



ŻYWNOŚĆ

Nauka Technologia Jakość

FOOD

Science Technology Quality

Nr 6 (85)

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 Ślavska; tel. 12 662-48-30; e-mail: wnptt@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 językowy (język polski): dr Anna Piechnik-Dębiec

Redaktor statystyczny: dr Antoni Goryl

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

Rada Naukowa: prof. dr Antoni Rutkowski (przewodniczący), dr hab. Kazimierz Dąbrowski (sekretarz), prof. dr hab. Barbara Baraniak, prof. dr hab. Nina Barylko-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 Libudysz, prof. dr Marian Nacz (Kanada), prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałucka, prof. dr hab. Jan Oszmiański, prof. dr Jan Pokorny (Czechy), prof. dr Roman Przybylski (Kanada), prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, prof. dr hab. Bogusław Staniewski, 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 Kiswa, prof. dr hab. Helena Oberman

WYDAWCA:

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOSTCI, 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 6 (85)

Kraków 2012

Rok 19

SPIS TREŚCI

Od Redakcji.....	3
MAŁGORZATA NOWACKA, MAGDALENA ŚLEDŹ, ARTUR WIKTOR, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Fizyczne i chemiczne właściwości produktów spożywczych suszonych z wykorzystaniem mikrofal	5
MAŁGORZATA BIAŁEK, JAROSŁAWA RUTKOWSKA, EWELINA HALLMANN: Aronia czarnoowocowa (<i>Aronia melanocarpa</i>) jako potencjalny składnik żywności funkcjonalnej	21
BOŻENA BORYCKA: Frakcje włókna pokarmowego z wyłoków aroniowych w relacjach z jonami Pb i Cd oraz Ca i Mg.....	31
KAMIL SIERŻANT, KATARZYNA PYRKOSZ-BIARDZKA, JANINA GABRIELSKA: Właściwości przeciwutleniające naturalnych ekstraktów polifenolowych z wybranych roślin w układach modelowych	41
SŁAWOMIR PIETRZYK, TERESA FORTUNA, OLGA WOJTANOWSKA: Wpływ stopnia utlenienia skrobi ziemniaczanej na jej acetylację i właściwości fizykochemiczne	54
PIOTR ZARZYCKI, ALDONA SOBOTA, ŻANETA CIESIELSKA: Wpływ czasu składowania na liczbę opadania oraz lepkość pozorną kleików mąk pszennych	66
MAŁGORZATA WRONIAK: Wartość żywieniowa olejów rzepakowych tłoczonych na zimno.....	79
KAROL MIŃKOWSKI, STANISŁAW GRZEŚKIEWICZ, ANNA KRUPSKA: Zastosowanie metody HS-SPME_GC/FID do wykrywania wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego.....	93
BARTŁOMIEJ DZIUBA: Identyfikacja wybranych gatunków i podgatunków bakterii z rodzaju <i>Lactococcus</i> z zastosowaniem spektroskopii FTIR i sztucznych sieci neuronowych.....	103
RENATA STANISŁAWCZYK: Przebieg zmian glikolitycznych w mięsie końskim po chłodniczym i zamrażalniczym przechowywaniu w zależności od wieku zwierząt	118
DOROTA CYGAN-SZCZEGIELNIAK, BOGDAN JANICKI: Wpływ wieku i płci saren na kruchość oraz inne cechy jakości mięśnia <i>Longissimus lumborum</i>	127
ANNA OKOŃ, ZBIGNIEW J. DOLATOWSKI: Proteoliza białek w wędlinach surowo dojrzewających z udziałem szczepu probiotycznego <i>Lactobacillus casei</i> Łock 0900	138
EWELINA WĘSIERSKA, MAREK SZOŁTYSIK, MAŁGORZATA BĄCZKOWICZ, ANETA PARYS, ANNA WRÓBLEWSKA: Porównanie właściwości wybranych surowych wędlin dojrzewających	152
JAKUB KOBYLIŃSKI, TOMASZ FLOROWSKI: Wpływ dodatku fosforanów i węglanu sodu na jakość szynek restrukturyzowanych wyprodukowanych z mrożonego mięsa PSE.....	167
JOANNA TKACZEWSKA, WŁADYSŁAW MIGDAŁ: Porównanie wydajności rzeźnej, zawartości podstawowych składników odżywczych oraz poziomu metali ciężkich w mięśniach karpi (<i>Cyprinus carpio</i> L.) pochodzących z różnych rejonów Polski.....	180
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interakcje składników żywności	190
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym	193
ANNA FLOREK-PASZKOWSKA: Nowe książki	196
Twórcy polskiej nauki o żywności.....	199
Technolog Żywności.....	202
Spis treści czasopisma „Żywność” Nr 80–85	205
Wykaz nazwisk Autorów w 2012 roku	212
Wykaz nazwisk Recenzentów w 2012 roku	216

Zamieszczone artykuły są recenzowane

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

FOOD. Science. Technology. Quality

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

No 6 (85)

Kraków 2012

Vol. 19

CONTENTS

From the Editor.....	3
MAŁGORZATA NOWACKA, MAGDALENA ŚLEDŹ, ARTUR WIKTOR, DOROTA WITROWA-RAJCHERT: Physical and chemical properties of microwave dried food products.....	5
MAŁGORZATA BIAŁEK, JAROSŁAWA RUTKOWSKA, EWELINA HALLMANN: Black chokeberry (<i>Aronia melanocarpa</i>) as potential component of functional food	21
BOŻENA BORYCKA: Fractions of dietary fibre from aronia pomace in relation to Pb, Cd, and Mg ions	31
KAMIL SIERŻANT, KATARZYNA PYRKOSZ-BIARDZKA, JANINA GABRIELSKA: Antioxidant properties of natural polyphenolic extracts from selected plants in model systems.....	41
SŁAWOMIR PIETRZYK, TERESA FORTUNA, OLGA WOJTANOWSKA: Effect of oxidation level of potato starch on its acetylation and physicochemical properties.....	54
PIOTR ZARZYCKI, ALDONA SOBOTA, ŻANETA CIESIELSKA: Effect of storage time on falling number and apparent viscosity of wheat flour gruels.....	66
MAŁGORZATA WRONIAK: Nutritional value of cold-pressed rapeseed oils	79
KAROL MIŃKOWSKI, STANISŁAW GRZEŚKIEWICZ, ANNA KRUPSKA: Application of HS-SPME_GC/FID method to detect early oxidative changes in flax oil.....	93
BARTŁOMIEJ DZIUBA: Identification of selected species and subspecies of <i>Lactococcus</i> genus with the use of f tir spectroscopy and artificial neural networks	103
RENATA STANISŁAWCZYK: Course of glycolytic changes in horse meat after cold and frozen storage depending on age of animals	118
DOROTA CYGAN-SZCZEGIELNIAK, BOGDAN JANICKI: Effect of age and sex of roe deer on tenderness and other quality characteristics of <i>Longissimus lumborum</i> muscle	127
ANNA OKOŃ, ZBIGNIEW J. DOLATOWSKI: Proteolysis of proteins in raw-ripening meat products using <i>Lactobacillus casei</i> Łock 0900 probiotic strain	138
EWELINA WĘSIERSKA, MAREK SZOŁTYSIK, MAŁGORZATA BĄCZKOWICZ, ANETA PARYS, ANNA WRÓBLEWSKA: Comparison of properties of selected ripening raw meat products	152
JAKUB KOBYLIŃSKI, TOMASZ FLOROWSKI: Effect of phosphate and sodium carbonate additives on quality of restructured hams manufactured from frozen PSE meat.....	167
JOANNA TKACZEWSKA, WŁADYSŁAW MIGDAŁ: Comparison of slaughter yield, contents of basic nutrients, and heavy metals levels in muscles of carp (<i>Cyprinus carpio</i> L.) farmed in various regions in Poland	180
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interactions among food components.....	190
GRAŻYNA MORKIS: Food problems in Polish and EU legislation	193
ANNA FLOREK-PASZKOWSKA: Book reviews	196
Creators of the Polish food science.....	199
The Food Technologist.....	202
Annual contents.....	205
Index of Authors	212
Index of Reviewers.....	216

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,

otrzymujecie Państwo nr 6 (85) naszego czasopisma, a w nim obok stałych działów, przede wszystkim wiele interesujących i wartościowych artykułów z różnych ośrodków naukowych w kraju. Przypominamy, że pierwszy numer naszego czasopisma ukazał się w grudniu 1994 r. Tak więc już od 18 lat istniejemy na rynku wydawniczym i krzewimy osiągnięcia nauk o żywności.

