowania elektrostatycznego, co wiąże się z poprawą ich właściwości pianotwórczych [7, 29]. W przypadku parakazeiny również sole oraz modyfikacja pH mają istotny wpływ na jej agregację, co wpływa na zdolność skrzepu kazeinowego do wiązania wody, jego syntezę, właściwości reologiczne oraz właściwości podczas obróbki cieplnej [26]. Jony miedzi mają specyficzne działanie na białka jaja kurzego. Ubijanie białek jaj w miedzianej misce było zalecane już w XIX wieku jako sposób poprawy stabilności piany. Twierdzi się, że zwiększona stabilność pian jest wynikiem zwiększonej denaturacji owatransferyny w momencie wiązania jonów miedzi [15]. Z kolei Damodaran i wsp. [4] zdefiniowali negatywny wpływ nadmiaru soli na pienistość i stabilność pian spożywczych poprzez zahamowanie adsorpcji i zmiany w powłokach białkowych na granicy faz. Również Zhang i wsp. [30] twierdzą, że zastosowanie wysokich stężeń NaCl powyżej 0,6 M zmniejszyło zdolność pienienia się białek serwatkowych prawdopodobnie poprzez zmianę rozpuszczalności i zdolności polimeryzacji białek.

W przypadku  $\alpha$ -laktoalbuminy jej cząsteczka ulega przemianie konformacyjnej wywołanej przez jony  $\text{Na}^+$ , co wpływa na zmianę elektrostatycznych interakcji między białkami. Również wcześniejsze badania potwierdziły zmniejszanie się rozpuszczalności białek w roztworze w obecności soli, która była proporcjonalna do zwiększenia wartości siły jonowej soli [9].

W przypadku reometrii oscylacyjnej najwyższe wartości modułów  $G'$  i  $G''$  określono przy stężeniu molowym wynoszącym 120 mM NaCl (tab. 1). Uzyskane wartości obu modułów w tych warunkach są większe niż w przypadku piany otrzymanej z natywnego roztworu bez dodatku NaCl. Zwiększanie dodatku NaCl powyżej 120 mM NaCl prowadziło do systematycznego zmniejszenia wartości obu modułów  $G'$  i  $G''$ . Najmniejsze wartości modułów zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) stwierdzono w przypadku pian otrzymanych w najwyższym stężeniu NaCl (480 mM). Zwiększenie stężenia molowego NaCl wpłynęło negatywnie na właściwości reologiczne pian, co potwierdziły niższe wartości modułów  $G'$  i  $G''$ . Zwiększona zawartość jonów  $\text{Na}^+$  w tych układach mogła stanowić barierę elektrostatyczną w procesie adsorpcji białek na granicy faz oraz wywoływać efekt „wysalania” białek, co wpływało na stabilność pian.

Lepkie i elastyczne składowe pian spożywczych mogą być również analizowane za pomocą technik reologii dynamicznej. Na podstawie pomiarów oscylacyjnych pian, z zastosowaniem małych naprężeń przeprowadzonych w liniowym zakresie lepkość przystym, wykazano, że są one wysoce elastycznymi materiałami, niewrażliwymi na zmiany częstotliwości.

Tabela 1

Wartość modułu zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) oraz wielkość przesunięcia kąta fazowego ( $\delta$ ) pian uzyskanych z 10 % roztworów albuminy, w zależności od stężenia NaCl.

Values of storage ( $G'$ ) modulus, loss ( $G''$ ) modulus, and phase angle ( $\delta$ ) for the foams produced from 10 % albumin solutions depending on NaCl concentration rates.

Stężenie molowe NaCl Molar concentration rates of NaCl [mM]	$G'$ [Pa]	$G''$ [Pa]	$\delta$ [°]
0	1004 <sup>B</sup> ± 23,97	213,6 <sup>B</sup> ± 5,86	12,16 <sup>C</sup> ± 0,14
60	1026,5 <sup>B</sup> ± 12,02	218,2 <sup>B</sup> ± 3,25	12,00 <sup>C</sup> ± 0,31
120	1049,75 <sup>A</sup> ± 0,07	255,4 <sup>A</sup> ± 0,02	11,02 <sup>D</sup> ± 0,12
240	571,6 <sup>C</sup> ± 13,11	159,7 <sup>C</sup> ± 5,44	13,13 <sup>B</sup> ± 0,48
480	425,6 <sup>D</sup> ± 44,00	165,95 <sup>C</sup> ± 14,77	19,29 <sup>A</sup> ± 0,19

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy poziomie istotności  $p \leq 0,05$  / Mean values denoted by different letters differ statistically significantly at  $p \leq 0.05$ .

Khan i wsp. [12], Liang i Kristinsson [13] i Mleko i wsp. [18], analizując zmiany wartości modułów zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) pian wytworzonych z albuminy jaja kurzego stwierdzili, że wartości te były niewrażliwe na zmiany częstotliwości. Wartości modułu zachowawczego  $G'$  były około ośmiokrotnie większe niż wartości modułu stratności  $G''$ . Piany utworzone z albuminy jaja kurzego podczas przeprowadzenia testów oscylacyjnych wykazywały właściwości reologiczne podobne do wysoko elastycznych materiałów jak żele. Gunasekaran i Ak [10], dokonując analizy oscylacyjnej pian spożywczych, stwierdzili, że wartości  $G'$  zwiększały się powoli wraz ze wzrostem częstotliwości. Taką cechą, jak w przypadku pian, stwierdza się również w przypadku oscylacyjnej analizy żeli. Wzrost częstotliwości drgań powoduje wzrost ilości energii dostarczonej do badanego układu w jednostce czasu. W przypadku słabych żeli oraz innych układów o małej wartości granicy płynięcia, większa energia może spowodować zniszczenie układu, co doprowadzi do spadku wartości modułu zachowawczego. W przypadku mocnych żeli i innych układów o wysokiej wartości granicy płynięcia, wzrost częstotliwości powoduje, że struktura, która nie uległa zniszczeniu, zachowuje się jak coraz bardziej elastyczny materiał. Materiał charakteryzuje się coraz mniejszymi wartościami liczby Debory na skutek zmniejszania się czasu odkształcenia przy niezmiennym czasie relaksacji. Materiały o niskiej liczbie Debory należą do substancji elastycznych, dla których charakterystyczna jest również wysoka wartość modułu zachowawczego w stosunku do modułu stratności. Również Mleko i wsp. [17] podczas przeprowadzania procesu podwójnego żelowania izolatu białek serwatkowych uzyskali wzrost wartości modułu zachowawczego ( $G'$ ) wraz ze wzrostem stężenia soli w układzie. Sołowiej i wsp. [25] oraz Ju i Kilara [11], badając wpływ NaCl na właściwości reologiczne żeli otrzymanych z izolatu białek serwatko-

wych, stwierdzili, że twardość żeli wzrastała wraz ze zwiększaniem stężenia jonów metali w układzie. Można zakładać, że w przypadku takich układów, jak piany uzyskane ze sproszkowanej albuminy wysokopienistej, mechanizm działania jonów metali na poprawę ich właściwości reologicznych może być analogiczny, jak w przypadku żeli uzyskanych z tego preparatu.

W przypadku badanych pian wraz ze wzrostem stężenia NaCl do poziomu 120 mM stwierdzono zmniejszenie wartości przesunięcia kątów fazowych, co świadczy o polepszeniu ich właściwości reologicznych. Zmniejszenie wartości  $\delta$  pian oznacza wzrost elastycznego charakteru próbki [18, 27]. Im mniejsza jest wartość przesunięcia kąta fazowego, tym układ jest bardziej elastyczny, wobec tego piana będzie bardziej podatna na elastyczne rozciąganie. Wzrost siły działającej na próbkę wynikający z obrotu układu pomiarowego powoduje rozciąganie się próbki piany i układ jest w zakresie liniowej lepkości. W przypadku bardziej elastycznych pian (mniejsze przesunięcie wartości kąta fazowego) nastąpi zerwanie elastycznych połączeń przy większej wartości siły, czyli przy wyższej wartości  $\tau_0$ .

### Wnioski

1. Stężenie albuminy oraz stężenie molowe NaCl w roztworze istotnie wpływały na parametry reologiczne otrzymanych pian białkowych.
2. W przypadku otrzymanych pian zwiększenie stężenia molowego NaCl do wartości 120 mM prowadzi do poprawy ich właściwości reologicznych, co objawia się wzrostem badanych parametrów.
3. Zastosowanie wyższych stężeń molowych NaCl (240 - 480 mM) negatywnie wpływało na zdolności pienne analizowanego preparatu.

### Literatura

- [1] Campbell G.M., Mougeot E.: Creation and characterization of aerated food products. Trends Food Sci. Technol., 1999, **10**, 283-296.
- [2] Clark D.C., Mackie A.R., Smith L.J., Wilson D.R. The interaction of bovine serum albumin and lysozyme and its effect on foam composition. Food Hydrocoll., 1988, **2**, 209-223.
- [3] Damodaran S., Anand K., Razumovsky L.: Competitive adsorption of egg-white proteins at the air water interface: Direct evidence for electrostatic complex formation between lysozyme and other egg proteins at the interface. J. Agric. Food Chem., 1998, **46** 872-876.
- [4] Damodaran S.: Protein stabilization of emulsions and foams. J. Food Sci., 2005, **70** (3), 54-66.
- [5] Davis J.P., Foegeding E.A.: Comparisons of the foaming and interfacial properties of whey protein isolate and egg white proteins. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, **54**, 200-210.
- [6] Davis J.P., Foegeding E.A.: Foaming and interfacial properties of polymerized whey protein isolate. J. Food Sci., 2004, **69** (5), 404-410.
- [7] Davis P.J., Foegeding E.A., Hansen F.K.: Electrostatic effects on the yield stress of whey protein isolate foams. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2004, **34**, 13-23.



- [8] Foegeding E.A., Li L.H., Pernell C.W., Mleko S.: A comparison of the gelling and foaming properties of whey and egg proteins. *Hydrocolloids – Part 1*, Elsevier Science, B.V., 2000, pp. 357-366.
- [9] Funtenberger S., Dumay E., Cheftel J.C.: Pressure-induced aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin in pH 7,0 buffers. *LWT*, 1995, **28**, 410-418.
- [10] Gunasekaran S., Ak M.M.: Dynamic oscillatory shear testing of foods-selected applications. *Food Sci Technol*, 2000, **11**, 115-127.
- [11] Ju Z.Y., Kilara A.: Textural properties of cold set gels induced from heat-denatured whey protein isolates. *J. Food Sci.*, 1998, **63** (2), 288-292.
- [12] Khan S.A., Schnepfer C.A., Armstrong R.C.: Foam Rheology: III. Measurement of shear flow properties. *J. Food Rheol.*, 1998, **32**, 69-92.
- [13] Liang Y., Kristinsson H.G.: The influence of pH-induced unfolding and refolding of egg albumin on its foaming properties. *J. Food Sci.*, 2005, **70**, C222-C230.
- [14] Luck P.J., Bray N., Foegeding E.A.: Factors determining yield stress and overrun of whey protein foams. *J Food Sci*, 2001, **69** (5), 1667-1861.
- [15] McGee H., Long S.R., Briggs W.R.: Why whip egg whites in copper bowls? *Nature*, 1984, **308**, 667-668.
- [16] Mine Y.: Recent advances in understanding of egg white protein functionality. *Trends Food Sci. Technol.*, 2005, **6**, 225-232.
- [17] Mleko S., Glibowski P., Gustaw W., Janas P.: Calcium ions induced gelation of double heated whey protein isolate. *J. Food Sci. Tech.*, 2002, **39** (5), 563-565.
- [18] Mleko S., Kristinsson H.G., Liang Y., Gustaw W.: Rheological properties of foams generated from egg albumin after pH treatment. *LWT*, 2007, **40**, 908-914.
- [19] Murray B.: S.: Stabilization of bubbles and foams. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 2007, **12**, 232-241.
- [20] Niranjana K.: An introduction to bubble mechanics in foods. *Bubbles in Food*. Eagan Press, St Paul, Minnesota, USA, 1999, pp. 75-82.
- [21] Pernell C.W., Foegeding E.A., Luck P.J., Davis J.P.: Properties of whey and egg white protein foams. *Colloid Surface Physicochem. Eng. Aspect*, 2002, **204**, 9-21.
- [22] Pernell C.W., Foegeding E.A., Daubert C.R.: Measurement of the yield stress of protein foams by vane rheometry. *J. Food Sci.*, 2000, **65** (1), 110-114.
- [23] Poole S., West S.I., Walters C.: Protein-protein interactions: their importance in foaming of heterogeneous protein systems. *J. Sci. Food Agric.*, 1984, **35**, 701-711.
- [24] Raikos V., Campbell L., Euston R.S.: Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. *Food Res. Int.*, 2007, **40**, 347-355.
- [25] Sołowiej B., Gustaw W., Glibowski P., Szwałgier D., Czernecki T.: Właściwości reologiczne oraz struktura polimerów izolatu białek serwatkowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2** (47), 325-333.
- [26] Sołowiej B.: Wpływ chlorku sodu na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych. *Mat. Sesji Naukowej. „Jakość i prozdrowotne cechy żywności”*, UP Wrocław, 2010, pp. 119-130.
- [27] Tabilo-Munizaga G., Barbosa-Canovas G.V.: Rheology for the food industry. *J. Food Eng.*, 2005, **67**, 147-156.
- [28] Thakur R.K., Vial Ch., Djelveh G.: Effect of pH of food emulsions on their continuous foaming using a mechanically agitated column. *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2006, **7**, 203-210.
- [29] Wilde P.J., Clark D.C.: Foam formation and stability. *Methods of testing protein functionality*. G.M. Hall, Blackie Academic & Professional, London, 1996, pp. 110-152.

- [30] Zhang Z., Dalgleish D.G., Goff H.D.: Effect of pH and ionic strength on competitive protein adsorption to air/water interfaces in aqueous foams made with mixed milk proteins. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, **34**, 113-121.


### EFFECT OF SODIUM CHLORIDE ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FOAMS OBTAINED FROM POWDERED HIGH WHIP ALBUMIN

#### Summary

The objective of this paper was to determine the effect of sodium chloride addition on rheological properties of foams obtained from powdered high whip albumin. Solutions were made from albumin preparation used in the investigation; their albumin concentration rates were: 2, 6, and 10 %. The following molar concentration rates of NaCl solutions were applied [mM]: 60, 120, 240, and 480. The foams were produced by whipping 50 ml of the solution in lab high-wall beakers of 600 ml volume using a Philips Essence mixer. The whipping time for each solution sample was 2 minutes.

The rheological properties of foams were analyzed using an oscillatory ThermoHaake RS 300 rheometer (ThermoHaake, Karlsruhe, Germany). The yield stress ( $\tau_0$ ) measurements were performed at a constant shear velocity of  $0.01 \text{ s}^{-1}$  using a vane tool and a system of two plates that were parallel to each other. In the oscillation test, a linear range of viscoelasticity of foams analyzed was determined at a frequency of 1 Hz and for the deformation range between 0.002 and 0.05 %. Furthermore, the storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli were determined as was the phase angle ( $\delta$ ) value for the oscillation frequency ranging from 0.1 to 10.00 Hz and for the deformation rate of 0.003 %. The measurements were three times repeated. Also, for all the solutions investigated, the values of foam overrun ( $\Phi$ ) were calculated.

The rheological properties of the foams produced depended on the concentration rates of the preparation applied and NaCl. The foams produced from the solutions with the highest albumin concentration were characterized by the best rheological properties. The increase in the molar concentration of NaCl to a value of 120 mM in the solutions analyzed caused the yield stress and overrun increase to systematically increase. However, when the sodium chloride concentration continued to increase, the values of the above indicated parameters decreased, thus, proving the deterioration of the rheological properties of foams under analysis.

**Key words:** albumin, NaCl, foams, rheological properties 

ROBERT BOROWIAK, GRZEGORZ LEŚNIEWSKI

## PRÓBA ZWIĘKSZENIA FUNKCJONALNOŚCI PREPARATÓW OTRZYMANÝCH METODĄ WYSOKOTEMPERATUROWEJ MODYFIKACJI LIZOZYMU

### Streszczenie

Lizozym jest enzymem hydrolitycznym o silnym działaniu przeciwbakteryjnym, a jego modyfikacja dodatkowo wzmacnia to działanie. Zmodyfikowany enzym wykazuje zwiększoną użyteczność, co umożliwia jego szersze praktyczne wykorzystanie. W dotychczasowych badaniach nad lizozymem opracowano kilka metod jego modyfikacji w tym termiczne i termiczno-chemiczne. Efektem ubocznym tego typu modyfikacji jest częściowa nieodwracalna denaturacja enzymu. Wpływa ona na pogorszenie właściwości zmodyfikowanego lizozymu, a w wyniku zmniejszenia jego rozpuszczalności w środowisku wodnym ogranicza praktyczne zastosowanie otrzymanych preparatów. Celem pracy była próba zwiększenia funkcjonalności termicznie zmodyfikowanego enzymu poprzez wyeliminowanie z preparatu frakcji nierozpuszczalnej. W wyniku frakcjonowania w środowisku obojętnym otrzymano preparat o całkowitej rozpuszczalności i aktywności hydrolitycznej 10 000 U/mg. Najwyższą wydajność procesu frakcjonowania (75 %) uzyskano w środowisku kwaśnym z zastosowaniem 0,18 % kwasu solnego.

**Słowa kluczowe:** lizozym, modyfikacja, rozpuszczalność, funkcjonalność, frakcjonowanie

### Wprowadzenie

Lizozym jest enzymem należącym do grupy hydrolaz glikozydowych (E.C. 3.2.1.17). Katalizuje rozkład muraminy – peptydoglikanu będącego składnikiem budulcowym bakteryjnych ścian komórkowych. Jego działanie polega na rozkładzie wiązań  $\beta$ -1,4-glikozydowych między kwasem N-acetylmuraminowym a N-acetyloglukozaminą i prowadzi do zniszczenia komórki bakteryjnej pozbawionej ściany komórkowej pod wpływem wysokiego ciśnienia osmotycznego. Oprócz właściwości antybakteryjnych enzym wykazuje również wiele innych cennych właściwości, w tym działanie przeciwwirusowe i przeciugrzybiczne [13, 18]. Cząsteczkę lizozymu tworzy pojedynczy łańcuch polipeptydowy zbudowany ze 129 aminokwasów. Grupy polarne

zlokalizowane są na powierzchni cząsteczki i decydują o jej hydrofilowym charakterze, natomiast grupy hydrofobowe zlokalizowane są w jej wnętrzu [7, 24, 28]. W układzie przestrzennym enzymu występują cztery wiązania poprzeczne w postaci mostków disiarczkowych, które determinują jego wysoką termostabilność [9, 28, 29]. W przyrodzie lizozym występuje w większości wydzielin, płynów ustrojowych oraz tkanek ludzkich i zwierzęcych. Jest ważnym składnikiem śliny i łez, znajduje się także we krwi i limfie. Dużą zawartość enzymu stwierdzono w wielu narządach. Wykazano jego obecność również w niektórych roślinach, bakteriach i bakteriofagach. Dzięki właściwościom antibakteryjnym lizozym odgrywa ważną rolę w ochronie treści jaja ptaków przed zanieczyszczeniem mikrobiologicznym. Bogate źródło lizozymu stanowi białko jaja kurzego, w którym jego udział wynosi ok. 3,5 %, stąd stało się ono podstawowym surowcem do przemysłowego pozyskiwania tego enzymu [24, 29, 31].

Lizozym charakteryzuje się wieloma korzystnymi właściwościami umożliwiającymi jego zastosowanie w przemyśle spożywczym; jest dopuszczony do stosowania w produkcji i utrwalaniu żywności [4, 14]. Dzięki wysokiej stabilności termicznej zachowuje aktywność lityczną w szerokim zakresie temperatury, m.in. wobec *E. coli*, co przyczyniło się do jego wykorzystania w konserwacji produktów mięsnych i rybnych [7, 13]. W przemyśle serowarskim używany jest do produkcji serów dojrzewających, jako składnik redukujący liczbę bakterii kwasu masłowego, szczególnie *Clostridium tyrobutyricum*, odpowiedzialnej za tzw. późne wzdęcia serów. Warunkuje poprawę cech sensorycznych sera, nie oddziałując na przebieg procesu produkcyjnego i jego dojrzewanie. Jest także stosowany do produkcji mleka w proszku i odżywek dla niemowląt [16, 27, 30]. Lizozym wykorzystywany jest do monitorowania obecności bakterii kwasu mlekowego w piwie, nie wpływając przy tym na jego właściwości sensoryczne i stabilność piany [5]. Tę samą funkcję spełnia przy produkcji wina, umożliwiając uzyskanie produktu o wysokiej jakości [8]. Skuteczne działa jako czynnik hamujący rozwój tzw. hiochi-bakterii w sake [32]. Ze względu na duże zróżnicowanie produktów spożywczych enzym stosowany jest w różnej formie, m.in. jako dodatek do przetworów, środek powlekający, a także jako składnik roztworów do moczenia lub spryskiwania wyrobów gotowych.

Oprócz zastosowania w przemyśle spożywczym, lizozym wykorzystywany jest również w medycynie i weterynarii, m.in. w leczeniu infekcji bakteryjnych, wirusowych i grzybiczych, jako lek przeciwbólowy w chorobach nowotworowych, a także w terapii leukemii wywołanej promieniowaniem jonizującym [6, 9, 26]. Enzym istotnie wspomaga terapię antybiotykami, antyseptykami, kortykosteroidami i enzymami proteolitycznymi [13, 15].

W przyrodzie lizozym występuje głównie w postaci monomeru, który działa przede wszystkim na bakterie Gram-dodatnie. Działanie lityczne wobec bakterii Gram-ujemnych jest mocno ograniczone ze względu na to, że ich ściany komórkowe zawie-

rają dodatkowe polipeptydy, lipoproteidy i lipopolisacharydy tworzące warstwę ochronną, która utrudnia dostęp enzymu i może powodować jego inaktywację [18, 25]. Zjawisku temu można przeciwdziałać przeprowadzając modyfikacje lizozymu. Opracowano dotąd szereg metod modyfikacji enzymu, w wyniku których powstają jego oligomeryczne formy o szerszym zakresie aktywności przeciwbakteryjnej [10, 11, 18, 24]. Wykazano, że spolimeryzowany lizozym działa niszcząco na ściany komórkowe bakterii Gram-ujemnych, zachowując pełną aktywność antybakteryjną przeciw bakteriom Gram-dodatnim, a wobec niektórych szczepów jest nawet skuteczniejszy w porównaniu z monomerem [1, 2, 3, 12, 18, 21, 22, 24]. Istnienie enzymu o tak szerokiej aktywności przeciwbakteryjnej umożliwia jego efektywniejsze wykorzystanie w przemyśle spożywczym, medycynie oraz weterynarii.

Jednym z czynników intensywnie wspomagających oligomeryzację jest oddziaływanie wysokiej temperatury. Jak wynika z prac przeprowadzonych w Katedrze Zarządzania Jakością Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, najlepszy dotychczas efekt modyfikacji uzyskano, stosując metodę wysokotemperaturową (95 °C) [19, 20]. Takie warunki prowadzą do powstania, obok dimeru, również trimeru enzymu. Skutkiem oddziaływania wysokiej temperatury jest postępująca denaturacja lizozymu spowodowana zerwaniem wiązań disiarczkowych i rozfałdowaniem białka. Wyeksponowane na powierzchnię cząsteczki reszty tryptofanowe, zwiększając powierzchnię hydrofobową enzymu, prowadzą do jego oligomeryzacji. To z kolei powoduje zmniejszenie właściwej dla monomeru aktywności hydrolitycznej i pojawienie się nowej aktywności antybakteryjnej działającej na bakterie Gram-ujemne [11, 18, 22]. Zmiany denaturacyjne, towarzyszące procesom modyfikacji termicznej, przyczyniają się również do zmniejszenia rozpuszczalności uzyskanych preparatów, co prowadzi do utraty części właściwości przeciwbakteryjnych i w znacznym stopniu ogranicza ich dalsze zastosowanie.

Celem niniejszej pracy było zwiększenie funkcjonalności preparatów otrzymanych metodą wysokotemperaturowej modyfikacji lizozymu poprzez poprawę ich rozpuszczalności.

### **Material i metody badań**

Podstawowym materiałem do badań był preparat termicznie zmodyfikowanego lizozymu otrzymany metodą wysokotemperaturową, opracowaną w Katedrze Zarządzania Jakością Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu [20], który poddano procesowi frakcjonowania.

Frakcjonowanie prowadzono metodą roztwarzania preparatu wyjściowego o stężeniu [%]: 1, 5, 10 i 15 w środowisku wodnym oraz w roztworze 0,5 % kwasu octowego i 0,18 % kwasu solnego. Proces prowadzono w reaktorze analitycznym Syncore Analyst firmy Büchi (Szwajcaria) w temp. 20 °C. Otrzymane zawiesiny wirowano

w wirówce Beckman J-21 C, przez 15 min z prędkością 12 tys. obr./min w celu oddzielenia części rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej. Osady odrzucano, a uzyskane frakcje supernatantu suszono liofilizacyjnie przy użyciu liofilizatora GT3 firmy Leybold-Hareus (Niemcy). Otrzymane po wysuszeniu preparaty poddawano badaniom analitycznym, obejmującym: ocenę składu oligomerycznego, oznaczanie aktywności hydrolytycznej oraz rozpuszczalności w środowisku wodnym. Obliczano również wydajność procesu frakcjonowania.

Określenie udziału oligomerycznych form lizozymu w badanych próbach prowadzono metodą SDS-PAGE [17, 18] przy użyciu aparatu SE-600 (Hoefer Scientific Instruments, USA), w 6 % żelu zagęszczającym, przy natężeniu prądu 60 mA i w 12,5 % żelu rozdzielającym, przy natężeniu 90 mA. Próby o stężeniu 10 mg/ml i objętości 10  $\mu$ l наносzono na żel. Po zakończonym rozdziale żel utrwalano przez 60 min w roztworze utrwalającym złożonym z kwasu octowego, metanolu i wody destylowanej w stosunku 1 : 5 : 4, a następnie barwiono przez 20 h w 10 % roztworze kwasu octowego z dodatkiem barwnika Coomassie Brilliant R-250 (Fisher Scientific, USA). Wybarwione żele odbarwiano w 10 % kwasie octowym. Odbarwione żele skanowano, a ich obrazy przechowywano jako pliki komputerowe. Ilościowy udział poszczególnych form oligomerycznych lizozymu w badanych preparatach określano densytometrycznie, korzystając z programu komputerowego TotalLab Quant (Nonlinear Dynamics Ltd., USA).

Aktywność hydrolytyczną lizozymu oznaczano metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem zjawiska zmniejszenia zmętnienia zawiesiny bakteryjnej *Micrococcus lysodeikticus* (Sigma-Aldrich Co., USA) w wyniku dodania do niej enzymu [23]. W badaniach używano spektrofotometru Stv VSU-28 (Carl Zeiss, Niemcy). Absorbancję mierzono przy długości fali  $\lambda = 450$  nm, w temp. 21 °C.

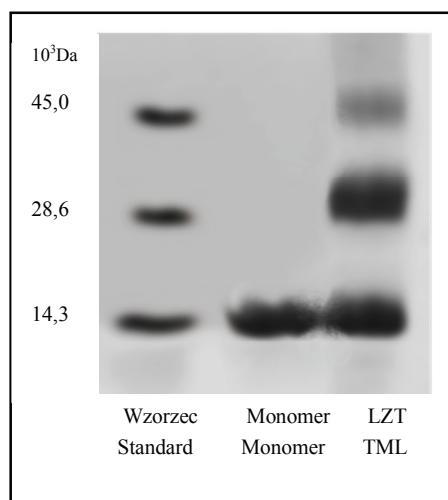
Rozpuszczalność badano metodą suszarkową. Jako rozpuszczalnik stosowano wodę destylowaną.

Wydajność frakcji rozpuszczalnej obliczano, po liofilizacyjnym wysuszeniu prób, z ilorazu masy części rozpuszczalnej i masy preparatu użytego w procesie frakcjonowania.

Wszystkie oznaczenia wykonano w pięciu powtórzeniach. Analizę statystyczną wyników badań przeprowadzono przy użyciu programu Statistica PL 10.0. Wykonano podstawowe obliczenia statystyczne dla każdej zmiennej, wyznaczając wartość średnią, odchylenie standardowe, błąd standardowy i przedział ufności. Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Za statystycznie istotne uznano zależności na poziomie istotności  $p = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Badaniom poddano preparat termicznie zmodyfikowanego lizozymu o aktywności hydrolitycznej 3800 U/mg, którego rozpuszczalność wynosiła 41 %. W wyniku analizy elektroforetycznej wykazano, że preparat ten oprócz monomeru lizozymu, zawierał także jego oligomery w postaci dimeru (36,5 %) i trimeru (27,5 %) (rys. 1).



Rys. 1. Obraz elektroforetyczny monomeru lizozymu oraz preparatu lizozymu uzyskanego metodą modyfikacji wysokotemperaturowej (LZT).

Fig.1. Electrophoretic image of lysozyme monomer and preparation of lysozyme produced using high-temperature modification method (TML).

T a b e l a 1

Charakterystyka preparatów zmodyfikowanego lizozymu, otrzymanych przez frakcjonowanie w H<sub>2</sub>O.  
Profiles of preparations of modified lysozyme produced using fractionation in H<sub>2</sub>O.

Próba Sample	Stężenie preparatu Preparation concentration [%]	Udział oligomerów Content of Oligomers [%]	Aktywność hydrolityczna Hydrolytic activity [U/mg]	Rozpuszczalność w wodzie Water solubility [%]	Wydajność procesu Process efficiency [%]
1	1	59,5 <sup>b</sup>	9511 <sup>a</sup>	100	35,2 <sup>c</sup>
2	5	59,1 <sup>a</sup>	9556 <sup>ab</sup>	100	35,1 <sup>c</sup>
3	10	59,2 <sup>ab</sup>	9608 <sup>ab</sup>	100	20,1 <sup>b</sup>
4	15	60,2 <sup>c</sup>	9653 <sup>b</sup>	100	13,5 <sup>a</sup>

Objaśnienie: / Explanatory note:

a - c – wartości średnie oznaczone w kolumnach różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $p \leq 0,05$ ;  $n = 5$  / mean values in the columns and denoted by different letters differ statistically significantly at  $p \leq 0.05$ ;  $n = 5$ .



W wyniku przeprowadzonego frakcjonowania uzyskano preparaty (1 - 12), których charakterystykę przedstawiono w tab. 1 - 3. Otrzymane próby zawierały oligomery enzymu w ilości zbliżonej do ich udziału w preparacie poddanym frakcjonowaniu. Preparaty otrzymane w środowisku obojętnym (H<sub>2</sub>O) zawierały ich ok. 4 - 5 % mniej, a ich ilość nie zależała od stężenia lizozymu w roztworze (próby 1 - 4). Udział oligomerów w preparatach uzyskanych przez frakcjonowanie w środowisku kwaśnym (0,5 % CH<sub>3</sub>COOH i 0,18 % HCl) zwiększał się wraz ze wzrostem stężenia enzymu, osiągając wartości w zakresie 63 - 67 % (próby 5 - 12).

Tabela 2

Charakterystyka preparatów zmodyfikowanego lizozymu, otrzymanych przez frakcjonowanie w 0,5 % roztworze CH<sub>3</sub>COOH.

Profiles of preparations of modified lysozyme produced using fractionation in 0.5 % CH<sub>3</sub>COOH solution.

Próba Sample	Stężenie preparatu Preparation concentration [%]	Udział oligomerów Content of Oligomers [%]	Aktywność hydrolityczna Hydrolytic activity [U/mg]	Rozpuszczalność w wodzie Water solubility [%]	Wydajność procesu Process efficiency [%]
5	1	62,9 <sup>a</sup>	6122 <sup>d</sup>	87,3 <sup>d</sup>	62,1 <sup>d</sup>
6	5	64,1 <sup>abc</sup>	5968 <sup>c</sup>	85,2 <sup>c</sup>	60,4 <sup>c</sup>
7	10	65,3 <sup>bc</sup>	5807 <sup>b</sup>	83,6 <sup>b</sup>	33,5 <sup>b</sup>
8	15	65,8 <sup>c</sup>	5652 <sup>a</sup>	81,7 <sup>a</sup>	20,8 <sup>a</sup>

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory note as in Tab. 1.

Tabela 3

Charakterystyka preparatów zmodyfikowanego lizozymu, otrzymanych przez frakcjonowanie w 0,18 % roztworze HCl.

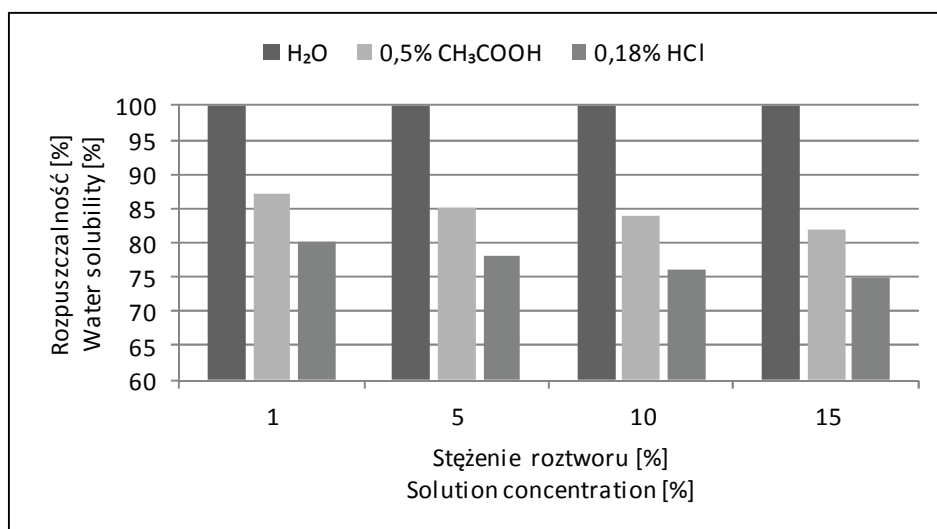
Profiles of preparations of modified lysozyme produced using fractionation in 0.18 % HCl solution.

Próba Sample	Stężenie preparatu Preparation concentration [%]	Udział oligomerów Content of Oligomers [%]	Aktywność hydrolityczna Hydrolytic activity [U/mg]	Rozpuszczalność w wodzie Water solubility [%]	Wydajność procesu Process efficiency [%]
9	1	63,6 <sup>a</sup>	5801 <sup>d</sup>	80,2 <sup>d</sup>	75,8 <sup>c</sup>
10	5	64,2 <sup>b</sup>	5683 <sup>c</sup>	78,2 <sup>c</sup>	75,4 <sup>c</sup>
11	10	65,5 <sup>c</sup>	5561 <sup>b</sup>	76,0 <sup>b</sup>	50,4 <sup>b</sup>
12	15	66,4 <sup>d</sup>	5441 <sup>a</sup>	74,6 <sup>a</sup>	33,3 <sup>a</sup>

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory note as in Tab. 1.

Wszystkie uzyskane preparaty charakteryzowała wyższa, w stosunku do zmodyfikowanego lizozymu, aktywność hydrolityczna. W przypadku preparatów frakcjono-

wanych w środowisku obojętnym była ona najwyższa i wynosiła ok. 9600 U/mg, stanowiąc 2,5-krotność aktywności preparatu wyjściowego. Najniższą aktywność hydrolytyczną wykazywały preparaty uzyskane przez frakcjonowanie w roztworze kwasu solnego (próby 9 - 12). Statystycznie nie wykazano istotnego wpływu stężenia lizozymu w roztworze na aktywność hydrolytyczną otrzymanych preparatów. Oznaczone wartości tego parametru były ściśle związane z rozpuszczalnością otrzymanych preparatów. Aktywność hydrolytyczna była zdecydowanie wyższa w przypadku prób frakcjonowanych w środowisku obojętnym, które niezależnie od stężenia wykazywały 100 % rozpuszczalność w środowisku wodnym. Środowisko kwaśne, w nieznacznie mniejszym stopniu niż środowisko obojętne, wpływało na poprawę rozpuszczalności zmodyfikowanego lizozymu, a dodatkowo powodowało zwiększenie jego aktywności hydrolytycznej. Kwas octowy okazał się lepszym rozpuszczalnikiem od kwasu solnego i korzystniej wpłynął na rozpuszczalność otrzymanych preparatów. Wynosiła ona od 82 % w przypadku roztworu o największym stężeniu lizozymu do 87 % w przypadku roztworu o najmniejszym jego stężeniu i w stosunku do kwasu solnego była wyższa średnio o 7 %. Istotny wpływ rodzaju rozpuszczalnika i stężenia próby na rozpuszczalność uzyskanych preparatów przedstawiono na rys. 2.

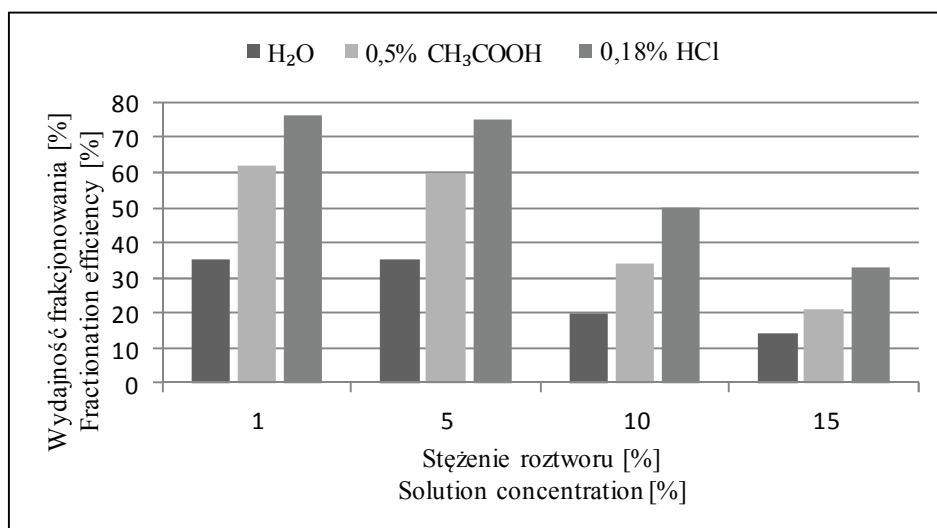


Rys. 2. Rozpuszczalność preparatów zmodyfikowanego lizozymu w zależności od stężenia roztworu i rodzaju rozpuszczalnika zastosowanego w procesie frakcjonowania.

Fig. 2. Solubility of preparations of modified lysozyme depending on the solution concentration and type of solvent used in fractionation process.

W zależności od warunków prowadzenia procesu, frakcjonowanie przebiegało z różną wydajnością (rys. 3). Pomimo całkowitej rozpuszczalności preparatów uzyska-

nych w środowisku obojętnym, proces ten przebiegał z najmniejszą wydajnością dochodzącą do 35 %. Pozyskiwanie preparatów termicznie zmodyfikowanego lizozymu o zwiększonej funkcjonalności, z największą wydajnością przebiegało w środowisku kwaśnym, podczas frakcjonowania w 0,18 % roztworze kwasu solnego przy stężeniu 1 - 5 %. Zastosowanie 0,5 % kwasu octowego również korzystnie wpłynęło na wydajność frakcjonowania. W zakresie stężeń 1 - 5 % obserwowane zwiększenie wydajności – było jednak średnio o ok. 14 % niższe niż podczas rozpuszczania w roztworze kwasu solnego. Spowodowane to było mniejszą rozpuszczalnością zmodyfikowanego lizozymu w roztworze słabszego kwasu, który z kolei w mniejszym stopniu wpłynął na rozpuszczalność otrzymanych preparatów w środowisku wodnym. Znaczne zmniejszenie wydajności stwierdzono w próbach o stężeniu powyżej 5 %. Nasylenie roztworu powodowane dalszym wzrostem stężenia sprawiało, że znaczna ilość aktywnego enzymu wytrącała się w postaci osadu, co w negatywny sposób wpłynęło na wydajność procesu.



Rys. 3. Wydajność frakcjonowania w zależności od stężenia roztworu i rodzaju rozpuszczalnika zastosowanego podczas procesu.

Fig. 3. Efficiency of fractionation depending on solution concentration and type of solvent used during process.

Dzięki zastosowaniu proponowanej metody poprawy funkcjonalności termicznie zmodyfikowanego lizozymu uzyskano dobre efekty w przypadku każdego z przedstawionych sposobów frakcjonowania enzymu. Otrzymane preparaty charakteryzowały się bardzo wysoką, a nawet całkowitą rozpuszczalnością w środowisku wodnym, co

stanowi podstawę ich dalszego praktycznego wykorzystania. Preparaty te wykazywały także wysoką aktywność hydrolityczną oraz zawierały formy oligomeryczne w ilości porównywalnej z ich zawartością w preparacie otrzymanym bezpośrednio po wysokotemperaturowej modyfikacji enzymu.

Stwierdzono, że przedstawiony w pracy sposób poprawy właściwości termicznie zmodyfikowanego lizozymu jest skuteczną metodą zwiększenia jego funkcjonalności i może być wprowadzony jako jeden ze standardowych etapów procesu modyfikacji enzymu.

### Wnioski

1. Frakcjonowanie preparatu termicznie zmodyfikowanego lizozymu metodą roztwarzania w środowisku obojętnym jest skuteczną metodą zwiększania jego funkcjonalności. Uzyskane preparaty charakteryzuje całkowita rozpuszczalność oraz wysoka aktywność hydrolityczna.
2. Frakcjonowanie w środowisku kwaśnym zapewnia znaczną poprawę rozpuszczalności preparatu lizozymu i 1,5-krotnie zwiększa jego aktywność hydrolityczną.
3. Ze względu na poprawę właściwości funkcjonalnych frakcjonowanie najkorzystniej jest prowadzić w środowisku obojętnym, a ze względu na wydajność procesu – w środowisku kwaśnym.
4. Z uwagi na straty aktywnego enzymu i zmniejszoną wydajność procesu, frakcjonowanie należy prowadzić z roztworów o stężeniu lizozymu nie większym niż 5 %.

### Literatura

- [1] Cegielska-Radziejewska R., Leśniewski G., Kijowski J.: Antibacterial activity of lysozyme modified by membrane technique. *EJPAU, Food Sci. Technol.*, 2003, **6** (2), 1-6.
- [2] Cegielska-Radziejewska R., Leśniewski G., Kijowski J.: Properties and application of egg white lysozyme and its modified preparations - a review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58** (1), 5-10.
- [3] Cegielska-Radziejewska R., Leśniewski G., Kijowski J.: Antibacterial activity of hen egg white lysozyme modified by thermochemical technique. *Eur. Food Res. Technol.*, 2009, **228**, 841-845.
- [4] Cunningham F.E., Proctor V.A., Goetsch S.I.: Egg-white lysozyme as food preservative. *Poult. Sci. J.*, 1991, **47**, 142.
- [5] Daeschel M.A., Bruslind L., Clawson J.: Application of the enzyme lysozyme in brewing. *Master Brewer's Association of the Americas Technical Quarterly*, 1999, **36** (2), 219-222.
- [6] Danyluk B., Kijowski J.: Wpływ monomeru lizozymu na rozwój bakterii *Clostridium tyrobutyricum*. *Przem. Spoż.*, 2001, **12**, 16-19.
- [7] Davis C., Reeves R.: High value opportunities from the chicken egg. A report for the Rural Industries Research and Development Corporation, 2002: (<http://www.rirdc.gov.au/reports/EGGS/02-094.pdf>).
- [8] Gerbaux V., Villa A., Monamy C., Bertrand A.: Use of lysozyme to inhibit malolactic fermentation and to stabilize wine after malolactic fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1997, **48** (1), 49-54.