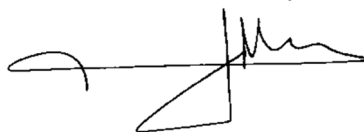
Miło nam poinformować, że nasz dwumiesięcznik jest na liście A z liczbą 15 punktów. Jest to sukces wszystkich: Autorów, Recenzentów, życzliwego wsparcia przez Radę Naukową i Redakcji. Teraz naszym wspólnym zadaniem jest co najmniej utrzymanie osiągniętego poziomu.

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.

W Nowym 2013 Roku wszystkim naszym Autorom, Recenzentom, Czytelnikom i Przyjaciółom życzymy wszelkiej pomyślności.

Kraków, grudzień 2012 r.

Redaktor Naczelny



Tadeusz Sikora

**Komitety Nauk o Żywności
Polskiej Akademii Nauk**

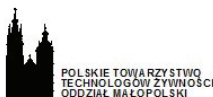


**Wydział Technologii Żywności
Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja
w Krakowie**



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
tel./fax (12) 662-47-46

MAŁGORZATA NOWACKA, MAGDALENA ŚLEDŹ, ARTUR WIKTOR,
DOROTA WITROWA-RAJCHERT

FIZYCZNE I CHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH SUSZONYCH Z WYKORZYSTANIEM MIKROFAL

Streszczenie

Powszechnie stosowaną metodą suszenia w przemyśle spożywczym jest technika konwekcyjna. Jednak w ostatnich latach jest ona często zastępowana suszeniem z wykorzystaniem mikrofal. Ten sposób usuwania wody, w porównaniu z metodami konwencjonalnymi, pozwala na uzyskanie produktu o wysokiej jakości, głównie w wyniku skrócenia czasu procesu, a więc ograniczenia utleniania materiału, oraz równomiernego ogrzewania surowca. Jednocześnie suszenie mikrofalowe wpływa korzystnie na skurcz, porowatość, właściwości mechaniczne, rekonstrykcyjne, zachowanie barwy i aromatu, jak również na zachowanie wielu składników biologicznie aktywnych. Należy jednak mieć na uwadze, że niezbędna jest optymalizacja suszenia wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym w celu dobrania takich parametrów procesu, które gwarantują uzyskanie różnych suszonych produktów, spełniających zarówno wysokie wymagania konsumentów, jak i będących wartościowym surowcem dla wielu branż przemysłu spożywczego.

Słowa kluczowe: produkty żywnościowe, suszenie mikrofalowe, jakość suszy

Wprowadzenie

Suszenie jest jedną z najstarszych i najpowszechniejszych metod utrwalania, stosowaną w technologii żywności [15, 30, 68]. Wiele branż wykorzystuje ten proces w określonych, najczęściej końcowych etapach produkcji żywności, co oznacza, że w znacznym stopniu wpływa on na jakość produktu. W trakcie procesu woda jest usuwana z materiału w wyniku odparowania, co wymaga dostarczenia ciepła przemiany fazowej z zewnątrz, na drodze przewodzenia, konwekcji lub promieniowania.

Wynikiem procesu suszenia jest obniżenie aktywności wody, w związku z czym produkt zostaje utrwalony. Jednak odparowanie wody, szczególnie z materiału zawierającego znaczne jej ilości, powoduje najczęściej zniszczenie struktury wewnętrznej

Dr inż. M. Nowacka, mgr inż. M. Śledź, mgr inż. A. Wiktor, 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

tkanki. Dodatkowo, wysoka temperatura oraz długi czas procesu, przede wszystkim w odniesieniu do suszenia konwekcyjnego, przyczyniają się do zmian jakościowych w materiale biologicznym.

Zastosowanie właściwych parametrów suszenia, tj. sposobu dostarczenia ciepła, temperatury procesu oraz szybkości przepływu powietrza suszącego, decyduje nie tylko o zmianach cech strukturalnych, barwy, aromatu czy składników odżywczych, ale również zmniejsza koszty produkcji. Jest to szczególnie ważne, gdyż jedną z podstawowych wad procesu suszenia jest jego wysoka energochłonność [8, 61].

Jednym ze sposobów dostarczenia ciepła do suszonego produktu jest zastosowanie promieniowania mikrofalowego. Specyfika tego sposobu dostarczania ciepła powoduje, że zmiany zachodzące w suszonym materiale są inne niż w produktach otrzymanych metodami konwencjonalnymi. Mikrofałe są falami elektromagnetycznymi o częstotliwości z zakresu 300 MHz - 300 GHz, co jest ściśle związane z długością fali, odpowiednio od 1m do 1mm [48, 51]. Praktycznie w przetwarzaniu żywności najczęściej wykorzystywane są częstotliwości 915 i 2450 MHz [7, 18, 47, 48, 60, 68]. Mikrofałe wywarzane są w generatorze mikrofal (magnetronie), który jest „sercem” każdego urządzenia mikrofalowego [56]. Elektrony oscylują z bardzo wysoką częstotliwością w wyniku jednoczesnego działania pola magnetycznego oraz energii elektrycznej. W związku z tym prąd zmienny o częstotliwości 60 Hz, pobierany z sieci, wzmacniany jest do 2450 MHz [1, 46]. Mikrofałe wytwarzane są w generatorach małej (1 - 6 kW) lub dużej (15, 30, 60, 75 kW) mocy. Sprawność tych pierwszych nie przekracza 60 %, natomiast drugi typ osiąga sprawność nawet 85 % [46].

Mikrofałe, podobnie jak każdy inny rodzaj fali elektromagnetycznej, mogą ulegać absorpcji, odbiciu lub rozproszeniu. Tylko pochłonięte przez materiał mikrofałe mogą wytwarzać ciepło, przy czym głębokość wnikania zależy od częstotliwości fali. Przy niższych pasmach penetracja materiału jest większa. Przykładowo, pasmo o częstotliwości 2450 MHz pozwala na wniknięcie mikrofal na głębokość 12,2 cm, natomiast 915 MHz – na około 33 cm [18, 68].

Ogrzewanie żywności w wyniku działania mikrofal wynika z obecności związków polarnych (szczególnie wody i jonów) oraz ich zachowania w polu elektromagnetycznym. Proces absorpcji promieniowania mikrofalowego przebiega najczęściej na skutek przewodnictwa jonowego, które polega na przyspieszaniu jonów (m.in. sodowych, chlorkowych, hydroksylowych) w zmiennym polu elektrycznym i rotacji dipoli, których szczególnym przykładem jest woda [1]. W zmiennym polu elektromagnetycznym dipole oscylują i obracają się. Jony poruszają się równolegle do kierunku jego działania, zderzają się z cząsteczkami wody, przekazując im energię kinetyczną. Te z kolei zderzają się z kolejnymi cząsteczkami wody. W ciągu jednej sekundy dochodzi do wielu milionów takich zderzeń. Jednoczesne występowanie obu tych mechanizmów przyczynia się do powstania tarcia, generującego ciepło [51].

Suszenie z zastosowaniem mikrofal wpływa najczęściej korzystnie na wiele właściwości suszonych produktów, świadczących o ich wysokiej jakości. Związane jest to najczęściej z krótszym czasem procesu, co prowadzi do zmniejszenia degradacji termicznej i ograniczenia procesów utleniania. Wśród zalet suszenia przy wykorzystaniu tego rodzaju promieniowania wymienia się m.in. korzystny wpływ na skurcz, porowatość, właściwości mechaniczne, rekonstytucyjne, zachowanie barwy i aromatu, jak również wielu składników biologicznie aktywnych, przy jednoczesnym skróceniu czasu suszenia.

Skurcz, porowatość i gęstość materiału

Występowanie skurczu materiału jest jednym z podstawowych problemów suszarnictwa żywności. Konsumenci negatywnie odbierają wzrost twardości oraz zmiany kształtu materiału, szczególnie gdy mają one charakter anizotropowy [42]. Zjawisko to wynika ze stopniowego zwiększania koncentracji rozpuszczalnych składników żywności, czemu towarzyszy usztywnienie ścian komórkowych. Gradient wilgoci wewnątrz materiału wzrasta, wskutek czego dochodzi do załamania kapilar oraz skurczu suszarniczego [31, 42]. Pod koniec procesu skurcz materiału jest niewielki ze względu na usztywnienie materiału przez struktury będące w stanie szklistym [29, 42].

Wybór odpowiedniej metody suszenia oraz parametrów procesu mogą wpłynąć na ograniczenie zmian kształtu materiału. Wykorzystanie mikrofal w procesie suszenia prowadzi najczęściej do uzyskania produktów o większej objętości i mniejszym skurczu. Przykładowo, jabłka suszone mikrofalowo-konwekcyjnie charakteryzowały się istotnie mniejszym skurczem, wynoszącym 63 - 72 %, niż susze konwekcyjne (76 %) oraz promiennikowo-konwekcyjne (średnio 69 %) (tab. 1) [53]. Analogiczną zależność zaobserwowali Khraisheh i wsp. [27] w przypadku ziemniaków suszonych mikrofalowo oraz konwekcyjnie. Natomiast według Maskana [41], zastosowanie mikrofal do wspomagania procesu konwekcyjnego suszenia owoców kiwi korzystnie wpływa na jakość suszu niż sam proces mikrofalowy. Skurcz plastrów wyniósł odpowiednio 76 oraz 85 %. Ponadto, zwiększenie mocy mikrofal przyczynia się do ograniczenia zmian kształtu ze względu na zwiększenie szybkości odparowania wody z materiału [65].

Skurcz materiału jest silnie skorelowany z jego porowatością i gęstością, przy czym im mniejszy skurcz tkanki, tym większa jest jej porowatość oraz mniejsza gęstość [53, 65]. Porowatość surowca najczęściej zwiększa się w trakcie suszenia, jednak stopień tych zmian uzależniony jest w dużej mierze od metody usuwania wody. Suszenie mikrofalowe pozwala na uzyskanie materiału o większej porowatości oraz mniejszej gęstości niż susz konwekcyjny [6, 53, 65]. Suszona mikrofalowo-konwekcyjnie marchew charakteryzowała się porowatością na poziomie 61 %, natomiast porowatość suszy otrzymanych metodami konwekcyjną i fluidalną wyniosła 59 %. Jedynie liofilizaty cechowały się większą porowatością (70 %), co wynikało z najmniejszego skur-

czu tkanki [39]. Zależności te potwierdzono także na przykładzie jabłek, których porowatość po procesie suszenia mikrofalowo-konwekcyjnego i konwekcyjnego wyniosła odpowiednio 81 i 72 %, co w sposób istotny różnicowało susze [53]. Z kolei gęstość jabłek potraktowanych mikrofalami o mocy 20 W/g przed suszeniem konwekcyjnym była nawet o połowę mniejsza niż gęstość materiału niepoddanego takiej obróbce [20].

Tabela 1

Skurcz tkanki jabłka suszonego konwekcyjnie, mikrofalowo-konwekcyjnie i promiennikowo-konwekcyjnie.
Shrinkage of convective, microwave-convective and infrared-convective dried apple tissue.

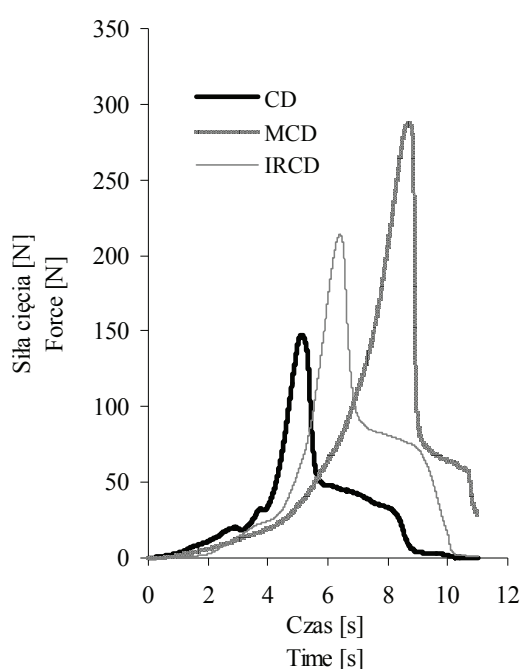
Metoda suszenia Drying method	Parametry suszenia Drying parameters	Skurcz [%] Shrinkage [%]	
		$\bar{x}$	s / SD
Konwekcyjna Convective	70 °C; 2,0 m·s ⁻¹	76,0 ^c	2,9
Mikrofalowo-konwekcyjna Microwave-convective	300 W; 40 °C	63,3 ^a	1,2
	300 W; 30 °C	68,0 ^b	1,6
	300 W; 20 °C	69,6 ^b	0,8
	150 W; 40 °C	71,6 ^b	1,1
	150 W; 30 °C	70,1 ^b	0,9
	150 W; 20 °C	71,4 ^b	1,8
Promiennikowo-konwekcyjna Infrared-convective	20 cm; 0,5 m·s ⁻¹	70,4 ^b	1,7
	20 cm; 1,2 m·s ⁻¹	68,9 ^b	1,7
	20 cm; 2,0 m·s ⁻¹	69,1 ^b	1,0

Źródło: / Source: [53]

Właściwości mechaniczne suszy

Struktura materiału zmienia się wraz ze zmniejszeniem zawartości wody w materiale, co wpływa na odczuwaną teksturę żywności. Zmienia się jej jędrność i twardość, czemu towarzyszy wzrost kruchości oraz wytrzymałości mechanicznej tkanki. Woda w żywności pełni rolę plastyfikatora, zatem przy większej jej zawartości surowiec jest często bardziej gumiasty i potrzeba więcej siły do jego przecięcia [23, 53]. Ponadto szybkość suszenia, warunkowana wyborem metody usuwania wody z materiału, ma wpływ na właściwości mechaniczne ze względu na większe prawdopodobieństwo występowania stanu szklistego w produktach suszonych z większą intensywnością. Test ściskania suszy marchwiowych wykazał, że większą wytrzymałością charakteryzowała się marchew suszona mikrofalowo niż susze konwekcyjny oraz sublimacyjny, co wynikało z dużo krótszego czasu suszenia promieniowaniem mikrofalowym. Siła ściskania wyniosła odpowiednio 254, 125 i 149 N [39]. Podobną zależność potwierdzili także Jakubczyk i Lewicki [22] w przypadku testu ściskania suszonych mikrofalowo i kon-

wekcyjnie jabłek. Natomiast praca cięcia jabłek suszonych mikrofalowo-konwekcyjnie była wyższa o 19 i 43 % w porównaniu z suszami odpowiednio promiennikowo-konwekcyjnym oraz konwekcyjnym [53]. Ponadto przebieg testu cięcia wskazywał, że w tkance jabłek suszonych konwekcyjnie dochodzi do skokowych pęknięć materiału (rys. 1). Takie zależności tłumaczone są większym skurczem materiału w trakcie suszenia konwekcyjnego oraz występowaniem utwardzonych struktur wewnątrz tkanki [11], czego nie obserwuje się w suszach otrzymanych przy wykorzystaniu mikrofal [11, 53].



Rys. 1. Krzywe cięcia jabłek suszonych różnymi metodami: konwekcyjną (CD), mikrofalowo-konwekcyjną (MCD) i promiennikowo-konwekcyjną (IRCD).

Fig. 1. Cutting curves of apples dried using different methods: convective (CD), microwave-convective (MCD), and infrared-convective (IRCD).

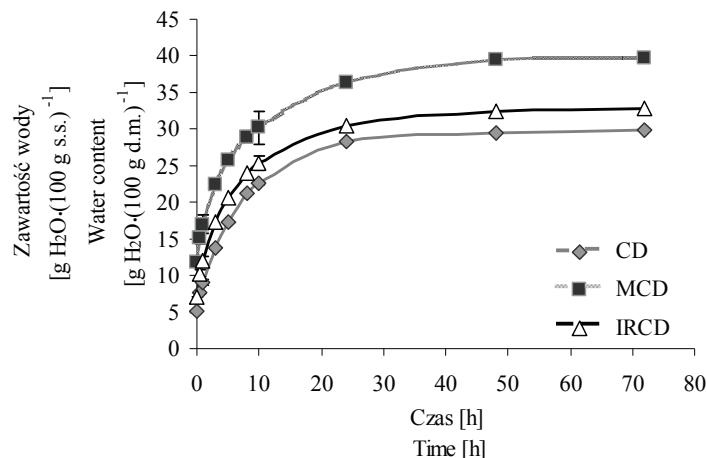
Źródło: / Source: [53]

Cui i wsp. [13], przeprowadzając test cięcia ząbków czosnku suszonych dwustopniowo, mikrofalowo-podciśnieniowo w połączeniu z dosuszaniem konwekcyjnym, stwierdzili, że susze te mają zbliżoną teksturę do suszy sublimacyjnych i zdecydowanie lepsze właściwości mechaniczne niż susze konwekcyjne. Dodatkowo stwierdzono, że susz mikrofalowy charakteryzował się wysoką porowatością w stosunku do suszu konwekcyjnego, jednak w końcowym etapie dochodziło do załamania struktury, co w konsekwencji wpłynęło na jego właściwości mechaniczne.