- [9] Gołąb K., Warwas M.: Białka jaja kurzego - właściwości biochemiczne i zastosowania. *Adv. Clin. Exp. Med.*, 2005, **14** (5), 1001-1010.
- [10] Ibrahim H.R., Hatta H., Fujiki M., Kim M., Yamamoto T.: Enhanced antimicrobial action of lysozyme against Gram-negative and Gram-positive bacteria due to modification with perillaldehyde. *Agric. Food Chem.*, 1994, **42**, 1813-1817.
- [11] Ibrahim H.R., Higashiguchi S., Juneja L.R., Kim M., Yamamoto T.: A structural phase of heat-denatured lysozyme with novel antimicrobial action. *Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 1416-1420.
- [12] Kijowski J., Cegielska-Radziejewska R., Leśniewski G.: Antibacterial action of modified hen egg white lysozyme. *World Poult. Sci. J.*, 2006, **62**, 162-168.
- [13] Kijowski J., Leśniewski G.: Wykorzystanie lizozymu do utrwalania żywności w diagnostyce medycznej i farmakologii. *Biotechnologia*, 1995, **2** (29), 130-140.
- [14] Kijowski J., Leśniewski G.: Separation, polymer formation and antibacterial activity of lysozyme. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1999, **3**, 3-16.
- [15] Kopeć W., Trziszka T.: Lizozym i jego charakterystyka. Izolacja i możliwości praktycznego zastosowania. *Przem. Spoż.*, 1997, **3**, 36-37.
- [16] Koterska B., Poznańska S., Lewicki C., Ryduzik W.: Inhibition of butyric acid fermentation in cheese by addition of lysozyme in the form of egg-white. *Dodatek Naukowy*, 1972, **4**, 5-7.
- [17] Laemmli U.K.: Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 1970, **227** (5259), 680-685.
- [18] Leśniewski G.: Fizykochemiczne metody modyfikacji i pomiaru aktywności lizozymu. *Rozpr. nauk. Wyd. AR w Poznaniu, Poznań 2007*, 387, ss. 1-104.
- [19] Leśniewski G.: Nowe sposoby fizykochemicznej modyfikacji lizozymu. *Nauka. Przyroda. Technologie*, 2009, **3** (4), 1-18.
- [20] Leśniewski G., Borowiak R.: Wysokotemperaturowa modyfikacja lizozymu. *Acta Sci. Pol. Biotechnol.*, 2010, **9** (2), 23-32.
- [21] Leśniewski G., Cegielska-Radziejewska R., Kijowski J.: Antibacterial activity of thermally modified lysozyme. *EJPAU, Food Sci. Technol.*, 2001, **2**, 1-9.
- [22] Leśniewski G., Cegielska-Radziejewska R., Kijowski J.: Thermally and chemical-thermally modified lysozyme and its bacteriostatic activity. *World Poult. Sci. J.*, 2004, **60**, 303-310.
- [23] Leśniewski G., Kijowski J.: Metody badania aktywności enzymatycznej oraz oznaczanie ilościowe lizozymu z białka jaja kurzego. *Przem. Spoż.*, 1995, **12**, 476-479.
- [24] Leśniewski G., Kijowski J.: Lysozyme. In: *Bioactive Egg Compounds*. Eds.: R. Huopalathi, R. Lopez, M. Anton, R. Schade. Springer-Verlag, Berlin 2007, pp. 33-42.
- [25] Ohno N., Morrison D.C.: Effects of lipopolysaccharide chemotype structure on binding and inactivation of hen egg lysozyme. *Eur. J. Biochem.*, 1989, **186**, 621-627.
- [26] Proctor V.A., Cunningham F.E.: The chemistry of lysozyme and its use as a food preservative and a pharmaceutical, *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1988, **26** (4), 359-395.
- [27] Stadhouders J., Stegink H., Van den Berg G., Van Ginkel W.: The use of lysozyme to prevent butyric fermentation in gouda Cheese. The limited effect of the enzyme. *Meijeritieteellinen Aikakauskirja*, 1987, **44** (1) 23-35.
- [28] Tomizawa H., Yamada H., Imoto T.: The mechanism of irreversible inactivation of lysozyme at pH 4 and 100 °C. *Biochemistry*, 1994, **33**, 130-132.
- [29] Trziszka T., Kopeć W.: Lizozym i jego charakterystyka. *Przem. Spoż.*, 1997, **1**, 41-43.
- [30] Wasserfall F.E., Voss E., Prokopek D.: Studies on cheese ripening. V. The use of lysozyme instead of nitrate to inhibit late blowing of cheese. *Kiel. Milchwirtsch. Forschungsber.*, 1976, **28**, 3-16.
- [31] Wisłowska M., Smirnow J.: Lizozym i jego znaczenie biologiczne. *Reumatologia*, 2000, **38** (3), 368-372.

- [32] Yajima M., Hidaka Y., Matsuoka Y.: Studies on egg-white lysozyme as a preservative of sake. *J. Ferment. Technol.*, 1968, **46**, 782-788.

**ATTEMPT TO INCREASE FUNCTIONALITY OF PREPARATIONS PRODUCED  
BY HIGH-TEMPERATURE MODIFICATION OF LYSOZYME**

S u m m a r y

Lysozyme is a hydrolytic enzyme with potent antibacterial activity; its modification further enhances this effect. The modified enzyme shows an improved usability, thus, providing for wider practical utilization thereof. In the hitherto studies on lysozyme, several lysozyme modification methods have been developed including thermal and thermo-chemical methods. A side effect of this type of modification is partial irreversible enzyme denaturation. It induces the worsening of properties of the modified lysozyme and, as a result of its decreased solubility in the water environment, it reduces the practical application of the produced preparations. The objective of this study was an attempt to increase the functionality of thermally modified enzyme through the elimination of insoluble fraction from the preparation. The fractionation performed in a neutral environment resulted in producing a preparation of a complete solubility and hydrolytic activity of 10 000 U/mg. The highest efficiency of the fractionation process (75 %) was achieved in an acidic environment with the use of a 0.18 % hydrochloric acid.

**Key words:** lysozyme, modification, solubility, functionality, fractionation ☒

JAROSŁAWA RUTKOWSKA, IZABELA SINKIEWICZ, AGATA ADAMSKA

## PROFIL KWASÓW TŁUSZCZOWYCH MLEKA POCHODZĄCEGO OD KRÓW ŻYWIANYCH W SYSTEMIE TMR

### Streszczenie

W pracy analizowano profil kwasów tłuszczowych (KT) mleka pochodzącego od krów żywionych w systemie TMR (*Total Mixed Ratio*) w cyklu rocznym, uwzględniając skład lipidów paszy. Pasze objętościowe (kiszonka z kukurydzy i sianokiszonka) były znaczącym źródłem PUFA, zwłaszcza pochodzące z roku 2009, a ich skarmianie rozpoczęto w okresie jesiennym. W składzie KT mleka z tego okresu stwierdzono znacznie większą zawartość: MUFA, CLA i kwasu linolowego w porównaniu z pozostałymi sezonami. Różnice te były spowodowane zmianami zawartości KT zachodzącymi podczas przechowywania pasz, np. w kieszonce z kukurydzy stwierdzono zmniejszenie zawartości kwasu  $\alpha$ -linolenowego z 14,50 do 6,43 g·100 g<sup>-1</sup> KT. Cenną zaletą profilu KT badanego mleka była znaczna zawartość prozdrowotnych KT należących do nieparzystych i rozgałęzionych (OBCFA) – 4,86 g·100 g<sup>-1</sup> KT oraz nasyconych krótko- i średniołańcuchowych (SCFA) – 15,10·100 g<sup>-1</sup> KT.

**Słowa kluczowe:** skład pasz, żywienie krów w systemie TMR, kwasy tłuszczowe mleka

### Wprowadzenie

Tłuszcz mleczny jest w diecie człowieka najłatwiej trawionym tłuszczem zwierzęcym. Stwierdzono, że w jego skład wchodzi ponad 400 kwasów tłuszczowych różniących się między sobą nie tylko strukturalnie, ale również właściwościami biologicznymi i żywieniowymi [5, 14].

Żywienie krów jest najważniejszym czynnikiem pozagenetycznym wpływającym na ilość, skład oraz jakość produkowanego mleka [23, 24]. Pasze charakteryzują się specyficznym składem, dzięki czemu hodowca poprzez odpowiednie ich zestawienie może wpłynąć na zawartość składników w mleku. Sposób żywienia wywiera największy wpływ na zawartość tłuszczu. Wg danych literaturowych [10, 17, 21, 24] zwiększenie jego zawartości jest wprost proporcjonalne do udziału pasz o dużej zawartości



włókna pokarmowego. Należy zatem skarmiać więcej pasz objętościowych. Wiąże się to z hydrolizą oraz fermentacją przeprowadzaną przez mikroorganizmy w żwaczu, których enzymy rozkładają celulozę, hemicelulozy oraz inne węglowodany strukturalne, w wyniku czego powstają kwasy: octowy, propionowy oraz masłowy, spośród których kwas octowy jest głównym substratem w procesie tworzenia kwasów tłuszczowych i wzrost jego produkcji powoduje zwiększenie udziału tłuszczu w mleku [22].

We współczesnym żywieniu krów można wyróżnić następujące systemy: tradycyjny, PMR, TMR i SCF [15]. System tradycyjny charakteryzuje się oddzielnym skarmianiem pasz objętościowych i treściwych, co stwarza możliwość osobnego ich porcjowania. Bardziej nowoczesnym rozwiązaniem bazującym na stałym dostępie do pełnoporcjowej mieszanki pasz objętościowych, treściwych, witaminowych i mineralnych jest system żywienia TMR (*Total Mixed Ratio*). Zalecany jest on w hodowli krów o wysokim potencjale produkcyjnym, powyżej 8000 kg mleka rocznie. Zaletą stosowania monodiety TMR jest zapewnienie wysokiej zawartości białka w mleku, składnika determinującego wartość odżywczą oraz handlową tego surowca. Ze względów żywieniowych i technologicznych istotnym aspektem jakościowym mleka jest skład frakcji lipidowej, będący przedmiotem wcześniejszych badań [4, 15]. Ważne jest także poznanie składu KT mleka produkowanego systemie TMR w cyklu rocznym, wynikającego ze zmian zachodzących w paszach podczas przechowywania.

Celem pracy było określenie profilu kwasów tłuszczowych w mleku pochodzącym od krów żywionych w systemie TMR, w cyklu rocznym, uwzględniając skład lipidów paszy.

### **Material i metody badań**

Stado doświadczalne, pochodzące z gospodarstwa położonego w województwie wielkopolskim, liczyło 120 krów rasy holsztyńsko-fryzyjskiej (HF). Krowy żywiono w systemie TMR. Próby mleka (łącznie 26) pobierano 2 razy w miesiącu (2009/2010) z wyjątkiem prób z października i listopada, kiedy pobrano po 3 próby, ponieważ był to początek skarmiania paszami z nowej produkcji.

Skład kwasów tłuszczowych (KT) oznaczano zarówno w paszach objętościowych (w kiszonce z kukurydzy i sianokiszonce oraz w zbożowej mieszance paszowej, z różnych okresów przechowywania), jak i w mleku.

Ekstrakcję lipidów z prób pasz prowadzono metodą Folcha [12], stosując mieszaninę chloroform : metanol (2 : 1 v/v). Ekstrakcję substancji tłuszczowej z mleka prowadzono wg zmodyfikowanej metody Rose-Gottlieba [2] wg procedury: do przygotowanej próby mleka dodawano amoniak w celu rozpuszczenia białek, w tym otoczek, z których uwalniana była frakcja lipidowa ekstrahowana rozpuszczalnikami organicznymi. Próby tłuszczu poddawano transmetylacji, przeprowadzając bezpośrednią kon-

wersję do estrów metylowych (FAME), stosując stężony  $H_2SO_4$  jako katalizator (metanol : kwas siarkowy, 94 : 1 v/v).

Analizę profilu KT jako FAME wykonywano metodą chromatografii gazowej, stosując aparat HP-Agilent 6890N wyposażony w dozownik split/splitless (split 1 : 50) oraz detektor FID. Zastosowano kolumnę kapilarną Rtx 2330 (dł.: 100 m; ID: 0,25 mm) z wysokopolarną fazą stacjonarną, temp. kolumny: początkowa 120 °C, końcowa 210 °C, czas analizy 110 min. Temp. dozownika i detektora wynosiła 250 °C, przepływ gazu nośnego (helu): 0,9 ml/min. Do identyfikacji KT zastosowano wzorzec tłuszczu mlecznego CRM 164 (Community Bureau of Reference, EU, Brussels, Belgium) oraz wzorzec Supelco 37 No:47885-U (Sigma Aldrich). Przy użyciu wzorca CRM 164 wyznaczano współczynniki korekcyjne, co pozwoliło na uzyskanie wartości wyrażonych w  $g \cdot 100 g^{-1} KT$ .

Wyniki badań poddano analizie statystycznej z użyciem programu Statistica 9.0 PL (Statsoft Poland). Do wykazania istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi prób z różnych sezonów zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) z testem Tukey'a HSD *post-hoc* dla nierównych licznosci ( $p < 0,05$ ).

## Wyniki i dyskusja

Stwierdzono, że pasze objętościowe, stanowiące podstawę monodiety stada krów, były znaczącym źródłem nienasyconych KT w tym wielonienasyconych KT (PUFA). Średnia roczna zawartość PUFA wynosiła odpowiednio: w kiszonce z kukurydzy  $49 g \cdot 100 g^{-1} KT$ , a w sianokiszonce  $37 g \cdot 100 g^{-1} KT$ . Stwierdzono również zmiany ich zawartości podczas przechowywania (tab. 1). Zmiany te dotyczyły kwasu  $\alpha$ -linolenowego – *c-9 c-12 c-15 C18:3* należącego do PUFA, w przypadku którego stwierdzono zmniejszanie jego zawartości wraz z upływem czasu przechowywania pasz. Wielkość strat kwasu  $\alpha$ -linolenowego była różna w dwóch rodzajach pasz objętościowych. W kiszonce z kukurydzy stwierdzono ponad dwukrotne zmniejszenie zawartości tego kwasu, podczas gdy w sianokiszonce wynosiło około 40 % (w ciągu 7 miesięcy przechowywania).

W próbach mleka zidentyfikowano 31 KT (tab. 2) należących do różnych grup w zależności od liczby atomów węgla i stopnia nienasycenia. Sezon jesienny istotnie różnił się ( $p < 0,05$ ) od pozostałych trzech, ponieważ wtedy następowała zmiana pasz objętościowych – wprowadzano pasze z nowej produkcji. Pomimo że synteza krótko- i średniołańcuchowych KT (SCFA) odbywa się endogennie w gruczole mlecznym, w momencie rozpoczęcia skarmiania paszami pochodzącymi z nowej produkcji stwierdzono różnice pod względem ich zawartości w porównaniu z pozostałymi okresami. W jesieni oznaczono  $13,76 g \cdot 100 g^{-1} KT$ , a w pozostałych okresach średnio  $15,50 g \cdot 100 g^{-1} KT$ . Wartości te były większe niż w pracach innych autorów [15, 26], w których oznaczono: 14 i 11 % SCFA. Krótko- i średniołańcuchowe KT są bardzo

cennymi składnikami tłuszczu mlecznego, ponieważ nie stwarzają ryzyka otyłości, wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe oraz wiele innych prozdrowotnych właściwości [13, 18]. Zidentyfikowano pięć KT należących do SCFA: masłowy C4:0, kapronowy C6:0, kaprylowy C8:0, kaprynowy C10:0 i laurynowy C12:0, spośród których najbardziej wartościowy jest kwas masłowy [18]. W analizowanych próbach mleka oznaczono większą zawartość tego cennego kwasu niż w pracach autorów zajmujących się badaniem składu mleka z systemu TMR żywienia krów [3, 4, 20]. Mniejszą (3-krotnie) jego zawartości (1,05 - 1,87 %) wykazali także Rego i wsp. [25] oraz Wongtangintharn i wsp. [29]. Różnice wynikały najprawdopodobniej z błędów w postępowaniu analitycznym, w którym nie przewidziano lotności tego kwasu.

Tabela 1

Średnia zawartość głównych kwasów tłuszczowych w paszach [ $\text{g} \cdot 100 \text{g}^{-1} \text{KT}$ ].  
Mean content of major fatty acids in forages [ $\text{g} \cdot 100 \text{g}^{-1} \text{FA}$ ].

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Kiszonka z kukurydzy / Corn silage			Sianokiszonka / Haylage		Pasza treściwa Grain concentrates
	15 XI 2009	2 II 2010	26 V 2010	15 XI 2009	26 V 2010	
C14:0	1,05 ± 0,12 <sup>a</sup>	0,60 ± 0,07 <sup>b</sup>	0,52 ± 0,08 <sup>b</sup>	2,40 ± 0,26	2,90 ± 0,28	0,36 ± 0,05
C16:0	13,86 ± 1,76 <sup>a</sup>	16,04 ± 2,06 <sup>b</sup>	18,10 ± 2,19 <sup>b</sup>	23,60 ± 2,98	32,35 ± 3,93	16,54 ± 2,53
C18:0	2,20 ± 0,21	2,34 ± 0,30	2,62 ± 0,39	2,50 ± 0,30	3,70 ± 0,46	2,06 ± 0,20
Σ SFA	17,11 ± 2,68 <sup>a</sup>	18,98 ± 2,65 <sup>a</sup>	21,24 ± 2,78 <sup>b</sup>	28,50 ± 3,32	38,95 ± 4,10	18,96 ± 2,90
c-9 C18:1	21,47 ± 2,85 <sup>a</sup>	22,55 ± 2,98 <sup>ab</sup>	23,62 ± 3,08 <sup>b</sup>	2,67 ± 0,32	3,32 ± 0,45	26,50 ± 3,38
c-9 c-12 C18:2	38,32 ± 4,90	38,41 ± 4,60	38,10 ± 4,78	14,13 ± 1,48	14,10 ± 1,62	42,70 ± 4,96
c-9 c-12 c-15 C18:3	14,50 ± 1,85 <sup>a</sup>	10,68 ± 1,30 <sup>b</sup>	6,43 ± 0,79 <sup>c</sup>	28,65 ± 3,60 <sup>a</sup>	17,60 ± 2,2 <sup>b</sup>	2,92 ± 0,08
Σ PUFA	52,82 ± 5,90 <sup>a</sup>	49,09 ± 5,85 <sup>b</sup>	44,53 ± 5,24 <sup>c</sup>	42,78 ± 4,95 <sup>a</sup>	31,70 ± 3,7 <sup>b</sup>	45,62 ± 5,12

Objaśnienie: / Explanatory note:

Wartości w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $p < 0,05$  / Values in lines and denoted with different superscripts differ statistically significantly at  $p < 0,05$ .

Próby mleka charakteryzowała zróżnicowana zawartość kwasu laurynowego C12:0, najmniejszą stwierdzono jesienią –  $3,46 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{KT}$ , a największą wiosną –  $4,30 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{KT}$ . Były to znacznie większe zawartości od oznaczonych przez innych autorów analizujących skład KT tłuszczu mleka od krów żywionych w systemie TMR: od 2,86 do  $3,60 \text{ g} / 100 \text{ g}$  tłuszczu [3, 4, 15]. Jednak cytowani autorzy nie badali zmienności sezonowej analizowanej przez Locka i Garnworthy'ego [16], którzy wykazali mniejszą zawartość kwasu C12:0 latem ( $3,3 \text{ g} / 100 \text{ g}$  tłuszczu), kiedy krowy oprócz dawki TMR również żywiono pastwiskowo.

Tabela 2

Średnia zawartość KT w mleku w zależności od sezonu produkcji [g·100 g<sup>-1</sup> KT].  
Mean content of FA in milk depending on season of production [g·100 g<sup>-1</sup> FA].

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Sezon produkcji / Season of production			
	Jesień / Autumn	Zima / Winter	Wiosna / Spring	Lato / Summer
	Wartość średnia ± SD / Mean value ± SD			
C4:0	3,88 ± 0,18	4,15 ± 0,14	3,98 ± 0,28	4,15 ± 0,14
C6:0	2,20 ± 0,09 <sup>a</sup>	2,45 ± 0,07 <sup>b</sup>	2,44 ± 0,12 <sup>b</sup>	2,43 ± 0,10 <sup>b</sup>
C8:0	1,30 ± 0,06 <sup>a</sup>	1,49 ± 0,04 <sup>b</sup>	1,52 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,46 ± 0,08 <sup>b</sup>
C10:0	2,92 ± 0,13 <sup>a</sup>	3,44 ± 0,06 <sup>bc</sup>	3,62 ± 0,09 <sup>c</sup>	3,33 ± 0,20 <sup>b</sup>
C12:0	3,46 ± 0,16 <sup>a</sup>	4,04 ± 0,04 <sup>bc</sup>	4,30 ± 0,11 <sup>c</sup>	3,87 ± 0,23 <sup>b</sup>
Σ SCFA	13,76 ± 0,52 <sup>a</sup>	15,56 ± 0,31 <sup>b</sup>	15,85 ± 0,53 <sup>b</sup>	15,24 ± 0,68 <sup>b</sup>
C14:0	10,45 ± 0,30 <sup>a</sup>	11,31 ± 0,20 <sup>b</sup>	11,47 ± 0,32 <sup>b</sup>	10,96 ± 0,36 <sup>ab</sup>
C16:0	27,71 ± 1,75	29,84 ± 0,20	29,66 ± 0,95	29,21 ± 1,03
C18:0	7,94 ± 0,38	8,20 ± 0,08	7,52 ± 0,55	7,82 ± 0,48
C20:0	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,02
Σ LCFA	46,23 ± 1,74 <sup>a</sup>	49,47 ± 0,44 <sup>b</sup>	48,76 ± 1,59 <sup>ab</sup>	48,12 ± 0,80 <sup>ab</sup>
C10:1	0,33 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,37 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,37 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,36 ± 0,03 <sup>b</sup>
C12:1	0,11 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,00 <sup>ab</sup>	0,12 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,11 ± 0,01 <sup>ab</sup>
C15:1	0,19 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,22 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,20 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,21 ± 0,01 <sup>ab</sup>
C14:1	0,19 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,20 ± 0,01
C16:1	2,13 ± 0,09 <sup>a</sup>	1,85 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,86 ± 0,09 <sup>b</sup>	1,91 ± 0,10 <sup>b</sup>
C17:1	0,36 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,30 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,31 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,37 ± 0,02 <sup>a</sup>
Σ izomerów <i>trans</i> / isomers of <i>trans</i> C18:1	3,20 ± 0,74 <sup>a</sup>	1,65 ± 0,04 <sup>b</sup>	1,78 ± 0,16 <sup>b</sup>	1,90 ± 0,17 <sup>b</sup>
<i>t</i> -11C18:1	1,50 ± 0,63	0,78 ± 0,07	0,81 ± 0,06	0,85 ± 0,04
<i>c</i> -9 C18:1	20,74 ± 0,91 <sup>a</sup>	19,24 ± 0,55 <sup>bc</sup>	18,28 ± 0,41 <sup>b</sup>	19,84 ± 0,76 <sup>ac</sup>
<i>c</i> -11 C18:1	1,12 ± 0,12 <sup>a</sup>	0,86 ± 0,04 <sup>b</sup>	0,98 ± 0,13 <sup>ab</sup>	1,06 ± 0,04 <sup>a</sup>
Σ MUFA	29,85 ± 2,00 <sup>a</sup>	25,59 ± 0,68 <sup>b</sup>	24,90 ± 0,49 <sup>b</sup>	26,81 ± 0,80 <sup>b</sup>
<i>c</i> -9 <i>c</i> -12 C18:2	2,10 ± 0,13 <sup>a</sup>	1,83 ± 0,04 <sup>b</sup>	2,06 ± 0,13 <sup>ab</sup>	1,91 ± 0,14 <sup>ab</sup>
<i>c</i> -9 <i>c</i> -12 <i>c</i> -15 C18:3	0,29 ± 0,06	0,27 ± 0,01	0,31 ± 0,03	0,36 ± 0,07
<i>c</i> -9 <i>t</i> -11 C18:2	0,65 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,44 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,42 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,47 ± 0,03 <sup>b</sup>
Σ PUFA	3,04 ± 0,22 <sup>a</sup>	2,54 ± 0,04 <sup>b</sup>	2,79 ± 0,15 <sup>ab</sup>	2,74 ± 0,23 <sup>ab</sup>
<i>izo</i> C13:0	0,12 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,00 <sup>ab</sup>	0,14 ± 0,00 <sup>bc</sup>	0,13 ± 0,01 <sup>ac</sup>
<i>izo</i> C14:0	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01
<i>izo</i> C15:0	0,44 ± 0,03	0,44 ± 0,02	0,42 ± 0,01	0,45 ± 0,02
<i>izo</i> C15:1	1,40 ± 0,13	1,32 ± 0,02	1,52 ± 0,16	1,48 ± 0,06
<i>anteizo</i> C17:0	0,53 ± 0,02 <sup>ac</sup>	0,50 ± 0,02 <sup>bc</sup>	0,48 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,54 ± 0,01 <sup>a</sup>
<i>izo</i> C17:0	0,16 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,19 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,21 ± 0,01 <sup>bc</sup>	0,19 ± 0,02 <sup>ac</sup>
C13:0	0,17 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,17 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,22 ± 0,03 <sup>bc</sup>	0,18 ± 0,01 <sup>ac</sup>
C15:0	1,40 ± 0,08 <sup>a</sup>	1,26 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,27 ± 0,02 <sup>b</sup>	1,23 ± 0,07 <sup>b</sup>
C17:0	0,56 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,81 ± 0,65	0,59 ± 0,02
Σ OBCFA	4,85 ± 0,24	4,60 ± 0,06	5,15 ± 0,80	4,86 ± 0,18

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory note as in Tab. 1.

Zawartość długołańcuchowych KT należących do SFA (LCFA), stanowiąca największy udział KT tłuszczu mlecznego, wynosiła w zależności od sezonu: od 46,23 do 49,47 g·100 g<sup>-1</sup> KT i była mniejsza od oznaczonych przez innych autorów badających mleko od krów żywionych w systemie TMR: 52 i 51 % [15, 26]. Mniejszą zawartość LCFA oznaczono w okresie jesieni, kiedy zwierzęta spożywały więcej nienasyconych KT, w szczególności PUFA pochodzących ze świeżo zakiszonych pasz. Wykazano, że wprowadzenie do systemu TMR zielonych pasz (zwiększających PUFA w diecie) zmniejszało zawartość LCFA w mleku z 45,06 do 48,11 g·100 g<sup>-1</sup> KT [4]. Ponad połowę frakcji LCFA mleka stanowił kwas palmitynowy C16:0, którego zawartość była zbliżona do oznaczonych przez innych autorów [3, 19]. Mniejszą zawartość kwasu C16:0 stwierdzano jesienią (27,71 g·100 g<sup>-1</sup> KT), kiedy zwierzęta spożywały paszę jednocześnie o mniejszej zawartości SFA, a większej PUFA. Wpływ zmniejszania zawartości kwasu C16:0 w mleku poprzez zwiększanie PUFA w paszy systemu TMR, przez udział traw (pastwisko) lub dodatek olejów roślinnych, stwierdzono w pracach innych autorów [4, 16, 25]. Biorąc pod uwagę fakt, że zwiększone spożycie kwasów C16:0 i C14:0 związane jest z powstawaniem blaszki miażdżycowej, mniejsza ich zawartość korzystnie wpływa na skład lipidów mleka.

Zawartość kwasu stearynowego C18:0 wykazującego neutralny wpływ na poziom lipidów osocza kształtowała się na poziomie od 7,52 do 8,20 g·100 g<sup>-1</sup> KT i nie podlegała istotnym zmianom sezonowym. Wartości te były zbliżone do wyników badań Baltušnikiene i wsp. [3] – 7,49 %, a mniejsza od otrzymanych przez innych autorów [15, 19]. Pasje są ubogim źródłem kwasu stearynowego, co zostało stwierdzono również w niniejszej pracy (tab. 1). Kwas C18:0 jest końcowym produktem biouwodoroowania u przeżuwaczy, jego zawartość zależy więc od wielkości spożycia PUFA – substratów niezbędnych w tym procesie [9]. Z tego powodu w wielu pracach stwierdzano korzystny wpływ żywienia pastwiskowego [4, 28] oraz suplementacji żywienia pastwiskowego olejami roślinnymi [25] na zwiększenie jego zawartości w mleku. Wykazano również, że zmniejszenie ilości włókna pokarmowego w diecie TMR wpływało na zmniejszenie zawartości kwasu C18:0 z 10,33 do 7,82 % [1].

Jesienne próby mleka wyróżniała ponadto istotnie większa zawartość MUFA – 29,43 g·100 g<sup>-1</sup> KT, w porównaniu z najmniejszą zawartość oznaczoną wiosną 24,40 g·100 g<sup>-1</sup>KT. Podobne sezonowe różnice zawartości MUFA w mleku z systemu TMR wykazali również Lock i Garnsworthy [16]. Ilościowo najistotniejszym był kwas oleinowy *c*-9 C18:1 stanowiący prawie 80 % MUFA. Stwierdzono, że w momencie rozpoczęcia skarmiania zwierząt świeżymi kiszonkami (jesień), kiedy zawartość nienasyconych KT była większa, w mleku oznaczono większe zawartości kwasu oleinowego 20,80 g·100 g<sup>-1</sup>KT w porównaniu z pozostałymi okresami (tab. 2). Podobnie wyniki uzyskali inni autorzy [20, 25]. Zgodnie z oczekiwaniami w jesiennych próbach mleka oznaczono również większą zawartość kwasów C18:1 o konfiguracji *trans*:

3,25 g·100 g<sup>-1</sup> KT w porównaniu z pozostałymi okresami średnio 1,85 g·100 g<sup>-1</sup> KT. Jednak porównując z wynikami innych badań nie były to znaczące zawartości z powodu braku żywienia pastwiskowego, którego ważny udział w systemie TMR podkreślali Lock i Garnsworthy [16], oznaczając 3 - 4 g/100 g KT *trans* 18:1. Inni autorzy wykazali też korzystną rolę pasz o większej zawartości włókna pokarmowego zwiększającego zawartość izomerów *trans* do poziomu 3,37 % [1].

Wśród izomerów *trans* występujących w mleku na szczególną uwagę zasługuje izomer *t*-11 C18:1 ze względu na miejsce syntezy nazwany kwasem wakcenyowym (VA). Wśród korzystnych efektów działania VA należy wymienić: działanie przeciwmiażdżycowe poprzez obniżanie poziomu TAG i frakcji cholesterolu LDL, przeciwnowotworowe oraz korzystny wpływ na system immunologiczny [7, 11, 18]. W badanych próbach mleka zawartość VA nie była duża: średnio 1,08 g·100 g<sup>-1</sup> KT (tab. 2). Przyczynę mniejszej zawartości VA wyjaśnia wiele prac [4, 20], w których zaleca się, oprócz diety TMR, żywienie pastwiskowe zapewniające bogate źródło PUFA niezbędne do syntezy VA w żwaczu [9, 28].

Z kwasów PUFA w mleku oznaczono linolowy i  $\alpha$ -linolenowy należące do NNKT i będące podstawowymi substratami w procesie biouwodorowania [9]. Zawartość kwasu linolowego, należącego do rodziny omega-6, była dość stabilna w ciągu roku i wynosiła od 1,83 do 2,11 g·100 g<sup>-1</sup> KT i była zbliżona do wyników innych badań dotyczących składu mleka z systemu żywienia TMR [15, 28]. Można zauważyć, że system żywienia TMR zapewnia wysoki poziom kwasu linolowego.

Zawartość kwasu  $\alpha$ -linolenowego była stosunkowo mała (średnio 0,32 g·100 g<sup>-1</sup> KT), co jest typowym zjawiskiem dla tego systemu żywienia, stwierdzonym we wcześniejszych pracach [15, 28]. Konserwowane pasze, na których bazowała monodieta TMR nie zapewniają znaczących zawartości kwasu  $\alpha$ -linolenowego, co zostało zauważone podczas analiz KT pasz (tab. 1).

Sprężone dieny kwasu linolowego należą do najcenniejszych, pod względem prozdrowotnym, składników tłuszczu mlecznego. Dotychczas zidentyfikowano około 20 izomerów tego kwasu przy czym izomer *c*-9 *t*-11 C18:2 (CLA) jest ilościowo najistotniejszym, stanowiącym około 80 % całej puli sprężonych dienów w tłuszczu mlecznym [9]. W wielu badaniach wykazano unikalne właściwości CLA, wśród których można wymienić m.in.: działanie przeciwnowotworowe, przeciwmiażdżycowe, wspomagające odchudzanie, antybakteryjne, a także wzmacniające układ odpornościowy [6, 8, 9]. W próbach mleka największą zawartość CLA oznaczono jesienią – 0,65 g·100 g<sup>-1</sup> KT, natomiast mniejsze w pozostałych porach roku – średnio 0,45 g·100 g<sup>-1</sup> KT. Wartości te były podobne i typowe dla mleka pochodzącego od krów żywionych w systemie TMR [4, 20].

Ze względu na udowodnione działanie przeciwnowotworowe ważna jest grupa KT zawierających nieparzystą liczbę atomów węgla i łańcuchy rozgałęzione



(OBCFA). Kwasy te pochodzą od bakterii bytujących w żwaczu. Tłuszcz mleczny uważany jest za ich najlepsze źródło w diecie [28]. Sumaryczna zawartość OBCFA w badanym mleku nie podlegała zmienności sezonowej i średniorocznie wynosiła  $4,86 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1} \text{ KT}$  (tab. 2). Porównując z danymi literaturowymi [27], była to znacząca zawartość, stanowiąca o wartości badanego mleka. W analizowanych próbach na uwagę zasługuje również duży udział kwasów *izo* w szczególności *izo* C15:0 charakteryzujących się dużą cytotoksycznością *in vitro* oraz *in vivo* w odniesieniu do komórek nowotworowych piersi [29].

### Wnioski

1. Pasze objętościowe były znaczącym źródłem PUFA, zwłaszcza pochodzące z produkcji w 2009 r., a ich skarmianie rozpoczęto w okresie jesiennym. W składzie KT mleka z tego okresu stwierdzono znacznie większą zawartość nienasyconych KT (MUFA, CLA i kwas linolowy) w porównaniu z pozostałymi sezonami.
2. Ceną zaletą profilu kwasów tłuszczowych badanego mleka z technologii TMR była znaczna zawartość prozdrowotnych kwasów należących do OBCFA i SCFA.

### Literatura

- [1] AlZahal O., Or-Rashid M.M., Greenwood S.L., Douglaas M.S., McBride B.W.: The effect of dietary fiber level on milk fat concentration and fatty acid profile of cows fed diets containing low levels of polyunsaturated fatty acids. *J. Dairy Sci.*, 2009, **92**, 1108-1116.
- [2] AOAC: Official Methods of Analysis. International Method IDF-ISO-AOAC Nr 905.02. Gravimetric method (Röse-Gottlieb), 2000.
- [3] Baltušnikienė A., Bartkevičiūtė Z., Černauskienė J.: Fatty acids and composition of milk fat from cows consuming pasture and total mixed ration. *Veterinarija i Zootechnika*, 2008, **42 (64)**, 28-33.
- [4] Bargo F., Delahoy J. E., Schroeder G.F., Baumgard L.H., Muller L.D.: Supplementing TMR with pasture increase the content of CLA in milk. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 2006, **131**, 226-240.
- [5] Barłowska J., Litwińczuk Z.: Właściwości odżywcze i prozdrowotne tłuszczu mlecznego. *Med. Wet.*, 2009, **65 (3)**, 171-174.
- [6] Bassaganya-Riera, J., Hontecillas, R., Beitz, D.C.: Colonic anti-inflammatory mechanisms of conjugated linoleic acid. *Clin. Nutr.*, 2002, **21**, 451-459.
- [7] Basset Ch.M.C., Edel A.L., Patenaude A.F., McCullough R.S., Blackwood D.P., Chouinard D.P.: Dietary vaccenic acid has antiatherogenic effects in LDLr2/2 mice 1-3. *J. Nutr.* 2010, **1**, 18-24.
- [8] Bhattacharya A., Banu J., Rahman M., Causey J., Fernandes G.: Biological effects of conjugated linoleic acids in health and disease. *J. Nutr. Biochem.*, 2006, **17**, 789-810.
- [9] Collomb M., Schmid A., Sieber R., Wechsler D., Ryhänen E.L.: Conjugated linoleic acids in milk fat: variation and physiological effects. *Int. Dairy J.*, 2006, **16**, 1347-1361.
- [10] Danków R., Osten-Sacken J.: Wpływ żywienia na skład i właściwości mleka. *Chów Bydła*, 1995, **5**, 10-11.
- [11] Field C.J., Blewett H.H., Proctor S., Vine D.: Human health benefits of vaccenic acid. *Appl. Physiol. Nutr. Metab.* 2009, **34**, 979-991.
- [12] Folch J., Lees M., Sloane-Stanley G.H.: A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 1957, **226**, 497-509.




- [13] Hanczakowski P.: Fizjologiczne działanie kwasów tłuszczowych. *Rocz. Zoot.*, 2003, **3-4**, 3-5.
- [14] Jensen R.G.: The composition of bovine milk lipids: January 1995 to December 2000. *J. Dairy Sci.* 2002, **85**, 295-350.
- [15] Kraszewski J., Mandecka B., Wawrzyńczak S.: Comparison of feeding efficiency of high-yielding cows in TMR and PMR systems. *Annals Anim. Sci.*, 2005, **2 (5)**, 335-344.
- [16] Lock A.L., Garnsworthy P.C.: Seasonal variation in milk conjugated linoleic acid and  $\Delta^9$  desaturase activity in dairy cows. *Livest. Prod. Sci.*, 2003, **79**, 47-59.
- [17] Litwińczuk Z., Litwińczuk A.: Możliwości modyfikacji składu chemicznego mleka w aspekcie wymagań konsumentów i potrzeb przemysłu mleczarskiego. *Zesz. Nauk. Przegł. Hod.*, 2001, **59**, 39-48.
- [18] Mills S., Ross R.P., Hill C., Fitzgerald G.F., Stanton C.: Milk intelligence: Mining milk for bioactive substances associated with human health. *Int. Dairy J.*, 2011, **21**, 377-401.
- [19] Moate P.J., Chalupa W., Boston R.C., Lean I.J.: Milk fatty acids. I. Variation in the concentration of individual fatty acids in bovine milk. *J. Dairy Sci.*, 2007, **90**, 4730-4739.
- [20] Nałęcz-Tarwacka T., Grodzki H., Kuczyńska B., Zdziarski K.: Wpływ dawki pokarmowej na zawartość składników frakcji tłuszczowej mleka krów. *Med. Wet.*, 2009, **65 (7)**, 487-491.
- [21] Pasierbski Z.: Żywnienie a skład chemiczny mleka. *Chów Bydła*, 1999, **7 (6)**, 15-16.
- [22] Pisulewski P.M.: Żywieniowe metody modyfikowania składu kwasów tłuszczowych żywności pochodzenia zwierzęcego. *Przem. Spoż.*, 2000, **2**, 59-71.
- [23] Potkański A.: Żywnienie krów mlecznych. W: *Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo - podstawy szczegółowego żywienia zwierząt*. Red. D. Jamroz i A. Potkański. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001, s. 17.
- [24] Puchajda Z., Sztejn J.: Czynniki wpływające na wydajność, skład i jakość mleka. W: *Mleczarstwo*. Red. S. Ziajka Wyd. UWM, Olsztyn, 2008, s. 10.
- [25] Rego O.A., Slves S.P., Antunes L.M.S., Rosa H. J.D, Alfaia C.F.M., Prates J.A.M., Cabrita A.R.J., Fonseca A.J.M., Bessa R.J.B: Rumen biohydrogenation – derived fatty acids in milk fat from grazing dairy cows supplemented with rapeseed, sunflower, or linseed oils. *J. Dairy Sci.*, 2009, **92**, 4530-4540.
- [26] Sæbø A., Sæbø P.C., Mikko Griinari J., Shingfield K.J.: Effect of abomasal infusions of geometric isomers of 10, 12 CLA on milk fat synthesis in dairy cows. *Lipids*, 2005, **8 (40)**, 823-832.
- [27] Vlaeminck B., Fievez V., Cabrita A.R.J., Fonesca A.J.M., Dewhurst R.J.: Factors affecting odd- and branched- chain fatty acids in milk: A review. *Anim. Feed Sci. Technol.* 2006, **131**, 389-417.
- [28] White S.L., Bertrand J.A., Wade M.R., Washburn S.P., Green J.T.Jr., Jenkins T.C.: Comparison of fatty acid content of milk from Jersey and Holstein cows consuming pasture or a total mixed ration. *J. Dairy Sci.*, 2001, **84**, 2295-2301.
- [29] Wongtangtharn S., Oku H., Iwasaki H., Toda T. Effect of branched chain fatty acids on fatty acid biosynthesis of human breast cancer cells. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 2004, **50**, 137-143.

#### PROFILE OF FATTY ACIDS IN MILK FROM COWS FED ON TOTAL MIXED RATION SYSTEM

##### Summary

In the paper, the profile of fatty acids (FA) was analyzed in milk from cows fed on a TMR system (Total Mixed Ration) during a one year cycle, with regard to the composition of lipids in the forages. Roughages (corn silage and haylage), especially those from the 2009 crops, were a significant source of polyunsaturated FA (PUFA), and the forage-based cow feeding started in autumn. It was found that, compared to other seasons, the fat in milk produced during this particular period contained significantly more

monounsaturated FA (MUFA), conjugated linoleic acid (CLA), and linoleic acid. The differences were caused by changes in the content of FA occurring whilst storing forage; for example, it was reported that the content of  $\alpha$ -linoleic acid in corn silage decreased from 14.50 to 6.43 g·100 g<sup>-1</sup>FA. A valuable advantage of the profile of FA in the milk analyzed was the essentially high amount of health-promoting FA belonging to the odd- and branched-chain FAcids (OBCFA): 4.86 g·100 g<sup>-1</sup>FA, as well as to the short- and medium-chained FAcids (SCFA): 15.10·100 g<sup>-1</sup>FA.