Właściwości rekonstrytucyjne i higroskopijne suszy

Rehydracja to jeden z ważniejszych wyróżników jakości suszonej żywności. Ogólnie przyjmuje się, że stopień ponownego uwodnienia zależy od stopnia zniszczenia struktury materiału [50], dzięki czemu parametr ten może stanowić podstawę do wnioskowania o wpływie suszenia na zmiany cech fizycznych i strukturalnych produktów spożywczych [69]. Wysoki stopień odtwarzalności produktów suszonych w wodzie lub innym medium jest często oczekiwany przez konsumentów. Niemniej jednak, suszona żywność, dążąc do stanu uzyskania równowagi termodynamicznej z otoczeniem, chłonie parę wodną, co jest zjawiskiem niepożądanym, szczególnie podczas przechowywania tego typu produktów.

W trakcie procesu suszenia zmienia się struktura materiału, w wyniku m.in. zmiany porowatości, załamania struktury oraz występowania skurczu. Większy skurcz tkanki jest jednoznaczny z mniejszą porowatością suszu, co z kolei najczęściej wpływa na mniejszy stopień ponownego uwodnienia. Na właściwości rekonstrytucyjne oraz higroskopijne wpływ ma zatem metoda suszenia. Susze konwekcyjno-mikrofalowe charakteryzują się nie tylko mniejszym skurczem, ale i lepszą odtwarzalnością [40]. W związku z wydłużonym czasem działania podwyższonej temperatury w trakcie suszenia konwekcyjnego susze otrzymane tą metodą najczęściej chłoną mniej wody [54]. Natomiast suszone z wykorzystaniem mikrofal: grzyby [66], marchew [49, 62], banany [40], kiwi [41], jabłka [20] czy bazylia [70] wykazały lepsze właściwości rekonstrytucyjne niż susze konwekcyjne. Również obniżenie ciśnienia w instalacji suszarniczej poprawia właściwości rekonstrytucyjne suszu. Stopień rehydracji pietruszki korzeniowej suszonej metodą mikrofalowo-podciśnieniową był dwukrotnie wyższy niż cząstek wysuszonych konwekcyjnie [63]. Podobna zależność dotyczyła plasterków marchwi suszonych metodą podciśnieniową z zastosowaniem mikrofal [34]. Również lepszymi właściwościami rekonstrytucyjnymi cechował się susz uzyskany przy równoczesnym zastosowaniu promieniowania mikrofalowego i podczerwonego w trakcie suszenia marchwi [62]. Badania jabłek suszonych różnymi metodami wykazały, że największą zdolnością adsorpcji pary wodnej, jako miary właściwości higroskopijnych, charakteryzowały się susze mikrofalowo-konwekcyjne. Po 72 h przetrzymywania nad roztworem NaCl osiągnęły one zawartość wody równą $39,7 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 100 \text{ g s.s.}^{-1}$, w porównaniu z suszami otrzymanymi metodą konwekcyjną oraz promiennikowo-konwekcyjną, w przypadku których równowagowa zawartość wody wyniosła odpowiednio 29,8 oraz $32,7 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 100 \text{ g s.s.}^{-1}$. Były to wartości różniące susze w sposób statystycznie istotny. Największa ilość zaadsorbowanej pary wodnej jednoznacznie wiązała się z najmniejszym skurczem suszy (rys. 2) [45].



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji pary wodnej przez jabłka suszone różnymi metodami: konwekcyjną (CD), mikrofalowo-konwekcyjną (MCD) i promiennikowo-konwekcyjną (IRCD).

Fig. 2. Kinetics of water adsorption by apples dried using different methods of drying: convective (CD), microwave-convective (MCD) and infrared-convective (IRCD).

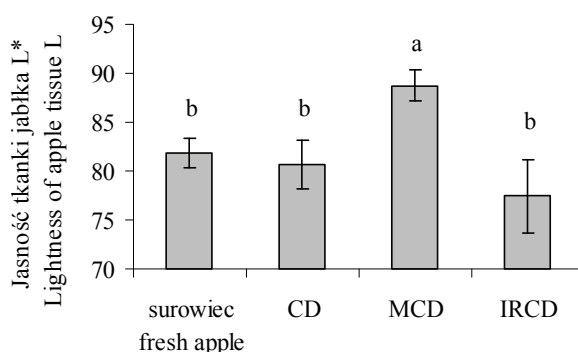
Źródło: / Source: [45]

Stopień odtwarzalności uzależniony jest również od zastosowanych parametrów procesowych [43, 63]. Przykładowo, najlepszą odtwarzalnością charakteryzowały się liście kolendry suszone mikrofalowo przy zastosowaniu mocy 180 W, natomiast gdy moc zwiększono do 900 W ziola w mniejszym stopniu chłonięły wodę [55]. Z kolei, Therdthai i Zhou [65] zaobserwowali odwrotną zależność, jednak badaną przez nich miętę suszono mikrofalowo-podciśnieniowo przy zastosowaniu większej mocy mikrofal, w zakresie 1600 - 2240 W.

Barwa suszonych produktów

Barwa suszonego produktu wpływa na jego pozytywny odbiór przez konsumenta. Badania nad wykorzystaniem mikrofal podczas procesu suszenia wskazują, że również ten wyróżnik jest lepiej oceniany. Podczas suszenia konwekcyjnego z zastosowaniem mikrofal zazwyczaj uzyskuje się produkt o barwie w większym stopniu zbliżonej do surowca nieprzetworzonego niż podczas suszenia konwekcyjnego [40, 67], a zastosowana moc mikrofal w niektórych przypadkach nie różnicuje barwy produktu, np. suszonej pietruszki naciowej [59], kolendry [55] czy owoców longan [67]. W wyniku suszenia mikrofalowo-konwekcyjnego czosnku [58] i jabłek [53] uzyskano jaśniejszy susz, w porównaniu z suszeniem tradycyjnym w temperaturze 70 °C. W przypadku suszu pomarańczy [52], dyni [4], szpinaku [5] i liści pokrzywy [3] również uzyskano lepsze zachowanie współczynników barwy, stosując suszenie konwekcyjne z wykorzystaniem mikrofal. Mniejszą zmianą barwy charakteryzowały się jabłka su-

szone mikrofalowo-konwekcyjnie niż susz uzyskany przy wykorzystaniu metody konwekcyjnej oraz promieniowania podczerwonego (rys. 3) [53]. Marchew suszona mikrofalowo [60] oraz mikrofalowo z wykorzystaniem lamp halogenowych [62] cechowała się lepszym zachowaniem barwy niż suszona konwekcyjnie. Barwa produktu zostaje jeszcze lepiej zachowana, gdy suszenie mikrofalowe odbywa się pod obniżonym ciśnieniem. Suszenie mikrofalowo-podciśnieniowe skutkowało uzyskaniem suszu z marchwi [34] i bananów [17] o barwie, smaku, aromacie i kształcie nie różniącym się od suszu sublimacyjnego.



Rys. 3. Zmiany jasności tkanki jabłka suszonego różnymi metodami: konwekcyjną (CD), mikrofalowo-konwekcyjną (MCD) i promiennikowo-konwekcyjną (IRCD).

Fig. 3. Changes in tissue brightness of apples dried using different methods: convective (CD), microwave-convective (MCD) and infrared-convective (IRCD).

Źródło: / Source: [53]

Zastosowanie mikrofal w sposób impulsowy również wpływa pozytywnie na zachowanie barwy produktów. Krótsze impulsy mikrofal wpływają na szybsze odparowanie wilgoci, natomiast dłuższe – na wzrost temperatury produktu, czego wynikiem jest pogorszenie jakości uzyskanego suszu [12]. Podobnie wykorzystanie podczas suszenia kontrolowanej temperatury, poprzez zastosowanie mikrofal o różnej mocy, pozytywnie wpływa na ogólny wygląd i barwę suszonego jabłka [33].

Wpływ parametrów suszenia mikrofalowego na barwę materiału zależy w dużym stopniu od charakterystyki surowca. Susz uzyskany przy mocy mikrofal 350 W charakteryzował się barwą bardziej zbliżoną do świeżej dyni, w porównaniu z barwą suszu otrzymanego przy mocy 160 W [4]. Natomiast barwa szpinaku suszonego przy mocy 500 - 750 W była najbardziej zbliżona do barwy surowca świeżego, w porównaniu z doświadczeniami prowadzonymi przy mocy mikrofal: 90, 160, 350, 850 i 1000 W [5]. Większe zmiany przy zastosowaniu mniejszej mocy mikrofal można wyjaśnić krótszym czasem procesu, z kolei wyższa moc mikrofal może podwyższać temperaturę materiału niekorzystnie wpływając na barwę otrzymanego suszu.

Aromat i smak

Związki aromatyczne, ze względu na dużą lotność, są szczególnie wrażliwe na działanie podwyższonej temperatury. Degradacja substancji zapachowych jest również związana z dostępem tlenu w trakcie suszenia, a więc utlenianiem związków zapachowych. Suszenie mikrofalowe ogranicza zmiany ilościowe oraz jakościowe aromatu w produkcie ze względu na zmniejszenie czasu ekspozycji na wysoką temperaturę. W przypadku suszenia z zastosowaniem mikrofal utrata składników lotnych jest mniejsza niż podczas tradycyjnego suszenia konwekcyjnego [9]. Np. suszenie mikrofalowe liści laurowych nie różnicowało pod względem statystycznym zawartości związków zapachowych w odniesieniu do świeżych ziół, jak również nie wpłynęło na zmianę składu jakościowego olejku eterycznego, za wyjątkiem borneolu, który nie był obecny w świeżym surowcu, ale powstawał w trakcie suszenia. Oznacza to, że w wyniku działania wysokiej temperatury dochodzi do zmian konformacyjnych niektórych składników olejków eterycznych, prowadzących do powstania nowych związków aromatycznych [57]. W porównaniu z suszeniem konwekcyjnym również smak surowców suszonych przy wykorzystaniu mikrofal jest bardziej akceptowany, co potwierdzono w odniesieniu do czosnku [58] oraz bananów [44].

W trakcie suszenia zmianie ulega skład ilościowy, ale również jakościowy związków zapachowych. Szczególne znaczenia ma dostęp tlenu, który sprzyja utlenianiu związków odpowiedzialnych za aromat produktów, co prowadzi do zmiany charakterystyki zapachowej i powstawanie nienaturalnych, obcych zapachów [16]. Dlatego też w trakcie suszenia mikrofalowego ważne jest również dodatkowe obniżenie ciśnienia, ograniczające procesy utleniania [19, 24, 64]. Jak donoszą Jałoszyński i wsp. [25], w pietruszce naciowej degradacja limonenu wyniosła prawie 50 %, gdy liście suszono metodą konwekcyjną. Natomiast przy suszeniu mikrofalowo-podciśnieniowym limonen ulegał degradacji na poziomie 30 %, co mogło być związane z nagrzewaniem mikrofalowym oraz ograniczonym dostępem tlenu w trakcie procesu.

Dobór optymalnych warunków procesowych także odgrywa istotną rolę w kształtowaniu jakości sensorycznej produktów suszonych mikrofalowo. Jak podają Calín-Sánchez i wsp. [10], w trakcie suszenia mikrofalowo-podciśnieniowego preferowane jest zastosowanie niskiej mocy mikrofal oraz utrzymanie niskiej próżni ze względu na wysoką zachowalność związków aromatycznych oraz wysoką jakość sensoryczną liści rozmarynu. Najlepszą retencją olejków zapachowych charakteryzował się materiał otrzymany przy mocy mikrofal 240 W oraz zachowaniu całkowitej próżni (0 kPa) – zawartość całkowita olejku wyniosła 18,6 g/kg s.s. wobec 27,2 g/kg s.s. w świeżych liściach.

Wysoka retencja aromatu jest jedną z ważnych zalet suszenia mikrofalowego. Jak się okazuje, jeszcze lepsze zachowanie związków zapachowych można osiągnąć, wykorzystując metodę mikrofalowo-podciśnieniową w końcowym etapie suszenia kon-

wekcyjnego (dosuszanie). Bardzo dobre rezultaty, w porównaniu z suszami konwekcyjnym i mikrofalowo-podciśnieniowym, osiągnięto w przypadku oregano [19] oraz rozmarynu [64]. Przykładowo, degradacja olejku rozmarynowego w trakcie suszenia konwekcyjnego i mikrofalowo-podciśnieniowego wyniosła odpowiednio 35 i 54 %, natomiast suszenie dwustopniowe zmniejszyło straty olejku do 26 % [64].

Witaminy i antyoksydanty

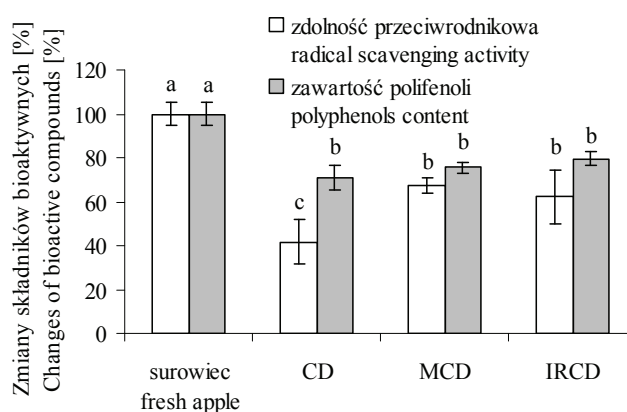
Niekorzystnym zjawiskiem występującym podczas suszenia jest utrata witamin. Owoce i warzywa są głównym źródłem tych cennych substancji w diecie człowieka. Witaminy rozpuszczalne w wodzie są szczególnie wrażliwe na działanie podwyższonej temperatury, natomiast witaminy rozpuszczalne w tłuszczach ulegają najczęściej mniejszej degradacji, następującej w wyniku utleniania zachodzącego w trakcie suszenia. Konsekwencją usuwania wody z owoców jest zatem zmniejszenie zawartości witamin rozpuszczalnych w wodzie, zwłaszcza witaminy C, ale także witamin rozpuszczalnych w tłuszczach, co skutkuje zmniejszeniem wartości odżywczej i sensorycznej owoców. Kwas askorbinowy jest również substratem reakcji brązowienia, co ma szczególne znaczenie podczas suszenia surowców bogatych w ten związek [37]. Straty kwasu L-askorbinowego w porzeczce suszonej w temp. 60 °C wynosiły aż 71 % [36]. Z kolei suszenie kapusty w temp. 65 °C spowodowało zmniejszenie zawartości witaminy C o około 42 % [35].

Mikrofale, dzięki ogrzewaniu produktu w całej objętości, przyczyniają się do zdecydowanego skrócenia czasu suszenia, a zatem możliwe jest ograniczenie strat termolabilnych witamin. Zawartość witaminy C w suszonych morelach, uzyskanych przy zastosowaniu suszarki mikrofalowej, była większa w porównaniu z morelami suszonymi w podcierwieni [26]. Natomiast dodatkowe obniżenie ciśnienia w trakcie suszenia mikrofalowego może ograniczyć utlenianie witamin, co zaobserwowano w przypadku plastrów marchwi suszonych mikrofalowo-podciśnieniowo, charakteryzujących się większą zawartością β -karotenu i witaminy C [34]. Według Cui i wsp. [14] w suszu konwekcyjnym marchwi nastąpiły około 30-procentowe straty zawartości karotenów, natomiast susze mikrofalowe otrzymane pod zmniejszonym ciśnieniem wykazywały niewielkie różnice w stosunku do suszy sublimacyjnych. Ponadto, zastosowanie przed suszeniem mikrofalowo-podciśnieniowym odwadniania osmotycznego wpływało korzystnie na wyższą jakość produktu, ocenianą na podstawie barwy, smaku i zawartości witaminy C [18].

Zastosowana moc mikrofal również różnicuje stopień degradacji witamin. Zwiększenie mocy pozwoliło na zachowanie większej ilości kwasu askorbinowego w szpinaku [5] oraz pokrzywie [2]. Jak podają Alibas i wsp. [5], przy mocy mikrofal w zakresie 500 - 1000 W zawartość kwasu askorbinowego w suszonym szpinaku zmniejszała się jedynie o około 15 %, a przy mocy 90 - 350 W – o około połowę, co

wynikało z dłuższego czasu procesu. Ponadto ochronnie na witaminę C wpływa niższa temperatura powietrza w trakcie suszenia mikrofalowo-konwekcyjnego. Degradacja kwasu askorbinowego w suszonej pokrzywie wyniosła jedynie 2 %, gdy zastosowano najwyższą moc mikrofal (500 W) oraz najniższą temp. powietrza (50 °C). Natomiast w wyniku zwiększenia temp. do 100 °C przy zastosowaniu mocy mikrofal 500 i 160 W straty kwasu askorbinowego wyniosły odpowiednio 7 i 10 %, co w dalszym ciągu pozwala uzyskać susz o niezmiennie dużej zawartości witaminy C, w porównaniu z jej retencją na poziomie 70 - 73 % w suszach otrzymanych techniką konwekcyjną [2].