**Key words:** composition of forages, TMR system – based cow feeding, fatty acids in milk 

AGATA ADAMSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA

## SEZONOWE ZMIANY SKŁADU TRIACYLOGLICEROLI W TŁUSZCZU MLEKA KRÓW RASY SIMENTALSKIEJ Z REGIONU MAZOWIECKIEGO

### Streszczenie

W pracy analizowano sezonowe zmiany składu triacylogliceroli (TAG) w tłuszczu mleka krów rasy simentalskiej oraz porównano go ze składem TAG w tłuszczu mleka zbiorczego z regionu mazowieckiego (głównie od krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej). Zarówno stado doświadczalne (27 krów), jak i krowy w analizowanym regionie żywione były systemem tradycyjnym bazującym na kiszonkach i sianie w sezonie zimowym, a w letnim uzupełnionym o żywienie pastwiskowe. Analiza składu TAG metodą chromatografii gazowej umożliwiła oznaczenie 16 klas TAG, w których ilościowo dominującymi były: CN36, CN38, CN40, CN48, CN50, CN52. Mleko krów rasy simentalskiej charakteryzowała największa zawartość CN38 (12,50 %), a najmniejsza CN26 (0,35 %). W mleku zbiorczym z regionu podobnie największą zawartość oznaczono w grupie CN38 (12,48 %), a najmniejszą w CN24 (0,24 %). Stwierdzono statystycznie istotne różnice ( $p < 0,05$ ) pomiędzy mlekiem od krów rasy simentalskiej a mlekiem zbiorczym pod względem zawartości klas TAG: CN24, CN26, CN28, CN30, CN32, CN34, CN36, CN50 i CN52. Uwzględniając żywieniowe znaczenie składu TAG mleka, należy podkreślić większy udział TAG (CN26-34) zawierających krótkołańcuchowe nasycone KT, a mniejszy udział TAG (CN46-54) zawierających głównie długołańcuchowe nasycone KT w mleku krów rasy simentalskiej w porównaniu z próbami mleka zbiorczego z regionu mazowieckiego.

**Słowa kluczowe:** krowy rasy simentalskiej, mleko, tłuszcz mleczny, triacyloglicerole (TAG), kwasy tłuszczowe

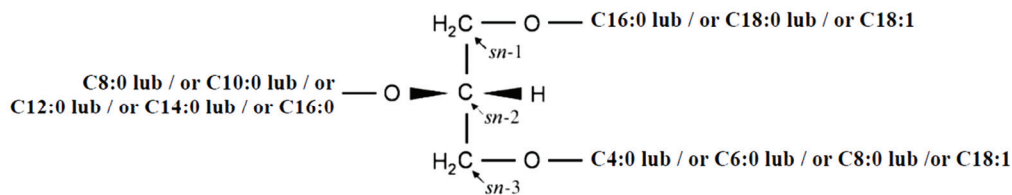
### Wprowadzenie

Główną klasą lipidów występującą w mleku krowim są triacyloglicerole (TAG) stanowiące 97 - 98 % wszystkich lipidów. Skład TAG jest określony przez rodzaj i liczbę dostępnych kwasów tłuszczowych [9]. Poszczególne TAG różnią się masą cząsteczkową oraz stopniem nienasycenia [11]. Dotychczas zidentyfikowano blisko

---

*Mgr inż. A. Adamska, dr inż. J. Rutkowska. Katedra Technologii Gastronomicznej i Higieny Żywności, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

400 różnych kwasów tłuszczowych (KT), więc można by teoretycznie wyliczyć liczbę możliwych indywidualnych TAG. Jednak w rzeczywistości rozmieszczenie poszczególnych KT w cząsteczkach TAG nie jest dowolne [8, 9, 15]. Triacyloglicerole są syntezowane w gruczole mlecznym z wykorzystaniem mechanizmów enzymatycznych, które wykazują selektywność do estryfikacji poszczególnych KT w każdej z trzech pozycji struktury stereospecyficznej (*sn*) w cząsteczce glicerolu [11]. W badaniach potwierdzono wysoką selektywność stereospecyficzną w rozmieszczeniu kwasów tłuszczowych w TAG [2]. W tłuszczu mlecznym kwasy C4:0 oraz C6:0 rozmieszczone są w pozycji *sn*-3 TAG. Natomiast kwas C12:0 oraz C14:0 są preferencyjnie estryfikowane w pozycji *sn*-2, podczas gdy C16:0 w pozycji *sn*-1 lub *sn*-2. Kwasy długołańcuchowe, takie jak C18:0 oraz C18:1 9c zajmują pozycję *sn*-1. Rozmieszczenie kwasów w poszczególnych pozycjach *sn*-1, *sn*-2, *sn*-3 jest stałe i nie zależy od sezonu czy regionu produkcji mleka [11]. W badaniach Blasi i wsp. [2] wykazano natomiast, że rozmieszczenie KT w trzech pozycjach stereospecyficznym (*sn*) TAG jest zróżnicowane w zależności od gatunku ssaków, od których pochodzi mleko. Rozmieszczenie głównych KT w poszczególnych pozycjach *sn* TAG w krowim tłuszczu mlecznym przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Rozmieszczenie głównych KT w pozycjach *sn* TAG tłuszczu mlecznego.

Fig. 1. Distribution of main FA in *sn*-positions of TAG in milk fat.

Charakterystyczna dla tłuszczu mlecznego struktura stereospecyficzna TAG umożliwia ich łatwe przyswajanie przez organizm ludzki. Np. krótkołańcuchowe KT C4:0 - C10:0 znajdujące się w pozycji *sn*-3 są łatwo dostępne dla lipazy trzustkowej, która w procesie lipolizy tłuszczu mlecznego wykazuje 10-krotnie większą zdolność odszczepiania z cząsteczki TAG kwasu masłowego C4:0 (*sn*-3) niż nasyconych KT w pozycji *sn*-1. W miarę wzrostu długości łańcucha KT obsadzających pozycję *sn*-3, aktywność lipazy stopniowo maleje [8, 9, 15]. Uwolnione w wyniku lipolizy krótkołańcuchowe KT są łatwo wchłaniane w jelicie cienkim, następnie transportowane do wątroby, a tam natychmiast metabolizowane [15]. Struktura TAG tłuszczu mlecznego jest istotna ze względów żywieniowych nie tylko z powodu wpływu na aktywność enzymów lipolitycznych, ale również ze względu na kształtowanie cech sensorycznych produktów, np. serów dojrzewających [9]. Poza tym struktura TAG zawartych w mle-

ku decyduje o niektórych właściwościach fizycznych, jak: temperatura topnienia, struktura kryształów powstających w procesach technologicznych oraz właściwości reologiczne kuleczek tłuszczu mlecznego [9, 15].

Do przedstawienia składu i struktury TAG najczęściej używa się pojęcia ang. „*Carbon Number*” (CN), które oznacza „liczbę atomów węgla” w cząsteczce TAG. Struktura obejmuje lokalizację KT w trzech pozycjach w cząsteczce TAG oraz umożliwia ostateczną identyfikację głównego TAG. Wartość CN oznacza liczbę atomów węgla w cząsteczce TAG bez uwzględnienia atomów węgla pochodzących z glicerolu, a przy obliczeniach CN uwzględniane są także wiązania podwójne [9]. Ilościowo głównymi TAG tłuszczu mleka krowiego są TAG o następującej liczbie atomów węgla: CN34 – ok. 8 %, CN36 – do 14 %, CN38 – do 15 %, CN40 – do 13 %. Wg Stołyhwo i Rutkowskiej [15] CN od 28 do 40 stanowią 57 % składu TAG tłuszczu mlecznego. Natomiast MacGibbon i Taylor [11] podają, że w składzie TAG przeważają CN od 36 do 40 (stanowiące 35 %) oraz CN od 46 do 52 (stanowiące 36 %).

W krowim tłuszczu mlecznym czynniki żywieniowe są głównym źródłem zmienności składu TAG. Ponadto na skład TAG mają również wpływ czynniki genetyczne i fizjologiczne (etap laktacji) [10]. MacGibbon i Taylor [11] wykazali również, że znaczące zróżnicowanie składu TAG uwarunkowane jest wpływem sezonu i regionem produkcji.

Celem pracy było określenie sezonowych zmian składu TAG w tłuszczu mleka krów rasy simentalskiej oraz porównanie ze składem TAG w tłuszczu mleka zbiorczego z regionu mazowieckiego (pochodzącego głównie od krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej).

### **Material i metody badań**

Material badawczy stanowiło:

- 19 prób mleka pobranego w 2010 r. z gospodarstwa hodowlanego utrzymującego stado krów rasy simentalskiej (27 sztuk) w powiecie nowodworskim, w województwie mazowieckim,
- 12 prób mleka, stanowiącego próbę z regionu, pobieranych w 2010 r. z cysterny odbierającej mleko od producentów w regionie (powiaty nowodworski i pułuski, województwo mazowieckie). Mleko z próby zbiorczej pochodziło głównie od krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej, której pogłowie w tym regionie stanowiło ok. 90 %, wg danych Polskiej Federacji Hodowców Bydła i Producentów Mleka za rok 2010 [12].

Badanie prowadzono przez rok. Próby mleka od krów rasy simentalskiej pobierano z częstotliwością jednej lub dwóch prób w miesiącu w zależności od pory roku i zmian w aktualnym sposobie żywienia zwierząt. Próby mleka zbiorczego z regionu mazowieckiego pobierano raz w miesiącu.

Zarówno doświadczalne stado krów rasy simentalskiej, jak i stada krów w powiatach nowodworskim i pułuskim, których mleko stanowiło próby mleka zbiorczego, były żywione w sposób tradycyjny, w którym występuje okres żywienia pastwiskowego i okres żywienia oborowego. W sezonie zimowym badane stado krów rasy simentalskiej żywiono sianokiszonką, kiszonką z kukurydzy, sianem i paszą treściwą (która stanowiła uzupełnienie dawki żywieniowej głównie w składniki białkowe). W okresie letnim stosowano te same rodzaje pasz, jednak dawkowano je w mniejszych ilościach, ponieważ żywienie uzupełniano trawą podczas wypasu na pastwisku. Żywienie krów w regionie w sezonie zimowym również bazowało na paszach objętościowych (kiszonkach i sianie) z udziałem paszy treściwej, a w sezonie pastwiskowym na wypasie uzupełnianym poprzez dokarmianie w oborze. Informacje dotyczące sposobu żywienia krów w regionie uzyskano na podstawie wywiadu przeprowadzonego z rolnikami w gospodarstwach, z których pochodziły próby mleka wchodzące w skład próby mleka zbiorczego.

Badania przeprowadzono w Zakładzie Analiz Instrumentalnych Wydziału Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji SGGW w Warszawie.

Ekstrakcję substancji tłuszczowej z mleka prowadzono metodą Röse-Gottlieba (metoda IDF-ISO-AOAC nr 905.02) [1]. Do analizy chromatograficznej przygotowywano roztwory (0,15 %) tłuszczu mlecznego w izooktanie. Rozdziału TAG dokonywano techniką chromatografii gazowej (GC), przy użyciu aparatu Agilent HP Serii 6890 (USA), wyposażonego w kolumnę kapilarną długości 30 m, o średnicy 0,25 mm ze średnio polarną fazą stacjonarną. Próbę dozowano metodą „cool on column injection”. Temperatura kolumny podczas analizy była regulowana według wcześniej zadanego programu: temp. początkowa 77 °C przez 3 min, wzrost o 20 °C/min do 240 °C, kolejny wzrost o 3 °C/min do 345 °C. Całkowity czas analizy wynosił 70 min.

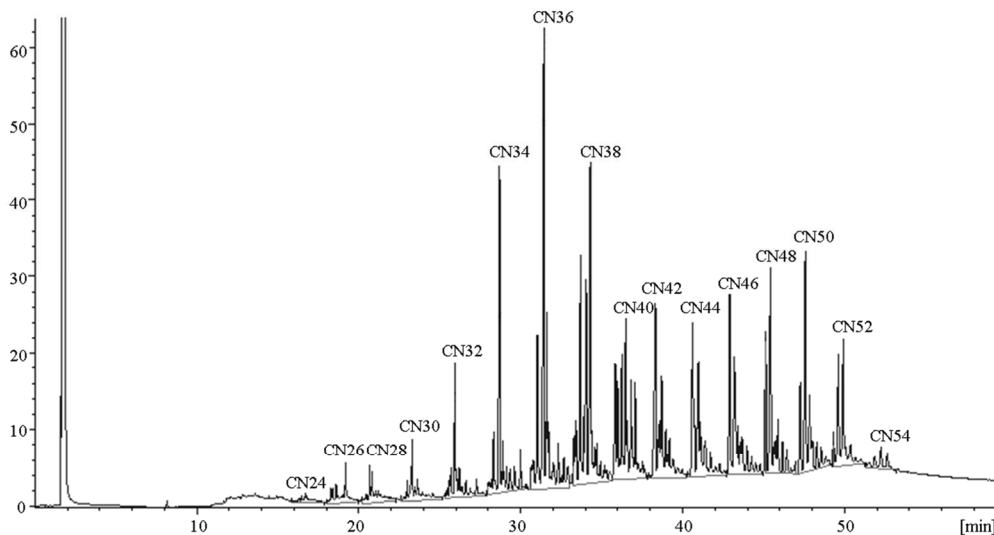
Do ilościowego przedstawienia składu TAG zastosowano współczynniki korekcyjne wyznaczone przy użyciu wzorcowej mieszaniny CRM 519 (Belgia). Otrzymane w analizie chromatograficznej wartości TAG wyrażone w procentach pola powierzchni pików przemnożono przez wyznaczone współczynniki korekcyjne.

Do analizy statystycznej zastosowano program Statistica 9.0 (jednoczynnikowa analiza wariancji i test NIR przy poziomie istotności  $p = 0,05$ ) oraz Microsoft Excel 2007 (wyznaczenie wartości minimalnych, maksymalnych i średnich).

## Wyniki i dyskusja

Analiza składu TAG mleka metodą GC umożliwiła uzyskanie 16 klas TAG, od CN24 do CN54 (rys. 1). Niezależnie od pochodzenia mleka (rasa simentalaska czy mleko zbiorcze) w próbach jesiennych i zimowych nie stwierdzono obecności grupy CN24. Rozdział GC TAG w próbach mleka i serów przeprowadzili Fontecha i wsp. [6], którzy podobnie zidentyfikowali 16 klas TAG. Natomiast oznaczając TAG

w owczym tłuszczu mlecznym Fontecha i wsp. [5] uzyskali zbliżony rozdział, nie stwierdzając obecności CN24 i CN26.



Rys. 2. Chromatogram składu TAG mleka od krów rasy simentalskiej z miesiąca maja.

Fig. 2. Chromatogram of TAG composition in milk from cows of Simmental breed, collected in May.

W tab. 1. przedstawiono średnie zawartości oraz zakres zmienności poszczególnych klas TAG w próbach mleka krów rasy simentalskiej i w próbach mleka zbiorczego. Ilościowo głównymi klasami TAG w badanych próbach mleka były: CN36, CN38, CN40 oraz CN48, CN50, CN52. Tłuszcz mleczny krów rasy simentalskiej charakteryzowała największa zawartość CN38 (12,50 %), a najmniejsza CN26 (0,35 %). W próbach mleka zbiorczego również największa zawartość przypadła na grupę CN38 (12,48 %), a najmniejsza na CN24 (0,24 %). Podobnie największą zawartość w klasie CN38 (12,80 %) stwierdzili Fontecha i wsp. [4] oraz MacGibbon i Taylor [11] w próbach mleka w Nowej Zelandii (CN38 – 13,30 %). W przypadku klasy CN26 mniejszą zawartość (0,26 %), niż w niniejszej pracy, oznaczył Fontecha i wsp. [4]. W innej pracy, dotyczącej składu TAG mleka, Fontecha i wsp. [6] również oznaczyli największą zawartość CN38 (12,08 %), jednak także klasy CN50 (11,83 %) i CN52 (11,53 %) miały duży udział ilościowy. Najmniej oznaczono CN26 (0,26 %) [6]. Wg Jensena [9] średnia zawartość CN38 powinna wynosić od 10 do 15 %, a CN26 na poziomie 0,1 - 1,0 %.

Statystycznie istotne różnice ( $p < 0,05$ ) pomiędzy próbami mleka od krów rasy simentalskiej a próbami mleka zbiorczego stwierdzono pod względem zawartości następujących klas TAG: CN24, CN26, CN28, CN30, CN32, CN34, CN36, CN50 i CN52.



Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi należy stwierdzić, że badany tłuszcz mleka od krów rasy simentalskiej wykazywał podobieństwa do tłuszczu mlecznego z Nowej Zelandii. Podobieństwa do mleka z Nowej Zelandii dotyczyły zawartości następujących TAG: CN32 (2,50 %), CN34 (5,80 %), CN36 (11,0 %), CN44 (6,70 %), CN48 (8,60 %), CN50 (10,60 %) [10]. Wpływ czynnika rasy na skład TAG wykazano również w pracy Goudjil i wsp. [7], w której analizowano skład TAG mleka owiec.

Tabela 1

Średnia zawartość TAG w próbach mleka krów rasy simentalskiej i w próbach mleka zbiorczego z regionu mazowieckiego [% (m/m)].

Average content of TAG in milk from Simmental cows and in aggregated milk samples collected in Mazovia region [% (w/w)].

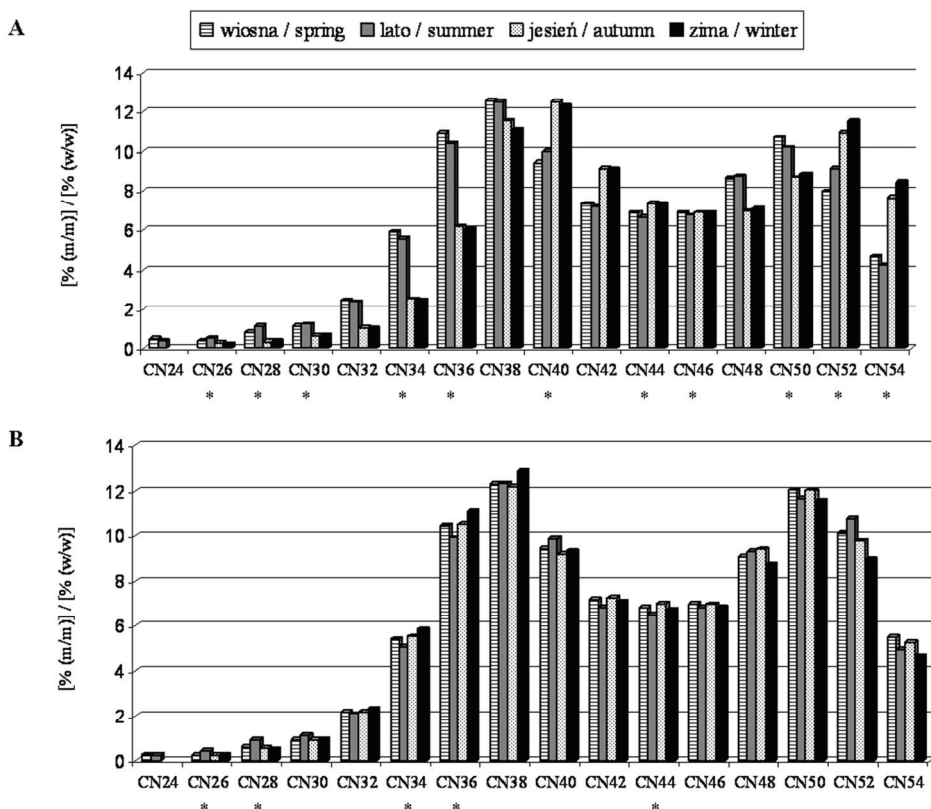
TAG	Próby mleka od krów rasy simentalskiej Milk samples collected from Simmental cows n = 19			Próby mleka zbiorczego Aggregate milk samples n = 12		
	Min	Max	$\bar{x}$	Min	Max	$\bar{x}$
CN24	0,26	0,63	0,39a	0,14	0,30	0,24b
CN26	0,20	0,69	0,35a	0,22	0,50	0,29b
CN28	0,58	1,45	0,81a	0,45	1,16	0,65b
CN30	0,93	1,45	1,10a	0,83	1,28	0,98b
CN32	2,07	2,58	2,43a	1,98	2,59	2,20b
CN34	5,06	6,31	5,88a	4,78	6,48	5,49b
CN36	9,77	11,91	10,95a	9,58	11,92	10,55b
CN38	12,18	13,69	12,50a	12,12	13,71	12,48a
CN40	8,87	10,21	9,46a	8,78	10,03	9,47a
CN42	6,81	7,77	7,28a	6,56	7,31	7,07a
CN44	6,29	7,12	6,83a	6,27	7,12	6,73a
CN46	6,65	7,27	6,91a	6,46	7,22	6,88a
CN48	8,38	9,33	8,73a	8,07	9,86	9,05a
CN50	9,11	11,94	10,82a	10,33	12,58	11,80b
CN52	6,99	11,18	8,35a	7,11	11,71	9,83b
CN54	3,01	5,58	4,29a	3,31	6,17	5,03a

Objaśnienie: / Explanatory note:

Wartości w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $p < 0,05$  / Values in lines and denoted with different superscripts differ statistically significantly ( $p < 0.05$ ).

Podział klas TAG w zależności od długości łańcucha KT rozmieszczonych w poszczególnych pozycjach stereospecyficznych (*sn*) na krótkołańcuchowe (CN26 - 34), średniołańcuchowe (CN36 - 44) i długołańcuchowe (CN46 - 54) w tłuszczu mlecznym krów rasy simentalskiej wynosił odpowiednio [%]: 10,57; 47,02; 39,10. Natomiast

w próbie mleka zbiorczego wartości te były następujące [%]: 9,61; 46,03; 42,59. Zróżnicowany podział TAG w zależności od długości łańcucha wykazał większą zawartość kwasów krótko- i średniołańcuchowych w tłuszczu mlecznym krów rasy simentalskiej, a jednocześnie większą zawartość kwasów długołańcuchowych w tłuszczu mlecznym mleka zbiorczego.



Objaśnienie: / Explanatory note:

\* - statystycznie istotne różnice między sezonami produkcji przy  $p < 0,05$  / statistically significant differences between seasons of production at  $p < 0.05$ .

Rys. 3. Skład TAG prób mleka od krów rasy simentalskiej (A) i prób mleka zbiorczego (B) w zależności od sezonu produkcji.

Fig. 3. Composition of TAG in milk samples from Simmental breed cows (A) and in aggregate milk samples (B) depending on season of production.

W niniejszej pracy dokonano także analizy składu TAG tłuszczu mlecznego w zależności od sezonu produkcji (rys. 3). W przypadku mleka zbiorczego (pochodzącego głównie od krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej) skład

TAG był w niewielkim stopniu zróżnicowany czynnikiem sezonowości. Ta zmienność dotyczyła 5 grup TAG: CN26, CN28, CN34, CN36, CN44. Natomiast skład TAG tłuszczu mlecznego krów rasy simentalskiej wykazywał znaczne większe zróżnicowanie w zależności od sezonu produkcji. Stwierdzono, że próby pochodzące z okresów wiosennego i letniego znacznie różniły się od prób z okresów jesiennego i zimowego. W sezonie wiosennym i letnim oznaczono większe zawartości następujących klas: CN28, CN30, CN32, CN34, CN36, CN38, CN48, CN50. W sezonach jesiennym i zimowym oznaczono natomiast większe zawartości CN40, CN42, CN44, CN52, CN54. Zróżnicowany skład TAG był odzwierciedleniem zmienności sezonowej KT tłuszczu mlecznego wykazanej w innych pracach [3, 14]. Podobnie wpływ czynnika sezonowości na skład TAG w krowim tłuszczu mlecznym wykazali MacGibbon i Taylor [11]. Obserwacji tych nie potwierdzono w badaniach TAG mleka owczego [7] oraz koziego [4].

Wykazano różnice składu TAG mleka krów rasy simentalskiej w porównaniu z mlekiem zbiorczym (reprezentowanym głównie przez mleko krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej). Biorąc pod uwagę żywieniowe walory składu TAG mleka, należy podkreślić większy udział TAG (CN26-34) zawierających krótkołańcuchowe nasycone KT, które wykazują działanie prozdrowotne w organizmie człowieka, a mniejszy udział TAG (CN46-54) zawierających głównie długołańcuchowe nasycone KT w mleku krów rasy simentalskiej w porównaniu z mlekiem zbiorczym.

Przeprowadzone analizy składu TAG wykazały również zaletę zastosowanej metody rozdziału przy użyciu kolumny o długości 30 m wypełnionej średnio polarną fazą stacjonarną. Ze względu na uzyskaną wysoką rozdzielczość pików, znacznie lepszą niż w metodzie zalecanej w rozporządzeniu Komisji WE nr 273/2008 [13], zastosowana metoda może być dobrą techniką do analiz pochodzenia tłuszczu i badania zafałszowań tłuszczu mlecznego.

## **Wnioski**

1. Zarówno w mleku krów rasy simentalskiej, jak i w mleku zbiorczym, pochodzącym z regionu mazowieckiego, oznaczono 16 klas TAG, od CN24 do CN54; ilościowo głównymi klasami TAG były CN36, CN38, CN40 oraz CN48, CN50, CN52.
2. Skład TAG mleka krów rasy simentalskiej był znacznie bardziej zróżnicowany w porównaniu z mlekiem zbiorczymi (pochodzącym głównie od krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej z regionu mazowieckiego). Statystycznie istotne różnice pomiędzy tymi grupami stwierdzono pod względem zawartości w mleku następujących klas TAG: CN24, CN26, CN28, CN30, CN32, CN34, CN36, CN50 i CN52.

3. Zaletą składu TAG mleka pochodzącego od krów rasy simentalskiej był większy udział TAG zawierających krótkołańcuchowe KT, a mniejszy udział TAG (CN46 - 54) zawierających głównie długołańcuchowe nasycone KT.

*Praca została wykonana w ramach Stypendium dla doktorantów uzyskanego w ramach Projektu systemowego pn. Potencjał naukowy wsparciem dla gospodarki Mazowska – stypendia dla doktorantów. Projekt Samorządu Województwa Mazowieckiego, realizowany w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013, Priorytetu VIII Regionalne kadry gospodarki, Działania 8.2. Transfer wiedzy, Poddziałania 8.2.2. Regionalne Strategie Innowacji.*

### Literatura

- [1] AOAC: Official Methods of Analysis. International. Method IDF-ISO-AOAC Nr 905.02. Gravimetric method (Röse-Gottlieb), 2000.
- [2] Blasi F., Montesano D., De Angelis M., Maurizi A., Vertura F., Cossignani L., Simonrtti M.S., Damiani P.: Results of stereospecific analysis of triacylglycerol fraction from donkey, cow, ewe, goat and buffalo milk. *J. Food Compos. Anal.*, 2008, **21**, 1-7.
- [3] Felkner-Poźniakowska B., Pietrzak-Fiećko R., Kotlarska M., Kacprzak S.: Skład kwasów tłuszczowych mleka krów z chowu alkierzowego w okresie letnim i zimowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **1 (80)**, 81-92.
- [4] Fontecha J., Diaz V., Fraga M.J., Juarez M.: Triglyceride analysis by gas chromatography in assessment of authenticity of goat milk fat. *JAOCS*, 1998, **75 (12)**, 1893-1896.
- [5] Fontecha J., Goudjil H., Rios J.J., Fraga M.J., Juarez M.: Identity of the major triacylglycerols in ovine milk fat. *Int. Dairy J.*, 2005, **15**, 1217-1224.
- [6] Fontecha J., Mayo I., Toledano G., Juarez M.: Triacylglycerol composition of protected designation of origin cheeses during ripening. Authenticity of milk fat. *J. Dairy Sci.*, 2006, **89**, 882-887.
- [7] Goudjil H., Fontecha J., Fraga M.J., Juarez M.: TAG composition of ewe's milk fat. Detection of foreign fats. *JAOCS*, 2003, **80 (3)**, 219-222.
- [8] Hunter J.E.: Review. Studies on effects of dietary fatty acids as related to their position on triglycerides. *Lipids*, 2001, **36 (7)**, 655-668.
- [9] Jensen R.G.: Review: The composition of bovine milk lipids. January 1995 to December 2000. *J. Dairy Sci.* 2002, **85**, 295-350.
- [10] Kontkanen H., Rokka S., Kemppinen A., Miettinen H., Hellström J., Kruus Kristiina, Marnila P., Alatossava T., Korhonen H.: Enzymatic and physical modification of milk fat: A review. *Int. Dairy J.*, 2011, **21**, 3-13.
- [11] MacGibbon A.K.H., Taylor M.W.: Composition and Structure of Bovine Milk Lipids. In: *Advanced Dairy Chemistry Vol. 2: Lipids* 3rd edition. Ed. P.F. Fox & P.L.H. McSweeney New York, USA, 2006, pp. 1-42.
- [12] Ocena wartości użytkowej krów mlecznych w 2010 r. PFHBiPM. Wyd. Panorama, Parzniew 2011.
- [13] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 273/2008 z dnia 5 marca 2008 r. ustanawiające szczegółowe zasady stosowania rozporządzenia Rady (WE) nr 1255/1999 w odniesieniu do metod analizy oraz oceny jakości mleka i przetworów mlecznych. Dz. U. Nr L88/1.
- [14] Rutkowska J., Adamska A., Białek M.: Porównanie składu kwasów tłuszczowych zawartych w tłuszczu mleka kłaczy i krów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1 (74)**, 28-38.

- [15] Stołyhwo A., Rutkowska J.: Tłuszcz mleczny: struktura, skład i właściwości prozdrowotne. W: Chemia żywności. Odżywcze i zdrowotne właściwości składników żywności. T. III. Red. Z.E. Sikorski. WNT, Warszawa 2007, ss. 39-88.

#### SEASONAL CHANGES IN TRIACYLGLYCEROLS COMPOSITION IN MILK FAT FROM SIMMENTAL COWS IN MAZOVIA REGION

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

In the study, seasonal changes in the composition of triacylglycerols (TAG) in milk fat from Simmental cows were analyzed and compared with the composition of TAG in the fat of aggregated milk from cows in the Mazovia region (mainly from cows of the Polish Holstein-Frisian breed, Black and White variety). Both the experimental herd (27 cows) and the cows in the region analyzed were fed using a traditional system based on silage and hay in winter, and supplemented by pasture feeding in summer. The analysis of the TAG composition using a gas chromatography made it possible to detect 16 TAG classes with the following quantitatively prevailing groups: CN36, CN38, CN40, CN48, CN50, CN52. The Simmental cows' milk was characterized by the highest content of CN38 (12.50 %) and the lowest content of CN26 (0.35 %). Similarly, in the aggregated milk collected in the region, the content of the CN38 group (12.48 %) was determined the highest, and that of CN24 (0.24 %) the lowest. As regards the contents of TAG classes: CN24, CN26, CN28, CN30, CN32, CN34, CN36, CN50, and CN52 in milk, statistically significant differences ( $p < 0.05$ ) were found between the milk from Simmental breed cows and the aggregated regional milk. Regarding the nutritional significance of TAG composition in milk, emphasized should be the higher percent content of TAG (CN26-34) containing short chain saturated fatty acids in milk from Simmental cows compared to samples of milk aggregated in the Mazovia region, and the lower percent content of TAG (CN46-54) therein containing mainly long chain saturated fatty acids.

**Key words:** cows of Simmental breed, milk, milk fat, triacyloglycerols (TAG), fatty acids ☒

KATARZYNA SKRZYPCZAK, WALDEMAR GUSTAW

## WPLYW DODATKU PREBIOTYKÓW I BIAŁEK SERWATKOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE BIOJOGURTÓW

### Streszczenie

Do produkcji mlecznych napojów fermentowanych bardzo często stosowany jest dodatek preparatów białek mleka w celu zwiększenia w nim zawartości suchej masy. Z kolei prebiotyki stosowane są w celu lepszego wzrostu bakterii probiotycznych w mlecznych napojach fermentowanych, a tym samym utrzymania funkcjonalności tych produktów na odpowiednim poziomie.

Celem pracy było określenie wpływu dodatku wybranych prebiotyków (oligofruktozy, inuliny i skrobi opornej) oraz izolatu białek serwatkowych (WPI) na właściwości reologiczne jogurtu otrzymanego z wykorzystaniem szczepionki zawierającej bakterie probiotyczne. Zastosowanie mieszanin WPI z wybranymi prebiotykami wpłynęło na wzrost twardości biojogurtów w porównaniu z suplementacją samym WPI. Największą twardość skrzepu jogurtowego stwierdzono przy 1,5 % stężeniu WPI w przypadku mieszanin ze skrobią oporną (RS) (1,2 N) i oligofruktozą (1,1 N). Zastosowanie dodatku 1 % WPI i 1 % RS przyspieszyło proces powstawania skrzepu kwasowego, który rozpoczął się już po 98 min fermentacji w porównaniu ze 135 min w przypadku biojogurtu kontrolnego.

**Słowa kluczowe:** inulina, oligofruktoza, skrobia oporna, izolat białek serwatkowych, biojogurt, reologia

### Wprowadzenie

Do produkcji jogurtów naturalnych wykorzystuje się tylko surowce mleczne. Tłuszcz obecny w mleku ma bezpośredni wpływ na właściwości reologiczne skrzepu jogurtowego i ogranicza wielkość synerozy [6]. Z tego powodu zastosowanie mleka odtłuszczonego w celu otrzymania jogurtów o obniżonej zawartości tłuszczu wiąże się z koniecznością stosowania różnych, najczęściej polisacharydowych dodatków zagęszczających [3].

W celu lepszego wzrostu bakterii probiotycznych w napojach fermentowanych, a tym samym utrzymania ich funkcjonalności na odpowiednim poziomie, stosuje się dodatek prebiotyków do jogurtów [2, 8]. Dodatek różnych rodzajów inuliny i oligo-

fruktozy, w odpowiednim stężeniu, do jogurtów otrzymanych z pełnego mleka poprawiał ich właściwości reologiczne i redukował wielkość synerezy. Podobną zależność stwierdzono w przypadku jogurtów o obniżonej zawartości tłuszczu [12, 13].

Dodatek preparatów białek mleka jest bardzo często stosowany w produkcji mlecznych napojów fermentowanych w celu zwiększenia zawartości suchej masy w mleku, co przekłada się bezpośrednio na otrzymanie bardziej związłego skrzepu jogurtowego [4]. Wzrost produkcji, a zarazem dostępności preparatów białek serwatkowych, takich jak koncentraty i izolaty białek serwatkowych sprawił, że są one coraz częściej wykorzystywane w produkcji jogurtów. Białka serwatkowe, oprócz poprawy właściwości fizykochemicznych mlecznych napojów fermentowanych, mają również wpływ na wzrost bakterii probiotycznych z rodzaju *Bifidobacterium* i *Lactobacillus* [7, 11].

Obecnie obserwowane jest coraz większe zainteresowanie jogurtami otrzymywanymi przy udziale mikroflory probiotycznej i prebiotyków. Produkty takie określane są mianem synbiotyków i uznawane są za żywność funkcjonalną wpływającą dobroczynnie na zdrowie człowieka [8].

Celem pracy było określenie wpływu dodatku wybranych prebiotyków (oligofruktozy, inuliny i skrobi opornej) oraz izolatu białek serwatkowych na właściwości reologiczne jogurtu otrzymanego metodą termostatową z wykorzystaniem szczepionki zawierającej bakterie probiotyczne.

### Material i metody badań

Do badań użyto: mleka pełnego w proszku (OSM Krasnystaw), mleka odtłuszczonego w proszku (OMP), (Biomlek, Chełm), izolatu białek serwatkowych (WPI), (Milei, Leutkirch, Niemcy), skrobi opornej (National Starch & Chemical, Hamburg, Niemcy), inuliny (Frutafit, Sensus, Holandia) i oligofruktozy (ORAFIT, Belgia).

Biojogurty otrzymywano z regenerowanego pełnego mleka w proszku (13 %) zgodnie z wcześniej stosowaną metodyką [2, 3]. Zawartość suchej masy mleka zwiększano przez dodatek OMP lub WPI w ilości 0,5; 1 i 1,5 %. Do wybranych jogurtów dodawano skrobię oporną (RS), inulinę (IN) lub oligofruktozę (FOS) w ilości 1 %. Całość pasteryzowano w temp. 85 °C przez 30 min w łaźni wodnej, a następnie chłodzono do około 40 °C. Użyto szczepionki probiotycznej ABT-1 (CHR HANSEN, Polska) w ilości 0,15 g/1000 cm<sup>3</sup>. Zaszczepione mleko rozlewano do zlewek o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, które przykrywano folią aluminiową. Inkubację prowadzono w temp. 40 °C przez 10 h. Po zakończeniu inkubacji jogurt przechowywano w temp. 5 °C przez około 20 h. Próbkę kontrolną (BK) stanowił biojogurt otrzymany bez dodatku prebiotyków, WPI oraz OMP.

Oznaczano wartość pH mleka przed fermentacją i jogurtu po zakończonej fermentacji przy użyciu pehametru Elmetron CP 215 (Zabrze, Polska).



Analizę tekstury jogurtu wykonywano za pomocą analizatora tekstury TA-XT2i (Stable Micro System, Wielka Brytania), stosując test penetracji trzpieniem cylindrycznym o średnicy 15 mm na głębokość 20 mm, tempo penetracji trzpienia penetrometru wynosiło 1 mm/s. Pomiar wykonywano w 6 powtórzeniach.

Badano również przebieg procesu fermentacji za pomocą reometru oscylacyjnego RheoStress300. Pomiar polegał na wyznaczeniu modułów  $G'$  i  $G''$  przy częstotliwości  $f = 0,1$  Hz i odkształceniu 0,01. Po otrzymaniu biojogurtu wyznaczano jego spektrum mechaniczne (frequency sweep) w zakresie częstotliwości 0,1 - 10 Hz.

### Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono wartości pH mleka i jogurtów wzbogaconych w suchą masę przez dodatek WPI oraz z dodatkiem RS, FOS i IN w ilości 1 %. Dodatek WPI powodował wzrost wartości pH mleka wraz ze zwiększeniem stężenia białek serwatkowych. Analizowane próby wykazały wartości pH na tym samym (FOS 1 % + 0,5 % WPI) lub zbliżonym poziomie w stosunku do próby kontrolnej (BK) (tab. 1). Po zakończeniu fermentacji wartość pH BK wyniosła około 4,4. Wartość pH biojogurtów po zakończonej fermentacji była wyższa w przypadku produktów z większym dodatkiem WPI, w porównaniu z BK. Dodatek WPI oraz prebiotyków spowodował wzrost wartości pH biojogurtów w stosunku do biojogurtu kontrolnego. Otrzymane w tej pracy wyniki były zgodne z wcześniejszymi badaniami wpływu prebiotyków na właściwości fizykochemiczne biojogurtów [2]. Akalm i wsp. [1] otrzymali jogurty probiotyczne wzbogacane 2 % dodatkiem FOS, charakteryzujące się wartościami pH na poziomie ok. 4,49. W innych badaniach otrzymano jogurty za pomocą szczepionki ABT-1, wzbogacane 1 % i 3 % dodatkiem inuliny [16]. W badaniach tych dodatek inuliny wpływał na obniżenie wartości pH jogurtu.

Dodatek OMP do regenerowanego mleka pełnego wpłynął na wzrost twardości jogurtów stałych wraz ze wzrostem stężenia OMP (rys. 1). Przy 1,5 % dodatku OMP twardość wzrosła z ok. 0,48 N do ok. 0,6 N. Zastosowanie mieszanin OMP z wybranymi prebiotykami w ilości 1 % powodowało mniejszy wzrost twardości otrzymanych biojogurtów stałych wraz ze wzrostem stężenia OMP. Najniższymi wartościami twardości charakteryzowały się biojogurty otrzymane z dodatkiem OMP i FOS, natomiast produkty otrzymane z zastosowaniem RS i IN miały zbliżoną twardość przy 1,5 % stężeniu OMP (rys. 1). W innych badaniach dodatek inuliny wpływał na poprawę właściwości fizykochemicznych jogurtów i biojogurtów [5, 16]. W badaniach tych wykorzystano jednak inne preparaty inuliny, co może tłumaczyć odmienne wyniki. Robinson [14] tłumaczył brak wpływu inuliny na właściwości reologiczne biojogurtów utrudnionym powstawaniem wiązań pomiędzy micelami kazeiny podczas koagulacji kwasowej przy większych dodatkach inuliny, które w efekcie powodują zmniejszenie zawartości żelu proporcjonalnie do wzrostu zawartości inuliny w mleku przerobowym.

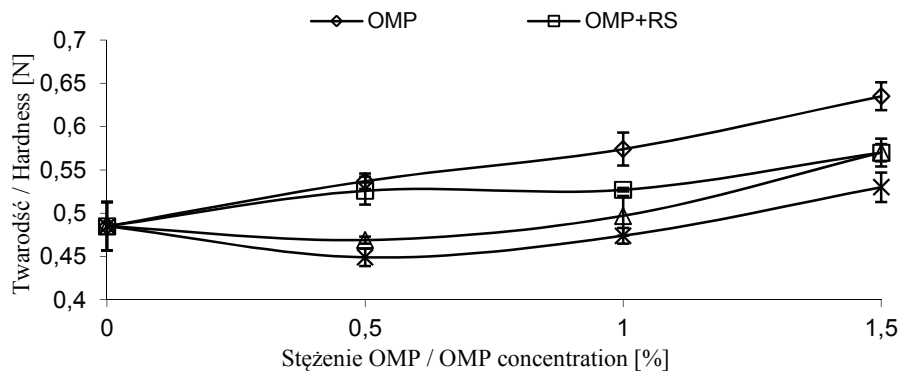
Tabela 1

Wartość pH mleka i biojogurtów z dodatkiem WPI i prebiotyków.  
pH values of milk and bio-yoghurts obtained with addition of WPI and prebiotics.

Rodzaj dodatku Type of additive	Przed fermentacją Before fermentation $\bar{x} \pm s / SD, n = 3$	pH biojogurtu pH of bio-yoghurt $\bar{x} \pm s / SD, n = 3$
BK	6,68 ± 0,02	4,38 ± 0,02
0,5 % WPI	6,70 ± 0,02	4,53 ± 0,05
1 % OMP	6,69 ± 0,01	4,5 ± 0,02
1 % WPI	6,72 ± 0,01	4,54 ± 0,03
1,5 % WPI	6,75 ± 0,01	4,55 ± 0,03
RS 1 % + 0,5 % WPI	6,72 ± 0,01	4,48 ± 0,04
RS 1 % + 1 % WPI	6,77 ± 0,01	4,52 ± 0,03
RS 1 % + 1,5 % WPI	6,79 ± 0,02	4,55 ± 0,03
IN 1 % + 0,5 % WPI	6,69 ± 0,02	4,63 ± 0,02
IN 1 % + 1 % WPI	6,71 ± 0,01	4,66 ± 0,02
IN 1 % + 1,5 % WPI	6,74 ± 0,03	4,67 ± 0,03
FOS 1 % + 0,5 % WPI	6,68 ± 0,01	4,53 ± 0,02
FOS 1 % + 1 % WPI	6,71 ± 0,02	4,59 ± 0,01
FOS 1 % + 1,5 % WPI	6,75 ± 0,01	4,62 ± 0,02

Objaśnienia: / Explanatory notes:

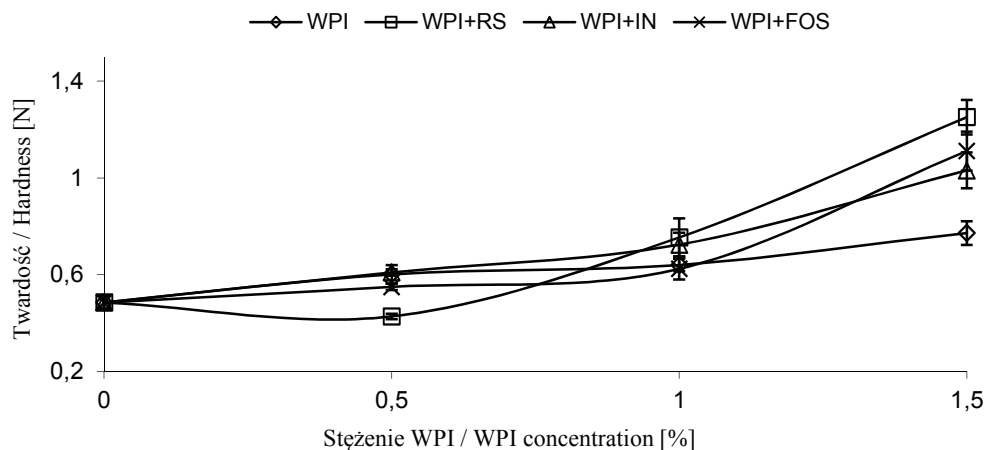
$\bar{x}$  – wartość średnia / mean value;  $s / SD$  – odchylenie standardowe / standard deviation;  $n$  – wielkość próby, z której liczono wartość średnią / size of sample mean value was calculated from.



Objaśnienia: / Explanatory notes: RS – skrobia oporna / resistant starch, IN – inulina / inulin, FOS – oligofruktoza / fructooligosaccharides.

Rys. 1. Wpływ stężenia OMP i rodzaju prebiotyku na twardość biojogurtu stałego (oznaczenia  $\nabla$  oraz  $\perp$  wyrażają odchylenia standardowe).

Fig. 1. Effect of OMP concentration and type of prebiotic on hardness of set bio-yoghurt (symbols  $\nabla$  and  $\perp$  represent standard deviations).



Objaśnienia: / Explanatory notes: RS – skrobia oporna / resistant starch, IN – inulina / inulin, FOS – oligofruktoza / fructooligosaccharides.

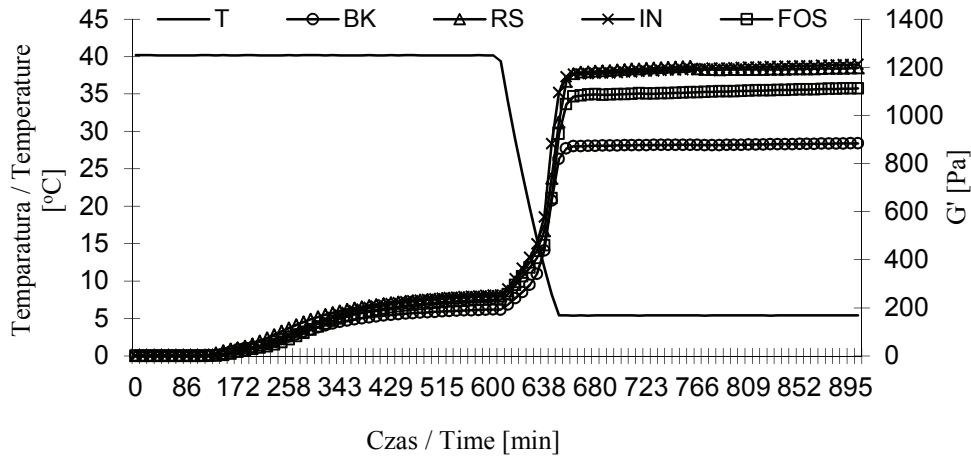
Rys. 2. Wpływ stężenia WPI i rodzaju prebiotyku na twardość biojogurtu stałego (oznaczenia  $\nabla$  oraz  $\perp$  wyrażają odchylenia standardowe).

Fig. 2. Effect of WPI concentration and type of prebiotic on hardness of set bio-yoghurt (symbols  $\nabla$  and  $\perp$  represent standard deviations).

Biojogurty wzbogacone przez dodatek WPI charakteryzowały się większą twardością w porównaniu z biojogurtami otrzymanymi z dodatkiem OMP (rys. 2). Przy 1,5 % stężeniu WPI biojogurt miał twardość na poziomie 0,77 N. We wcześniejszych badaniach stwierdzono wyraźny wpływ dodatku preparatów białek serwatkowych na twardość jogurtów otrzymanych metodą termostatową [4]. Zastosowanie mieszanin WPI z wybranymi prebiotykami wpłynęło na wzrost twardości biojogurtów w porównaniu z suplementacją samym WPI. Największą twardość skrzepu jogurtowego stwierdzono przy 1,5 % stężeniu WPI w przypadku mieszanin z RS (1,2 N) i FOS (1,1 N).

Na rys. 3. przedstawiono wpływ fermentacji w temp. 40 °C, a następnie przechowywania w 5 °C na właściwości lepkościowe biojogurtu kontrolnego (BK) i biojogurtów zawierających 1 % dodatek zastosowanych prebiotyków. W przypadku jogurtu kontrolnego tworzenie skrzepu rozpoczęło się po 135 min fermentacji (tab. 2), co na wykresie było widoczne jako pierwszy wzrost wartości modułu zachowawczego  $G'$ . Dodatek RS spowodował skrócenie czasu potrzebnego do zapoczątkowania procesu powstawania skrzepu kwasowego do 123 min (tab. 2), natomiast po dodaniu FOS i IN obserwowano wydłużenie tego okresu do ponad 135 min. Podobne zależności zaobserwowano, badając wpływ dodatku różnych rodzajów inuliny na fermentację jogurtu stałego [4]. Dodatek prebiotyków miał również wpływ na właściwości otrzymanego skrzepu jogurtowego. Biojogurty otrzymane z 1 % IN i RS charakteryzowały się war-

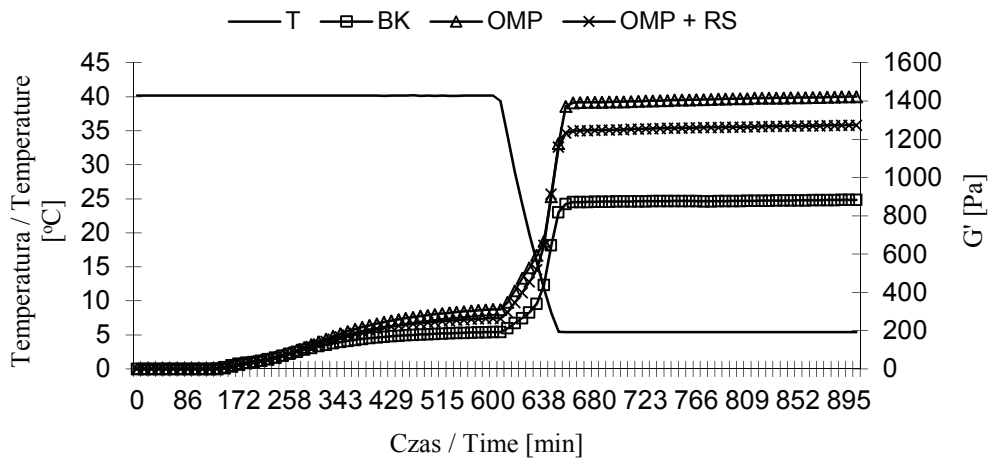
tością  $G'$  na poziomie ok. 1200 Pa, a biojogurt kontrolny tylko ok. 800 Pa po okresie przechowywania w 5 °C.



Objaśnienia: / Explanatory notes: BK – biojogurt kontrolny / control bio-yoghurt, RS – skrobia oporna / resistant starch, IN – inulina / inulin, FOS – oligofruktoza / fructooligosacchrides.

Rys. 3. Zmiany modułu zachowawczego ( $G'$ ) podczas fermentacji i przechowywania biojogurtu w zależności od rodzaju dodanego prebiotyku.

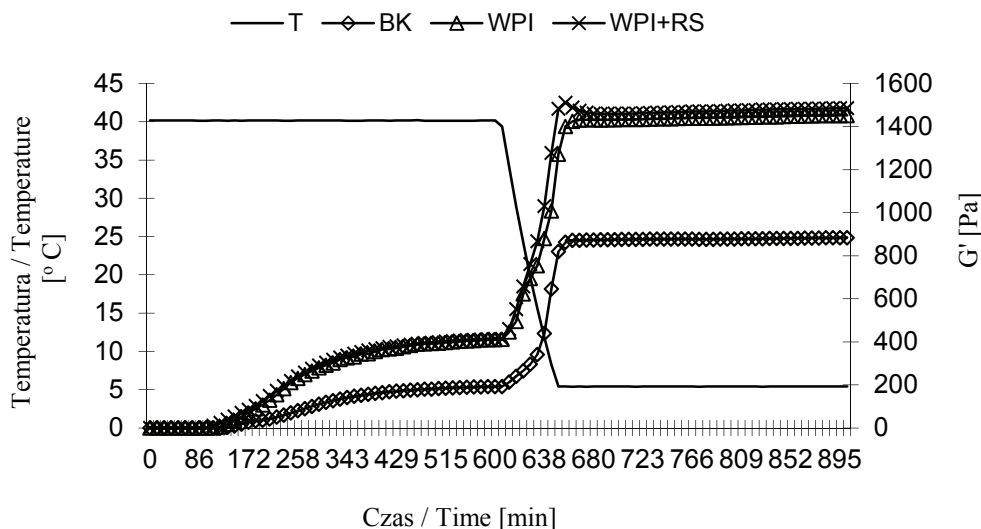
Fig. 3. Changes in storage modulus ( $G'$ ) during fermentation and storage of bio-yoghurt depending on type of prebiotics added.



Rys. 4. Zmiany modułu zachowawczego ( $G'$ ) podczas fermentacji i przechowywania biojogurtu otrzymanego z dodatkiem odtłuszczonego mleka w proszku (OMP) (1 %) i mieszaniny OMP ze skrobią oporną (RS) (1 % + 1 %), BK – biojogurt kontrolny.

Fig. 4. Changes in storage modulus ( $G'$ ) during fermentation and storage of bio-yoghurt produced with skimmed milk powder (OMP) (1 %) and OMP with resistant starch (RS) mixture (1 % + 1 %), BK – control bio-yoghurt.

Dodatek OMP w ilości 1 % do mleka nie miał wpływu na szybkość powstawania skrzepu jogurtowego (tab. 2). Otrzymany z wzbogaconego w suchą masę mleka biojogurt miał zdecydowanie mocniejszy skrzep, o czym świadczą wyraźnie większe wartości  $G'$  zarówno podczas fermentacji, jak i przechowywania w temp. 5 °C (rys. 4). Zastosowanie mieszanki OMP z RS również nie miało wpływu na szybkość powstawania skrzepu biojogurtu, który otrzymano po 135 min fermentacji, tak jak miało to miejsce w przypadku BK (tab. 2). Wartości modułu zachowawczego biojogurtu otrzymanego z dodatkiem mieszanki OMP + RS były wyższe od BK w całym badanym zakresie temperatury, jednak były niższe od biojogurtu z dodatkiem tylko OMP (rys. 4).



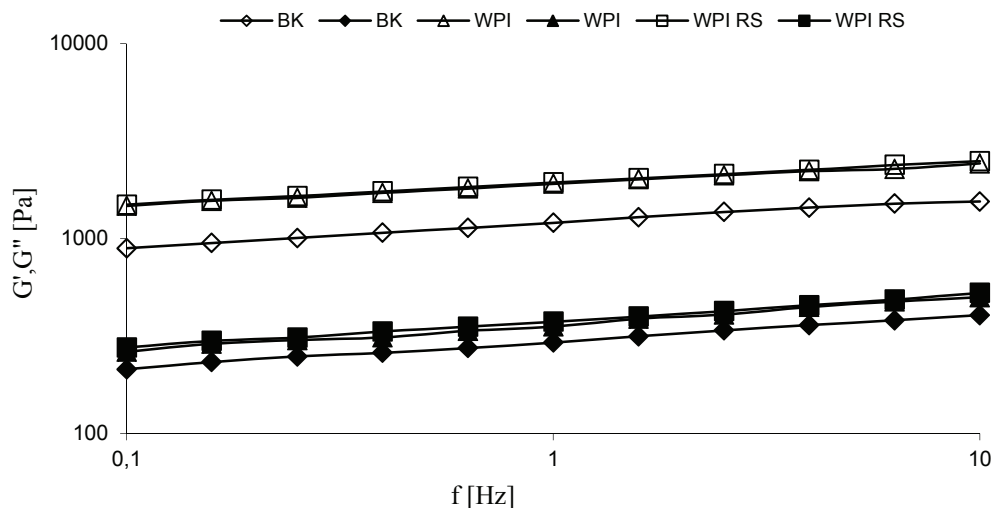
Rys. 5. Zmiany modułu zachowawczego ( $G'$ ) podczas fermentacji i przechowywania biojogurtu otrzymanego z dodatkiem izolatu białek serwatkowych (WPI) (1 %) i mieszanki WPI ze skrobią oporną (RS) (1 % + 1 %), BK – biojogurt kontrolny.

Fig. 5. Changes in storage modulus ( $G'$ ) during fermentation and storage of bio-yoghurt produced with whey protein isolate (WPI) (1 %) and WPI with resistant starch (RS) mixture (1 % + 1 %), BK – control bio-yoghurt.

Biojogurty otrzymane z dodatkiem WPI charakteryzowały się zdecydowanie wyższymi wartościami  $G'$  w porównaniu z biojogurtem kontrolnym (rys. 5). Wzbogacenie mleka dodatkiem WPI przyczyniło się również do skrócenia czasu fermentacji, niezbędnego do powstania skrzepu jogurtowego do 123 min (tab. 2). Lucey i wsp. [9] stwierdzili, że dodatek białek serwatkowych do mleka, jak i ogrzewanie układu, powodowało skrócenie czasu żelowania jogurtu. Szybsze powstawanie skrzepu jogurtowego tłumaczono oddziaływaniami pomiędzy białkami serwatkowymi a micelami kazeinowymi w środowisku o pH zbliżonym do ich punktu izoelektrycznego [10]. Zastosowanie

wanie dodatku 1 % WPI z 1 % RS jeszcze bardziej przyspieszyło proces powstawania skrzepu kwasowego, który rozpoczął się już po 98 min fermentacji (tab. 2, rys. 5). Otrzymany biojogurt z dodatkiem mieszaniny WPI+RS charakteryzował się wyższymi wartościami  $G'$  podczas procesu fermentacji, jak i przechowywania w temp. 5 °C (rys. 5).

Na rys. 6. przedstawiono spektra mechaniczne biojogurtów otrzymanych z dodatkiem WPI (1 %) lub WPI w połączeniu z RS (1 %) w porównaniu z BK. Wszystkie badane układy miały przebieg spektrum charakterystyczny dla słabych żeli. Najmocniejszą wśród nich strukturę żelu miały biojogurty z dodatkiem preparatu białkowego i prebiotyku, a nieznacznie słabszą z dodatkiem samego WPI.



Objaśnienia: / Explanatory notes: BK – biojogurt kontrolny / control bio-yoghurt; WPI – izolat białek serwatkowych / whey protein isolate; WPI RS – mieszanina WPI (1 %) ze skrobią oporną (1 %) / WPI mixture with resistant starch (1 %);  $G'$  – symbole na wykresach bez wypełnienia / symbols on diagrams with no filling;  $G''$  – symbole na wykresach wypełnione na czarno / black-filled symbols on diagrams.

Rys. 6. Spektrum mechaniczne biojogurtów otrzymanych z dodatkiem WPI i skrobi opornej.

Fig. 6. Frequency sweep of bio-yoghurt produced with addition of WPI and resistant starch.

W tab. 2. przedstawiono czas potrzebny do powstania skrzepu biojogurtów otrzymanych z dodatkiem preparatów białek mleka, wybranych prebiotyków i mieszanin preparatów z prebiotykami. Zastosowanie mieszanin preparatów białek mleka w połączeniu z prebiotykami w większości przypadków powodowało skrócenie czasu fermentacji, po którym powstawał skrzep kwasowy. Biojogurty otrzymane z dodatkiem białek serwatkowych z prebiotykami żelowały szybciej niż biojogurty z dodatkiem OMP i prebiotyków.

Tabela 2

Średni czas postawiania skrzepu kwasowego podczas fermentacji mleka z dodatkiem preparatów białek mleka i prebiotyków.

Mean time of curd formation during fermentation of milk with milk protein preparations and prebiotics added.

Rodzaj dodatku / Type of additive	Czas powstawania skrzepu / Curd formation time [min] $\bar{x} \pm s / SD, n=3$
BK	135 ± 1,0
1 % WPI	123 ± 2,5
1 % OMP	135 ± 1,5
1 % RS	123 ± 2,0
1 % IN	135,7 ± 1,3
1 % FOS	135 ± 1,5
1 % RS + 1 % WPI	98,1 ± 1,2
1 % RS + 1 % OMP	135 ± 1,0
1 % IN + 1 % WPI	112 ± 0,5
1 % IN + 1 % OMP	122,8 ± 2,6
1 % FOS + 1 % WPI	125 ± 1,6
1 % FOS + 1 % OMP	130 ± 1,2

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x}$  – wartość średnia / mean value; s / SD – odchylenie standardowe / standard deviation; n – wielkość próby, z której liczono wartość średnią / size of sample mean value was calculated from.

Konsystencja jest jedną z ważniejszych cech fizycznych jogurtu, na którą zwracają uwagę konsumenci, decydując się na zakup tego produktu [4]. W przemyśle mleczarskim konsystencja jogurtu modyfikowana jest zwykle przez dodatek proszków mlecznych, takich jak: odtłuszczone mleko w proszku, serwatka w proszku, kazeiny. Wzrost zapotrzebowania konsumentów na produkty prebiotyczne i probiotyczne wymógł na producentach stosowanie różnych prebiotyków m.in. w produkcji jogurtów. Niestety dodatek prebiotyków może wiązać się z pogorszeniem właściwości reologicznych otrzymanych mlecznych napojów fermentowanych, szczególnie gdy są one stosowane w większych ilościach [12, 15]. Jako alternatywę tego rozwiązania można zaproponować stosowanie połączenia prebiotyków z preparatami białek serwatkowych. Preparaty te zapewnią odpowiednie właściwości reologiczne produktu, przy jednoczesnej poprawie jego wartości żywieniowej. Będą również miały wpływ na namnażanie się bakterii probiotycznych.

## Wnioski

1. Zastosowanie mieszanin preparatów białek mleka z prebiotykami wpływało na skrócenie czasu powstawania skrzepu kwasowego podczas fermentacji biojogurtu.



2. Biojogurty otrzymane z dodatkiem izolatu białek serwatkowych i prebiotyków charakteryzowały się większą zwięzłością skrzepu w porównaniu z produktami otrzymanymi po dodaniu odtłuszczonego mleka w proszku i prebiotyków.
3. W celu zapewnienia jak najlepszych właściwości fizykochemicznych oraz prozdrowotnych biojogurtów wskazane jest, obok dodatku odpowiedniego prebiotyku, stosowanie również dodatku preparatów białek serwatkowych.

### Literatura


- [1] Akalm A.S., Fenderya S., Akbulut N.: Viability and activity of bifidobacteria in yoghurt containing fructooligosaccharide during refrigerated storage. *Inter. J. Food Sci. Tech.*, 2004, **39**, 613-621.
- [2] Gustaw W., Kordowska-Wiater M., Koziół J.: The influence of selected prebiotics on the growth of lactic acid bacteria for bio-yoghurt production. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2011, **10 (4)**, 455-466.
- [3] Gustaw W., Nastaj M., Sołowiej B.: Wpływ wybranych hydrokoloidów na właściwości reologiczne jogurtu stałego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **5 (54)**, 274-282.
- [4] Gustaw W., Nastaj M.: Wpływ dodatku wybranych koncentratów białek serwatkowych (WPC) na właściwości reologiczne jogurtów otrzymanych metodą termostatową. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **1 (50)**, 56-63.
- [5] Guven M., Yasar K., Karaca O.B., Hayaloglu A.A.: The effect of inulin as a fat replacer on the quality of set-type low-fat yogurt manufacture. *Inter. J. Dairy Tech.*, 2005, **58 (3)**, 180-184.
- [6] Isleten M., Karagul-Yuceer Y.: Effects of dried dairy ingredients on physical and sensory properties of non-fat yoghurt. *J. Dairy Sci.*, 2006, **89**, 2865-2972.
- [7] Janer C., Peléaz C., Requena T.: Caseinomacropeptide and whey protein concentrate enhance *Bifidobacterium lactis* growth in milk. *Food Chem.*, 2004, **86**, 263-267.
- [8] Kruse H.-P., Kleessen B., Blaut M.: Effect of inulin on fecal bifidobacteria in human subjects. *Br. J. Nutr.*, 1999, **82**, 375-382.
- [9] Lucey J.A., Munro P.A., Singh H.: Effects of heat treatment and whey protein addition on the rheological properties and structure of acid skim milk gels. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 275-279.
- [10] Lucey J.A., Tet Teo C., Munro P.A., Singh H.: Rheological properties at small (dynamic) and large (yield) deformation of acid gels made from heated milk. *J. Dairy Res.*, 1997, **64**, 591-600.
- [11] Marafon A.P., Sumi A., Alcântara M.R., Tamime A.Y., Oliveira M.N.: Optimization of the rheological properties of probiotic yoghurts supplemented with milk proteins. *Food Sci. Tech.* 2011, **44**, 511-519.
- [12] Nastaj M., Gustaw W.: Wpływ wybranych prebiotyków na właściwości reologiczne jogurtu stałego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **5 (60)**, 217-225.
- [13] Pimentel, T.C., Garcia, S., Prudêncio, S.H.: Effect of long-chain inulin on the texture profile and survival of *Lactobacillus paracasei* ssp. *paracasei* in set yoghurts during refrigerated storage. *Int. J. Dairy Tech.*, 2012, **65 (1)**, 104-110.
- [14] Robinson R.K.: The potential of inulin as a functional ingredient. *Br. Food J.*, 1995, **97 (4)**, 30-32.
- [15] Walsh H., Ross J., Hendricks G., Guo M.: Physico-chemical properties, probiotic survivability, microstructure, and acceptability of a yogurt-like symbiotic oats-based product using pre-polymerized whey protein as a gelation agent. *J. Food Sci.*, 2010, **75 (5)**, 327-337.
- [16] Wszolek M.: Wpływ dodatku inuliny na cechy jakościowe biojogurtów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **4 (21)**, 176-183.

**EFFECT OF PREBIOTICS AND WHEY PROTEINS ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF BIO-YOGURT**

## S u m m a r y

The addition of milk protein preparations is often used in the production of fermented dairy products for the purpose of increasing the content of dry matter in milk. And then prebiotics are applied in order to improve the growth of probiotic bacteria in fermented milk beverages and thereby to maintain the functionality thereof at adequate levels.

The objective of this study was to determine the effect of selected prebiotics (oligofructose, inulin, and resistant starch) and whey protein isolate (WPI) on rheological properties of bio-yoghurt produced with the use of inoculum containing probiotic bacteria. Compared to the supplementation with only WPI, the application of mixtures containing WPI and selected prebiotics caused the hardness of bio-yoghurts to increase. As for the mixtures of resistant starch (RS) (1.2 N) and oligofructose (1.1 N), the highest hardness of the yoghurt curd was achieved at a 1.5 % concentration rate of WPI. The addition of 1 % of WPI and 1 % of RS caused the acid curd formation process to expedite; the acid curd formation process started already 98 min after fermentation compared to 135 min in the case of the control bioyoghurt.

**Key words:** inulin, oligofructose, resistant starch, whey protein isolate, bioyoghurt, rheology 

PAVOL BAJZIK, JOSEF GOLIAN, RADOSLAV ŽIDEK, MARTIN KRALL,  
MARIA WALCZYCKA, JOANNA TKACZEWSKA

## IDENTIFICATION OF THE COMMON CARP (*CYPRINUS CARPIO*) SPECIES USING REAL-TIME PCR METHODS

### S u m m a r y

Before being put out onto the market many fish species sold around the world need to be processed, which may result in the subsequent removal of characteristics used for their classification (head, fins, internal organs). The biochemical characterization of fish species could be achieved using proteins or DNA sequences as species-specific markers. However, since different fish products undergo different processes, the method of analysis has to be chosen according to the modifications undergone by fish constituents during processing.

As DNA molecules are more resistant than proteins to various processes (including thermal treatment), DNA analysis appears to be a promising method for fish species identification. For the species identification of the Common Carp (*Cyprinus carpio*) among 15 different freshwater fish species a specific pre-designed molecular - genetic marker of Common Carp (*Cyprinus carpio*) was used, which comes from the mtDNA control D - loop area. Next we analyzed the presence of mtDNA in DNA isolates of the 15 kinds of freshwater fish and compared them with the Common Carp markers by using the following two PCR identification methods. The isolates were diluted to 10 % concentration, using the TaqMan Real-Time PCR method and the SYBR® Green Real-Time PCR method.

The results of using the optimized the SYBR® Green Real-Time PCR method for species identification of the Common Carp (*C. carpio*) pointed to its suitability. We were able to create an analysis of the monitored standard curve which represented the PCR positive control (*C. carpio*), containing the characteristic melting peak (up to the melting point 80.72 °C). A single peak indicated a single product (*C. carpio*) which can be verified upon characterization of the PCR product by agarose gel electrophoresis.

The TaqMan Real-Time PCR method with a TaqMan probe is a very sensitive and reliable method of authentication used on food of animal origin. The suitability of this method, which we used for species identification of the Common Carp (*C. carpio*), was confirmed. Thanks to using this method, already in the 17th cycle of the PCR amplification procedure, the presence of the Common Carp gene (*C. carpio*) was detected in the positive control and not detected in the rest of the fish samples.

**Key words:** species identification, Common Carp (*Cyprinus carpio*), Real-Time PCR method

---

*P. Bajzik, Ing., PhD Student, J. Golian, PhD Student, R. Židek, PhD Student, M. Krall, PhD Student, Department of Food Hygiene and Safety, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Slovak University of Agriculture, M. Walczycka, dr, J. Tkaczewska doktorantka, Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków*

## Introduction

Over the last years there has been a tremendous growth in fish consumption due to changes in consumer attitudes towards health and nutrition [4].

Depending on their source (i.e., natural or processed), the quality and price of these products, even from the same fish species, vary with the production location (i.e., domestic or imported). Labeling regulations of commercial fishery products also differ among countries. Consequently, techniques are needed for authentication of commercial fishery products in order to guarantee accurate labeling and to prevent unfair competition [19]. The increase in international trade and global seafood consumption, along with fluctuations in the supply and demand of different fish and seafood species, have resulted in intentional product mislabeling. The effects of species substitution are far-reaching and include economic fraud, health hazards, and illegal trade of protected species [24].

The international fish market, estimated by the FAO at around 60 billion tons/year, may imply more than 20,000 species of fish [21]. For instance, about 420 species of fish are sold on the German market alone [10]. Market globalization, large numbers of both exploited species and processed fish products explained why the substitution of a less valuable species for a valuable one (representing a commercial fraud), may be a common phenomenon difficult to detect. For instance, a study on food fish in the United States revealed that three-quarters of fish sold as the threatened “red snapper” *Lutjanus campechanus* were mislabeled and belonged to other species [18]. Likewise, Pepe et al. [20] found that 84.2 % (16/19) of surimi-based fish products sold as *Theragra chalcogramma* were actually prepared from species different from the one declared [21].

Fish species identification is traditionally based on external morphological features. Yet, in many cases fish, and especially at their different developmental stages are difficult to identify by morphological features characteristic. DNA-based identification methods offer an analytically powerful addition or even an alternative to immunological techniques such as immunodiffusion and ELISA [28].

Allozyme analysis has traditionally been used to authenticate the species of commercial fish sharing a few morphological features. However, recently DNA analysis has been developing rapidly as an alternative, since it is common and highly sensitive. In particular, analysis of mitochondrial DNA (mtDNA), which has species-specific features in the base sequences and a high genetic stability due to maternal inheritance, has been used widely in the study of phylogeny and population structure of fish and in the authentication of fish products. Complete mtDNA sequences of many fish species are already available in DNA databases, i.e., GenBank, EMBL, DDBJ and MitBASE [7, 14, 17, 31]. Thus, mtDNA analysis is useful for authentication of ingredients of commercial fishery products. The mtDNA is of maternal inheritance and has no re-

combination in all vertebrates, so that the sequence of mtDNA is more conservative [3, 23]. The mtDNA lies in the inner membrane of mitochondria and is easily affected by oxidative phosphorylation. The rate of base substitution on mtDNA is higher than that on genomic DNA [16, 27].

Genetic identification of species is based on the principle of DNA polymorphism, or genetic variations that take place as a result of naturally occurring mutations in the genetic code [11]. To detect species-specific genetic polymorphism, DNA is first extracted from the target organism and then the DNA fragment(s) of interest is amplified using PCR. The resulting PCR amplicons are then analyzed to reveal the characteristic polymorphism under study [24].

The present study was undertaken to develop a simple, rapid and accurate method based on the Real-Time PCR analysis of the specific pre-designed molecular - genetic marker which comes from the mtDNA control D - loop area, for identification of the Common Carp (*Cyprinus carpio*) among different fish species.

## Material and Methods

### *Fish Samples*

Frozen samples of 15 fish species (table 1) were obtained from and authenticated by the Department of Poultry Husbandry and Small Livestock at the Slovak University of Agriculture in Nitra.

### *DNA extraction*

Fish samples of 300 mg were minced using a sterile surgical blade and transferred into a 2 mL Eppendorf tube. DNA was extracted from 300 mg of homogenized portions using the protocol of NucleoSpin® Food Isolation Kit (Macherey-Nagel) for isolation of genomic DNA from food. DNA isolates were then diluted to 10 % concentration.

### *Primers*

#### *SYBR® Green Real-Time PCR method*

The specific marker for species identification of the Common Carp (*Cyprinus Carpio*) was amplified using the following primers:

Carp1-F (5'-TGGCATCTGGTTCCTATTTCA-3'),

Carp1-R (5'-CCAAAGGGGGCACTATGTAA-3') designed by Židek and Golian, 2008 [32].

Table 1

Names and categories of fish samples studied.

Nazwy gatunkowe i kategorie badanych próbek ryb.

Number of samples Numer próbki	Common name Nazwy zwyczajowa	Scientific Name Genus / Species Nazwy gatunkowe Rodzaj/Gatunek
1.	Brown trout / Pstrąg potokowy	<i>Salmo trutta fario</i>
2.	Alpine bullhead / Głowacz przęgopłetwy	<i>Cottus poecilopus</i>
3.	Grayling / Lipień pospolity	<i>Thymallus thymallus</i>
4.	Rainbow trout / Pstrąg tęczy	<i>Oncorhynchus mykiss</i>
5.	Black bullhead / Sumik czarny	<i>Ameiurus melas</i>
6.	European eel / Węgorz europejski	<i>Anguilla anguilla</i>
7.	Northern pike / Szczupak pospolity	<i>Esox lucius</i>
8.	Wels catfish / Sum pospolity	<i>Silurus glanis</i>
9.	Sterlet / Czczuga	<i>Acipenser ruthenus</i>
10.	European perch / Okoń europejski	<i>Perca fluviatilis</i>
11.	Freshwater bream / Leszcz	<i>Abramis brama</i>
12.	European chub / Kleń europejski	<i>Leuciscus cephalus</i>
13.	Common barbel / Brzanka pospolita	<i>Barbus barbus</i>
14.	Common nase / Świnka zwyczajna	<i>Chondrostoma nasus</i>
15.	Rainbow trout / Pstrąg tęczy	<i>Oncorhynchus mykiss</i>
16.	Common Carp / Karp zwyczajny	<i>Cyprinus carpio</i>

#### *TaqMan Real-Time PCR method*

The designed primers and TaqMan probe are specific for all lines of the specific pre-designed molecular - genetic marker which comes from the mtDNA control D - loop area, for identification of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). Primer pairs and TaqMan probe were prepared in final form by Roche, Slovakia.

Sequences of primers and TaqMan probes were as follows:

D – Loop F (5'-CATCTGGTTCCTATTTTCAGGGA-3'),

D – Loop R (5'-GGCACTATGTAAGGATAAGTTGAACT-3'),

TM<sub>LNA</sub> (LC640-TGCACTTGAGATAAAAAGTATGTAA+T+T+CT-BBQ).

#### **PCR amplification**

##### *SYBR® Green Real-Time PCR method*

The thermal cycling profile was as follows: pre-incubation of the samples at 95 °C for 2 min. It was subsequently repeated by 50 cycles with a temperature profile: denaturation at 95 °C for 45 s, annealing at 60 °C for 45 s and extension at 72 °C for

1 min 20 s with a final extension for 10 min at 72 °C. The melting curve of PCR products was launched by heating samples to 95 °C and immediate cooling to 65 °C for 15 seconds. The sample was heated at a rate of 0.1 °C per second and the fluorescence was measured after each temperature change of one tenth degree. PCR amplification was carried out in the capillary cycler 'LightCycler® 1.5' using LightCycler software (version 4.5).

#### *TaqMan Real-Time PCR method*

The LightCycler® TaqMan® Master kit (Roche) was used. The thermal cycling profile was as follows: pre-incubation of the sample at 95 °C for 10 min. It was subsequently repeated by 45 cycles with a temperature profile: denaturation at 95 °C for 10 s, annealing at 63 °C for 30 s and extension for 20 s at 72 °C, followed by the measurement of fluorescence. The final cooling was at 30 s at 40 °C. PCR amplification was carried out in the capillary cycler 'LightCycler® 1.5' using LightCycler software (version 4.5).

## **Results and Discussion**

#### *SYBR® Green Real-Time PCR method*

As shown in Fig. 1 (fish samples 3, 6, 7, 12, 16; 17- H<sub>2</sub>O), the earliest possible increase in the fluorescence and the creation of a specific curve with its exponential and linear phases was possible in the positive control (Sample "16" - *C. carpio*) only. In other fish samples a minimal increase in fluorescence was detected (Table 1- see samples).

Based on the results we can create the standard curve (Fig. 2). The standard curve representing the PCR positive control (Sample "16" - *C. carpio*) contains the characteristic peak (formed at the melting point 80.72 °C), which shows the right use of the specific primer pair. For other curves of the PCR products of other fish samples (samples "1" to "15", and sample "17" the negative control - H<sub>2</sub>O), non-specific peaks were observed (Table 1 - see samples).



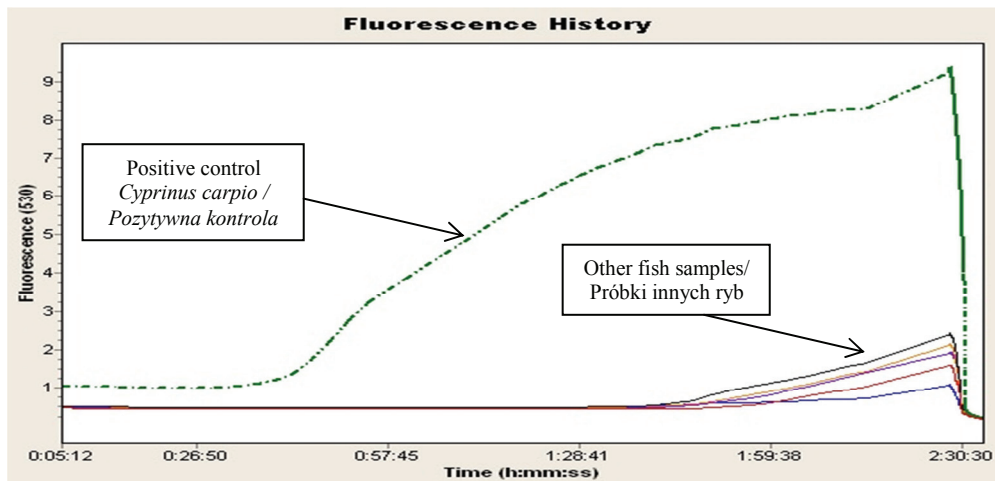


Fig. 1. The curves of the fluorescence during the PCR amplification for individual fish samples by using SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR method.

Rys. 1. Krzywe fluorescencyjne uzyskane w trakcie amplifikacji PCR dla poszczególnych próbek ryb przy użyciu metody SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR.

Table 2

Crossing thresholds of fish samples studied after PCR amplification by using SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR method.

Piki temperatury charakterystyczne dla badanych gatunków ryb metodą amplifikacji PCR przy użyciu techniki SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR.

Number of samples Numer próbki	Scientific Name Genus / Species Nazwy gatunkowe Rodzaj/Gatunek	C <sub>1</sub> - (Crossing threshold) Pik maksymalny topnienia
15	<i>Cyprinus carpio</i> (positive control)	11,33
3	<i>Thymallus thymallus</i>	27,66
12	<i>Leuciscus cephalus</i>	31,36
7	<i>Esox lucius</i>	32,93
6	<i>Anguilla anguilla</i>	33,87

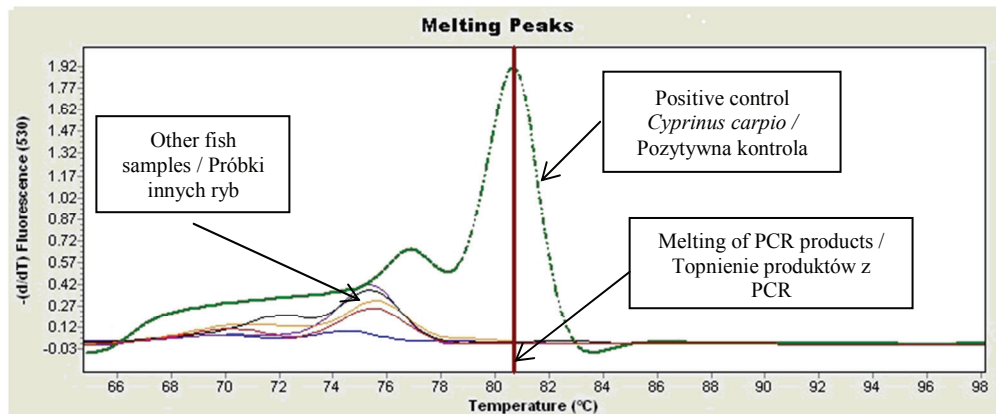


Fig. 2. The curves of the melting PCR products in individual fish samples generated by the SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR method.

Rys. 2. Krzywe topnienia produktów PCR poszczególnych próbek ryb otrzymane za pomocą metody SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR.

### **TaqMan Real-Time PCR method**

As shown in Fig. 3, the earliest possible increase in fluorescence intensity and above the measurable nonspecific background in the positive control (Sample "16" - *C. carpio*) was in the 17<sup>th</sup> cycle of the PCR amplification. The fluorescence intensity corresponds to the shape of the curve, which passes from exponential phase to the linear growth phase. For Samples: "3" (*T. thymallus*), "4" (*O. mykiss*), "6" (*A. anguilla*), "7" (*E. lucius*) and "11" (*A. brama*) the nonspecific background levels were visible to about the 40<sup>th</sup> cycle of the PCR amplification. This is already the late phase of the PCR amplification in which we can not clearly demonstrate the specificity and affinity of the studied fish species with the positive control (*C. carpio*). For Samples "1" (*S. trutta fario*), "2" (*C. poecilopus*) "5" (*A. melas*), "8" (*S. glanis*), "9" (*A. ruthenus*), "10" (*P. fluviatilis*), "12" (*L. cephalus*), "13" (*B. barbuis*), "14" (*C. nasus*), "15" (*O. mykiss*), and "17" (H<sub>2</sub>O - negative control) no changes in fluorescence intensity were observed, so those samples did not create the characteristic curve whether in their exponential or linear phase, i. e. there were excess levels of nonspecific background (Table 1- see samples).

The specificity and sensitivity of this technique, combined with its high speed, robustness, reliability, and the possibility of automation, contribute to the adequacy of the method for quantifying fish species in fishery products. Thus, for instance, Sotelo et al. [26] used the TaqMan assay for the identification and quantification of Cod (*Gadus morhua*). Trotta et al. [30] used the Real-Time PCR for the identification of fish fillets from Grouper (Genera *Epinephelus* and *Mycteroperca*) and common substitute species. Hird et al. [5] used it for the detection and quantification of Haddock (*Mela-*

*nogrammus aeglefinus*). The presence of this fish in concentrations of up to 7 % in raw or slightly heat treated products could be detected. In another work, López and Pardo [13] applied the TaqMan Real-Time PCR technology for the identification and quantification of albacore and Yellow fin tuna (*Thunnus albacares*).

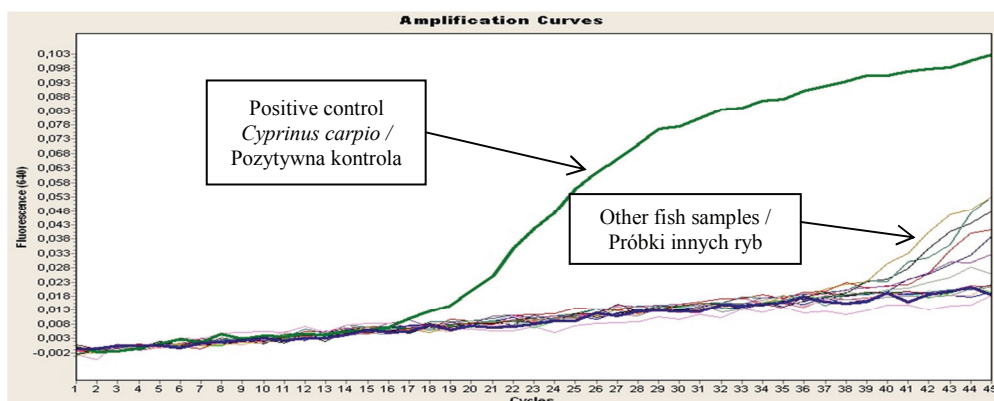


Fig. 3. The curves of the fluorescence during the PCR cycles in individual fish samples by using TaqMan Real-Time PCR method.

Rys. 3. Krzywe fluorescencyjne otrzymane z analizy PCR, za pomocą TaqMan Real-Time PCR, indywidualnych próbek ryb.

The development of analytical methods for fish species identification may help to detect and avoid willful, as well as unintentional substitution of different fish species and thus enforce labeling regulations [2, 12, 15, 29]. Numerous methods have been developed to authenticate various fish species in a wide range of food products, including soup and dried fins [6], surimi [20], fish roe [9], spicy roe [1], fish tails [25], canned sardine and sardine-type products [8], and canned tuna [22]. The development of these molecular methods helps not only to protect both consumers and producers from frauds, but may also help to protect fish species from over-exploitation or illegal trafficking [29].