Przetwarzanie żywności, a następnie jej przechowywanie, ma istotny wpływ na częściową lub całkowitą utratę właściwości przeciwutleniających produktów pochodzenia roślinnego [49]. Przyspieszenie procesu suszenia przez zastosowanie mikrofal wpływa na zmniejszenie negatywnych skutków przemian biochemicznych ze względu na krótszy czas kontaktu materiału z tlenem z powietrza [28]. Badania zmian aktywności przeciwrodnikowej suszonej tkanki roślinnej są interesujące z uwagi na niejednoznaczny charakter tych zmian. Z jednej strony wysoka temperatura i odwodnienie prowadzą do degradacji związków wykazujących właściwości przeciwrodnikowe. Z drugiej zaś, powstające w czasie suszenia produkty reakcji enzymatycznego i nieenzymatycznego brązowienia mogą mieć charakter przeciwutleniaczy [38]. Najczęściej suszenie z wykorzystaniem mikrofal ogranicza straty polifenoli oraz powoduje zmniejszenie aktywności przeciwrodnikowej, w porównaniu z suszem konwekcyjnym.



Rys. 4. Zmiany zdolności przeciwrodnikowej i zawartości polifenoli w jabłku suszonym konwekcyjnie (CD), mikrofalowo-konwekcyjnie (MCD) i promiennikowo-konwekcyjnie (IRCD).

Fig. 4. Changes in antioxidant capacity and content of polyphenols in apples dried using convective (CD), microwave-convective (MCD) and infrared-convective (IRCD) method.

Źródło: / Source: [53]

W przypadku jabłka suszonego trzema metodami: konwekcyjną, promiennikowo-konwekcyjną i mikrofalowo-konwekcyjną zdolność wygaszania wolnych rodników

uległa zmniejszeniu, osiągając odpowiednio: 42, 62 i 67 % wartości charakteryzującej surowiec przed suszeniem. Podobnie zawartość polifenoli uległa redukcji o 29 % w przypadku suszu konwekcyjnego, o 24 % – w suszu promiennikowo-konwekcyjnym i o 20 % – w suszu mikrofalowo-konwekcyjnym (rys. 4) [53]. Z kolei podczas suszenia mikrofalowego mięty pieprzowej stwierdzono wzrost stężenia związków fenolowych o 45 % [7], natomiast efektem suszenia mikrofalowo-podciśnieniowego oregano była degradacja polifenoli na poziomie przekraczającym 70 %, jednak była ona niższa niż w przypadku materiału otrzymanego techniką konwekcyjną. Dodatkowo wyższą retencję polifenoli uzyskano, gdy zwiększono moc mikrofal (w zakresie 240 - 480 W) [24].

Podsumowanie

Mikrofale łatwo przenikają przez produkt, ogrzewając go w całej masie, a nie głównie na powierzchni, jak to ma miejsce przy suszeniu konwekcyjnym za pomocą gorącego powietrza [21, 32]. Ta metoda usuwania wody pozwala na uzyskanie wysokiej jakości suszonego materiału, w porównaniu z konwencjonalnymi metodami. Ponadto zaletami suszenia mikrofalowego są intensywność wymiany masy i ciepła oraz wzrost szybkości suszenia, bez wzrostu temperatury powierzchni produktu, dostarczanie energii bezpośrednio do wnętrza materiału i wysoka jakość suszu. Należy jednak mieć na uwadze, że niezbędna jest optymalizacja suszenia wspomagane promieniowaniem mikrofalowym w celu dobrania takich parametrów procesu, które gwarantują uzyskanie różnych suszonych produktów, tj. zboża, owoców, warzyw, ziół, przekąsek, produktów mlecznych itp., spełniających zarówno wysokie wymagania konsumentów, jak i będących wartościowym surowcem dla różnych branż przemysłu spożywczego.

Mimo niewątpliwych zalet suszenia mikrofalowego, jego zastosowanie przemysłowe jest niezbyt szerokie. Wynika to przede wszystkim z wysokich kosztów inwestycyjnych oraz niezbyt dużej sprawności energetycznej, w porównaniu z technologią tradycyjną [11]. Dodatkowo ograniczenia zastosowania wynikają z faktu, że w czasie procesu suszenia mikrofalami może następować niejednorodne i nierównomierne ogrzewanie materiału, co w konsekwencji może prowadzić do nieodwracalnych zmian materiału. Obecnie suszenie mikrofalowe wykorzystuje się w przemyśle przede wszystkim do suszenia makaronów, a także do dosuszania herbatników po pieczeniu, do usuwania wody z cebuli, wodorostów i chipsów [44, 56]. Jednak można mieć nadzieję, że postęp techniczny i technologiczny pozwoli na rozwiązanie problemów związanych ze stosowaniem mikrofal, spowoduje zmniejszenie kosztów inwestycyjnych i kosztów energii, w związku z tym pozwoli na produkcję wysokowartościowej suszonej żywności.

Literatura

- [1] Ahmed J., Ramaswamy H.S.: Microwave Pasteurization and Sterilization of Foods. In: Handbook of Food Preservation, Second Edition (ed. M.S. Rahman), CRC Press LLC, London 2007, pp. 691-711.
- [2] Alibas I.: Determination of drying parameters, ascorbic acid contents and color characteristics of nettle leaves during microwave-, air- and combined microwave-air drying. J. Food Process Eng., 2010, **33**, 213-233.
- [3] Alibas I.: Energy consumption and colour characteristics of nettle leaves during microwave, vacuum and convective drying. Biosystems Eng., 2007, **96** (4), 495-502.
- [4] Alibas I.: Microwave, air and combined microwave-air-drying parameters of pumpkin slices. LTW – Food Sci. Technol., 2007, **40** (8), 1445-1451.
- [5] Alibas I.O., Akbudak B., Akbudak N.: Microwave drying characteristics of spinach. J. Food Eng., 2007, **78** (2), 557-583.
- [6] Andrés A., Bilbao C., Fito P.: Drying kinetics of apple cylinders under combined hot air-microwave dehydration. J. Food Eng., 2004, **63**, 1, 71-78.
- [7] Arslan D., Özcan M.M., Mengeş H.O.: Evaluation of drying methods with respect to drying parameters, some nutritional and colour characteristics of peppermint (*Mentha x piperita* L.). Energ. Convers. Manag., 2010, **51**, 2769-2775.
- [8] Bakier S.: Ocena wpływu obróbki wstępnej na efektywność suszenia jabłek. Inż. Rol., 2002, **9**, 9-15.
- [9] Brewer M.: Microwave processing, nutritional and sensory quality. The Microwave Processing of Foods (eds. H. Schubert and M. Regier), Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2005, chapter 5. (<http://www.foodnetbase.com>).
- [10] Calín-Sánchez Á., Szumny A., Figiel A., Jałoszyński K., Adamski M., Carbonell-Barrachina Á.A.: Effects of vacuum level and microwave power on rosemary volatile composition during vacuum-microwave drying. J. Food Eng., 2011, **103**, 219-227.
- [11] Chou S.K., Chua K.J.: New hybrid drying technologies for heat sensitive foodstuffs. Trends Food Sci. Technol., 2001, **12** (10), 359-369.
- [12] Chua K.J., Chou S.K.: Low-cost drying methods for developing countries. Trends Food Sci. Technol., 2003, **14**, 12, 519-528.
- [13] Cui Z., Xu S., Sun D.: Dehydration of garlic slices by combined microwave-vacuum and air drying. Drying Technol., 2003, **21** (7), 1173-1184.
- [14] Cui Z.W., Xu S.Y., Sun D.W.: Effect of Microwave-Vacuum Drying on the Carotenoids Retention of Carrot Slices and Chlorophyll Retention of Chinese Chive Leaves. Drying Technol., 2004, **22** (3), 563-575.
- [15] Deng Y., Zhao Y.: Effect of pulsed vacuum and ultrasound osmopretreatments on glass transition temperature, texture, microstructure and calcium penetration of dried apples (Fuji). LWT – Food Sci. Technol., 2008, **41**, 1575-1585.
- [16] Diaz-Maroto M.C., Pérez-Coello M.S., Cabezudo M.D.: Effect of different drying methods on the volatile components of parsley (*Petroselinum crispum* L.). Eur. Food Res. Technol., 2002, **215** (3), 227-230.
- [17] Drouzas A.E., Schubert H.: Microwave application in vacuum drying fruits. J. Food Eng., 1996, **28**, 203-209.
- [18] Erle U., Schubert H.: Combined osmotic and microwave-vacuum dehydration of apples and strawberries. J. Food Eng., 2001, **49**, 193-199.
- [19] Figiel A., Szumny A., Gutiérrez-Ortiz A., Carbonell-Barrachina Á.A.: Composition of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) as affected by drying method. J. Food Eng., 2010, **98**, 240-247.