## Conclusions

1. The results of using the optimized SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR method for species identification of the Common Carp (*Cyprinus carpio*) prove its suitability. We were able to create an analysis of the monitored melting curves i.e. the curve representing the PCR positive control (*Cyprinus carpio*) contains the characteristic peak (up to the melting point 80.72 °C), which shows us the right use of the specific primer pair. Our results confirmed the suitability of this method for the identification of the species of the Common Carp (*Cyprinus carpio*).

2. The TaqMan Real-Time PCR method, using a TaqMan probe, is a very sensitive and reliable way of authentication of food of animal origin. Our results confirmed the suitability of this method for species identification of the Common Carp (*Cyprinus carpio*).

### Acknowledgments

This work was a part of the project VEGA 1/1074/11 Authentication and traceability of food in relation to allergenic and non-allergenic components, using molecular genetic method.

### Literatura

- [1] Aranishi F., Okimoto T., Ohkubo M.: Molecular identification of commercial spicy pollack roe products by PCR-RFLP analysis. *J. Food Sci.*, 2005, **70**, 235-238.
- [2] Asensio L.: PCR-based methods for fish and fishery products authentication. *Trends Food Sci. Technol.*, 2007, **18**, 558-566. doi:10.1016/j.tifs.2007.04.016.
- [3] Bromham L., Eyre-Walker A., Smith N.H., Smith J.M.: Mitochondrial Steve: Paternal inheritance of mitochondrial DNA in humans. *Trend. Ecol. Evol.*, 2003, **18**, 2-4.
- [4] Gil L.A.: PCR-based methods for fish and fishery products authentication. *Food Sci. Technol.*, 2007, **18**, 558-566.
- [5] Hird H.J., Hold G.L., Chrisol, J., Reece P., Russell V.J., Brown J., et al.: Development of a method for the quantification of haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) in commercial products using real-time PCR. *Eur. Food Res. Technol.*, 2005, **220**, 633-637.
- [6] Hoelzel A.R.: Shark fishing in fin soup. *Conserv. Genet.*, 2001, **2**, 69-72. doi:10.1023/A:1011590517389.
- [7] Ishiguro N., Miya M., Nishida M.: Complete mitochondrial DNA sequence of ayu *Plecoglossus altivelis*. *Fish. Sci.*, 2001, **67**, 474-481.
- [8] Jérôme M., Lemaire C., Verrez-Bagnis V.: Direct sequencing method for species identification of canned sardine and sardine-type products. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 7326-7332. doi:10.1021/jf034652t.
- [9] Klossa-Kilia E., Papatiroopoulos V., Kiliass G.: Authentication of Messolongi (Greece) fish roe using PCR-RFLP analysis of 16S rRNA mtDNA segment. *Food Control*, 2002, **13**, 169-172. doi:10.1016/S0956-7135(01)00097-4.
- [10] Kochzius M., Nolte M., Weber H.: DNA microarrays for identifying fishes. *Mar. Biotechnol.*, 2008, **10**, 207-217. doi:10.1007/s10126-007-9068-3.
- [11] Liu Z.J., Cordes J.F.: DNA marker technologies and their applications in aquaculture genetics. *Aquaculture*, 2004, **238**, 1-37.
- [12] Lockley A.K., Bardsley R.G.: DNA-based methods for food authentication. *Trends Food Sci. Technol.*, 2000, **11**, 67-77.
- [13] López I., Pardo M.A.: Application of relative quantification Taqman real-time polymerase chain reaction technology for the identification and quantification of *Thunnus alalunga* and *Thunnus albacares*. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 4554-4560.
- [14] Mabuchi K., Miya M., Azuma Y., Nishida M.: Independent evolution of the specialized pharyngeal jaw apparatus in cichlid and labrid fishes. *BMC Evol. Biol.*, 2007, **7**, 10.
- [15] Mafra I., Ferreira I., Beatriz M.: Food authentication by PCR-based methods. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, **227**, 649-665.

- [16] Mandavilli B.S., Santos J. H., Houten, B.V.: Mitochondrial DNA repair and agong. *Mutation Res.*, 2002, **509**, 127-151.
- [17] Manchado M., Catanese G., Infante C.: Complete mitochondrial DNA sequence of the Atlantic bluefin tuna *Thunnus thynnus*. *Fish. Sci.*, 2004, **70**, 68-73.
- [18] Marko P.B., Lee S.C., Rice A.M.: Fisheries: mislabelling of a depleted reef fish. *Nature*, 2004, **430**, 309-310.
- [19] Mitsutoshi N., Kazuhiko M., Tadanori A., Katsuaki S., Tsutomu M.: Analytical methods for quantification of relative flying fish paste content in processed sea food (ago-noyaki) *Food Sci. Technol. Res.*, 2010, **16 (5)**, 403-408.
- [20] Pepe T., Trotta M., Di Marco I., Fish species identification in surimi-based products. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 3681-3685.
- [21] Rasmussen R.S., Morrissey M.T.: DNA-based methods for the identification of commercial fish and seafood species. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2008, **7**, 280-295.
- [22] Rehbein H., Mackie I., Pryde S.: Fish species identification in canned tuna by PCR-SSCP: validation by a collaborative study and investigation of intra-species variability of the DNA-patterns. *Food Chem.*, 1999, **64**, 263-268.
- [23] Rokas A., Ladoukakis E., Zouros E.: Animal mitochondrial DNA recombination revisited. *Trend Ecol. Evol.*, 2003, **18**, 411-417.
- [24] Rosalee S., Rasmussen and Michael T. Morrissey.: DNA-Based Methods for the Identification of Commercial Fish and Seafood Species. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2008, **7**, 280-295.
- [25] Sanjuan A., Raposo-Guillan J., Comesana A.: Genetic identification of *Lophius budegassa* and *L. piscatorius* by PCR-RFLP analysis of a mitochondrial tRNAGLU/Cytochrome b segment. *J. Food Sci.*, 2002, **67**, 2644-2648.
- [26] Sotelo C.G., Chapela M.J., Rey M., Pe´rez-Marti´n R.I.: Development of an identification and quantitation system for cod (*Gadus morhua*) using taqman assay. In: *First Joint Trans-Atlantic Fisheries Technology Conference*, Reykjavik, Iceland, 2003, pp. 195-198.
- [27] Stoneking M., Soodyall H.: Human evolution and the mitochondrial genome. *Curr. Opin. Genetic Dev.*, 1996, **6**, 731-736.
- [28] Teletchea T.: Molecular identification methods of fish species: reassessment and possible applications. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 2009, **19**, 265-293.
- [29] Teletchea T., Maudet C., Hänni C.: Food and forensic molecular identification: update and challenges. *Trends Biotech.*, 2005, **23**, 359-366.
- [30] Trotta M., Schönhuth S., Pepe T., Cortesi M. L., Puyet, A., Bautista J.M.: A multiplex-PCR method for use in real-time PCR for identification of fish fillets from grouper (*Epinephelus spp.* and *Mycteroperca spp.*) and common substitute species. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 2039-2045.
- [31] Yanagimoto T., Kitamura T., Kobayashi T.: Complete nucleotide sequence and variation of mitochondrial DNA from 10 individuals of walleye pollock, *Theragra chalcogramma*. *Fish. Sci.*, 2004, **70**, 885-895.
- [32] Židek R., Golian J.: Detection of carp (*Cyprinus carpio*) proteins using genetic markers. *Proteiny - Sbornik příspěvků V. ročníku mezinárodní konference*, 2008, pp. 235-237.


## IDENTYFIKACJA GATUNKU KARP ZWYCZAJNY (*CYPRINUS CARPIO*) PRZY UŻYCIU REAL-TIME PCR

### Streszczenie

Przed wprowadzeniem do obrotu ryby są wstępnie przetwarzane, co może spowodować usunięcie tych części anatomicznych (tj. głowy, płetwy, organy wewnętrzne), na podstawie których identyfikuje się gatunek. Do identyfikacji ryb można wtedy zastosować charakterystykę biochemiczną, którą dla danego gatunku mogą być specyficzne białka lub sekwencja DNA – specyficzne markery danego gatunku ryb. Jednak ryby podlegają różnym procesom przetwórczym, w związku z czym musi być opracowana taka metoda ich biochemicznej identyfikacji, która byłaby zgodna ze zmianami składników tkanki ryb, zachodzącymi podczas tego przetwarzania.

Cząsteczki DNA są stosunkowo odporne na czynniki przetwórcze (włącznie z obróbką termiczną), dlatego analiza sekwencji DNA może być przydatną metodą do identyfikacji gatunkowej ryb. W celu gatunkowej identyfikacji karpia zwyczajnego, spośród 15 innych gatunków ryb słodkowodnych, opracowano specyficzny molekularno-genetyczny marker karpia zwyczajnego, który pochodził z mDNA (z obszaru pętli kontrolnej D). Następnie analizowano izobaty mDNA z 15 różnych gatunków ryb słodkowodnych, porównując je do markera karpia za pomocą dwóch metod identyfikacji PCR. Izolaty były rozcieńczane do 10 % stężenia w obu stosowanych metodach oznaczeń tj. TaqMan Real-Time PCR i SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR.

Na podstawie wyników badań karpia zwyczajnego (*Cyprinus carpio*), uzyskanych zoptymalizowaną metodą SYBR<sup>®</sup> Green Real-Time PCR, wykazano jej przydatność do identyfikacji gatunkowej. Monitorowano krzywą standardową topnienia PCR (z maksimum w temp. 80,72 °C) świadczącą o pozytywnej weryfikację *Cyprinus carpio* oraz krzywe topnienia pozostałych próbek ryb. Maksima topnienia poszczególnych (15) próbek ryb były następnie weryfikowane metodą elektroforezy żelowej na agarozie. Druga z zastosowanych metod TaqMan Real-Time PCR, z wykorzystaniem próbnika TaqMan, jest bardzo dokładną i wrażliwą metodą identyfikacji (potwierdzania autentyczności) karpia zwyczajnego (*Cyprinus carpio*). Dzięki zastosowanie metody amplifikacji już w 17. cyklu potwierdzono obecność, poprzez PCR, genu *Cyprinus carpio* w próbce kontrolnej i brak obecności tego genu w pozostałych próbkach ryb.

**Słowa kluczowe:** identyfikacja gatunku, karp zwyczajny, metoda PCR 

JOANNA TKACZEWSKA, WŁADYSŁAW MIGDAŁ

**PORÓWNANIE WYDAJNOŚCI RZEŻNEJ, ZAWARTOŚCI  
PODSTAWOWYCH SKŁADNIKÓW ODŻYWCZYCH ORAZ  
POZIOMU METALI CIĘŻKICH W MIĘŚNIACH PSTRĄGA  
TĘCZOWEGO (*ONCORHYNCHUS MYKISS*) POCHODZĄCEGO  
Z RÓŻNYCH REJONÓW POLSKI**

Streszczenie

Przedmiotem badań były mięśnie pstrągów tęczowych hodowanych w różnych rejonach Polski. Ryby do badań pochodziły z hodowli na terenie województw: małopolskiego, śląskiego, świętokrzyskiego i warmińsko-mazurskiego. Analizowano wpływ miejsca i sposobu hodowli na: skład chemiczny, jakość zdrowotną oraz przydatność technologiczną ryb. Badania obejmowały określenie wydajności rzeźnej ryb oraz oznaczenie w mięśniach pstrągów zawartości: wody, białka, tłuszczu, związków mineralnych w postaci popiołu, arsenu, ołowiu, rtęci i kadmu. Wydajność rzeźna ryb oraz zawartość białka i składników mineralnych w tkankach była zbliżona we wszystkich badanych hodowlach. Najmniej wody zawierały mięśnie ryb pochodzących z hodowli w województwie małopolskim (71,07 %). Najzasobniejsze w lipidy było mięso ryb z województwa świętokrzyskiego (7,4 %), co było związane ze sposobem ich żywienia. W żadnej z badanych prób mięśni pstrągów z różnych hodowli nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych zawartości metali ciężkich, określonych w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006. Nie stwierdzono również, aby sposób odżywiania oraz usytuowanie geograficzne hodowli miały wpływ na poziom zanieczyszczenia metalami ciężkimi tkanek tych ryb.

**Słowa kluczowe:** pstrąg (*Oncorhynchus mykiss*), wydajność rzeźna, podstawowy skład chemiczny, metale ciężkie

## Wprowadzenie

Zgodnie z danymi Organizacji Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) 44 % ryb spożywanych przez konsumentów pochodzi z hodowli. Zdaniem ekspertów FAO dzięki akwakulturze można zaspokoić rosnący światowy popytu na ryby. Pozwoliłoby to również zmniejszyć zapotrzebowanie na wciąż maleją-



ce zasoby ryb morskich. Dlatego istotna jest rola hodowli pstrąga, której wielkość szacowana jest na świecie na ok. 560 tysięcy ton rocznie [1].

W polskiej akwakulturze hodowane są głównie dwa gatunki ryb słodkowodnych: karp (w około 300 gospodarstwach) oraz pstrąg tęczowy (w około 160 gospodarstwach). Pstrąg tęczowy został wprowadzony w Polsce do chowu w stawach, w rejonach podgórskich, w drugiej połowie XIX w. Produkcja tego gatunku wzrastała w sposób ciągły, głównie w latach 80. XX w. z 2 tysięcy ton w pierwszym roku tej dekady do 20 tysięcy ton w 2009 r. [10].

Na jakość produktu spożywczego składa się wiele parametrów. Najważniejsze z nich to: wartość odżywcza, bezpieczeństwo zdrowotne oraz przydatność technologiczna [22].

Celem pracy było określenie wydajności rzeźnej pstrągów tęczowych pochodzących z hodowli różniących się położeniem geograficznym (różne województwa na terenie Polski) i warunkami chowu oraz oznaczenie podstawowego składu chemicznego i zawartości metali ciężkich w mięśniach ryb. Zgodnie z założeniem badawczym mięśnie pstrągów tęczowych pochodzących z hodowli znajdujących się na terenach uprzemysłowionych zawierają więcej metali ciężkich niż mięśnie ryb z pozostałych województw. Założono również występowanie różnic w składzie podstawowym mięśni i wydajności rzeźnej pomiędzy rybami pochodzącymi z gospodarstw różniących się sposobem i warunkami chowu.

### **Material i metody badań**

Materiał do badań stanowiły surowe mięśnie pstrągów tęczowych (*Oncorhynchus mykiss*), pochodzących z hodowli usytuowanych na terenie czterech województw (po 7 sztuk z każdej hodowli). Pstrągi nabywano bezpośrednio od producentów. Sposób prowadzenia hodowli był następujący:

1. Hodowla „W-M” – gospodarstwo położone w południowo-wschodniej części powiatu olsztyńskiego w województwie warmińsko-mazurskim. Stawy hodowlane zasilane są wodą źródlaną oraz wodą z Łyny. Pod względem ekologicznym wody Łyny w roku 2011 zakwalifikowano do klasy II (stan dobry) [27]. Gospodarstwo to jest jednym z 10 największych producentów pstrąga tęczowego w Polsce, a więc stosuje się tu wysoko intensywny system produkcji. Ryby żywione są paszami granulowanymi firmy „Aller-Aqua” o składzie: mączka rybna, olej rybny, hydrolizowane białko, pszenica, ziarno rzepaku, soja, mączka z krwi wieprzowej. W hodowli zastosowano program paszowy firmy „Aller-Aqua”, od pasz startowych do pasz tuczowych, który zapewnia pokrycie potrzeb pokarmowych ryb w całym cyklu produkcyjnym. Zawartość składników odżywczych w paszy wynosiła: białko 41 - 45 %, tłuszcz 20 - 31 %, węglowodany 15 - 22 %, składniki mineralne w postaci popiołu 7 - 8 %, włókno 1 - 2 %.

2. Hodowla „ŚW” – gospodarstwo o powierzchni użytkowej 30 ha położone w południowo-zachodniej części województwa świętokrzyskiego. Stawy zasilane są wodą z Mierzawy. Jak wynika z raportu WOIŚ [29], rzeka ta ma potencjał ekologiczny II klasy (stan dobry), ale nie spełnia kryteriów rozporządzenia z dnia 4 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe, będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych [21]. W produkcji ryb stosowano program paszowy firmy „BioMar”. Skład pasz był następujący: mączka rybna, makuch sojowy, mączka z krwi wieprzowej, olej rybny, pszenica, mączka rzepakowa, makuch słonecznikowy, bobik, olej rzepakowy. Zawartość składników odżywczych w paszy wynosiła: białko 40 - 47 %, tłuszcz 14 - 34 %, węglowodany 11 - 23 %, składniki mineralne w postaci popiołu 1,1 - 6 %, włókno 1 - 4 %.
3. Hodowla „M” – gospodarstwo położone w południowej części województwa małopolskiego. Stawy hodowlane zasilane są wodą z Rudawy, lewobrzeżnego dopływu Wisły. Do rzeki spuszczone są ścieki komunalne głównie z miasta Krzeszowice (przez Krzeszówkę) oraz z gminy Zabierzów. Ponadto Rudawa jest jednym ze źródeł wody pitnej dla Krakowa (ujęcie w Mydlnikach) oraz gminy Zabierzów. Pod względem ekologicznym wody Rudawy w roku 2010 zakwalifikowano do klasy III (stan umiarkowany) [30], nie spełniały one jednak kryteriów rozporządzenia z dnia 4 października 2002 roku w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe, będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych [21]. Ryby żywione były paszami granulowanymi firmy „Aller-Aqua” o składzie identycznym jak w gospodarstwie „W-M”. W hodowli zastosowano program paszowy firmy „Aller-Aqua”. Zawartość składników odżywczych w paszy wynosiła: białko 41 - 45 %, tłuszcz 20 - 31 %, węglowodany 15 - 22 %, składniki mineralne w postaci popiołu 7 - 8 %, włókno 1 - 2 %.
4. Hodowla „Śl” – gospodarstwo położone w województwie śląskim, w dolinie górnej Wisły, u podnóża Beskidu Śląskiego, u zbiegu rzek Brynicy i Wisły. Hodowla prowadzona jest na ok. 200 ha stawów. Stawy hodowlane zasilane są wodami głębinowymi oraz wodami z Brynicy. Pod względem ekologicznym wody Brynicy w roku 2010 zakwalifikowano do klasy IV (stan słaby) [31], nie spełniały jednak kryteriów rozporządzenia z dnia 4 października 2002 roku w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych [21]. W tej hodowli ryby żywione były również paszami granulowanymi firmy „Aller-Aqua” o takim samym składzie jak w pozostałych gospodarstwach.

Określenie wydajności rzeźnej: ryby ogłuszano, a następnie ważono w całości. Po dekapitacji oraz wypatroszeniu tuszki ważono. Wydajność rzeźną ryb obliczano jako stosunek masy tuszki do całkowitej masy ryby.

Oznaczenia podstawowego składu chemicznego wykonywano według procedur podanych w AOAC [4].

Oznaczenie zawartości ołowiu i kadmu wykonywano metodą mineralizacji próbki i analizie techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS) (AAS: QMP 504 EC 25 52).

Oznaczenie zawartości arsenu wykonywano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej PERKIN ELMER ZL 4100 po mineralizacji mikrofalowej. Wykorzystywano technikę użycia kuwety grafitowej typu End Cap. System był wyposażony w korekcję tła Zeemana, piec zasilany argonem i system rejestracji pomiaru. Próbkę po uprzedniej mineralizacji mikrofalowej nastrzykiwano do kuwety grafitowej, gdzie poddawana była procesowi suszenia, spopielenia i atomizacji (AAS: QMP 504 EC 25 52).

Określenie zawartości rtęci wykonywano metodą FIA (Flow Iniection Analysis), z detekcją spektrofotometryczną (LFGB L 00.00-19 (KI) ).

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem analizy wariancji. Istotność różnic między średnimi wartościami analizowanych cech weryfikowano testem t-Studenta.

## Wyniki i dyskusja

Wartość użytkowa ryb, jako surowców żywnościowych, zależy od ich wymiarów oraz od udziału części jadalnych w całej masie zwierzęcia. Największy wpływ na wydajność rzeźną mają warunki bytowania ryb oraz stadium rozwoju biologicznego przed złowieniem [22]. W tab. 1. przedstawiono wydajność rzeźną oraz podstawowy skład chemiczny pstrągów tęczowych pochodzących z różnych hodowli w Polsce.

Nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu miejsca i sposobu hodowli na wydajność rzeźną ryb, którą określono na poziomie 66,15 - 67,01 % (tab. 1). Różnica między wartościami minimalnym i maksymalnymi to zaledwie 0,86 %. Inni autorzy uzyskali wydajność rzeźną na poziomie: 72 - 75 % [2, 6, 13]. Mniejszą wydajność, od 49 do 52 %, stwierdzili Ghotbi i wsp. [11]. Tak duże różnice wydajności rzeźnej wynikają ze zróżnicowanej obróbki ręcznej. Cocan [5], nie usuwając skrzeli z tuszek ryb, uzyskał 89 i 90 % wydajność rzeźną z dwóch hodowli. W tym samym doświadczeniu potwierdził, że warunki chowu nie wpływają na wydajność rzeźną pstrągów tęczowych.

W zależności od sposobu prowadzenia hodowli stwierdzono niewielkie zróżnicowanie zawartości wody w tkankach pstrągów tęczowych pochodzących z różnych hodowli. Największą zawartością wody cechowały się mięśnie ryb pochodzących z województwa śląskiego (76,59 %), natomiast najmniej wody było w tkankach pstrąga pochodzącego z województwa małopolskiego (71,07 %). Te dwie skrajne wartości

Tabela 1

Wydajność rzeźna oraz podstawowy skład chemiczny pstrągów tęczowych pochodzących z różnych hodowli w Polsce.

Slaughter yield and basic chemical composition of trout from different farms in Poland.

Hodowla Farm	Wydajność rzeźna Slaughter yield [%]	Woda Water [%]	Związki mineralne Mineral compounds [%]	Białko Protein [%]	Tłuszcz Fat [%]
Hodowla „W-M” Farm „W-M”	66,81a	74,90a	1,19a	18,72a	4,92A
Hodowla „ŚW” Farm „ŚW”	66,15a	74,93a	1,42a	19,24a	7,40B
Hodowla „M” Farm „M”	66,83a	71,07b	1,35a	19,74a	5,50AB
Hodowla „ŚI” Farm „ŚI”	67,01a	76,59a	1,21a	19,45a	3,63C

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $p < 0,05$  / mean values denoted with different letters differ statistically significantly at  $p < 0.05$ ;

A, B, C – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy  $p < 0,01$  / mean values denoted with different letters differ statistically significantly at  $p < 0.01$ .

dotyczyły ryb z sąsiadujących ze sobą województw południowej Polski, dlatego też można wnioskować, że zawartość suchej masy w mięśniach ryb nie jest związana z położeniem geograficznym hodowli. Usydus i wsp. [26] podają, że zawartość wody w mięśniach pstrąga hodowlanego wynosi 73 %. Inni autorzy również twierdzą, że ilość wody w tkankach pstrąga kształtuje się na poziomie 72 - 73 % [2, 15]. Woda zawarta w tkankach ryb występuje w postaci roztworu wielu składników organicznych i nieorganicznych, uczestniczy w procesach biochemicznych zachodzących w organizmie ryby, współdziała w tworzeniu charakterystycznych właściwości reologicznych mięsa, ale nie jest źródłem żadnych cennych składników odżywczych [18]. Dlatego zawartość wody w mięsie ryb jest ujemnie skorelowana z wartością odżywczą. Najmniejszą zawartością suchej masy cechowały się ryby pochodzące z województwa śląskiego (23,41 %). Wynika to głównie z małej zawartości tłuszczu (3,63 %) w mięśniach ryb z hodowli na terenie tego województwa. Tłuszcz podczas suszenia nie zmienia w istotny sposób swojej masy. Stąd też próbki zawierające większą ilość tłuszczu, oprócz białka i innych substancji organicznych, charakteryzują się większymi ilościami suchej masy [18].

Koncentracja tłuszczu w mięśniach ryb jest zmienna. Zależy nie tylko od gatunku, ale także od: wieku, płci, warunków środowiskowych (klimatu, temperatury wody), a przede wszystkim od dostępności i rodzaju pokarmu [12]. Zawartość lipidów w mięśniach pstrąga tęczowego była zróżnicowana w zależności od sposobu i miejsca

chovu. Mięśnie pstrąga z hodowli „ŚW” zawierały 7,40 % tłuszczu, natomiast z hodowli „ŚI” jedynie 3,63 %. To zróżnicowanie może być spowodowane sposobem żywienia ryb. Pstrągi z hodowli „ŚW” karmione były paszą o większej zawartości zarówno białka, jak i tłuszczu, w porównaniu z pozostałymi hodowlami. Źródłem tłuszczu dla organizmu pstrąga może być nadmiar białka i węglowodanów przyjmowanych z pokarmem lub może on pochodzić wprost z paszy. Według danych innych autorów [24, 26] zawartość tłuszczu w mięśniach pstrąga kształtuje się na poziomie od 7 do 14 %, tj. wyższym niż stwierdzony w badaniach własnych. Jednak Skibniewska i Zakrzewski [23] oznaczyli w tkankach pstrąga tęczowego 3 % tłuszczu.

Białka są materiałem budulcowym mięśni, pełnią funkcje katalityczne w reakcjach biochemicznych zachodzących w organizmie ryb, stanowią o biologicznej i żywieniowej wartości produktów rybnych i uczestniczą w kształtowaniu wielu sensorycznych cech tych produktów [18]. Poziom białka w mięśniach badanych ryb nie był zróżnicowany. Różnica między wartością minimalną (pstrągi z hodowli „W-M”) i maksymalną (pstrągi z hodowli „M”) wynosiła jedynie 1,02 %. W mięśniach pozostałych ryb oznaczono 19,24 - 19,45 % białka. Uzyskane wyniki są zbliżone do danych literaturowych, według których zawartość białka w mięśniach pstrąga może wynosić od 16 do 19 % [9, 25], a Skibniewska i Zakrzewski [23] oznaczyli nawet 19 - 19,5 % tego składnika.

Zawartość składników mineralnych (oznaczonych w postaci popiołu) w mięśniach pstrąga nie była różnicowana przez miejsce i sposób hodowli. Ich poziom w badanych mięśniach ryb wynosił od 1,42 % (hodowla z województwa świętokrzyskiego) do 1,19 % (hodowla z województwa warmińsko-mazurskiego).

Zawartość metali ciężkich w tkankach ryb związana jest z ich pobieraniem przez zwierzęta z otaczającego środowiska (wody) – głównie przez skrzela oraz drogą pokarmową wraz z pożywieniem [25]. W warunkach naturalnych oba procesy zachodzą równocześnie, a końcowym rezultatem jest stężenie pierwiastka w tkankach. Stężenie to określa się jako funkcję ilości przyjętego metalu, współczynnika jego wchłaniania przez daną tkankę oraz szybkości usuwania metalu z organizmu. Zjawisko to nazywane jest biokumulacją [8].

Metale ciężkie, głównie arsen, ołów, kadm, oraz rtęć należą do zanieczyszczeń środowiskowych i technicznych występujących w żywności. Zawartość metali ciężkich w mięśniach pstrągów pochodzących z różnych hodowli w Polsce przedstawiono w tab. 2.

W żadnej z badanych prób mięśni pstrągów z różnych hodowli nie stwierdzono przekroczenia maksymalnych poziomów metali ciężkich, określonych w rozporządzeniu Komisji (WE) nr1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. [20].

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w mięśniach pstrągów pochodzących z różnych hodowli w Polsce.

Content of heavy metals in muscles of trout from different farms in Poland.

Hodowla Farm	Arsen [mg/kg] Arsenic [mg/kg]	Kadm [mg/kg] Cadmium [mg/kg]	Ołów [mg/kg] Lead [mg/kg]	Rtęć [mg/kg] Mercury [mg/kg]
Hodowla „ŚW” Farm „ŚW”	<0,1	<0,010	<0,050	0,03
Hodowla "M" Farm „M”	<0,1	<0,010	<0,050	0,02
Hodowla "ŚI" Farm „ŚI”	<0,1	0,014	<0,050	<0,02
Hodowla "W-M" Farm „W-M”	<0,1	<0,010	<0,050	<0,02

Zawartość arsenu w tkankach ryb pochodzących ze wszystkich badanych hodowli była mniejsza niż 0,1 mg/kg, natomiast zawartość rtęci w mięśniach ryb w hodowlach z województw: śląskiego i warmińsko-mazurskiego była mniejsza niż 0,02 mg/kg. Poziom rtęci w tkankach ryb z hodowli „ŚW” wynosił 0,03 mg/kg masy ciała, a w mięśniach pstrągów z hodowli „M” 0,02 mg/kg. Zawartość ołowiu w tkankach ryb ze wszystkich badanych hodowli była mniejsza niż 0,05 mg/kg. Mięśnie ryb z hodowli „ŚI” zawierały 0,014 mg kadmu na kg masy ciała, natomiast próby pochodzące z pozostałych badanych hodowli cechowały się zawartością tego pierwiastka mniejszą niż 0,01 mg/kg. Drąg-Kozak [8] twierdzi, że mięśnie pstrąga, pochodzącego z hodowli w latach 2006/2007, zawierały ołowiu od 0,39 - 0,46 mg/kg. Jest to ilość nieznacznie przekraczająca normy zawarte w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 [20]. Zaobserwowano, że koncentracja ołowiu w tkankach ryb zmniejsza się wraz z ich wiekiem. Tłumaczy się to większą aktywnością i zapotrzebowaniem na tlen i energię młodszych ryb [7]. Dodatkowo u starszych ryb lepiej funkcjonują mechanizmy obronne, a więc eliminacja związków szkodliwych jest szybsza [14]. Zawartość arsenu w tkankach pstrągów według Drąg-Kozak [8] wynosiła 0,003 mg/kg, podobne wyniki uzyskano w badaniach własnych. Także Robinson i wsp. [19] oznaczyli w mięśniach pstrągów 0,002 - 0,005 mg arsenu na kg masy ciała. Vitek [27] stwierdził, że poziom ołowiu w tkankach pstrągów hodowanych w rzece Loučka na terenie Czech wynosi 0,108 mg/kg, rtęci 0,089 mg/kg, a kadmu 0,007 mg/kg. Poza kadmem, są to wartości wyższe od otrzymanych w badaniach własnych.

Jednym ze skutków rozwoju gospodarczego jest wzrost stężenia metali ciężkich w glebie, wodzie i powietrzu. Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi pochodzi głównie z pyłów, dymów, ścieków i opadów przemysłowych [3]. Związki metali łatwo ulegają rozpuszczeniu w wodzie deszczowej, zasilając systemy wodne oraz gle-



by [16, 17]. Zanieczyszczenie środowiska jest ściśle związane ze stopniem industrializacji określonego regionu geograficznego. Dlatego zakładano, że ryby hodowane na terenach uprzemysłowionych (np. w województwie śląskim) będą zawierały więcej metali ciężkich niż ryby hodowane na terenach charakteryzujących się większym udziałem gospodarstw rolnych (np. w województwie małopolskim). Przypuszczenia tego nie potwierdzono, gdyż nie wykazano zwiększonego stężenia metali ciężkich w mięśniach pstrągów z hodowli usytuowanej w województwie śląskim w porównaniu z rybami pochodzącymi z innych rejonów. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono niewielkie pozostałości zanieczyszczeń środowiskowych w mięśniach pstrągów hodowlanych. Może to być wynikiem ścisłej kontroli zarówno jakości pasz stosowanych w hodowli zwierząt, jak i warunków środowiskowych, w jakich te zwierzęta bytują oraz stosunkowo krótkim cyklem produkcji pstrąga.

### Wnioski

1. Zawartość białka i składników mineralnych, oznaczonych w postaci popiołu, w mięśniach pstrągów tęczowych pochodzących z różnych hodowli na terenie Polski nie zależała od miejsca i sposobu prowadzenia hodowli.
2. Zawartość suchej masy i tłuszczu w mięsie pstrągów tęczowych zależała od sposobu prowadzenia hodowli ryb.
3. Zawartość metali ciężkich w mięśniach pstrągów tęczowych, pochodzących z różnych rejonów Polski, nie przekraczała wartości normatywnych.
4. Stopień uprzemysłowienia rejonu, w którym prowadzone były hodowle pstrągów, nie wpływał na poziom kumulacji metali ciężkich w mięśniach tych ryb.

### Literatura

- [1] Aguirre G.: Produkcja i eksport pstrąga w Chile, Peru i Norwegii. *Magazyn Przem. Ryb.*, 2007, **5** (59), 46-48.
- [2] Akhan S., Okumus I., Delihasan Sonay F., Kocak N.: Growth, slaughter yield and proximate composition of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) raised under commercial farming condition in Black Sea. *Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg.*, 2010, **16** (Supl.-B), 291-296.
- [3] Alloway B.J., Ayres D.C.: *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999, ss. 218-246.
- [4] AOAC.: *Official Methods of Analysis. International*, 17th Ed., AOAC Inter., Gaithersburg 2000, MD, USA.
- [5] Cocan D., Miresan V., Raducu C.: Results on the patterns of growth and morpho-productive indices of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) reared in two different systems. *Lucrări Științifice, Seria Zootehnie*, 2000, **55**, 283-288.
- [6] Bugeon J., Lefevre F., Cardinal M., Uyanik A., Davenel A., Haffray P.: Flesh quality in large rainbow trout with high or low fillet yield. *J. Muscle Foods*, 2010, **21** (4), 702-721.
- [7] Canpolat O., Calta M.: Heavy metals in some tissues and organs of *Capoeta capoeta* fish species in relation to body size, age, sex and seasons. *Fresenius Environ. Bulletin*, 2003, **12** (9), 961-966.




- [8] Drąg-Kozak E., Łuszczek-Trojnar E., Popek W.: Koncentracja metali ciężkich w tkankach i organach pstrąga tęczowego (*Oncorhynchus mykiss*) w zależności od wieku i sezonu. Ochr. Śr. Zas. Nat., 2011, **48**, 161-169.
- [9] Dumas A., Cornelis de Lange F.M., France J., Bureau D.P.: Quantitative description of body composition and rates of nutrient deposition in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Aquaculture, 2007, **273**, 165-181.
- [10] Gil F.M.: Natura i Akwakultura. Wyd. Min. Środ., Warszawa 2009.
- [11] Ghotbi M., Ghotbi M., Takami A.: Contribution of Vitaton (B-Carotene) to the Rearing factors, survival rate and Visual flesh color of rainbow trout fish in comparison with astaxanthin. WASET, 2011, **59**, 1649- 1654.
- [12] Kołakowska A., Kołakowska E.: Winter season krill (*Euphausia superba* Dana) as a source of n-3 polyunsaturated fatty acids. XXXI Scientific Session of the Committee for Food Technology and Chemistry. PAN, Poznań 2000, ss. 14-15.
- [13] Kuźmiński H., Dobosz S.: Międzygatunkowe krzyżówki pstrągowe. Mat. XXXV Konf. – Szkolenie dla hodowców ryb łososiowatych. Jastrzębia Góra 2010.
- [14] Łuczyńska J., Jaworski J., Markiewicz K.: Wybrane metale w tkance mięśniowej ryb z jeziora Łańskiego. Komunikaty Rybackie, 2000, **3**, 22-25.
- [15] Michalczyk M., Surówka K.: Changes in protein fractions of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) gravads during production and storage. Food Chem., 2007, **104**, 1006-1013.
- [16] Popek W., Sionkowski J., Drąg-Kozak E., Szymacha J., Epler P.: Wpływ kadmu na efektywność tarła u karpia. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu. Zootechnika., 2004, **LI (501)**, 273-277.
- [17] Protasowicki M.: Long-term studies on heavy metals in aquatic organisms from River Odra mouth area. Acta Ichthyol. Piscat. 1991. suppl., **21(1)**, 301-309.
- [18] Puchała R., Pilarczyk M.: Wpływ żywienia na skład chemiczny mięsa karpia. Inżynieria Rolnicza, 2007, **5 (93)**.
- [19] Robinson B.H., Brooks R.R., Outred H.A., Kirkman J.H.: Mercury and arsenic in trout from the Taupo Volcanic Zone and Waikato River, North Island, New Zealand, 1995.
- [20] Rozporządzenie Komisji (WE) nr1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
- [21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych.
- [22] Sikorski Z.E.: Ryby i bezkręgowce morskie – pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie. WNT, Warszawa 2004
- [23] Skibiniewska K.A., Zakrzewski J.: Wpływ technologii żywienia na wartość odżywcza i zdrowotną tkanki mięśniowej karpia. W: Technologia produkcji rybackiej a jakość karpia. Wyd. UWM, Olsztyn 2010, ss. 65-73.
- [24] Staniek M., Dąbrowski J., Roślewska A., Janicki B.: Ocena zawartości tłuszczu i cholesterolu w mięsie samic oraz samców okonia (*Perca fluviatilis L.*) z jeziora Gopło. Pomer. Univ. Technol. Stetin. Agric., Aliment. Pisc., Zootech., 2009, **271 (10)**.
- [25] Tepe Y., Türkmen M., Türkmen A.: Assessment of heavy metals in two commercial fish species of four Turkish seas. Environ. Monit Assess. 2008, **146**, 277-284.
- [26] Usydus Z., Szlinder-Richert J., Adamczyk M., Szatkowska U.: Marine and farmed fish in the Polish market: Comparison of the nutritional value. Food Chem., 2011, **126**, 78-84.
- [27] Vitek T., Spurn P., Mare J., Zikova A.: Heavy Metal Contamination of the Loučka River Water Ecosystem. Acta Vet. Brno, 2007, **76**, 149-154.
- [28] Wyniki oceny jakości wód w województwie warmińsko-mazurskim. [on-line] WIOŚ. 2010 [dostęp: 05-05-2012] Dostępne w Internecie: [http://www.wios.olsztyn.pl/pliki/Tabela%2022\\_Rzeki%20badane%20w%202010%20rok](http://www.wios.olsztyn.pl/pliki/Tabela%2022_Rzeki%20badane%20w%202010%20rok)

- [29] Stan środowiska w województwie świętokrzyskim w latach 2009-2010. WIOŚ. Raport. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Kielce 2011.
- [30] Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2010 roku. WIOŚ, Kraków 2011.
- [31] Stan środowiska w województwie śląskim w 2010 roku. WIOŚ. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Katowice 2011.

**COMPARISON OF SLAUGHTER YIELD, CONTENTS OF BASIC NUTRIENTS, AND LEVELS OF HEAVY METALS IN MUSCLES OF RAINBOW TROUT (*ONCORHYNCHUS MYKISS*) ORIGINATING FROM VARIOUS REGIONS IN POLAND**

S u m m a r y

The subject of the research study constituted muscles of rainbow trout bred in various regions in Poland. The fish used in the study originated from trout farms located in the voivodships (provinces) of Małopolska, Silesia, Świętokrzyskie, and Warmińsko-Mazurskie. The effect of farm location and type of farming on the chemical composition, health quality, and technological usefulness of fish was analyzed. The research included the determination of the following parameters in the muscles of fish: slaughter yield, content levels of water, protein, fat, mineral compounds in the form of ash, arsenic, lead, mercury, and cadmium. The slaughter yields of fish as well as the content of protein and mineral compounds in tissues were similar in all the farms tested. The muscles of fish from the farm located in the Małopolska Voivodship contained the lowest amount of water (71.07%). The flesh of fish from the Świętokrzyskie Voivodship had the highest content of lipids (7.4%); this was linked with the method of feeding the fish. In none of the analyzed muscle samples of trout from various farms, the content of heavy metals was found to exceed the allowable limits thereof as indicated in the Regulation of the European Commission No. 1881/2006. Furthermore, no impact of the feeding method or of the geographical location of farm was found on the heavy metal contamination level in the tissues of the fish studied.

**Key words:** trout (*Oncorhynchus mykiss*), slaughter yield, basic chemical composition, heavy metals 

KRYSTYNA GUTKOWSKA, MARTA SAJDAKOWSKA,  
SYLWIA ŻAKOWSKA-BIEMANS, IWONA KOWALCZUK,  
ANNA KOZŁOWSKA, ANNA OLEWNIK-MIKOŁAJEWSKA

## POZIOM AKCEPTACJI ZMIAN NA RYNKU ŻYWNOSCI POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO W OPINII KONSUMENTÓW

### Streszczenie

Konsumenci w Polsce przejawiają niski poziom innowacyjności wyboru żywności, kupując produkty żywnościowe znane i spełniające zróżnicowane indywidualne oczekiwania. Tym samym można domniemywać, że poziom akceptacji innowacyjnych produktów żywnościowych wśród konsumentów jest niski. Celem potwierdzenia tego przypuszczenia przeprowadzono badania terenowe w ramach projektu: "BIOŻYWNOSĆ – innowacyjne, funkcjonalne produkty pochodzenia zwierzęcego". Badania o charakterze ilościowym, typu omnibus, przeprowadzono w czerwcu 2011 roku na 1000-osobowej ogólnopolskiej próbie badawczej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że polscy konsumenci zauważają zmiany na rynku żywności w Polsce, w ostatnich latach, jakkolwiek nie wszystkie spośród nich oceniają korzystnie, a tym samym akceptują je w zróżnicowanym stopniu. W odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego badani konsumenci w najwyższym stopniu akceptowali zmiany polegające na zmniejszeniu zawartości niektórych składników np. soli czy cukru, natomiast najniższy stopień akceptacji deklarowano wobec wzbogacania mleka i jego przetworów witaminami i składnikami mineralnymi. Wyniki badań potwierdziły też, że wyższy poziom akceptacji większości zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego deklarowali konsumenci młodszy, o wyższych dochodach, legitymujący się wyższym wykształcenia oraz pochodzący z większych miast.

**Słowa kluczowe:** konsument, akceptacja zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego, innowacje, innowacyjność

### Wprowadzenie

Współczesny rynek żywności charakteryzuje się wysokim poziomem innowacyjności, co jest konsekwencją coraz bardziej różnicujących się oczekiwań konsumentów w stosunku do produktów żywnościowych. Konsumenci oczekują od żywności nie

---

*Prof. dr hab. K. Gutkowska, dr inż. M. Sajdakowska, dr inż. S. Żakowska-Biemans, dr hab. I. Kowalczyk, mgr A. Kozłowska, A. Mikołajewska-Olewnik, Katedra Organizacji i Ekonomiki Konsumpcji, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

tylko zaspokojenia potrzeb podstawowych, a więc zaspokojenia głodu, ale również potrzeb wyższego rzędu, a mianowicie potrzeb hedonistycznych (przyjemność); samo-realizacji i uznania (łatwość przygotowania do spożycia; zachowanie zgrabnej sylwetki). Konsumenci oczekują też od żywności uzyskania lub zwiększenia sił witalnych poprzez napoje energetyzujące czy zaoszczędzenie czasu przy przygotowywaniu posiłków poprzez wykorzystanie produktów wysoko przetworzonych czy gotowych do spożycia tzw. ready to eat, czy też sprzyjania dobrej kondycji środowiska naturalnego poprzez żywność produkowaną metodami ekologicznymi czy opakowaną w materiały biodegradowalne. Te oczekiwania konsumentów wobec żywności odzwierciedlają się w zróżnicowanym sposobie pojmowania istoty jakości żywności.

Jakość żywności odgrywa ważną rolę w decyzjach nabywczych współczesnych konsumentów. Jednocześnie zdefiniowanie konsumenckiego sposobu rozumienia jakości nie jest proste, zwłaszcza że pojęcie to stanowi grupę atrybutów, których znaczenie jest różne w zależności od socjodemograficznego profilu konsumenta. Przypuszczenie to uzasadnia subiektywny sposób definiowania jakości żywności tzw. „consumer – oriented quality”, gdzie podkreśla się, że jakość oznacza stopień, w jakim produkt spełnia oczekiwania konsumenta [2, 3, 12].

Postrzeganie jakości żywności przez konsumentów obejmuje wiele aspektów odnoszących się m.in. do cech sensorycznych, zdrowotnych, wygody przygotowania do spożycia czy sposobu i terminu przechowywania. Najczęściej cechy te nie mogą zostać ocenione w punkcie sprzedaży, a wpływają na poziom satysfakcji konsumenta dopiero w trakcie przygotowywania do spożycia lub też po spożyciu. Tym samym wyróżnić można tzw. jakość oczekiwaną i jakość doświadczoną, a relacja między nimi jest uznawana za czynnik determinujący satysfakcję konsumenta z produktu i warunek powtórzenia zakupu [6]. Należy w tym miejscu zauważyć, że jakość oczekiwana w odniesieniu do znanych produktów wynika nie tylko z obiektywnych cech produktu, ale również z wcześniejszych doświadczeń konsumenta, podczas gdy w odniesieniu do produktów innowacyjnych polegać może jedynie na ocenie ich obiektywnych atrybutów, które nie zawsze są pozytywnie skorelowane z jakością doświadczoną. Zasadne wydaje się więc stwierdzenie, że stosunek konsumentów do innowacji rynkowych, a więc również ich gotowość do zakupu nowych produktów jest konsekwencją specyficznej cechy ich osobowości, którą można nazwać innowacyjnością (innovativeness).

Innowacyjność jest zatem elementem osobowości, którą stanowi struktura względnie trwałych cech człowieka, predestynujących go do przejawiania określonych zachowań. Innowacyjność, jako jedna ze składowych tak rozumianej osobowości, skłania jednostkę mającą tę cechę do wcześniejszego, aniżeli przeciętnie, akceptowania nowości. Innowacyjność, jako element osobowości, stanowi podstawę do wyróżniania się człowieka od innych osób, a zatem można uznać ją jako kryterium typologizacji konsumentów. Stąd też wyróżnia się: pionierów, wczesnych naśladowców, wczesną

większość, późną większość oraz maruderów [13]. Tak określone typy konsumentów wyróżniają się wieloma specyficznymi cechami, zarówno demograficznymi (m.in. wiek, płeć, stan rodzinny), socjoekonomicznymi (m.in. wykonywany zawód, poziom wykształcenia; pozycja w społeczeństwie tj. prestiż lub status, poziom zintegrowania z grupą, poziom zamożności, sytuacja dochodowa), jak i psychograficznymi (m.in. ekstarwertyzm, otwartość, optymizm, radość życia) [4, 5, 7, 9, 11, 14].

Innowacyjność konsumentów jest pojęciem wyraźnie nawiązującym do akceptacji nowych produktów, a związek ten polega na tym, że akceptowanie nowych produktów żywnościowych skłania konsumentów do ich nabycia, a w konsekwencji ich spożywania. Z uwagi jednak na stwierdzoną wcześniej prawidłowość, wskazującą na to, że cecha innowacyjności charakteryzuje różnych konsumentów w różnym stopniu, można się spodziewać, że i poziom akceptacji innowacji różni się w zależności od profilu socjodemograficznego konsumenta.

Celem przeprowadzonych badań było rozpoznanie zagadnienia akceptacji innowacji na rynku żywności po to, by odpowiedzieć na pytanie, które z obserwowanych przez konsumentów zmian na rynku żywnościowym są przez nich akceptowane i w jakim stopniu. Informacja taka może być swoistym sygnałem dla producentów żywności co do kierunku swojej działalności w zakresie innowacyjności.

### **Material i metody badań**

Badania realizowano w ramach projektu „BIOŻYWNOŚĆ – innowacyjne, funkcjonalne produkty pochodzenia zwierzęcego”. Określenie poziomu konsumentckiej akceptacji zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego przeprowadzono w czerwcu 2011 r. na 1000-osobowej ogólnopolskiej próbie badawczej. Badanie miało charakter ilościowy typu omnibus i zostało przeprowadzone metodą wywiadu bezpośredniego tzw. „face to face” w technologii CAPI (Computer Assisted Personal Interview) w domu respondenta z wykorzystaniem próby reprezentatywnej imiennie-adresowej dobieranej z danych PESEL. W badanej próbie osoby w wieku 25 - 39 lat stanowiły 30,0 % badanych, a osoby w wieku 40 - 59 lat 34,9 %. Uwzględnienie wykształcenia respondentów wskazuje, że najliczniej reprezentowana była grupa osób z wykształceniem średnim (36,0 %), a najmniej liczna była kategoria badanych z wykształceniem wyższym (11,6 %). Szczegółową charakterystykę respondentów uczestniczących w badaniach przedstawiono w tab. 1.

W badaniu wykorzystano kwestionariusz ankiety opracowany przez zespół odpowiedzialny za realizację zadania 1. w ramach projektu „BIOŻYWNOŚĆ – innowacyjne, funkcjonalne produkty pochodzenia zwierzęcego”. W kwestionariuszu wywiadu uwzględniono m.in. poziom akceptacji zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego, jakie wprowadzone zostały w ostatnich latach. Respondenci określali swój poziom

Tabela 1

Struktura społeczno-demograficzna respondentów [%].  
Socio-demographic profile of respondents [%].

Wyszczególnienie / Specification	Udział / Participation Proportion [%] n = 1000
Płeć / Sex	
kobieta / woman	51,2
mężczyzna / man	48,8
Wiek respondentów / Age of respondents	
15 - 24 lata / years	17,8
25 - 39 lat / years	30,0
40 - 59 lat / years	34,9
60 lat i więcej / 60 years and more	17,3
Wykształcenie / Level of education	
podstawowe/ primary	21,5
zasadnicze zawodowe / lower vocational education	30,3
średnie / secondary education	36,0
wyższe / higher education	11,6
brak odpowiedzi / no response	0,6
Miejsce zamieszkania / Place of residence	
wieś / rural areas	38,0
miasto do 100 tys. mieszkańców city up to 100 thousand inhabitants	32,8
100 - 499 tysięcy / thousand	17,6
500 i więcej tysięcy mieszkańców 500 thousand inhabitants and more	11,6
Miesięczny dochód gospodarstwa domowego / Monthly income per household	
do 1600 zł / to 1600 zł	25,5
1601 do 2500 zł / 1601 to 2500 zł	25,2
2501 do 5000 zł / 2501 to 5000 zł	29,7
Ponad 5000 zł / More than 5000 zł	19,6
Miesięczny dochód badanego / Monthly income per person	
nie ma dochodów / no income	14,1
do 1000 zł / to 1000 zł	16,6
1001-1600 zł / 1001 to 1600 zł	18,3
1601-2500 zł / 1601 to 2500 zł	17,9
ponad 2500 zł / more than 2500 zł	8,6
trudno powiedzieć / it is difficult to say	4,9
odmowa / refused to response	19,6
Posiadanie dzieci / Having children	
tak / yes	61,9
nie / no	38,1
Stan cywilny / Marital status	
kawaler/panna / single	31,1
żonaty/zamężna / married	56,0
rozwidziony/wdowiec / divorced/widow/widower	12,9

Źródło: / Source: badanie własne w ramach projektu „BIOŻYWNOSĆ” / the authors' own research study under the “BIOFOOD” project.

akceptacji zmian poprzez wskazanie odpowiedzi na 6-punktowej skali, gdzie bieguny skali oznaczono następująco: 1 – nie akceptuję takiej zmiany, 6 – akceptuję zmianę w bardzo dużym stopniu.

W analizie wyników zastosowano statystykę opisową (średnia ocena) oraz przedstawiono procentowy udział poszczególnych ocen ze skali od „1” do „6”; posłużono się również sumą ocen najniższych „1” i „2”, niskich i najniższych „1”, „2”, „3”. Wykorzystano ponadto sumę ocen z górnego pułapu skali tj. wyższych i najwyższych „4”, „5”, „6” oraz najwyższych „5” i „6”. W celu określenia statystycznej istotności związku pomiędzy zmiennymi zastosowano statystykę  $\chi^2$ . Analizę statystyczną wyników opracowano z wykorzystaniem arkusza kalkulacyjnego Excel oraz programu SPSS 15.0 (poziom istotności  $p \leq 0,05$ ).

### **Wyniki i dyskusja**

Stwierdzono, że konsumenci dostrzegają wiele zmian w ofercie produktów żywnościowych w ciągu ostatnich lat, przy czym zmiany te w dużej mierze dotyczą produktów pochodzenia zwierzęcego.

W odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego większość badanych deklarowała akceptację w stosunku do uwzględnionych w badaniu zmian dotyczących tej kategorii produktów. Porównanie średnich ocen akceptacji pozwala zauważyć, że najwyższy średni poziom akceptacji ze strony badanych konsumentów uzyskała zmiana polegająca na obniżaniu poziomu niektórych składników np. soli czy cukru (4,62), natomiast najniższy poziom akceptacji uzyskała zmiana polegająca na wzbogaceniu mleka i jego przetworów witaminami i składnikami mineralnymi (4,14) (tab. 2).

Ankietowani generalnie wyrażali wyższy relatywnie poziom akceptacji zmian w produktach żywnościowych pochodzenia zwierzęcego, które polegały na redukcji zawartości pewnych składników tych produktów, które w potocznej świadomości mogą mieć negatywny wpływ na ich zdrowie. Stwierdzono relatywnie wysoki poziom akceptacji zmniejszania zawartości cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego (4,60) oraz usunięcia składników wywołujących alergie, np. z mleka i przetworów mlecznych (4,58). Niższy poziom akceptacji dotyczył dodawania do żywności takich składników, jak: kultury bakterii do jogurtów (4,34); kwasy typu omega-3 do jogurtów i majonezów (4,28); witaminy i składniki mineralne (w celu zapobieżenia niedoborom) do mięsa, mleka i jego przetworów (4,25); witaminy i składniki mineralne do wzbogacania mleka i jego przetworów (4,14).

W odniesieniu do obniżenia poziomu niektórych składników np. soli czy cukru statystycznie istotnie częściej taką zmianę akceptowały osoby młode tj. w wieku 25 - 39 lat (4,75), osoby ze średnim wykształceniem (4,76), posiadające dochód na badanego powyżej 2500 zł (4,92). Częściej były to osoby pochodzące z miast o wielkości



powyżej 500 tys. mieszkańców (4,82) jednak nie były to zależności na poziomie statystycznie istotnym (tab. 3 i 4.).

Tabela 2

Określenie przez respondentów akceptacji wybranych zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego.  
Acceptance referring to changes in some animal-originating food products in the opinion of respondents.

Stwierdzenia Statements	$\bar{x}$	Suma ocen wyższych i najwyższych (4, 5, 6) Total of the higher and highest ratings (4, 5, 6) [%]	Suma ocen najwyższych (5, 6) Total of the highest ratings (5, 6) [%]	Suma ocen niskich i najniższych (1, 2, 3) Total of the low and lowest ratings (1, 2, 3) [%]	Suma ocen najniższych (1, 2) Total of the lowest ratings (1,2) [%]
Zmniejszenie zawartości cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego Reduction in cholesterol in products of animal origin	4,60	75,5	55,0	14,5	5,1
Wzbogacenie mleka i jego przetworów witaminami i składnikami mineralnymi Enriching milk and its products with vitamins and minerals	4,14	67,2	43,4	22,5	13,4
Dodawanie kultur bakterii do jogurtów Adding bacterial cultures into yogurt	4,34	68,3	47,3	19,4	9,8
Zwiększenie zawartości niektórych składników odżywczych (witamin i składników mineralnych) w celu zapobieżenia niedoborom (np. do mięsa, mleka i jego przetworów) Increasing the content of some nutrients (vitamins and minerals) in order to prevent deficiency (for example into meat, milk, processed meat)	4,25	68,4	46,0	20,8	12,0
Dodawanie kwasów typu omega-3 do jogurtów, majonezów Adding omega-3 acids into yogurt, mayonnaise	4,28	63,4	41,9	19,8	8,4

c.d. Tab. 2

Usunięcie składników wywołujących alergię, uczulenia, np. z mleka i przetworów mlecznych Removing ingredients causing allergies (from milk and milk products)	4,58	73,8	52,4	13,7	5,8
Obniżanie poziomu niektórych składników, np. soli czy cukru, w celu zapobieżenia różnym chorobom np. otyłości, nadciśnieniu, cukrzycy Reducing levels of some components, such as salt or sugar in order to prevent various diseases; obesity hypertension, diabetes	4,62	78,4	57,3	13,9	5,6
Odpowiedni sposób żywienia zwierząt gospodarskich w celu pozyskania mięsa o wyższej wartości odżywczej Adequate feeding of farm animals in order to obtain meat with a higher nutritional value	4,51	72,7	52,6	15,0	7,8

Źródło: / Source: badanie własne w ramach projektu „BIOŻYWNOSĆ” / the authors' own research study under the “BIOFOOD” project.

Warto dodać, że zmian polegających na obniżeniu poziomu niektórych składników, np. soli czy cukru, częściej nie zauważyli mężczyźni (3,3 %, wobec 2,2 % kobiet), respondenci w wieku 25 - 39 lat (3,4 %) oraz respondenci z wykształceniem zasadniczym zawodowym (4,6 %). Zmiany tego typu w żywności pochodzenia zwierzęcego, w stosunku do innych uwzględnionych w badaniu, były najczęściej zauważane przez respondentów. Jedynie 2,8 % wszystkich badanych stwierdziło, że nie zauważyło zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego, podczas gdy zmiany polegające na dodawaniu kwasów typu omega-3 do jogurtów i majonezów nie zauważyło 4,8 % badanych. Można też stwierdzić, że 13,9 % respondentów nie zaakceptowało lub zaakceptowało w bardzo małym bądź małym stopniu zmiany polegające na obniżeniu poziomu niektórych składników np. soli czy cukru, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali badani reprezentujący następujące kategorie respondentów: kobiety (14,2 % w stosunku do 13,6 % mężczyzn); najstarsi respondenci (18,9 % osób w wieku 60 lat i więcej w stosunku do 9,9 % najmłodszych tj. w wieku 15 - 24 lata); z najniższym (16,3 %) i najwyższym (16,0 %) poziomem wykształcenia; posiadający dzieci (14,6 % w stosunku do 12,8 % nie posiadających dzieci); z najniższym poziomem dochodu na gospodarstwo, tj. do 1600 zł (18,0 % w stosunku do 11,6 % uzyskujących

T a b e l a 3

Określenie przez respondentów akceptacji wybranych zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego z uwzględnieniem płci, wieku i poziomu wykształcenia [średnie oceny].

Acceptance referring to changes in some animal-originating food products in the opinion of respondents including gender, age and education level [means].

Stwierdzenia Statements	Płeć / Gender		Wiek [lata] / Age [years]					Wykształcenie / Education			
	mężczyźni men	kobiety woman	25-39	40-59	60 lub więcej 60 years and more	podstawowe primary	zasadnicze zawodowe lower vocational education	średnie secondary	wyższe higher		
Zmniejszenie zawartości cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego / Reduction in cholesterol in products of animal origin	4,57	4,63	4,67	4,50	4,49	4,48	4,52	4,70	4,72		
Wzbogacenie mleka i jego przetworów witaminami i składnikami mineralnymi Enriching milk and its products with vitamins and minerals	4,04	4,23	<b>4,40*+</b>	4,08	<b>3,62*-</b>	<b>3,90*-</b>	4,09	<b>4,29*+</b>	4,23		
Dodawanie kultur bakterii do jogurtów Adding bacterial cultures into yogurt	4,29	4,38	4,37	4,26	<b>3,92*-</b>	<b>4,07*-</b>	<b>4,17*-</b>	<b>4,49*+</b>	<b>4,69*+</b>		
Zwiększenie zawartości niektórych składników odżywczych (witamin i składników mineralnych) w celu zapobieżenia niedoborom (np. do mięsa, mleka i jego przetworów) Increasing the content of some nutrients (vitamins and minerals) in order to prevent deficiency (for example into meat, milk, processed meat)	6,16	4,34	<b>4,48*+</b>	<b>4,10*-</b>	<b>3,98*-</b>	<b>4,03*-</b>	4,27	4,33	4,40		
Dodawanie kwasów typu omega-3 do jogurtów, majonezów Adding omega-3 acids into yogurt, mayonnaise	<b>4,17*-</b>	<b>4,37*+</b>	4,40	4,15	<b>4,02*-</b>	4,16	4,20	4,38	4,39		
Usunięcie składników wywołujących alergię, uczulenia, np. z mleka i przetworów mlecznych Removing ingredients causing allergies (from milk and milk products)	4,55	4,60	4,67	4,49	4,38	<b>4,39*-</b>	<b>4,44*-</b>	<b>4,74*+</b>	4,71		

Obniżanie poziomu niektórych składników, np. soli czy cukru, w celu zapobieżenia różnym chorobom np. otyłości, nadciśnieniu, cukrzycy / Reducing levels of some components, such as salt or sugar in order to prevent various diseases; obesity hypertension, diabetes	4,59	4,64	4,63	4,58	<b>4,43*-</b>	4,52	4,52	4,64	<b>4,76*+</b>	4,64
	4,49	4,54	<b>4,74*+</b>	4,48	<b>4,30*-</b>	4,42	4,41	4,61	4,65	
Odpowiedni sposób żywienia zwierząt gospodarskich w celu pozyskania mięsa o wyższej wartości odżywczej Adequate feeding of farm animals in order to obtain meat with a higher nutritional value										

\*różnice statystycznie istotne między zmiennymi,  $\chi^2$ ,  $p \leq 0,05$  / statistically significantly differences at  $p \leq 0,05$

Źródło: / Source: badanie własne w ramach projektu „BIOŻYWNOŚĆ” / the authors’ own research study under the “BIOFOOD” project.

#### T a b e l a 4

Określenie przez respondentów akceptacji wybranych zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego z uwzględnieniem miesięcznego dochodu gospodarstwa, miesięcznego dochodu badanego, miejscowości [średnie oceny].

Acceptance referring to changes in some animal-originating food products in the opinion of respondents including monthly income per household, monthly income per person, class of locality [means].

Stwierdzenia Statements	Miesięczny dochód gospodarstwa Monthly income per household [zł]			Miesięczny dochód na badanego Monthly income per person [zł]			Wielkość miejscowości Class of locality [zł]						
	do 1600 untill 1600	1601 - 2500	2501 - 5000	ponad 5000 more than 5000	do 1000 till 1000	1001-1600	1601-2500	ponad 2500 more than 2500	wieś rural	miało do 100 tys. urban to 100 thousand	miało 100-499 tys. urban 100-499 thousand	miało ponad 500 tys. urban more than 500 thousand	500 thousand
Zmniejszenie zawartości cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego Reduction in cholesterol in products of animal origin	4,54	4,51	<b>4,76*+</b>	4,56	4,59	4,70	4,65	4,83	<b>4,49*-</b>	4,64	4,69	4,74	4,74

Wzbogacenie mleka i jego przetworów witaminami i składnikami mineralnymi Enriching milk and its products with vitamins and minerals	4,12	4,03	4,18	4,26	4,18	4,06	4,11	4,04	4,08	4,08	4,22	4,38
Dodawanie kultur bakterii do jogurtów Adding bacterial cultures into yogurt	<b>4,14*-</b>	4,32	4,42	4,49	<b>4,0*5-</b>	4,41	4,49	<b>4,77*+</b>	4,25	4,24	4,48	<b>4,65*+</b>
Zwiększenie zawartości niektórych składników odżywczych (witamin i składników mineralnych) w celu zapobieżenia niedoborom (np. do mięsa, mleka i jego przetworów) Increasing the content of some nutrients (vitamins and minerals) in order to prevent deficiency (for example into meat, milk, processed meat)	4,18	4,22	4,29	4,34	4,34	4,33	4,25	4,29	4,23	4,18	4,23	<b>4,57*+</b>
Dodawanie kwasów typu omega-3 do jogurtów, majonezów Adding omega-3 acids into yogurt, mayonnaise	4,31	4,12	4,35	4,34	4,38	4,38	4,15	4,44	<b>4,13*-</b>	4,30	4,39	<b>4,54*+</b>
Usunięcie składników wywołujących alergie, uczulenia, np. z mleka i przetworów mlecznych Removing ingredients causing allergies (from milk and milk products)	<b>4,42*-</b>	4,57	4,69	4,60	4,54	<b>4,76*+</b>	4,48	<b>5,06*+</b>	4,51	4,57	4,56	<b>4,84*+</b>
Obniżanie poziomu niektórych składników, np. soli czy cukru, w celu zapobieżenia różnym chorobom np. otyłości, nadciśnieniu, cukrzycy Reducing levels of some components, such as salt or sugar in order to prevent various diseases; obesity hypertension, diabetes	4,49	4,59	4,69	4,71	4,53	4,78	4,65	<b>4,92*+</b>	4,53	4,61	4,69	4,82
Odpowiedni sposób żywienia zwierząt gospodarskich w celu pozyskania mięsa o wyższej wartości odżywczej Adequate feeding of farm animals in order to obtain meat with a higher nutritional value	4,44	4,35	<b>4,66+</b>	4,59	4,31	<b>4,71*+</b>	4,55	4,80	4,46	4,54	4,50	4,66

\*różnice statystycznie istotne między zmiennymi,  $\chi^2$ ,  $p \leq 0,05$  / statistically significantly differences at  $p \leq 0,05$

Źródło: / Source: badanie własne w ramach projektu „BIOŻYWNÓŚĆ” / the authors' own research study under the “BIOFOOD” project.

najwyższy poziom dochodu, tj. powyżej 5000 zł); badani osiągający najniższy dochód tj. do 1000 zł (17,1 % w stosunku do 7,6 % osiągających najwyższy poziom dochodu, tj. powyżej 2500 zł).

W odniesieniu do zmniejszenia zawartości cholesterolu statystycznie istotnie częściej akceptowały tę zmianę osoby w wieku 25 - 39 lat (średnia 4,73), badani z poziomem dochodu gospodarstwa domowego 2501 - 5000 zł (4,76) (tab. 3 i 4). Nieznacznie częściej byli to również badani z wyższym wykształceniem oraz osoby z większych miast, ale nie wystąpiły tutaj zależności na poziomie statystycznie istotnym (tab. 3 i 4). Stwierdzono, że 14,5 % respondentów nie zaakceptowało lub zaakceptowało w bardzo małym bądź małym stopniu zmiany polegające na zmniejszeniu zawartości cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali badani reprezentujący następujące kategorie respondentów: najstarsi respondenci tj. w wieku 60 lat i więcej (19,4 % w stosunku do 10,3 % wśród respondentów w wieku 25 - 39 lat), z wykształceniem podstawowym (18,1 % w stosunku do 11,2 % wśród badanych z wyższym wykształceniem), posiadający dzieci (15,6 % w stosunku do 12,7 % nie posiadających dzieci).

W odniesieniu do zmiany polegającej na usunięciu składników wywołujących alergię, uczulenia, np. z mleka i przetworów mlecznych, częściej na poziomie statystycznie istotnym akceptowały takie zmiany respondenci w wieku 25 - 39 lat (4,72), badani pochodzący z miast powyżej 500 tys. mieszkańców (4,84), uzyskujący dochód powyżej 1001 - 1600 zł (4,76) oraz powyżej 2500 zł (5,06), jak również osoby rozwiedzione/wdowcy (4,85).

Stosunkowo najmniej badanych wyraziło niski poziom akceptacji zmian polegających na usunięciu składników wywołujących alergię np. z mleka i przetworów mlecznych. Wykazano, że 13,7 % respondentów nie zaakceptowało lub zaakceptowało w bardzo małym bądź małym stopniu tego typu zmiany, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali badani reprezentujący następujące kategorie respondentów: najstarsi respondenci (19,6 % respondentów w wieku 60 lat i więcej w stosunku do 11,1 % respondentów wieku 15 - 24 lata), respondenci z wykształceniem podstawowym (16,7 % respondentów w stosunku do 10,0 % respondentów z wykształceniem wyższym), mieszkańcy wsi (14,0 % w stosunku do 10,9 % mieszkańców miast pow. 500 tys. mieszkańców), uzyskujących najniższy poziom dochodu miesięcznie na gospodarstwo domowe (16,6 % deklarujących osiągnięcie dochodu do 1600 zł w stosunku do 14,4 % osiągających dochód na gospodarstwo pow. 5000 zł), deklarujący osiągnięcie miesięcznego dochodu do 1000 zł (14,0 % w stosunku do 2,0 % deklarujących osiągnięcie miesięcznego dochodu pow. 2500 zł).

W opinii badanych konsumentów dość wysokim poziomem akceptacji charakteryzowała się zmiana określana jako – odpowiedni sposób żywienia zwierząt gospodarskich w celu pozyskania mięsa o podwyższonej wartości odżywczej (4,51). Warto

dodać, że osoby w wieku 15 - 24 lat statystycznie istotnie częściej akceptowały tę zmianę (4,74) w porównaniu z pozostałymi grupami wiekowymi, podczas gdy osoby w wieku 60 lat i więcej statystycznie istotnie rzadziej akceptowały tę zmianę (4,30) (tab. 3). Nieco częściej zmiana ta była akceptowana przez osoby ze średnim i wyższym poziomem wykształcenia (odpowiednio 4,61 i 4,65) niż w przypadku osób z wykształceniem podstawowym i zasadniczym zawodowym (odpowiednio 4,42 i 4,41), jednak nie odnotowano zależności na poziomie statystycznie istotnym. Uwzględnienie dochodów badanych wskazuje, że statystycznie istotnie częściej zmianę tę akceptowały osoby deklarujące poziom dochodu na osobę na poziomie 1001 - 1600 zł (4,71) w porównaniu z pozostałymi grupami (tab. 3 i 4).

Stwierdzono, że 15,0 % respondentów nie zaakceptowało lub zaakceptowało w bardzo małym bądź małym stopniu zmianę polegającą na odpowiednim sposobie żywienia zwierząt gospodarskich w celu pozyskania mięsa o podwyższonej wartości odżywczej, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali badani reprezentujący następujące kategorie respondentów: najstarsi respondenci (20,4 % badanych w wieku 60 lat i więcej wobec 8,1 % najmłodszych, tj. w wieku 15 - 24 lata); z najniższym poziomem wykształcenia (16,6 % z wykształceniem podstawowym wobec 11,5 % badanych z wykształceniem wyższym); mieszkańców wsi (17,3 % wobec 15,2 % mieszkańców dużych miast tj. pow. 500 tys. mieszkańców); osiągających niższy poziom dochodów zarówno na gospodarstwo domowe, jak i w odniesieniu do miesięcznego dochodu badanego (odpowiednio 15,2 % oraz 18,7 % wobec 12,9 % i 6,6 %).

Jedną ze składowych konsumenckiego pojęcia „jakość żywności” jest wartość odżywcza [1]. Na podstawie danych literaturowych można sądzić, że konsumenci wybierając żywność zwracają uwagę m.in. na wartość odżywczą oraz walory zdrowotne żywności [7, 8, 10]. Niemniej jednak, zmiany w żywności pochodzenia zwierzęcego polegające na dodawaniu niektórych składników, które *ex definitione* mogą wpływać na wartość odżywczą produktu, były relatywnie mniej akceptowane niż wymienione wcześniej zmiany. Wyraźnie bardziej pozytywnie te zmiany oceniali respondenci młodszy, o wyższym poziomie wykształcenia, lepszej sytuacji finansowej i mieszkające w większych miastach. W odniesieniu do zmiany polegającej na dodawaniu kultur bakterii do jogurtów zaobserwowano, że osoby w wieku 25 - 39 lat statystycznie istotnie częściej akceptowały tę zmianę w żywności, osiągając średnią ocenę 4,62, natomiast wśród osób starszych (60 i więcej lat) średni poziom akceptacji tego typu zmiany wyniósł 3,92. Również poziom wykształcenia statystycznie istotnie wpływał na akceptację tej zmiany – osoby z wykształceniem średnim i wyższym częściej akceptowały tę zmianę (odpowiednio 4,49 i 4,69) niż osoby z wykształceniem podstawowym i zasadniczym zawodowym (odpowiednio 4,07 i 4,17) (tab. 3). Osoby pochodzące z dużych miast, częściej niż mieszkańcy wsi akceptowały dodawanie kultur bakterii do jogurtów, a w przypadku osób z miast powyżej 500 tys. mieszkańców istniała zależność na



poziomie statystycznie istotnym (4,65). Wraz ze wzrostem dochodu częściej akceptowano tę zmianę w żywności (osoby deklarujące dochód powyżej 2500 zł – średnia statystycznie istotna – 4,77). Blisko co 5. badany (19,4 %) nie akceptował lub akceptował w bardzo małym bądź małym stopniu zmiany polegające na dodawaniu kultur bakterii do jogurtów, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali badani reprezentujący następujące kategorie respondentów: najstarsi respondenci (27,4 % wśród badanych w wieku 60 lat i więcej wobec 18,4 % w wieku 15 - 24 lata i 14,0 % w wieku 24 - 39 lat), z wykształceniem podstawowym (22,0 % wobec 9,0 % wśród respondentów z wyższym poziomem wykształcenia), posiadający dzieci (21,1 % wobec 16,7 % nie posiadających dzieci), uzyskujący najniższy poziom dochodu zarówno w przeliczeniu na gospodarstwo (25,2 % wśród uzyskujących miesięczny dochód na gospodarstwo do 1600 zł wobec 14,9 % wśród uzyskujących pow. 5000 zł), jak i osobiście (23,5 % wśród uzyskujących miesięczny dochód do 1000 zł wobec 7,4 % uzyskujących miesięczny dochód pow. 2500 zł).

Podobne zależności zaobserwowano w odniesieniu do kolejnej zmiany polegającej na dodawaniu kwasów typu omega-3 do jogurtów i majonezów. Wykazano, na poziomie statystycznie istotnym, wyższą relatywnie akceptację wśród kobiet (4,37) niż mężczyzn (4,17) oraz osób w wieku 25 - 39 lat (4,48) niż w wieku 60 lat i więcej (4,02) (tab. 3). Statystycznie istotnie częściej osobami o wyższym poziomie akceptacji takiego kierunku zmian okazali się mieszkańcy wielkich miast (tj. o wielkości powyżej 500 tys. mieszkańców) (4,54), podczas gdy średni poziom akceptacji tego typu zmian występował wśród mieszkańców wsi (4,13) (tab. 4). Stwierdzono, że 19,8 % respondentów nie zaakceptowało lub zaakceptowało w bardzo małym bądź małym stopniu zmiany polegające na dodawaniu kwasów typu omega-3 do produktów pochodzenia zwierzęcego, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali: najstarsi respondenci (25,2 % wobec 14,0 % wśród najmłodszych), z wyższym wykształceniem (19,6 % z wyższym wykształceniem wobec 17,5 % wśród badanych z wykształceniem podstawowym), mieszkańcy wsi (22,8 % wobec 14,9 % wśród mieszkańców miast powyżej 500 tys. mieszkańców), osiągający niższy poziom dochodu zarówno w przeliczeniu na gospodarstwo, jak i osobiście.

Analiza wpływu uwzględnionych w metryczce kwestionariusza wywiadu zmiennych socjodemograficznych na akceptację zmian w żywności pochodzenia zwierzęcego, polegających na zwiększeniu zawartości niektórych składników odżywczych (witamin i składników mineralnych), potwierdza, że młodszy respondenci w wieku 15 - 24 lat oraz 25 - 39 lat deklarowali wyższy poziom akceptacji wprowadzania tego typu innowacji niż starsi badani, tj. w wieku 40 - 59 lat oraz 60 i więcej lat (odpowiednio: 4,48 i 4,45 oraz 4,10 i 3,98). Również wykształcenie miało wpływ na poziom akceptacji tej zmiany, bowiem badani reprezentujący wykształcenie podstawowe w najmniejszym stopniu, na poziomie statystycznie istotnym (tab. 3), akceptowali tę zmianę

(4,03), podczas gdy badani z wyższym wykształceniem akceptowali tę zmianę na średnim poziomie 4,40.

Wykazano, że 20,8 % respondentów nie zaakceptowało lub zaakceptowało w bardzo małym bądź małym stopniu zmiany polegające na zwiększeniu zawartości niektórych składników odżywczych np. witamin i składników mineralnych w produktach pochodzenia zwierzęcego, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali badani: najstarsi respondenci (26,8 % wśród badanych w wieku 60 lat i więcej wobec 13,0 % wśród najmłodszych badanych), z wykształceniem podstawowym (22,3 % wśród osób z wykształceniem podstawowym wobec 17,3 % wśród badanych z wykształceniem wyższym), posiadający dzieci (23,6 % wśród posiadających dzieci wobec 16,2 % nie posiadających dzieci), z mniej korzystną sytuacją dochodową (22,1 % wśród osiągających dochód na gospodarstwo do 1600 zł wobec 19,2 % wśród tych, którzy osiągają ponad 5000 zł na gospodarstwo).

Kolejna zmiana odnoszona do konkretnej kategorii produktów tj. mleka i przetworów, polegająca na ich wzbogacaniu witaminami i składnikami mineralnymi statystycznie istotnie częściej akceptowana była przez osoby młode w wieku 15 - 24 lat (4,4) i w wieku 25 - 39 lat (4,35), podczas gdy osoby starsze, tj. w wieku 60 lat i więcej akceptowały te zmiany na relatywnie niższym poziomie (3,92). Również poziom wykształcenia statystycznie istotnie różnicował opinie badanych w tym zakresie. Na wyższym poziomie zmianę tę akceptowały osoby z wykształceniem średnim (4,29) niż z wykształceniem podstawowym (3,90) (tab. 3 i 4).

Zmiana polegająca na wzbogacaniu mleka i jego przetworów witaminami i składnikami mineralnymi była najmniej akceptowana, bowiem 22,5 % respondentów nie zaakceptowało lub zaakceptowało w bardzo małym bądź małym stopniu tego typu modyfikacje, przy czym opinie te relatywnie częściej wyrażali: mężczyźni (25 % wobec 20,1 % kobiet), najstarsi respondenci (33,3 % wśród badanych w wieku 60 lat i więcej wobec 14,8 % w wieku 15 - 24 lata), z najniższym wykształceniem (26,2 % z wykształceniem podstawowym wobec 21,6 z wyższym wykształceniem), mający dzieci (24,1 % posiadających dzieci wobec 19,9 % nie posiadających dzieci), mieszkańcy wsi (24,2 % wśród mieszkańców wsi wobec 17,7 % wśród mieszkańców wielkich miast).

### **Podsumowanie**

Na podstawie wyników badań nt. akceptacji zmian w produktach żywnościowych pochodzenia zwierzęcego, przeprowadzonych w ramach projektu „Biożywność”, stwierdzić należy stosunkowo wysoki poziom akceptacji większości uwzględnionych w badaniach innowacji obserwowanych w tej kategorii produktów. Warto jednak zauważyć swoistą dualność deklarowanej przez respondentów akceptacji tych zmian, charakteryzującą się tym, że wyższą relatywnie akceptację uzyskały zmiany polegające na

zmniejszaniu zawartości tych składników, które mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka czy też na jego ogólnie rozumiany dobrostan, podczas gdy wzbogacanie żywności, nawet wówczas, gdy może mieć to pozytywny wpływ, postrzegane było w sposób mniej akceptowany. Innym ważnym spostrzeżeniem jest prawidłowość wskazująca na to, że poziom akceptacji wprowadzanych innowacji w produktach żywnościowych pochodzenia zwierzęcego zależy od cech socjodemograficznych konsumentów. W tym zakresie zauważa się zbieżność profilu socjodemograficznego innowatorów oraz zmiennych w tym profilu uwzględnianych jako determinanty wyższego poziomu akceptacji wobec wprowadzanych innowacji do żywności pochodzenia zwierzęcego. Wśród tych zmiennych jako szczególnie ważne, ze względu na siłę ich wpływu na akceptację, należy wymienić wiek, wykształcenie oraz sytuację dochodową gospodarstwa domowego.

*Badania zrealizowano w ramach projektu "BIOŻYWNOŚĆ – innowacyjne, funkcjonalne produkty pochodzenia zwierzęcego" nr POIG.01.01.02-014-090/09 współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007 - 2013.*

*The research study was realized under the "BIOFOOD – innovative, functional products of animal origin" Project No. POIG.01.01.02-014-090/09 that was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund within the Innovative Economy Operational Programme 2007 - 2013.*

### Literatura


- [1] Barylko-Pikielna N.: Analiza sensoryczna w zapewnieniu jakości żywności. Przem. Spoż., 1998, **12**, 25-28.
- [2] Barylko-Pikielna N., Wasiak-Zys G.: Jakość żywności z perspektywy współczesnego konsumenta. W: Wybrane problem nauki o żywieniu człowieka u progu XXI wieku. Red. A. Brzozowska i K. Gutkowska. Wyd. SGGW, Warszawa 2004, ss. 321-326.
- [3] Becker. T.: Consumer perception of fresh meat quality: a framework for analysis. Br. Food J., 2000, **3 (102)**, 158-176.
- [4] Garbarski L.: Zachowania nabywców. PWE, Warszawa 1998.
- [5] Gatignon H., Robertson T.S.: Innovative decision process. In.: Handbook of Consumer Behaviour. Englewood Cliffs. Eds. Robertson T.S. Kassarian H.H. Prentice Hall, New York 1991.
- [6] Grunert K.G.: Current issues in the understanding of consumer food choice. Trends Food Scie. Technol., 2002, **13**, 275-285.
- [7] Gutkowska K., Ozimek I.: Wybrane aspekty zachowań konsumentów na rynku żywności. Wyd. SGGW, Warszawa 2005.
- [8] Hoefkens C., Verbeke W., Van Camp J.: European consumers' perceived importance of qualifying and disqualifying nutrients in food choices. Food Qual. Pref., 2011, **22**, 550-558.
- [9] Kowalczyk I.: Innowacyjna żywność w opinii konsumentów i producentów. Wyd. SGGW, Warszawa 2011.
- [10] Krasnowska G., Salejda A.: Czynniki wpływające na wybór mlecznych napojów fermentowanych przez studentów Wrocławia. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, **3 (58)**, 33-46.

- [11] Mazurek-Łopacińska K.: Zachowania nabywców i ich konsekwencje marketingowe. PWE, Warszawa 2003.
- [12] Oude Ophius P.A.M., van Trijp H.C.M.: Perceived quality: a market driven and consumer approach. *Food Qual. Pref.*, 1995, **3 (6)**, 177-183.
- [13] Rogers E.M.: *Diffusion of Innovations*. The Free Press, New York 1983.
- [14] Venkatraman M., Price L.: Differentiating between cognitive and sensory innovativeness: concepts, measurements and implications. *J. Busin. Res.*, 1990, **20**, 293-315.

#### ACCEPTANCE LEVEL REFERRING TO CHANGES IN MARKET OF ANIMAL-ORIGINATING FOOD PRODUCTS ACCORDING TO CONSUMER OPINION

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

Polish consumers evince a low level of innovativeness as regards their food product choices since they purchase food products they know and which meet the diverse individual expectations. Thus, it may be presumed that the acceptance of innovative food products among consumers is also at a low level. In order to confirm this supposition, a field research study was conducted under the: "BIOFOOD - innovative, functional products of animal origin" Project. The quantitative omnibus-type survey was performed in June 2011 and comprised a survey sample of 1000 respondents representing the whole country (Poland). Based on the results obtained, it was confirmed that the Polish consumers recognized changes in the food market in Poland in recent years; however, they did not consider all of those changes to be beneficial, thus, the degree of their acceptance thereof varied. As regards food products of animal origin, at the highest level of acceptance the consumers polled rated the changes involving the reduction in the content of some ingredients such as salt or sugar, whereas the consumers' lowest level of acceptance referred to milk and milk products enriched with vitamins and minerals. The survey results also confirmed that the younger consumers with university degrees and higher incomes, as well as those from larger cities declared a higher acceptance level of the majority of changes in the animal-originating food products.

**Key words:** consumer, acceptance of changes in food of animal origin, innovations, innovativeness 

GRAŻYNA MORKIS

## ZAKRES WDROŻENIA OBLIGATORYJNYCH SYSTEMÓW ZAPEWNIENIA BEZPIECZEŃSTWA ZDROWOTNEGO I ZARZĄDZANIA JAKOŚCIĄ W PRZEDSIĘBIORSTWACH PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO W POLSCE

### Streszczenie

W Polsce, podobnie jak w krajach Unii Europejskiej, wprowadzono regulacje prawne dotyczące produkcji i obrotu żywnością, w tym także unormowania prawne wprowadzające obowiązek wdrożenia i stosowania niektórych systemów zarządzania jakością. Przy produkcji i obrocie żywnością obowiązkowe jest stosowanie w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego GHP, GMP i HACCP. Od wstąpienia Polski do Unii Europejskiej nastąpił istotny wzrost liczby przedsiębiorstw, które wdrożyły i utrzymują obowiązkowe systemy zarządzania jakością. Z przeprowadzonego monitoringu wynika, że w 2011 r. zdecydowana większość (99 %) przedsiębiorstw przetwarzających produkty pochodzenia zwierzęcego wdrożyła GHP i GMP, a tylko 52 % obowiązkowe systemy HACCP. W grupie przedsiębiorstw przemysłu spożywczego przetwarzających produkty pochodzenia nie zwierzęcego, przedsiębiorstw stosujących GHP było 89 %, GMP 88 %, a HACCP 60 %.

**Słowa kluczowe:** przemysł spożywczy, system zarządzania jakością, Dobra Praktyka Higieniczna (GHP), Dobra Praktyka Produkcyjna (GMP), system HACCP

### Wprowadzenie

Producenci żywności muszą spełniać wymagania określone w przepisach prawnych w zakresie m.in. bezpieczeństwa zdrowotnego wytwarzanych produktów, a także oczekiwania konsumentów dotyczące jakości oferowanej żywności, tj. zarówno jakości sensorycznej, jak i jakości zdrowotnej. Zagrożenia bezpieczeństwa żywności istniały w przeszłości, istnieją obecnie, a także w przyszłości niemożliwe będzie całkowite zagwarantowanie bezpieczeństwa produktów żywnościowych oferowanych na rynkach lokalnych i globalnych. Konieczne są zatem działania, które ograniczą do minimum możliwość wprowadzenia do obiegu rynkowego żywności zagrażającej zdrowiu lub

życiu konsumentów. Zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi oferowana konsumentom żywność powinna być całkowicie bezpieczna dla zdrowia. Wdrożenie systemów zarządzania jakością w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego powinno wpływać na zwiększenie poziomu zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności i jej jakości oraz na zmniejszenie ryzyka.