- [20] Funebo T., Ahrné L., Kidman S., Langton M., Skjöldebrand C.: Microwave heat treatment of apple before air dehydration – effects on physical properties and microstructure. *J. Food Eng.*, 2000, **46**, 173-182.
- [21] Giese J.: Advances in microwave food processing. *J. Food Technol.*, 1992, **46**, 118-123.
- [22] Jakubczyk E., Lewicki P.P.: Wpływ metody suszenia na właściwości mechaniczne i strukturę suszów jabłkowych. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.*, 2002, **486**, 435-440.
- [23] Jakubczyk E., Sionek U.: Właściwości mechaniczne suszów jabłkowych o średniej zawartości wody. *Inż. Rol.*, 2006, **7 (82)**, 215-221.
- [24] Jałoszyński K., Figiel A., Wojdyło A.: Drying kinetics and antioxidant activity of oregano. *Acta Agrophysica*, 2008, **11 (1)**, 81-90.
- [25] Jałoszyński K., Szarycz M., Jarosz B.: Wpływ suszenia konwekcyjnego i mikrofalowo-podciśnieniowego na zachowanie związków aromatycznych w pietruszce naciowej. *Inż. Rol.*, 2006, **12 (87)**, 209-215.
- [26] Karata F., Kamişlı F.: Variations of vitamins (A, C and E) and MDA in apricots dried in IR and microwave. *J. Food Eng.*, 2007, **78**, 662-668.
- [27] Khraisheh M.A.M., McMinn W.A.M., Magee T.R.A.: Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying. *J. Food Eng.*, 2004, **37**, 497-503.
- [28] Kramkowski R.: Ocena jakości suszu z produktów spożywczych. *Maszyny Przetwórstwa Płodów Rolnych*, Pleszew, 2001, ss. 111-112.
- [29] Lewicki P.P.: Water as the determinant of food engineering properties. A review. *J. Food Eng.*, 2004, **61 (4)**, 483-495.
- [30] Lewicki P.P.: Design of hot air drying for better foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2006, **17 (4)**, 153-163.
- [31] Lewicki P.P., Pawlak G.: Effect of drying on moisture of plant tissue. *Drying Technol.*, 2003, **21 (4)**, 657-683.
- [32] Lewicki P.P., Witrowa-Rajchert D., Sawczuk A.: Suszenie konwekcyjne jabłek i marchwi wspomagane mikrofalami. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2001, **2 (27)**, 28-42.
- [33] Li Z., Vijaya Raghavan G.S., Wang N.: Apple volatiles monitoring and control in microwave drying. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2010, **43**, 684-689.
- [34] Lin T.M., Durance T.D., Scaman C.H.: Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices. *Food Res. Int.*, 1998, **31 (2)**, 111-114.
- [35] Lis T., Lisowa H.: Wpływ warunków suszenia warzyw liściastych na przebieg procesu i cechy jakościowe suszu. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.*, 1998, **454**, 431-460.
- [36] Lis H., Rudy S.: Wpływ sposobu blanszowania czarnej porzeczki na cechy jakościowe suszu i czas konwekcyjnego suszenia. *Probl. Inż. Rol.*, 2000, **4**, 75-82.
- [37] Maniak B., Wójcik W., Dobrzański Jr. B., Rybczyński R.: Powłoki chitozanowe w produkcji suszu jabłkowego. Właściwości fizyczne suszonych surowców i produktów spożywczych, Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Nauk. FRNA, 2007, Lublin 2007, ss. 15-33.
- [38] Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli M.C., Lerici C.R.: Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 340-346.
- [39] Marzec A., Pasik S.: Wpływ metody suszenia na właściwości mechaniczne i akustyczne suszy marchwiowych. *Inż. Rol.*, 2008, **1 (99)**, 291-296.
- [40] Maskan M.: Microwave/air and microwave finish drying of banana. *J. Food Eng.*, 2000, **44**, 71-78.
- [41] Maskan M.: Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. *J. Food Eng.*, 2001, **48**, 177-182.
- [42] Mayor L., Sereno A.M.: Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *J. Food Eng.*, 2004, **61**, 373-386.

- [43] McMinn W., Magee T.: Quality and physical structure of a dehydrated starch-based system. *Drying Technol.*, 1997, **15** (6/8), 1961-1972.
- [44] Nijhuis H.H., Torringa H.M., Muresan S., Yuksel D., Leguijt C., Klok W.: Approaches to improving the quality of dried fruit and vegetables. *Trends Food Sci. Technol.*, 1998, **9**, 13-20.
- [45] Nowacka M., Witrowa-Rajchert D.: Zmiany właściwości higroskopijnych suszy jabłkowych w czasie przechowywania. *Acta Agrophysica*, 2010, **15** (2), 359-370.
- [46] Orsat V., Raghavan V., Meda V.: Microwave technology for food processing: an overview. In: *The microwave processing of foods* (eds. H. Schubert, M. Regier). Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2005, pp. 105-118.
- [47] Parosa R.: Mikrofałe w przemyśle spożywczym. *Przem. Spoż.*, 2007, **1** (61), 15-19.
- [48] Pozar D.M.: *Microwave Engineering*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York 1998.
- [49] Prabhanjan D.G., Ramaswamy H.S., Vijaya Raghavan G.S.: Microwave-assisted Convective Air Drying of Thin Layer Carrots. *J. Food Eng.*, 1995, **25**, 283-293.
- [50] Prothon F., Ahrné L., Sjöholm, I.: Mechanisms and prevention of plant tissue collapse during dehydration: a critical review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2003, **43** (4), 447-479.
- [51] Regier M., Schubert H.: Microwave processing. In: *Thermal technologies in food processing* (ed. P. Richardson). CRC Press, New York 2001, pp. 178-207.
- [52] Ruiz Díaz G., Martinez-Monzó J., Barat J.M., Chiralt A., Fito P.: Applying microwaves in drying of orange slices. XII International Drying Symposium, Proceedings of the 12th International Drying Symposium IDS2000 (eds. P. J. A. M. Kerkhof, W. J. Coumans, G. D. Mooiweer), The Netherlands, 2000, pp. 239-241.
- [53] Rząca M.: *Studia nad wykorzystaniem promieniowania podczerwonego i mikrofalowego do suszenia jabłek*. Praca doktorska, SGGW, Warszawa 2009.
- [54] Sacilik K., Elicin A.K.: The thin layer drying characteristics of organic apple slices. *J. Food Eng.*, 2006, **73** (3), 281-289.
- [55] Sarimeseli A.: Microwave drying characteristics of coriander (*Coriandrum sativum* L.) leaves. *Energ. Convers. Manag.*, 2011, **52**, 1449-1453.
- [56] Schiffmann R.F.: Microwave and Dielectric Drying. In: *Handbook of Industrial Drying* (ed. A.S. Mujumdar), CRC, New York 2006, pp. 286-304.
- [57] Sellami I. H., Wannes W.A., Bettaieb I., Berrima S., Chahed T., Marzouk B., Limam F.: Qualitative and quantitative changes in the essential oil of *Laurus nobilis* L. leaves as affected by different drying methods. *Food Chem.*, 2011, **126**, 691-697.
- [58] Sharma G.P., Prasad S.: Drying of garlic (*Pallium sativum*) cloves by microwave-hot air combination. *J. Food Eng.*, 2001, **50**, 99-105.
- [59] Soysal Y.: Microwave drying characteristics of parsley. *Biosystems Eng.*, 2004, **89** (2), 167-173.
- [60] Stanisławski J.: Drying of diced carrot in a combined microwave fluidized bed dryer. *Mat. X Sympozjum Suszarnictwa*, CD, 2003.
- [61] Strumiłło C.: *Podstawy teorii i techniki suszenia*. Inżynieria chemiczna. WNT, Warszawa 1983.
- [62] Sumnu G., Turabi E., Oztop M.: Drying of carrots in microwave and halogen lamp-microwave combination movens, *LWT – Food Sci. Technol.*, 2005, **38**, 549-553.
- [63] Szarycz M., Kamiński E., Jałoszyński K., Szponarska A.: Analiza mikrofalowego suszenia pietruszki w warunkach obniżonego ciśnienia. *Cz. II. Skurcz suszarniczy i rehydracja suszu*. *Technica Agraria*, 2003, **2** (2), 29-36.
- [64] Szumny A., Figiel A., Gutiérrez-Ortiz A., Carbonell-Barrachina Á.A.: Composition of rosemary essential oil (*Rosmarinus officinalis*) as affected by drying method. *J. Food Eng.*, 2010, **97**, 253-260.
- [65] Therdthai N., Zhou W.: Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves (*Mentha cordifolia* Opiz ex Fresen). *J. Food Eng.*, 2009, **91**, 482-489.