Zdaniem Kijowskiego i Sikory [4], pełna odpowiedzialność producentów żywności za bezpieczeństwo żywności przejawiać powinna się w: przestrzeganiu obowiązującego prawa polskiego i unijnego, stosowaniu Dobrej Praktyki Higienicznej i Dobrej Praktyki Produkcyjnej, wdrożeniu i utrzymaniu systemu HACCP. Ważnym aspektem w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności jest odpowiednie znakowanie produktów, aby ułatwić konsumentowi świadomy wybór, jak również stosowanie podsystemów, programów i narzędzi umożliwiających identyfikację pochodzenia surowca użytego do produkcji.

### **Zakres i metody badań**

Prowadzenie monitoringu stanu wdrożenia obligatoryjnych i nieobligatoryjnych systemów zarządzania jakością w działających w Polsce przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego od 2004 r. do 2011 r. było jednym z celów zadania pt. „Monitorowanie efektów ekonomicznych rozwoju systemów zapewnienia jakości i ich wpływu na konkurencyjność polskiej gospodarki żywnościowej” oraz zadania pt. „Monitoring stanu konkurencyjności polskich producentów żywności”, realizowanych w ramach Planów Wieloletnich w Instytucie Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej – Państwowego Instytut Badawczego w Warszawie [1, 2, 3].

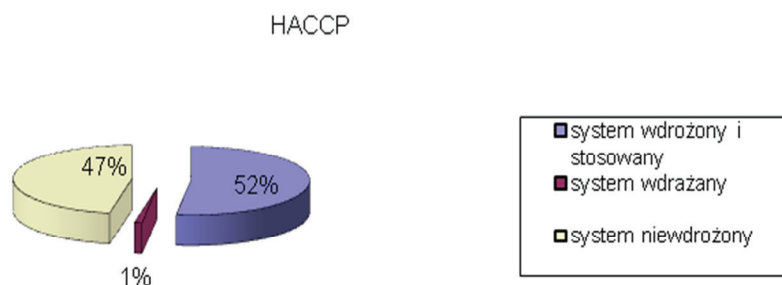
Badaniami objęto wszystkie przedsiębiorstwa branży mięsnej, rybnej i mleczarskiej (podlegające nadzorowi Inspekcji Weterynaryjnej) oraz branży cukrowniczej, cukierniczej, piwowarskiej, alkoholowej, winiarskiej, makaronowej, owocowo-warzywnej, zbożowej, piekarskiej, tłuszczowo-olejarskiej, wód mineralnych, przetwórstwa kawy i herbaty i grupy pozostałych artykułów spożywczych (podlegające nadzorowi Państwowej Inspekcji Sanitarnej).

Tematem prowadzonych corocznie w latach 2005 - 2011 r. badań ankietowych był m.in. stan wdrożenia i wdrażania systemów: Dobrej Praktyki Higienicznej (GHP), Dobrej Praktyki Produkcyjnej (GMP) i Systemu Analizy Zagrożeń i Krytycznego Punktu Kontrolnego (HACCP).

## Wyniki i ich omówienie

### *Stan wdrożenia i wdrażania obligatoryjnych systemów zarządzania jakością w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego w 2011 r.*

W 2011 r. w grupie przedsiębiorstw przetwarzających produkty pochodzenia zwierzęcego (mięśnych, rybnych i mleczarskich) Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną wdrożyły i stosowały prawie wszystkie (99 %) firmy. Bowiem z 4816 przedsiębiorstw GHP i GMP nie wdrożyło tylko 42. Natomiast zjawiskiem niepokojącym jest to, że obligatoryjny system zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności HACCP w 2011 r. miało wdrożony tylko 60 % przedsiębiorstw z tej grupy, a niewielki odsetek (około 1 %) miał rozpoczęte procedury wdrażania tego systemu. Poziom wdrożenia systemu HACCP w przedsiębiorstwach przetwarzających produkty pochodzenia nie zwierzęcego był taki sam, jak w przypadku przedsiębiorstw produkujących żywność pochodzenia zwierzęcego i wynosił w 2011 r. 60 % ogółu przedsiębiorstw. Natomiast stan wdrożenia Dobrej Praktyki Higienicznej i Dobrej Praktyki Produkcyjnej był niższy w przedsiębiorstwach produkujących żywność pochodzenia nie zwierzęcego i wynosił odpowiednio 89 i 88 %.



Objaśnienia: / Explanatory notes: system wdrożony i stosowany / implemented and applied system; system wdrażany / system being implemented; system niewdrożony / system not implemented.

Rys. 1. Stopień wdrożenia systemu HACCP w grupie przedsiębiorstw przetwarzających produkty pochodzenia zwierzęcego (mięsnego, rybnego i mleczarskiego) w 2011 r. [%].

Fig. 1. HACCP implementation level in group of enterprises processing products of animal origin (meat, fish, dairy products) in 2011 [%].

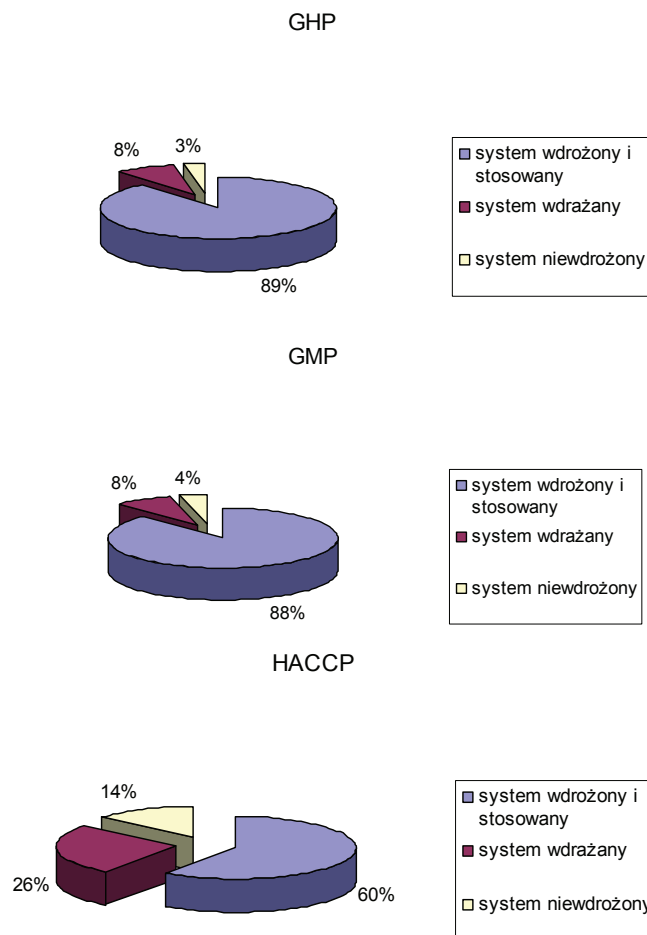
Źródło: / Source: Obliczenia własne na podstawie niepublikowanych danych Inspekcji Weterynaryjnej. / The author's own calculations based on the unpublished data obtained from The Veterinary Inspectorate.

Najwyższy poziom wdrożenia obligatoryjnego systemu HACCP stwierdzono w następujących branżach przemysłu spożywczego: cukrowniczej (91 %), winiarskiej (87 %), przetwórstwa kawy i herbaty (85 %) oraz piwowarskiej (84 %). Największe natomiast zaniedbania w tym zakresie stwierdzono w takich branżach, jak: rybna (37 % przedsiębiorstw stosuje HACCP), mięsna (54% przedsiębiorstw), zbożowo-



młynarska (55 % przedsiębiorstw) i w grupie przedsiębiorstw wytwarzających pozostałe artykuły spożywcze (57 % przedsiębiorstw).

W **przemysle mięsnym** w 2011 r. 99 % zakładów mięsnych wdrożyło i stosowało Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną, natomiast system HACCP został wdrożony tylko w 54 % przedsiębiorstw tej branży.



Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1

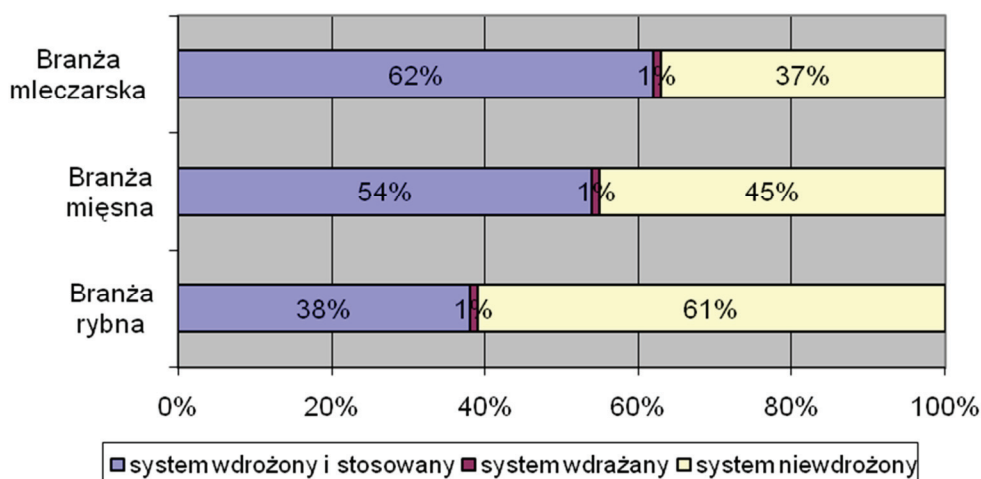
Rys. 2. Stopień wdrożenia systemów GHP, GMP i HACCP w grupie przedsiębiorstw produkujących żywność pochodzenia nie zwierzęcego w Polsce w 2011 r. [%].

Fig. 2. Level of implementing GHP, GMP, and HACCP systems in Polish enterprises producing products of non-animal origin in Poland in 2011 [%].

Źródło: / Source: Obliczenia własne na podstawie niepublikowanych danych Państwowej Inspekcji Sanitarnej. / The author's own calculations based on the unpublished data obtained from The State Sanitary Inspectorate.

W 2011 r. prawie wszystkie przedsiębiorstwa **branży rybnej** miały wdrożoną Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną (772 z 724 działających przedsiębiorstw), a pozostałe 2 przedsiębiorstwa rozpoczęły proces wdrażania. Natomiast tylko 272 (czyli 38 %) z nich wdrożyły i stosują obligatoryjny system HACCP, 2 z nich rozpoczęły wdrażanie, a zdecydowana większość, tj. 449 (czyli 61 %) nie wdrożyło i nie wdraża HACCP.

Prawie wszystkie **mleczarnie** działające w Polsce, z wyjątkiem 2 zakładów, w 2011 r. miały wdrożoną Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną. Natomiast obligatoryjny system HACCP w 2011 r., wg danych IW, miało wdrożone 313 z 500 (czyli 62 %) zakładów mleczarskich. Pozostałe mleczarnie (123) to przedsiębiorstwa o zasięgu lokalnym i działalności marginalnej lub przedsiębiorstwa nowopowstałe, które nie stosowały się do wymogów obowiązującej ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia.



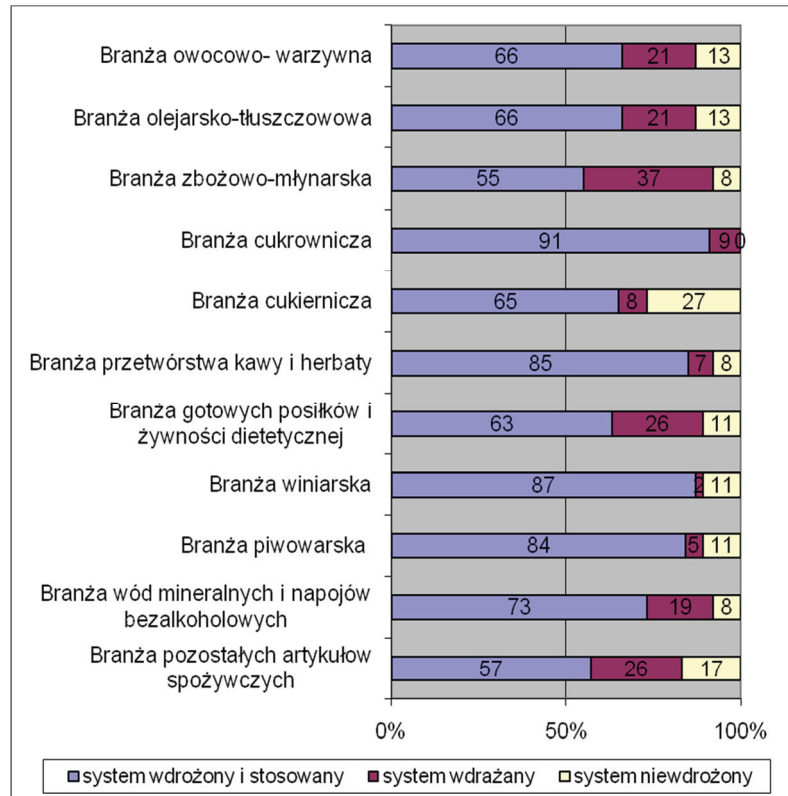
Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1

Rys. 3. Stopień wdrożenia systemu HACCP w grupie przedsiębiorstw przetwarzających produkty pochodzenia zwierzęcego (branża: mleczarska, mięsna i rybna) w 2011 r. [%].

Fig. 3. HACCP system implementation level in the enterprises processing products of animal origin (meat trade, fish trade, dairy products) in 2011 [%].

Źródło: / Source: Obliczenia własne na podstawie niepublikowanych danych Inspekcji Weterynaryjnej. / The author's own calculations based on the unpublished data obtained from The Veterinary Inspectorate.

Na początku 2011 r. zdecydowana większość (89 %) **przedsiębiorstw produkujących wyroby owocowo-warzywne** wdrożyło Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną. Natomiast tylko w 66 % ogółu przedsiębiorstw tej branży funkcjonował obligatoryjny system HACCP. Ponad 20 % firm spożywczych było dopiero



Objaśnienia: / Explanatory notes: branża owocowo-warzywna / fruit-vegetable industry; branża olejarsko-tłuszczowa / oil-fat industry; branża zbożowo-młynarska / cereal and milling industry; branża cukrownicza / sugar industry; branża cukiernicza/ confectionery industry; branża przetwórstwa kawy i herbaty /tea and coffee processing industry; branża gotowych posiłków i żywności dietetycznej / ready-made meals and diet food industry; branża winiarska / wine industry; branża piwowarska/ beer industry; branża wód i napojów bezalkoholowych /mineral water and beverage industry; branża pozostałych artykułów / industry focused on other food products; system wdrożony i stosowany / system implemented and in use; system wdrażany / system being implemented; system niewdrożony / system not implemented.

Rys. 4. Stopień wdrożenia i wdrażania HACCP w poszczególnych branżach przemysłu spożywczego przetwarzających produkty pochodzenia nie zwierzęcego w Polsce w 2011 r. [%].

Fig. 4. HACCP implementation level in individual sectors of food industry, which process products of non-animal origin in Poland in 2011 [%].

Źródło: / Source: Obliczenia własne na podstawie niepublikowanych danych Państwowej Inspekcji Sanitarnej. / The author's own calculations on the basis of the unpublished data obtained from The State Sanitary Inspectorate.

na etapie wdrażania systemu HACCP, w tej grupie były zarówno nowopowstałe przedsiębiorstwa, jaki i działające na polskim rynku żywnościowym od lat. Natomiast 13 % przedsiębiorstw wytwarzających produkty owocowo-warzywne nie rozpoczęło procedury wdrażania obowiązkowego systemu HACCP. Należy podkreślić jednak, że z roku na rok zwiększa się odsetek przedsiębiorstw tej branży, które wdrożyły nie tylko GHP i GMP, ale także system HACCP. Tym niemniej, w dalszym ciągu pozostaje problem wyegzekwowania wdrożenia i stosowania obowiązkowego systemu HACCP w ponad 100 przedsiębiorstwach.

W **branży olejarsko-tłuszczowej** prawie wszystkie przedsiębiorstwa (98 %) wdrożyły i stosują Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną. Natomiast tylko 66 % firm tej branży wdrożyło i stosuje obowiązkowy system HACCP, a 13 % nie wdrożyło i nie wdrażało w 2011 r. systemu HACCP.

W **przemysle zbożowo-młynarskim** na początku 2011 r. zdecydowana większość przedsiębiorstw wdrożyła Dobrą Praktykę Higieniczną (90 %) i Dobrą Praktykę Produkcyjną (89 %). W niewielu ponad połowie (55 %) ogółu przedsiębiorstw tej branży funkcjonował obowiązkowy system HACCP. Ponad 37 % firm spożywczych w tym czasie było dopiero na etapie wdrażania systemu HACCP, w tej grupie były zarówno nowopowstałe przedsiębiorstwa, jak i działające na polskim rynku żywnościowym od lat. Natomiast 8 % przedsiębiorstw wytwarzających produkty zbożowo-młynarskie nie rozpoczęło procedury wdrażania obowiązkowego systemu HACCP. Z roku na rok zwiększa się odsetek przedsiębiorstw tej branży, które wdrożyły nie tylko GHP i GMP, ale także system HACCP, tym niemniej w dalszym ciągu pozostaje problem wyegzekwowania wdrożenia obowiązkowego systemu HACCP w aż 86 przedsiębiorstwach.

Przystąpienie Polski do UE miało stosunkowo niewielki wpływ na zakres wdrożenia obowiązkowych systemów w **przemysle cukrowniczym**, bowiem znacząca część dużych cukrowni wdrożyła je jeszcze przed 1. maja 2004 r. Na początku 2011 r. w zdecydowanej większości (91 %) cukrowni zostały wdrożone wszystkie trzy obowiązkowe systemy zarządzania jakością, a w pozostałych 9 % przedsiębiorstwach trwały procedury wdrożenia tych systemów.

Zdecydowana większość przedsiębiorstw produkujących **kakao, czekoladę i wyroby cukiernicze** na początku 2011 r. stosowała Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną, a pozostałe rozpoczęły procedury ich wdrożenia. I tak, 94 % firm tej branży stosowało GHP, a GMP 91 %. Natomiast system HACCP wdrożyło i stosowało tylko 65 %. Stosunkowo duża grupa przedsiębiorstw branży cukierniczej, bo aż 27 % nie rozpoczęła procedury wdrażania obowiązkowego systemu HACCP, w tej grupie były zarówno nowopowstałe przedsiębiorstwa, jak i działające na polskim rynku od wielu lat.

Branżę **przetwórstwa kawy i herbaty** od lat cechuje wysoki poziom stosowania w przedsiębiorstwach obligatoryjnych systemów zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego przetwarzanej żywności. Na początku 2011 r. prawie wszystkie (95 %) funkcjonujących firmy miało wdrożoną Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną. System HACCP był wdrożony w 85 % firm, tylko 8 % nie rozpoczęło procedury wdrażania tego systemu. Część przedsiębiorstw tej branży wdrożyła wszystkie trzy obligatoryjne systemy zarządzania jakością jeszcze przed wstąpieniem Polski do UE.

W grupie **przedsiębiorstw produkujących gotowe posiłki i żywność dietetyczną oraz w przetwórstwie przypraw** zdecydowana większość przedsiębiorstw (86 %) wdrożyła Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną, a pozostałe 11 % rozpoczęło już procedury wdrażania. System HACCP na początku 2011 r. był wdrożony w ponad połowie (63 %) firm tej branży, ale ponad 26 % podjęło działania mające na celu wdrożenie tego systemu. Około 3 % przedsiębiorstw tej branży, co stanowi ponad 200 firm, nie podjęło żadnych działań w kierunku wdrażania GHP i GMP oraz 11 %, czyli ponad 800, nie wdrażało obligatoryjnego systemu HACCP. Wśród przedsiębiorstw, które nie stosują obowiązkowych systemów zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności są nie tylko nowopowstałe firmy, ale również działające na rynku od wielu lat.

Wszystkie przedsiębiorstwa **branży winiarskiej** na początku 2011 r. miały wdrożoną Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną. Większość przedsiębiorstw winiarskich (87 %) wdrożyło system HACCP i tylko dwa przedsiębiorstwa nie miały rozpoczętej procedury wdrażania tego obligatoryjnego systemu. Około połowa przedsiębiorstw wytwarzających produkty winiarskie, jeszcze przed wejściem Polski do UE miała wdrożone nie tylko GHP i GMP, ale także system HACCP.

W **branży piwowarskiej** na początku 2011 r. 95 % ogółu przedsiębiorstw stosowało GHP i GMP, a system HACCP 84 %. Problemem w tej branży pozostają firmy piwowarskie, które nie podjęły jeszcze procedury wdrożenia HACCP, a było ich 11 %. W tej grupie były nie tylko przedsiębiorstwa nowo powstałe, ale także i takie, które funkcjonują na rynku od wielu lat.

**Przemysł wód mineralnych i napojów bezalkoholowych** cechuje się wysokim poziomem stanu wdrożenia Dobrej Praktyki Higienicznej (97 %) i Dobrej Praktyki Produkcyjnej (96 %). Na początku 2011 r. 73 % firm miało wdrożony obligatoryjny system HACCP, a 19 % miało rozpoczęte procesy wdrażania tego systemu.

**Przemysł pozostałych artykułów spożywczych (w tym przemysł piekarniczy)** cechuje się stosunkowo niskim poziomem wdrożenia obligatoryjnych systemów zarządzania jakością i tak, odsetek przedsiębiorstw stosujących Dobrą Praktykę Higieniczną i Dobrą Praktykę Produkcyjną wynosił odpowiednio 89 i 88 %, a 7 % miało rozpoczęte procedury wdrażania GHP i GMP. Zdecydowanie bardziej niekorzystny był na początku 2011 r. stan wdrożenia systemu HACCP w tej grupie firm spożywczych, bowiem

tylko 57 % z nich ma wdrożony, 26 % wdrażało ten system, a aż 17 % nie rozpoczęło procedury wdrażania.

### ***Trudności i problemy przy wdrażaniu systemów zarządzania jakością przedsiębiorstwa przemysłu spożywczego***

Skala tych problemów zależna była, w dużym stopniu od okresu, kiedy przedsiębiorstwo rozpoczęło procedury wdrażania, bowiem w pierwszych latach (na przełomie XX i XXI wieku) nie było tak bogatej literatury, ani też licznej rzeszy konsultantów zewnętrznych. Ponadto zależy to od tego, czy konkretny system zarządzania jakością jest wdrażany jako pierwszy system, czy też jako kolejny system zarządzania jakością. Wpływ miał także poziom wiedzy i świadomość pro jakościowa kadry kierowniczej oraz kwalifikacji pracowników przedsiębiorstwa. Skala trudności zależała również od stanu warunków sanitarno-higienicznych istniejących w przedsiębiorstwie i co za tym idzie zakresu koniecznych remontów, modernizacji i inwestycji, które należało przeprowadzić, aby spełnić wymogi wdrażanego systemu zarządzania jakością. Ważna była także wielkość przedsiębiorstwa.

W wyniku przeprowadzonych badań ankietowych w przedsiębiorstwach spożywczych stwierdzono, że największe trudności w procesie wdrażania systemów zarządzania jakością związane były przede wszystkim z opracowaniem dokumentacji niezbędnej we wdrażanych systemach. W dalszej kolejności uplasowały się problemy związane z koniecznością przeprowadzenia niezbędnych remontów i modernizacji, aby spełnić wymagania sanitarno-higieniczne. Duża grupa przedsiębiorstw, szczególnie małych i średnich, wskazywała na problemy kadrowe, wynikające z braku pracowników, którzy potrafiliby sami wdrożyć i nadzorować funkcjonowanie systemów zarządzania jakością. Inne problemy we wdrażaniu systemów, to takie jak: trudności w opracowywaniu zakresów uprawnień i odpowiedzialności pracowników, konieczność dokonania istotnych zmian struktury organizacyjnej, konieczność przeprowadzania szkoleń pracowników, brak dostatecznej wiedzy o systemach zarządzania jakością [1].

### **Podsumowanie**

Przedsiębiorstwa przemysłu spożywczego, w których systemy zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego i zarządzania jakością prawidłowo funkcjonują, osiągają szereg korzyści, takich np. jak: prowadzenie działalności zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi, tym samym nie narażanie się na kary pieniężne lub nakaz zaprzestania działalności w zakresie produkcji żywności, zwiększenie poziomu zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności i jej jakości, zwiększenie poziomu zadowolenia i oczekiwań klientów zewnętrznych, poprawa komunikacji z klientami, poprawa funkcjonowania systemu informacji wewnętrznej, uporządkowanie dokumentacji, instrukcji oraz procedur, znaczące podwyższenie poziomu świadomości i wiedzy

projakościowej kierownictwa i wszystkich pracowników, ściślejsze przestrzeganie przez wszystkich pracowników obowiązujących w przedsiębiorstwie procedur i instrukcji w procesie produkcji żywności, zmniejszenie liczby reklamacji i związanych z tym kosztów niezgodności, pozyskanie nowych odbiorców, umożliwienie wprowadzenia swoich produktów do określonych sieci handlowych, które wymagają stosowania nieobligatoryjnych systemów zarządzania jakością, utrzymanie lub podwyższenie konkurencyjności przedsiębiorstwa na rynku krajowym, jednolitym rynku unijnym oraz na pozostałych rynkach światowych, poprawa poziomu zarządzania przedsiębiorstwem.

Wieloletni monitoring stanu wdrożenia obligatoryjnych systemów zarządzania jakością w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego oraz badania nad wpływem tych systemów na konkurencyjność uprawnia do następujących wniosków.

Przed wejściem Polski do Unii Europejskiej formułowano wiele obaw, że m.in. polska gospodarka żywnościowa nie będzie konkurencyjna na rynku unijnym oraz że polskie przedsiębiorstwa w krótkim okresie nie zdołają dostosować się do wymagań i standardów unijnych w zakresie bezpieczeństwa żywności. Na podstawie wyniku monitoringu stanu wdrażania i wdrożenia systemów zarządzania jakością wykazano, że obawy te były nieuzasadnione. Wejście Polski w struktury Unii Europejskiej miało istotny wpływ na stan wdrożenia i stosowania obligatoryjnych systemów zarządzania jakością w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego w początkowych latach i było jednym z elementów wzrostu poziomu konkurencyjności polskich firm, szczególnie na rynkach unijnych. Natomiast stosowanie obligatoryjnych systemów zarządzania jakością dzisiaj nie jest już istotnym czynnikiem konkurowania na rynku krajowym czy zagranicznym, lecz niezbędnym warunkiem dalszego funkcjonowania przedsiębiorstwa spożywczego. Natomiast aktualnie podniesienie poziomu konkurencyjności polskich przedsiębiorstw spożywczych może nastąpić m.in. dzięki stosowaniu nieobligatoryjnych systemów zarządzania jakością (np. ISO 22000 czy standardów IFC, BRC).

Z uwagi na ciężącym na państwie obowiązku zagwarantowania bezpieczeństwa zdrowotnego żywności pozostaje bardzo poważny problem związany po pierwsze, z wyegzekwowaniem przez Inspekcję Weterynaryjną i Państwową Inspekcję Sanitarną, obowiązkowego wdrożenia systemu HACCP w przedsiębiorstwach, które dotychczas go nie wdrożyły. Liczba przedsiębiorstw, które wdrożyły i stosują obligatoryjne systemy zarządzania jakością systematycznie rośnie, lecz w ostatnich latach (2009-2011) dynamika wzrostu liczby tych przedsiębiorstw jest niższa niż wzrost liczby przedsiębiorstw funkcjonujących na rynku. Dla przykładu, wzrost liczby nowo powstałych przedsiębiorstw podlegających Inspekcji Weterynaryjnej (szczególnie branży rybnej), w tym mikro- i małych przedsiębiorstw, jest prawie dwukrotnie wyższy od przyrostu liczby przedsiębiorstw z wdrożonym obligatoryjnym systemem HACCP. Po drugie, z prowadzeniem przez te instytucje stałego monitoring rzeczywistego poziomu



wdrożenia obligatoryjnych systemów zarządzania jakością we wszystkich przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego, tj. systematycznego kontrolowania czy wszystkie procedury tych systemów są bezwarunkowo przestrzegane w każdym przedsiębiorstwie. W czasach kryzysu jaki nas czeka, wielu producentów żywności chcąc osiągać zysk ze swojej działalności, może w celu zredukowania kosztów, obniżać poziom jakości. Zatem bardzo ważna jest rola państwa zachęcająca do prowadzenia w przedsiębiorstwach polityki projakościowej, bowiem koszty, jakie będzie musiało ponieść państwo w przypadku wystąpienia zagrożenia życia i zdrowia obywateli, którego źródłem byłaby żywność, mogą być bardzo wysokie. Aby zapewnić przestrzeganie zasad zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności, konieczne są silne i efektywne służby nadzoru. Wydaje się konieczne, postulowane od wielu lat, utworzenie jednej inspekcji nadzoru nad produkcją i obrotem żywności podległej Ministrowi Rolnictwa i Rozwoju Wsi, co oznacza połączenie istniejących inspekcji podległych Ministrowi Rolnictwa i Rozwoju Wsi oraz komórek Państwowej Inspekcji Sanitarnej oraz Inspekcji Handlowej zajmujących się nadzorem nad produkcją żywności i przekazanie wszystkich uprawnień i czynności nowej Inspekcji, również jeżeli będzie taka potrzeba części pracowników. W celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności konieczne jest utworzenie Krajowego Urzędu ds. Żywności, na wzór istniejących w państwach UE. Niezbędne jest również, z jednej strony motywowanie przez państwo działań projakościowych w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego, a z drugiej strony wprowadzenie, podobnie jak w innych krajach UE, środków prewencji w stwierdzonych przypadkach nie wdrożenia lub nieskutecznego systemu HACCP, czyli odpowiednio wysokich kar za brak obligatoryjnych systemów jakości i konsekwentne ich egzekwowanie. Dla przykładu [5] w Czechach kara w tym przypadku wynosi do 50 000 Kč, a we Francji minimalna kara to zajęcie wyprodukowanej żywności, a w skrajnych przypadkach to zamknięcie przedsiębiorstwa.

### Literatura

- [1] Ekonomiczne efekty rozwoju systemów zarządzania jakością i ich wpływu na konkurencyjność polskich przedsiębiorstw przemysłu spożywczego. Red.: G. Morkis, IERiGŻ - PIB, Program Wieloletni. Raport Nr 157, Warszawa 2009.
- [2] Morkis G.: Monitorowanie stanu wdrożenia systemów zarządzania jakością i ich wpływu na konkurencyjność przedsiębiorstw przemysłu spożywczego. W: Monitorowanie oraz analiza polskiego łańcucha żywnościowego. Synteza z realizacji tematu III. IERiGŻ - PIB. Program Wieloletni. Raport Nr 179, Warszawa 2010.
- [3] Morkis G.: Wpływ stosowania systemów zarządzania jakością na konkurencyjność przedsiębiorstw przemysłu spożywczego. W: Monitoring i ocena konkurencyjności polskich producentów żywności. IERiGŻ - PIB. Program Wieloletni. Raport Nr 25, Warszawa 2010.
- [4] Kijowski J., Sikora T.: Zarządzanie jakością i bezpieczeństwem żywności. Integracja i informatyzacja systemów. WNT, Warszawa 2003.

- [5] Sztajerska D.: Polska na tle Francji i Czech w aspekcie zapewnienia bezpieczeństwa żywności. *Problemy Jakości*, 2011, **8**, 49.

#### **SCOPE OF IMPLEMENTATION OF OBLIGATORY FOOD SAFETY AND FOOD QUALITY MANAGEMENT SYSTEMS IN FOOD INDUSTRY ENTERPRISES IN POLAND**

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

In Poland, as well as in the other countries in the European Union, legal regulations on food production and food trade have been introduced, including legal regulations imposing the obligation to implement and apply some quality management systems. It is compulsory for the food industry enterprises to apply GHP, GMP, and HACCP systems during the food production and food trade. Since Poland joined the European Union, an essential increase has occurred in the number of enterprises to implement and maintain mandatory quality management systems. According to the monitoring results, in 2011, the vast majority (99 %) of animal products processing enterprises implemented GHP and GMP, and only 52 % of them implemented the obligatory HACCP system. In the group of non-animal products processing enterprises, 89 % of them applied GMP, 88 % implemented GMP, and 60 % implemented HACCP.

**Key words:** food industry, quality management system, Good Hygienic Practice (GHP), Good Manufacturing Practice (GMP), HACCP system ✎

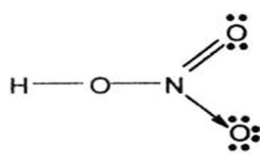
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA

## INTERAKCJE SKŁADNIKÓW ŻYWNOŚCI

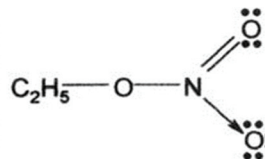
Prezentujemy 11. część cyklu nt.: „Interakcje składników żywności”. Druk materiałów z tego cyklu rozpoczęliśmy w Żywności nr 1 (74), 2011.

### Pytanie: Co to są właściwości odtleniające i utleniające azotanów (III i V)?

1. Kwas azotowy występuje w dwóch formach izomerycznych: forma niejonowa – stężony kwas azotowy taka jak w estrach – pseudokwas  $\Psi$ .

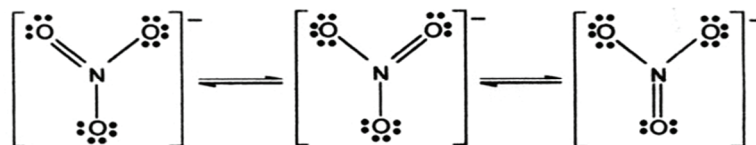


kwas azotowy



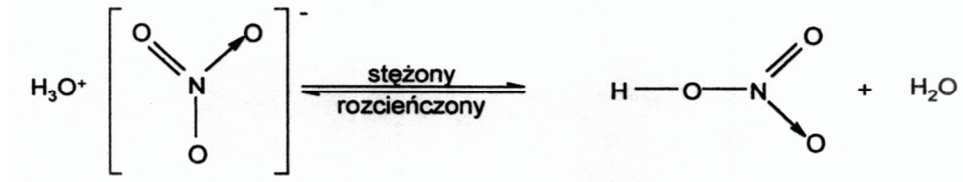
azotan etylu

2. W azotanach i rozcieńczonym kwasie azotowym występuje forma jonowa acidus (prawdziwy kwas):



Struktury mezomeryczne

3. Równowaga między pseudokwasem a formą jonową:



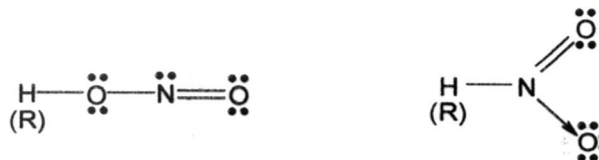
Tautomeria

4. Bezwodny kwas azotowy nieznacznie przewodzi prąd elektryczny na skutek częściowej dysocjacji:



Kwas azotowy(III), formy tautomeryczne:

5. Kwas azotowy(III), formy tautomeryczne:

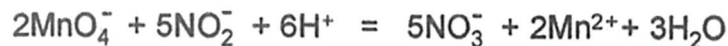


forma przeważająca ilościowo

Mezomeria jonu azotanowego(III):



6. Właściwości odtleniające kwasu i azotanów(III) – utlenianie do azotanów(V):



7. Właściwości utleniające kwasu azotowego(III), są skuteczniejsze nawet niż bogatego w tlen kwasu azotowego(V). Np. z jodków w środowisku kwaśnym wydziela się wolny jod. Zachowanie się kwasu azotowego(III) tłumaczy się jego niekompletną budową, w porównaniu z kwasem azotowym(V).

Akumulacja azotanów w wodzie pitnej i żywności:

- picie wody bogatej w azotany w okresie suszy,

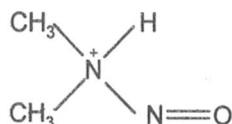
- spożywanie pewnych warzyw, np. szpinaku.

Konsekwencje zdrowotne:

- bakterie jelitowe redukują azotany(V) do azotanów(III), reakcja azotanów(III) z hemoglobina prowadzi do powstawania methemoglobiny ( $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$ ), która wiąże tlen w sposób nieodwracalny. Efektem jest sinica. Choroba ta występuje tylko u dzieci do 6. miesiąca życia, u których bakterie redukujące azotan przechodzą nienaruszone przez żołądek, a następnie namnażają się w jelicie. U starszych dzieci oraz osób dorosłych bakterie redukujące azotan są rozbijane przez silnie kwasowe soki żołądkowe, a jony azotanowe zostają wchłonięte, zanim mogłyby ulec redukcji w sprzyjającym pH w dwunastnicy.

### Azotany(III) jako czynnik mutagenny

Chemiczna modyfikacja zasad w DNA (deaminacja adeniny, guaniny, cytozyny) prowadzi do błędów w replikacji. Azotany są prekursorami nitrozoamin, czynników mutagennych i kancerogennych.



N-nitrozodimetyloamina

(10  $\mu\text{g}$  w 1 kg paszy wywołuje nowotwór u myszy)

Tabela 1

Substancje zawarte w mięsie potencjalnie reagujące z azotanem(III).  
Meat components potentially reacting with nitrite.

Substancje reagujące	mM	Nitrozylo pochodne produkty reakcji
Białka		
Peptydy	1500	Nitrozoamidy
Aminokwasy		
cysteina	20	Nitrozotiole, RSNO
$\alpha$ -aminy	5	Nitrozoaminy, RNHNO, deaminacja
$\epsilon$ -aminy	100	
aromatyczne	40	E-nitrozwiązki
Hem (y)	0,1	kompleksy nitrozyłowe, barwnik peklowanego mięsa
Thuszcze (poziom 16%)		

Nienasycone	500	Pseudonitrozyty $\begin{array}{c} \text{O}=\text{N} \quad \text{NO}_2 \\   \quad   \\ \text{---C} \quad \text{---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Lipidy polarne	?	Nitrozoaminy, przeciwutleniacze
Węglowodany		
Reduktory	100+	NO, tlenek azotu
Koenzymy		
NADH	1	NO
coA	0,03	NO
flawiny	0,002	NO
Dodatki		
askorbiniany i/lub izoaskorbiniany	2	NO



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 31 października 2012 r.

### **Polskie akty prawne**

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 25 września 2012 r. w sprawie określenia maksymalnych poziomów substancji zanieczyszczających, które mogą znajdować się w tłuszczach stosowanych do smażenia oraz kryteriów dla metod analitycznych stosowanych do ich oznaczania (Dz. U. 2012 r., poz. 1096).

W rozporządzeniu zostały określone:

- maksymalne poziomy substancji zanieczyszczających innych niż określone w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (Dz. Urz. UE L 2006 r. Nr. 364, s. 5), które mogą się znajdować w tłuszczach stosowanych przez podmioty działające na rynku spożywczym do smażenia żywności,
- metody pobierania i przygotowywania próbek tłuszczów,
- kryteria dla metod analitycznych stosowanych do oznaczania poziomów zawartości substancji zanieczyszczających.

Zawartość związków polarnych w tłuszczach nie może być większa niż 25 %.

### **Unijne akty prawne**

1. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 929/2012 z dn. 8 października 2012 r. rejestrujące w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych



oznaczeń geograficznych nazwę [Jagnięcina podhalańska (ChOG)] (Dz. Urz. UE L 2012 r., Nr 277, s. 3).

Na wniosek Polski została zarejestrowana w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych nazwa „Jagnięcina podhalańska” i umieszczona w rejestrze: Klasa 1.1. Mięso świeże (i podroby). POLSKA. Jagnięcina podhalańska (ChOG).

2. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 832/2012 z dn. 17 września 2012 r. dotyczące zewolnienia na stosowanie preparatu chlorku amonu jako dodatku paszowego dla jagniąt rzeźnych (posiadacz zewolnienia Latochema Co Ltd) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 251 s. 27).

Chlorek amonu należący do kategorii „dodatki zootechniczne” i do grupy funkcjonalnej „inne dodatki zootechniczne” został dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do rozporządzenia.

3. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 837/2012 z dn. 18 września 2012 r. dotyczące zewolnienia na stosowanie 6-fitazy (EC 3.1.3.26) wytwarzanej przez *Aspergillus oryzae* (DSM 22594) jako dodatku paszowego dla drobiu, prosiąt odsadzonych od maciory, tuczników i macior (posiadacz zewolnienia DSM Nutritional Products) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 252, s. 7).

Został dopuszczony, jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do rozporządzenia, preparat 6-fitaza (EC 3.1.3.26) należący do kategorii „dodatki zootechniczne” i do grupy funkcjonalnej „substancje polepszające strawność”.

4. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 838/2012 z dn. 18 września 2012 r. dotyczące zewolnienia na stosowanie *Lactobacillus brevis* (DSMZ 21982) jako dodatku paszowego dla wszystkich gatunków zwierząt (Dz. Urz. 2012, Nr 252, s. 9).

*Lactobacillus brevis* (DSMZ 21982), preparat należący do kategorii „dodatki technologiczne” i do grupy funkcjonalnej „dodatki do kiszonki”, został dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do rozporządzenia.

5. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 839/2012 z dn. 18 września 2012 r. dotyczące zewolnienia na stosowanie mocznika jako dodatku paszowego dla przeżuwaczy (Dz. Urz. 2012 r., Nr 252, s. 11).

Mocznik, należący do kategorii „dodatki dietetyczne” i do grupy funkcjonalnej „mocznik i jego pochodne”, zostaje dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do rozporządzenia.

Pasza zawierająca mocznik powinna być etykietowana zgodnie z niniejszym rozporządzeniem najpóźniej od dnia 19 maja 2013 r.

6. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 840/2012 z dn. 18 września 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie 6-fitazy (EC 3.1.3.26) wytwarzanej przez *Schizosaccharomyces pombe*(ATCC 5233) jako dodatku paszowego dla wszystkich gatunków ptaków rzeźnych innych niż kurczęta rzeźne, indyki rzeźne i kaczki rzeźne oraz dla wszystkich gatunków ptaków nieśnych innych niż kury nioski (posiadacz zezwolenia DaniscoAnimalNutrition)(Dz. Urz. 2012 r., Nr 252, s. 14).

Preparat 6-fitaza EC 3.1.3.26 należący do kategorii „dodatki zootechniczne” i do grupy funkcjonalnej „substancje polepszające strawność”, zostaje dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do niniejszego zarządzenia.

7. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 843/2012 z dn. 18 września 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie endo-1,4-beta-ksylanazy wytwarzanej przez *Aspergillus Niger* (CBS 109.713) jako dodatku paszowego dla indyków utrzymywanych w celach hodowlanych, podrzędnych gatunków ptaków rzeźnych i odchowywanych na nioski lub utrzymywanych w celach hodowlanych oraz ptaków ozdobnych (posiadacz zezwolenia: BASF SE) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 252, s.23).

Endo-1,4-beta-ksylanaza EC 3.2.1.8, należący do kategorii „dodatki zootechniczne” i do grupy funkcjonalnej „substancje polepszające strawność” został dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do rozporządzenia.

8. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 849/2012 z dn. 19 września 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie preparatu kwasu cytrynowego, kwasu sorbinowego, tymolu i waniliny jako dodatku paszowego dla kurcząt rzeźnych, kurcząt odchowywanych na kury nioski, wszystkich podrzędnych gatunków ptaków rzeźnych i odchowywanych na nioski oraz odsadzonych od maciory świnio-watych innych niż *Sus scrofa domestica* (posiadacz zezwolenia Vetagro S.A) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 253, s. 8)

Preparat kwasu cytrynowego, kwasu sorbinowego, tymolu i wanilin, należący do kategorii „dodatki zootechniczne” i do grupy funkcjonalnej „inne dodatki zootechniczne” został dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt w sposób określony w tym załączniku.

9. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 869/2012 z dn. 24 września 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie taumatyny jako dodatku paszowego dla wszystkich gatunków zwierząt (Dz. Urz. 2012 r. Nr 257, s. 7).

Substancja taumatyna, należąca do kategorii „dodatki sensoryczne” i do grupy funkcjonalnej „substancje aromatyzujące”, została dopuszczona jako dodatek sto-

sowane w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do niniejszego rozporządzenia.

Pasza zawierająca taumatynę powinna być etykietowana zgodnie z niniejszym rozporządzeniem najpóźniej od dnia 25 maja 2013 r.

10. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 870/2012 z dn. 24 września 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie narynginy jako dodatku paszowego dla wszystkich gatunków zwierząt (Dz. Urz. 2012 r. Nr 257, s. 10).

Naryngina, jako dodatek paszowy dla wszystkich gatunków zwierząt, należący do kategorii „dodatki sensoryczne” i do grupy funkcjonalnej „substancje aromatyzujące”, zostaje dopuszczona jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w tym załączniku. Etykietowana pasza zawierająca narynginę, zgodnie z niniejszym rozporządzeniem, powinno nastąpić najpóźniej od dnia 25 maja 2013 r.

11. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 989/2012 z dn. 25 października 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie endo-1,4-beta-ksylanazy wytwarzanej przez *Trichoderma reesei* (MULC 49755) i endo-1,3(4)-beta-glukanazy wytwarzanej przez *Trichoderma reesei* (MULC 49754) jako dodatku paszowego dla kur niosek i podrzędnych gatunków drobiu rzeźnego i odchowywanego na nioski (posiadacz zezwolenia: Aveve NV) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 297, s. 11).

Endo-1,4-beta-ksylanaza i endo-1,3(4)-beta-glukanaza wyszczególnione w załączniku do rozporządzenia, należące do kategorii „dodatki zootechniczne” i do grupy funkcjonalnej „substancje polepszające strawność”, zostały dopuszczone jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku.

12. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 990/2012 z dn. 25 października 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie preparatu *Propionibacterium acidipropionici* (CNCM MA 26/4U) jako dodatku paszowego dla wszystkich gatunków zwierząt (Dz. Urz. 2012 r., Nr 297, s. 15).

Preparat *Propionibacterium acidipropionici* (CNCM MA 26/4U), należący do kategorii „dodatki technologiczne” i do grupy funkcjonalnej „dodatki do kiszonki”, zostaje dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do rozporządzenia.

13. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 991/2012 z dn. 25 października 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie hydroksychlorku cynku monohydratu jako dodatku paszowego dla wszystkich gatunków zwierząt (Dz. Urz. 2012, Nr 297, s. 18).

Hydroksychlorek cynku monohydrat, preparat należący do kategorii „dodatki dietetyczne” i do grupy funkcjonalnej „mieszanki pierwiastków śladowych” został dopuszczony jako dodatek stosowany w żywieniu zwierząt zgodnie z warunkami określonymi w załączniku do rozporządzenia. ☒

## NOWE KSIĄŻKI

### **Innovation in Healthy and Functional Foods**

[Innowacje w zdrowej i funkcjonalnej żywności]

Ghosh D., Das S., Bagchi D., Smarta R.B. (ed.)

Wydawnictwo: CRC Press, 2012, ISBN 978-1-43-986267-4, stron 616, cena £89,00

Zamówienia: [www.taylorandfrancis.com](http://www.taylorandfrancis.com)

Konsumenci oczekują żywności funkcjonalnej, tzn. takiej, która poza wartością odżywczą charakteryzuje się innymi właściwościami: przyczynia się do poprawy stanu zdrowia, a nawet spełnia istotną rolę w profilaktyce chorób. Żywność funkcjonalna wyznacza nowe trendy żywieniowe w ostatnich latach. Ten segment rynku jest również atrakcyjny dla producentów, gdyż umożliwia im poszerzenie oferty rynkowej, co jest ważne w warunkach konkurencyjnej gospodarki rynkowej. Żywność funkcjonalna jest m.in. wzbogacana w składniki bioaktywne, do których można zaliczyć: błonnik pokarmowy, probiotyki, poliole, aminokwasy, białka, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, witaminy, składniki mineralne, cholinę, lecytynę oraz liczne substancje fitochemiczne np. fitosterole i flawonoidy.

W książce przedstawiono różne aspekty procesu innowacji produktów spożywczych, m.in.: opinie konsumentów, trendy występujące na poszczególnych rynkach, postęp technologiczny w żywności, stosowane opakowania i biologicznie aktywne składniki dodawane do żywności funkcjonalnej oraz zagadnienia dotyczące przystępności, trwałości i uregulowań prawnych. W książce omówiono również biznesowe aspekty wprowadzania innowacyjnych produktów spożywczych na rynek, w tym: marketing, skutki finansowe oraz rozwój sprzedaży. Dodatkowo, w książce przedstawiono przewidywane trendy, tj. turystykę żywnościową, nanotechnologię, zrównoważoną produkcję i konsumpcję żywności oraz działalność firm na skalę globalną.

Połączenie wiedzy ekspertów ze środowisk akademickich oraz doświadczenia specjalistów z przemysłu miało na celu zachęcenie do zapoznania się z książką szerszego grona czytelników.

**Zarządzanie jakością i bezpieczeństwem**

Zymonik Z., Hamrol A., Grudowski P.

Wydawnictwo: PWE, Warszawa 2012, ISBN 978-83-208-2040-9, stron 336, cena 53,91 zł.

Zamówienia: [www.pwe.com.pl](http://www.pwe.com.pl)

Podręcznik obejmuje wiedzę o zarządzaniu jakością produkcji i bezpieczeństwem produktu. Książka składa się z trzynastu rozdziałów, w których autorzy przedstawili: historię, filozofię i istotę jakości, pomiar i ocenę jakości, środowisko i zasady zarządzania jakością, normalizację (system zarządzania jakością według norm ISO serii 9000), systemy oceny zgodności (bezpieczeństwa produktu), samoocenę organizacji, koszty jakości, metody i narzędzia wspomagające zarządzanie jakością, metody kontroli i sterowania procesami, metody doskonalenia jakości, system zarządzania środowiskowego, system zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy, integrację normatywnych systemów zarządzania, projektowanie strategii przedsiębiorstwa z uwzględnieniem jakości, środowiska oraz bezpieczeństwa i higieny pracy, kierunki rozwoju zarządzania jakością i bezpieczeństwem. Podręcznik uzupełniają liczne przykłady i zestawy pytań kontrolnych wspomagające przyswajanie wiedzy.

Podręcznik jest przeznaczony dla studentów oraz absolwentów uczelni technicznych, rolniczych i ekonomicznych na kierunkach: zarządzanie i inżynieria produkcji, technologia żywności oraz pokrewne, jak również wszystkich zainteresowanych problematyką zarządzania jakością i bezpieczeństwem.

**Food Analysis and Preservation**

[Analiza i utrwalanie żywności]

Kontominas M. G. (ed.)

Wydawnictwo: Apple Academic Press, 2012, ISBN 978-1-926895-07-9, stron 214, cena £63,99

Zamówienia: [www.taylorandfrancis.com](http://www.taylorandfrancis.com)

W podręczniku omówiono problematykę analizy i utrwalenia żywności, oraz przykładowe wyniki badań z tego zakresu, które przeprowadzono w Laboratorium Chemii i Technologii Żywności na Uniwersytecie Ioannina w Grecji, w ciągu ostatnich 5 lat.

Żywność powinna być przetwarzana w taki sposób, aby zachować jej jakość i zapobiec zepsuciu wywołanemu przez czynniki: fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne. Książka dostarcza cennych informacji z zakresu: toksykologii, mikrobiologii oraz wartości odżywczej żywności. Badania eksperymentalne przedstawione w książce obejmują: analizę chemiczną i mikrobiologiczną, nietermiczne metody utrwalania żywności, w tym: opakowania aktywne, działanie olejków eterycznych, chitosanu, bakteriocyn,

ozonowanie, napromienianie. W książce podkreślono współzależność między analizą żywności, przetwórstwem i utrwalaniem żywności oraz mikrobiologią żywności. Książka skierowana jest do studentów, absolwentów oraz pracowników naukowych kierunków: technologia żywności, żywienie człowieka, dietetyka, biotechnologia, towaroznawstwo i in.

### **Modified Atmosphere and Active Packaging Technologies**

[Technologie modyfikowanej atmosfery i aktywnego pakowania]

Arvanitoyannis I. (ed.)

Wydawnictwo: CRC Press, 2012, ISBN 978-1-43-980044-7, stron 826, cena £114,00

Zamówienia: [www.taylorandfrancis.com](http://www.taylorandfrancis.com)

Obserwuje się rozwój nowych technik pakowania i utrwalania artykułów żywnościowych. Jednym ze sposobów wydłużania okresu przydatności do spożycia wielu produktów jest ograniczanie tlenu w opakowaniach i zastąpienie powietrza inną mieszaniną gazową. Ta technika nosi nazwę pakowania w atmosferze modyfikowanej (MAP). Było ono stosowane w różnych formach już od lat 30. XX w., jednak przemysłowe zastosowanie tej techniki nastąpiło dopiero w latach 70. W książce scharakteryzowano również technologię pakowania aktywnego (AP), która polega na tym, że opakowanie jest aktywnie powiązane z produktem lub wchodzi w interakcję z otaczającą atmosferą. Pomaga to przedłużyć trwałość produktu przy jednoczesnym zachowaniu jakości i bezpieczeństwa zdrowotnego żywności.

Książka zawiera: przegląd obecnego stanu technologii MAP i AP, techniki badania, możliwość zastosowania i odpowiednie przepisy prawa. Składa się ona z siedmiu rozdziałów. W pierwszym z nich omówiono: zasady, stosowane materiały, gazy i maszyny w technologii MAP. W drugim przedstawiono bezpieczeństwo i kontrolę jakości produktów w MAP. Trzeci rozdział poświęcono zastosowaniu technologii MAP do żywności pochodzenia zwierzęcego, a czwarty do żywności pochodzenia roślinnego. W piątym rozdziale autorzy przedstawili inne zastosowania tej technologii. W szóstym rozdziale omówiono technologię AP i jej nowe trendy. Natomiast w siódmym – analizę sensoryczną, w tym akceptację konsumencką oraz akty prawne obowiązujące w UE, USA oraz Kanadzie.

W książce szeroko omówiono zagadnienia związane z technologią modyfikowanej atmosfery i aktywnego pakowania, począwszy od stosowanych gazów, technik i ich zastosowania, poprzez najnowsze osiągnięcia obejmujące nanotechnologię oraz związki bioaktywne.

Książka skierowana jest do studentów, absolwentów oraz pracowników naukowych kierunków: technologia żywności, żywienie człowieka, towaroznawstwo oraz prakty-

ków, jak również wszystkich zainteresowanych technologiami modyfikowanej atmosfery oraz aktywnego pakowania.

### **Współczesne systemy zarządzania. Jakość, bezpieczeństwo, ryzyko**

Bugdol M., Jedynak P.

Wydawnictwo: Helion, One Press, Gliwice, 2012, ISBN 978-83-246-3398-2, stron 200, cena 35,92 zł.

Zamówienia: [www.onepress.pl](http://www.onepress.pl)

Każda organizacja ma własną kulturę pracy, która stanowi wypadkową rynkowych doświadczeń, specyfiki branży, a nawet charakteru założycieli, właścicieli oraz kadry menedżerskiej. W zakresie zarządzania personelem, sposobu prowadzenia działań marketingowych, czy też organizacji działu sprzedaży, nie ma ścisłych reguł, których wszystkie podmioty gospodarcze powinny ściśle przestrzegać. Istnieją jednak takie obszary związane z zarządzaniem, w których nie może być odstępstw od przyjętych modeli referencyjnych. To jakość, bezpieczeństwo i ryzyko.

W książce kompleksowo, od strony teoretycznej oraz praktycznej, poruszono zagadnienia związane z zarządzaniem jakością, bezpieczeństwem i ryzykiem. Autorzy przyjęli założenie, że omawiane systemy zarządzania są najbardziej dojrzałymi rozwiązaniami, a ich zastosowanie może przynieść korzystne rezultaty (z uwagi na holistyczny charakter proponowanych działań). Podstawowym celem opracowania jest ukazanie zasad, modeli, procesów i narzędzi systemowego zarządzania jakością, bezpieczeństwem i ryzykiem we współczesnych organizacjach.

Książka składa się z sześciu rozdziałów, w których kolejno zostały omówione następujące zagadnienia: funkcja zarządzania jakością w organizacji, zasady zarządzania jakością w świetle aktualnej wiedzy, znormalizowany system zarządzania jakością zgodny z ISO 9001:2008, systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną żywności, systemy zarządzania zorientowane na ograniczanie ryzyka działalności organizacji oraz zarządzanie przez jakość (TQM - Total Quality Management).

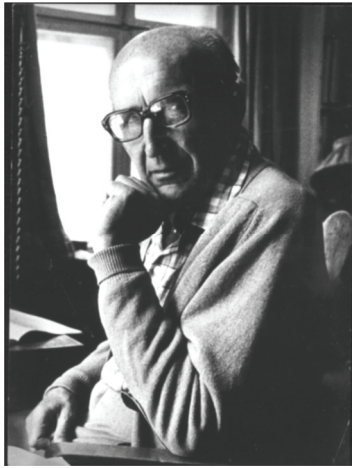
Książka skierowana jest głównie do studentów uczelni wyższych, szczególnie politechnik, uniwersytetów rolniczych/przyrodniczych oraz ekonomicznych, na których realizowany jest program nauczania obejmujący systemy jakości i zarządzania jakością.

Opracowała: *Anna Florek-Paszkowska (dawniej Gręda)*



## TWÓRCY POLSKIEJ NAUKI O ŻYWNOSCI

### **POLSCY UCZENI PO II WOJNIE ŚWIATOWEJ PROF. DR DAMAZY JERZY TILGNER (1904 – 1997)**



Damazy Jerzy Tilgner (DJT) urodził się 26.11.1904 r. w Miejskiej Górze, pow. Rawicz. Początkowo kilka lat uczył się w Berlinie, gdzie czasowo przenieśli się jego rodzice, naukę w szkole średniej kontynuował w Poznaniu. Studiował w Uniwersytecie Poznańskim, specjalizując się w zakresie technologii rolnej pod kierunkiem prof. Tadeusza Chrzęszcza. Po ukończeniu studiów Damazy Tilgner podjął pracę instruktora gorzelnictwa. W r. 1928 wyjechał do USA, gdzie pracował w różnych zakładach przemysłu żywnościowego, w tym w renomowanej fabryce konserw mięsnych Armour&Co. w Chicago. W okresie 1929/30 był asystentem prof. W.V. Cruessa, współtwórcy tech-

nologii żywności w Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley. Po powrocie z USA, w latach 1930-32, pracował w wytwórni konserw W. Zinnert A.G. w Poczdamie.

W roku 1932, na podstawie pracy pt. „Zagadnienie zbytu przemysłu żywnościowego rozpatrzone na przykładzie fabrykacji konserw”, wykonanej pod kierunkiem prof. Chrzęszcza na Uniwersytecie Poznańskim, Damazy Tilgner uzyskał stopień doktora wyróżniony srebrnym medalem. Bezpośrednio po tym, włączył się aktywnie w rozwój polskiego przemysłu żywnościowego. W latach 1933-35 był kierownikiem działu w Państwowym Instytucie Eksportowym Ministerstwa Przemysłu i Handlu, inicjując m.in. eksport do USA polskiej pasteryzowanej szynki w puszkach, która zdobyła tam wysoką i trwałą markę jakości. W latach 1933-39 był także głównym inspektorem standaryzacyjnym Związku Izb Przemysłowo-Handlowych Rzeczypospolitej Polskiej, gdzie zorganizował pierwsze Laboratorium Przemysłu Żywnościowego. Liczne broszury Jego autorstwa z tego okresu na temat suszarnictwa, chłodnictwa, gorzelnictwa oraz technologii konserw przyczyniły się do postępu w przemyśle żywnościowym i rozwoju eksportu polskiej żywności. Damazy Tilgner był jednocześnie

zaprzyjęzonym międzynarodowym rzeczoznawcą w dziedzinie przemysłu żywnościowego i opakowań oraz stałym konsultantem kilku krajowych zakładów przemysłowych.

W czasie II wojny światowej D. Tilgner działał w konspiracyjnej organizacji Stronnictwa Zrywu Narodowego, w której zainicjował i prowadził skuteczną akcję samoobrony gospodarczej w przemyśle żywnościowym, polegającą na kontroli jakości produkowanej żywności i piętnowaniu nieuczciwych wytwórców. Był także aktywnym członkiem Kadry Polski Niepodległej, stanowiącej wojskowe ogniwo „Zrywu”.

Od końca roku 1944 do marca 1945, D. Tilgner był Pełnomocnikiem Głównym ds. Gospodarki na Pomorzu w Wydziale Operacyjnym Komitetu Ekonomicznego Rady Ministrów. Jego zadaniem było przejmowanie zagarniętych przez Niemców i poniemieckich zakładów przemysłowych, ich inwentaryzacja i rozruch. Po zakończeniu działalności Grupy Operacyjnej nie przystał na propozycję dalszego zaangażowania w kierownictwie gospodarczym, ale nie wycofał się całkowicie z aktywności społecznej. Z ramienia Stronnictwa Pracy wszedł do Krajowej Rady Narodowej. W 1947 r. z okręgu wyborczego nr 45 w Opolu uzyskał mandat posła Sejmu Ustawodawczego kadencji 1947 - 52, gdzie pracował w Komisjach Spółdzielczości, Apropowizacji i Handlu oraz Rolnej. Jednak w coraz większym stopniu jego zainteresowania skupiały się na pracy naukowo-badawczej: już w roku 1945 zorganizował Instytut Technologii Rolnej i Żywnościowej przy Państwowym Instytucie Naukowym Gospodarstwa Wiejskiego w Bydgoszczy; kierował tą placówką do roku 1952. W roku 1947, na podstawie rozprawy „Wkład gospodarczy w przemyśle rolnym i spożywczym” (Wydawnictwo Przemysłu i Handlu, Warszawa 1949, str.138), uzyskał stopień doktora habilitowanego w Uniwersytecie Poznańskim.

Rok po uzyskaniu habilitacji, jako uznany autorytet w zakresie technologii żywności, rozpoczął wykłady w macierzystym Uniwersytecie Poznańskim oraz w Politechnice Gdańskiej (PG). W roku 1950 podjął się organizacji w PG Katedry Technologii Zwierzęcych Produktów Spożywczych, początkowo na Wydziale Inżynierii Rolnej, która w roku 1951 została przeniesiona na Wydział Chemiczny. Do współpracy w kształceniu technologów żywności D. Tilgner zaprosił jako wykładowców kilku specjalistów spoza uczelni, w tym Waleriana Cięglewicza, dyrektora Morskiego Instytutu Rybackiego w Gdyni, Mieczysława A. Janickiego, byłego współpracownika w Instytucie w Bydgoszczy oraz lekarza weterynarii-mikrobiologa Jerzego Kochanowskiego, kierownika Rejonowego Laboratorium Przemysłu Mięsnego w Sopocie. Zespół asystentów tworzyli studenci specjalizacji.

Profesor przykładał wiele uwagi do procesu kształcenia przyszłych technologów żywności. Z dzisiejszej perspektywy ocenić trzeba, że pomimo szeregu ograniczeń tamtego okresu, proces ten był nowoczesny, a studentom stawiano wysokie wymagania. Łączył w sobie przekazanie wiedzy o chemicznych i fizycznych podstawach pro-

cesów technologicznych z praktycznym zapoznaniem się z nimi w zakładach produkcyjnych. Studenci pierwszych roczników jeden dzień w tygodniu pracowali w kolejnych działach zakładów mięsnych lub rybnych, gdzie – oprócz pracy fizycznej - mieli za zadanie scharakteryzowanie procesu produkcji i organizacji pracy; były one następnie referowane i dyskutowane na seminariach. Innym ważnym elementem kształcenia było indywidualne referowanie przez studentów wskazanych przez Profesora prac opublikowanych w literaturze fachowej (będące jednocześnie testem umiejętności korzystania z obcojęzycznego piśmiennictwa, którą Prof. Tilgner uważał za absolutnie niezbędną część wykształcenia nowoczesnego technologa). W latach 1952 - 1968 Profesor wypromował w Politechnice Gdańskiej 216 inżynierów i magistrów inżynierów chemików - technologów żywności.

W roku 1952 Damazy Tilgner uzyskał tytuł profesora nadzwyczajnego, a w roku 1960 profesora zwyczajnego (jako pierwszy na Wydziale Chemicznym PG).

W początkowym okresie zainteresowania badawcze Prof. Tilgnera obejmowały zagadnienia związane ze standaryzacją produktów żywnościowych, technologią konserw oraz ekonomiką produkcji, natomiast w okresie jego pracy w PG (1950 - 1968) skupiły się nad czterema głównymi kierunkami: zmianami w mięsie pod wpływem obróbki cieplnej, przydatnością różnych tworzyw i opakowań dla przetworów żywnościowych, chemią i technologią wędzarnictwa oraz sensoryczną analizą żywności. W każdym z tych kierunków osiągnął wyniki liczące się w nauce światowej, a często uznawane za pionierskie. Wykształcił uczniów, którzy rozwinęli podjętą przez Niego tematykę. Już pierwsza praca magisterska wykonana pod Jego kierunkiem jest cytowana jako ważna w badaniach powstawania lotnych związków siarkowych wskutek ogrzewania mięsa. W technologii wędzarnictwa Prof. Tilgner opracował ze współpracownikami niektóre aspekty wymiany masy i ciepła oraz proces technologiczny i aparaturę do elektrostatycznego wędzenia żywności. Zespół pod Jego kierownictwem zbadał możliwości usunięcia rakotwórczych składników z dymu wędzarniczego i wytworzył pierwsze w Polsce preparaty dymu wędzarniczego. W zakresie sensorycznej analizy żywności Profesor stworzył znaną pionierską szkołę naukową, a wyniki badań wykorzystał w podręczniku: „Analiza organoleptyczna żywności” – jednym z pierwszych na świecie podręczników z tej dziedziny. Opublikował ogółem ok. 300 artykułów przeglądowych i dyskusyjnych, oryginalnych prac badawczych, rozpraw monograficznych, recenzji oraz książek i broszur <sup>1</sup>.

W latach 1960 - 1968 pod Jego kierunkiem prace doktorskie wykonali:

- Zdzisław E. Sikorski, 1960, później profesor i dziekan Wydz. Chemicznego P.G., dr h.c., Fellow, International Academy of Food Science and Technology, autor kilkunastu polskich i amerykańskich książek z zakresu nauki o żywności;

<sup>1</sup> Lista 279 publikacji DJT do roku 1974 znajduje się w jego biogramie zamieszczonym w Rocznikach Technologii i Chemii Żywności, 24(2), 111-125, 1974.

- Nina Baryłko-Pikielna, 1962, później kierownik zakładu w Instytucie Przemysłu Mięsnego, profesor w Instytucie Żywności i Żywnienia w Warszawie oraz w Instytucie Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN w Olsztynie, dr h.c., autorka podręcznika „Zarys analizy sensorycznej żywności”, WNT, Warszawa 1975;
- Kazimierz B. M. Miler, 1962, później dyrektor Instytutu Przemysłu Mięsnego w Warszawie, docent w Akademii Rolniczej w Szczecinie, współtwórca polskiego preparatu dymu wędzarniczego;
- Tadeusz Sowa, 1964, pracownik SGPiS w Warszawie;
- Zenon Ziemia, 1965, autorytet w zakresie technologii konserw, autor podręcznika: „Podstawy cieplnego utrwalania żywności”, WNT Warszawa 1980; Michał Pietrzyk, 1965, pierwszy adiunkt w katedrze, współautor badań w zakresie wędzarnictwa i technologii mączki rybnej;
- Zbigniew Kozłowski, 1966, później pracownik Instytutu Przemysłu Mięsnego w Warszawie, współtwórca polskiego preparatu dymu wędzarniczego;
- Henryk Daun, 1967, później profesor w Rutgers University, USA;
- Halina Zimińska, 1967, współautorka badań w zakresie analizy sensorycznej i odzyskiwania białek z odcieków przemysłu żywnościowego;
- Jerzy Kortz, 1968, później profesor i prorektor Akademii Rolniczej w Szczecinie.

Byli współpracownicy wspominają Profesora jako niewątpliwego autorytet i człowieka wyprzedzającego czasy, w których żył. Był bardzo wymagającym szefem: asystenci obok dydaktyki i indywidualnych zadań badawczych prowadzili sekretariat katedry oraz opracowywali zlecane im opinie i ekspertyzy. Wymagał referowania prac na seminariach katedralnych po angielsku, niemiecku lub rosyjsku; z kilkoma asystentami często rozmawiał w katedrze po angielsku lub niemiecku. Zorganizował w PG dwie międzynarodowe konferencje naukowe, w których uczestniczyło wielu naukowców z ZSRR, Czechosłowacji, USA i Wielkiej Brytanii. Współpracownicy Profesora mogli przedstawić na nich wyniki swoich badań. Skutecznie starał się o amerykańskie fundusze na wyposażenie laboratoriów katedry. Dzięki temu, że uzyskał w Fundacji Rockefellera możliwość zakupu jednego z pierwszych w Polsce chromatografów gazowych, Prof. Tilgner przyczynił się do opracowania w katedrze pierwszej polskiej książki o chromatografii gazowej (PWT, Warszawa 1962). Dzięki jego licznym kontaktom naukowym współpracownicy: Nina Baryłko-Pikielna, Zdzisław E. Sikorski i Zenon Ziemia uzyskali możliwość odbycia zagranicznych praktyk przemysłowych i długoterminowych staży naukowych w Niemczech, USA i Finlandii. D. Tilgner był wymagający nie tylko w stosunku do swych współpracowników, ale także w stosunku do siebie samego, z czego nie zwalniała go nawet ciężka choroba. Ze szpitalnego łóżka dyktował bieżącą korespondencję i nadzorował korektę wydawniczą podręcznika „Analiza organoleptyczna żywności”.

Profesor Tilgner był aktywnym członkiem międzynarodowej społeczności naukowej. Przez jedną kadencję przewodniczył Międzynarodowemu Komitetowi Nauki i Technologii Żywności, był inicjatorem i przewodniczącym II Międzynarodowego Kongresu Nauki i Technologii Żywności w Warszawie, w roku 1966, oraz współorganizatorem Międzynarodowej Unii Nauki i Technologii Żywności (IUFoST). Był także członkiem Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC (1962/66), amerykańskiego Institute of Food Technologists, członkiem honorowym brytyjskiego Institute of Food Science and Technology oraz członkiem korespondentem Gastronomische Akademie Deutschlands. Wchodził także w skład rad programowych renomowanych czasopism naukowych, jak *Die Fleischwirtschaft*, *Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie* i *Journal of Texture Studies*. W latach 1965 - 66 był dwukrotnie powoływany jako ekspert FAO w sprawach gospodarki zwierzęcej w sześciu republikach Afryki Zachodniej.

W roku 1967 kariera naukowa Profesora Tilgnera uległa niespodziewanemu i dramatycznemu złamaniu. Profesor nie mieścił się w swojej epoce. Jego ironiczno-pobłaźliwy stosunek do ówczesnej rzeczywistości, niektóre wypowiedzi pełne niedokończonych myśli, niebanalne poczucie humoru i dobór słów często niezrozumiałych dla otoczenia, powodowały uczucie stanu zagrożenia u tych, których umysł nie sięgał jego poziomu. W czerwcu 1967 r., w atmosferze wzrastającego napięcia politycznego, Służba Bezpieczeństwa przechwyciła jego prywatny list zaadresowany do znajomej w Warszawie. Treść listu wydała się funkcjonariuszom podejrzana, lecz wobec braku rzeczywistych znamion przestępstwa sprawa została skierowana nie do prokuratora, a do I sekretarza Komitetu Uczelnianego PZPR, a stąd – do uczelnianej komisji dyscyplinarnej. Przed komisją dyscyplinarną Profesor postanowił się bronić sam. Nie zdawał sobie jednak sprawy ze służalczości uczonych – członków komisji, którzy wypowiedzieli się przeciwko niemu. Przegrał i w dniu 12 czerwca 1968 roku został usunięty z uczelni.

Szczęśliwie, mimo tej jawnie krzywdzącej decyzji, "instytucja Tilgnera" nie umarła. Dziesiątki propozycji pracy zza granicy pozwoliły mu pracować i żyć. Publikował książki, opracowywał ekspertyzy i nadal cieszył się opinią naukowca światowej klasy. Corocznie przysyłał sprawozdanie ze swojej działalności dziekanowi Wydziału Chemicznego i rektorowi PG.

Po dwunastu latach od tego wydarzenia nastąpił Sierpień '80, a wraz z nim nadzieja na powrót do normalności. W dniu 29. 04. 1981 r. Senat Politechniki Gdańskiej, na wniosek Rady Wydziału Chemicznego, podjął jednomyślną uchwałę o wystąpieniu do istniejącej wówczas Komisji Rehabilitacyjnej przy Ministrze Nauki i Szkolnictwa Wyższego o pełną, publiczną rehabilitację Profesora Tilgnera. Pięć lat później, osiemdziesięciodwuletni uczony został całkowicie uniewinniony; ale zanim to nastąpiło, już 20 stycznia 1984 r. na biurku dziekana Wydziału Chemicznego PG pojawił się wnio-

sek byłych współpracowników Profesora o nadanie Mu tytułu doktora *honoris causa*. W czasie inauguracji roku akademickiego 1992/93 w auli Politechniki Gdańskiej odbyło się długo oczekiwane uroczyste nadanie tej godności Profesorowi, który – obok dorobku naukowego – miał ogromny wkład w rozwój międzynarodowej współpracy w zakresie nauki o żywności.

Damazy J. Tilgner był nie tylko wybitnym uczonym. Był także światowej klasy wioślarem, a później prezesem Polskiego Związku Towarzystw Wioślarskich. Wiele lat był również myśliwym. Swoje hobby myśliwskie łączył z badaniami pogłowia zwierzyny łownej w Polsce, rozpoczętymi jeszcze w Instytucie w Bydgoszczy.

Profesor od młodości miał zwyczaj przelewania swoich myśli i spostrzeżeń na papier. Wśród nich było miejsce na notatki o pogodzie, stanie zdrowia, ważnych datach w życiu rodziny i przyjaciół, a także sytuacji politycznej i społecznej. Grube bruliony zawierały również adnotacje związane z pracą naukową i planowanymi publikacjami. W sobotę, 26 października 1996 roku, zapisał – „Handbook of Sensory Analysis - code of sensory quality control”. Ten podręcznik niestety już nie powstał. Po kilku miesiącach Profesor został pochowany na cmentarzu w Sopocie.

Odszedł wielki człowiek, wybitny uczony, który w całym swoim życiu kierował się hasłem: „*Tylem wart, ilem stworzył*”.

*Nina Barylko-Pikielna, Zdzisław E. Sikorski i Ewa Kowalska*



**XVII SESJA SEKCJI MŁODEJ KADRY NAUKOWEJ PTTŻ  
PT. „OBLICZA ŻYWNOŚCI”  
10 - 11 maja 2012 Kraków**

Wzorem lat ubiegłych, w dniach 10 - 11 maja 2012 roku w Krakowie odbyła się XVII Sesja Naukowa i I Międzynarodowa, organizowana przez Sekcję Młodej Kadry Naukowej PTTŻ pod tytułem „Oblicza żywności”. Współorganizatorami sesji byli Oddział Małopolski PTTŻ oraz Wydział Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie. Patronat honorowy nad konferencją objął Komitet Nauk o Żywności Polskiej Akademii Nauk.

Sesja ta była kontynuacją wieloletnich spotkań doktorantów i młodych pracowników nauki reprezentujących większość krajowych ośrodków naukowych zajmujących się szeroko rozumianą problematyką nauk o żywności i żywieniu. Poruszane zagadnienia badawcze przedstawiono w wielu aspektach, dających pogląd zarówno na wytwarzanie i przetwarzanie żywności, jak i ocenę jakości żywności z zastosowaniem najnowszych metod analitycznych.

W sesji udział wzięło 78 doktorantów reprezentujących polskie ośrodki naukowe: SGGW w Warszawie, UP w Poznaniu, UE w Poznaniu, UP we Wrocławiu, UR w Krakowie, Politechnikę Łódzką, UP w Lublinie, UWM w Olsztynie oraz IRZiBŻ w Olsztynie oraz 3 doktoranci z zagranicy reprezentujący Slovak University of Agriculture in Nitra i Vilnius University, Institute of Applied Research.

Tegoroczne spotkanie sprzyjało spotkaniu młodych naukowców, zintegrowaniu środowiska, ale przede wszystkim umożliwiło prezentację wyników badań, wymianę poglądów i dyskusję.

Udział zaznaczyło wielu profesorów zajmujących się nauką o żywności i tworzących zarazem Komitet Naukowy tej konferencji. Do tego grona należy zaliczyć: prof. dr hab. Ninę Baryłko-Pikielną i prof. dr Antoniego Rutkowskiego, którzy od początku istnienia Sekcji Młodej Kadry Naukowej wspierają te cykliczne konferencje. Prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska z SGGW w Warszawie, które wspiera poczynania młodej kadry jako prezes Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, natomiast prof. dr hab. Tadeusz Sikora z UE w Krakowie, jako redaktor naczelny czasopisma



naukowego „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”. W skład Komitetu Naukowego weszli także prof. dr hab. Henryk Kostyra reprezentujący IRZiBŻ PAN w Olsztynie, prof. dr hab. Teresa Fortuna jako dziekan Wydziału Technologii Żywności UR w Krakowie, prof. dr hab. Grażyna Jaworska z UR w Krakowie, jako prezes Małopolskiego Oddziału PTTŻ, prof. dr hab. Krzysztof Surówka z UR w Krakowie oraz prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałucka z UP w Poznaniu. Gośćmi konferencji byli profesorowie z Nitry, Bratysławy i Wilna.

Wygłoszono 4 referaty plenarne, ale przede wszystkim swoje osiągnięcia prezentowali młodzi przedstawiciele nauki podczas ustnych wystąpień, których było 25 oraz w czasie sesji posterowej – zaprezentowano 60 posterów. Ze względu na międzynarodowy charakter sesji część prezentacji ustnych i posterów przedstawiono w języku angielskim.

W pierwszym dniu sesji bardzo interesujące referaty wygłosili: prof. dr hab. Tadeusz Sikora nt. „Zapewnianie jakości. Od Biblii do ISO 22000” oraz prof. dr hab. inż. Krzysztof Surówka nt. „Ciśnienie – ważny parametr w chłodniczym zabezpieczeniu żywności”. Prof. dr hab. Tadeusz Sikora w drugim wystąpieniu przedstawił zagadnienie wymagań redakcyjnych obowiązujących przy opracowywaniu artykułów przeznaczonych do opublikowania w czasopiśmie *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*”.

W drugim dniu sesji obrady prowadzone były w języku angielskim. Wygłoszono dwa referaty: „*Pichia yeast* application in winemaking” – dr hab. inż. Pawła Satory i - “The evaluation of microbiological contamination risk in cream – cakes in industrial conditions” – mgr inż. Ewy Trzetrzelewskiej-Lalik.

Jak co roku, spośród osób prezentujących swoje osiągnięcia wyłoniono najlepsze referaty i postery.

W pierwszym dniu sesji za wystąpienia ustne wyróżnieni zostali:

- Marta Czarnowska (UWM w Olsztynie, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności) za komunikat pt. „Wpływ zamrażania i czasu zamrażalniczego przechowywania na zawartość folianów w wybranych owocach”,
- Karolina Królikowska (UR w Krakowie, Wydziału Technologii Żywności, Katedry Analizy i Oceny Jakości Żywności) za komunikat pt. „Wpływ jonów miedzi na właściwości fizykochemiczne skrobi zbożowych utlenionych”.

W drugim dniu sesji za najlepsze prezentacje wygłoszone w języku angielskim wyróżnieni zostali:

- Tomasz Rychlik (UP w Poznaniu, Wydziału Nauk o Żywności i Żywieniu, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego) za referat pt. „Seasonal variations in microbiota composition of Wielkopolski fried cheese defined by PCR-DGGE technique”,

- Artur Wiktor (SGGW w Warszawie, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji) za referat pt. „Influence of pulsed electric field on osmotic dehydration of the apple tissue”.

Natomiast za postery wyróżniono następujących autorów:

- Natalia Ulbin-Figlewicz (UP we Wrocławiu, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością) – „Zastosowanie zimnej plazmy helowej do sanityzacji powierzchni mięsa”,
- Aleksandra Sułek (SGGW w Warszawie, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji) – „Właściwości strukturalne dostępnych na rynku preparatów mleczno-tłuszczowych w proszku”,
- Pavol Bajzik (Slovak University of Agriculture in Nitra, Faculty of Biotechnology and Food Science, Department of Food Hygiene and Safety) – “The species identification of common carp (*Cyprinus carpio*) with using real – time PCR methods”.

W związku z zakończeniem poprzedniej kadencji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, w Krakowie odbyło się zebranie, podczas którego dyskutowano o przyszłości Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ oraz wybrano na kolejną kadencję nową przewodniczącą - Patrycję Komolkę z Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Kolejna, XVIII Sesja Naukowa SMKN PTTŻ – II Sesja Międzynarodowa odbędzie się w dniach 14 - 16 maja 2013 roku w Puszczykowie k. Poznania pod hasłem: „Quo Vadis Alimentum?” W imieniu Organizatorów zapraszamy do wzięcia w niej udziału.

Więcej informacji na stronie <http://www.smkn2013.eu/>

*Katarzyna Marciniak-Lukasiak, Marcelina Miazga-Sławińska*

## TECHNOLOG ŻYWNOSCI

### INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

Rok 22 Nr 5

październik 2012

---

#### DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

Trwają przygotowania do Walnego Zebrania Delegatów, które odbędzie się w Warszawie w dniu 14 grudnia 2012 r.

#### WAŻNIEJSZE MIĘDZYNARODOWE I KRAJOWE KONFERENCJE NAUKOWE W 2013 r.

##### Maj

**14 - 16 PUSZCZYKOWO k. POZNANIA = XVIII Sesja Naukowa Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ i II Sesja Międzynarodowa nt. „Quo vadis alimentum”**  
Organizatorzy: Sekcja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ i Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu  
Informacje: [www.smkn2013.eu](http://www.smkn2013.eu)  
e-mail: [kontakt@smkn2013.eu](mailto:kontakt@smkn2013.eu)

##### Lipiec

**1 – 3 KRAKÓW = XLI Sesja Komitetu Nauk o Żywności PAN nt. „Innowacyjność w nauce o żywności i żywieniu”.**  
Organizatorzy: Komitet Nauk o Żywności PAN, Wydział Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja w Krakowie, Oddział Małopolski PTTŻ  
Informacje: dr inż. D. Gałkowska  
Kontakt: [sesjapan@ur.krakow.pl](mailto:sesjapan@ur.krakow.pl)

#### CZŁONKOWIE WSPIERAJĄCY POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

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-Biala.**  
Przy Oddziale Szczecińskim: **Hartim Szczecin**

---

*Material zawarty w Nr 5 (84)/2012 Biuletynu podano według stanu informacji do 1 października 2012 r. Materiały do Nr 6 (85)/2012 prosimy nadsyłać do 1 grudnia 2012 r. na adres Redakcji Czasopisma.*

---

#### KOMUNIKAT

Informujemy P.T. Autorów, że od 1 stycznia 2012 roku uaktualnione zostały informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne, które publikujemy na stronie **www.pttz.org**

**Adresy Zarządu Głównego, Oddziałów i Sekcji  
Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności**

<b>PREZES / ODDZIAŁ</b>	<b>ADRES</b>
Prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska Prezes PTTŻ	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel.: 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. nadz. 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
Dr hab. Joanna Leszczyńska Oddział Łódzki	PL, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 ŁÓDŹ e-mail: joanna.leszczynska@p.lodz.pl
Dr hab. inż. Lesław Juszcak Oddział Małopolski	UR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW Tel. 012 662 47 78; e-mail: rrjuszcz@cyf-kr.edu.pl
Dr inż. Janusz Pomianowski Oddział Olsztyński	UWM, Pl. Cieszyński 1, 10-957 OLSZTYN Tel: 89 523 36 17; e-mail: pomian@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
Dr hab. inż. Dorota Piasecka-Kwiatkowska Oddział Wielkopolski	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ e-mail: dorotapk@up.poznan.pl
Dr hab. inż. Agnieszka Kita, prof. nadz. Oddział Wrocławski	UP, ul. Norwida 25/27, 50-375 WROCLAW 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	WSiIZ, 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 WROCLAW Tel.: 071 320 52 21; Fax: 071 320 52 73
Dr hab. inż. Piotr Gębczyński Technologii Owoców i Warzyw	UR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW e-mail: rrgebczy@cyf-kr.edu.pl
Mgr inż. Patrycja Komolka Młodej Kadry Naukowej	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ e-mail: pkomolka@au.poznan.pll

**ISSN 1425-6959**

### **Warunki prenumeraty**

Szanowni Państwo,  
uprzejmie informujemy, że przyjmujemy zamówienia na prenumeratę naszego dwumiesięcznika zarówno od Czytelników indywidualnych, jak i od instytucji, co powinno Państwu zapewnić bieżące otrzymywanie kolejnych wydawanych przez nas numerów. Szczegółowe informacje znajdują się na stronie **[www.pttz.org](http://www.pttz.org)**

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

**Wydawnictwo Naukowe PTTŻ**

**30-149 Kraków, ul. Balicka 122**

**Nr konta: Deutsche Bank Oddz. w Krakowie**

**70 1910 1048 0009 1444 1121 0001**