- [66] Torringa E., Esveld E., Scheewe I., Berg R., Bartels P.: Osmotic dehydration as a pre-treatment before combined microwave-hot-air drying of mushrooms. *J. Food Eng.*, 2001, **49**, 185-191.
- [67] Varith J., Dijkanarukkul P., Achariyaviriya A., Achariyaviriya S.: Combined microwave-hot air drying of peeled longan. *J. Food Eng.*, 2007, **81** (2), 459-468.
- [68] Vega-Mercado H., Angora-Nieto M.M., Bartosa-Cánovas G.V.: Advanced in dehydration of food. *J. Food Eng.*, 2001, **49**, 271-289.
- [69] Witrowa-Rajchert D.: Rehydracja jako wskaźnik zachodzących w tkance roślinnej w czasie suszenia. Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa 1999, ss. 1-71.
- [70] Yousif A.N., Scaman C.H., Durance T.D., Girard B.: Flavor volatiles and physical properties of vacuum-microwave- and air-dried sweet basil (*Ocimum basilicum* L.). *J. Agric. Food. Chem.*, 1999, **47**, 4777-4781.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MICROWAVE DRIED FOOD PRODUCTS

S u m m a r y

In food industry, the convective technique is a commonly applied drying method. However, in the recent years, this drying technique has been often replaced by microwave drying. Compared to the conventional methods, this method of removing water makes it possible to produce a high quality product, owing, mainly, to the reduced duration of the process, which in turn reduces the oxidation of the material, as well as owing to the uniform heating of the materials. At the same time, the microwave drying has a beneficial effect on shrinkage, porosity, mechanical properties, reconstitution, preservation of colour and aroma, as well as on preservation of biologically active ingredients. However, it is necessary to keep in mind that the optimization of the microwave-assisted drying process is indispensable for the purpose of selecting such process parameters, which guarantee that various dried products manufactured are meeting high requirements of consumers and that they are a valuable raw material for applications in different sectors of food industry.

Key words: food products, microwave drying, quality of dried material ☒

MAŁGORZATA BIAŁEK, JAROSŁAWA RUTKOWSKA,
EWELINA HALLMANN

ARONIA CZARNOOWOCOWA (*ARONIA MELANOCARPA*) JAKO POTENCJALNY SKŁADNIK ŻYWNOŚCI FUNKCJONALNEJ

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było omówienie biologicznych i prozdrowotnych właściwości aronii czarnoowocowej w kontekście możliwości jej użycia jako funkcjonalnego składnika produktów spożywczych. Aronia czarnoowocowa (*Aronia melanocarpa*) pochodzi z Ameryki Północnej, jest krzewem z rodziny Różowatych (*Roseaceae*). Owoce aronii dotychczas były wykorzystywane głównie do wytwarzania soków i syropów, po produkcji których pozostawały znaczne ilości wytlóków, zawierających ponad 60 % wszystkich antocyjanów zawartych w owocach. Ze względu na udokumentowane prozdrowotne właściwości związków polifenolowych obecnych w owocach aronii podejmowane są próby zastosowania: owoców, przetworów oraz produktów ubocznych z przetwórstwa do wzbogacania żywności.

Słowa kluczowe: aronia czarnoowocowa, antyoksydanty, polifenole, żywność funkcjonalna

Wprowadzenie

Uwzględniając powszechne dążenie do poprawy stanu zdrowia oraz próby zapobiegania rozwojowi chorób przewlekłych, a także fakt, że charakterystycznym składnikiem diety mieszkańców północnej części Europy są owoce jagodowe o właściwościach prozdrowotnych [17], zasadne wydają się działania zmierzające do zastosowania tych owoców jako składników żywności funkcjonalnej [23, 29]. Wśród owoców jagodowych na szczególną uwagę zasługuje aronia czarnoowocowa (*Aronia melanocarpa*), która charakteryzuje się największą, spośród surowców roślinnych, zawartością antocyjanów i innych polifenoli [11]. Związki te wykazują silne właściwości antyoksydacyjne [20, 25, 34]. Natomiast etiologia tzw. chorób cywilizacyjnych związana jest ze stresem oksydacyjnym [26], dlatego surowce o tak znacznej zawartości polifenoli powinny być wykorzystane do produkcji żywności funkcjonalnej. Ponadto współ-

Mgr inż. M. Białek, dr inż. J. Rutkowska, Zakład Analiz Instrumentalnych, dr inż. E. Hallmann, Zakład Żywności Ekologicznej, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

częściej konsumenci coraz częściej poszukują żywności minimalnie przetworzonej, w której syntetyczne dodatki do żywności (o często udowodnionym szkodliwym wpływie na zdrowie [7]) zostały zastąpione substancjami naturalnymi. Stąd rosnące zainteresowanie technologów żywności naturalnymi przeciwutleniaczami [18].

Ogólna charakterystyka aronii

Według licznych autorów najbogatszym źródłem polifenoli są owoce aronii czarnoowocowej *Aronia melanocarpa* (tab. 1).

Tabela 1

Zawartość polifenoli w wybranych owocach [mg/100 g owoców].
Content of polyphenols in selected fruits [mg/100 g of fruits].

Owoce / Fruits	Całkowita zawartość polifenoli [mg/100g owoców] Total content of polyphenols [mg/100g of fruits]
Aronia / Chokeberry	2080
Czarna porzeczka / Black currant	560
Wiśnie / Cherry	460
Truskawki / Strawberry	225
Jeżyna / Blackberry	248
Malina / Raspberry	126
Borówka / Bilberry	525
Borówka amerykańska / Blueberry	181 - 585
Żurawina / Cranberry	120 - 315
Śliwka / Plum	211 - 323
Jabłko / Apple	252 - 357

Opracowanie własne na podst.: / Authors' own elaboration based on: [6, 26, 29, 32].

Krzewy aronii, pochodzące z Ameryki Północnej, zostały do Europy sprowadzone w XVII w. Roślina ta należy do rodziny *Roseaceae* (Różowate) i obejmuje trzy gatunki: aronię czarnoowocową (*Aronia melanocarpa*), aronię czerwoną (*Aronia arbutifolia*) oraz aronię śliwolistną (*Aronia prunifolia*) [32]. Aronia czarnoowocowa jest krzewem, którego wysokość może dochodzić od 2 do 3 m. Ma okrągłe owoce koloru czarnego pokryte woskowym nalotem i zebrane w grona. Nie ma specjalnych wymagań glebowych [27]. Może być postrzegana jako „proekologiczny” gatunek krzewów, ponieważ dzięki wysokiej tolerancji na choroby i szkodniki nie wymaga użycia pestycydów. Owoce tego krzewu nie akumulują metali ciężkich, takich jak: kadm, ołów, arsen, cyna [32]. Zwiększone nawożenie powoduje zwiększenie plonów, ale skutkuje

zmniejszeniem zawartości barwników w owocach [12]. Okres reprodukcyjności krzewu wynosi 20 lat, roczna wydajność owoców przekracza zwykle 10 t/ha [16], a może dochodzić nawet do 12 t/ha [12].

Bioaktywne składniki aronii

Skład chemiczny owoców aronii przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2

Skład chemiczny owoców aronii.

Chemical composition of chokeberry fruits.

Składnik / Component	Zawartość / Content
Sucha masa / Dry matter [%]	17 - 29
Błonnik / Dietary fibre [g/100 g ś.m / f.m.]	5,62
Cukry redukujące / Reducing sugars [g/100 g ś.m / f.m.]	13 - 17,6
Tłuszcz / Fat [g/100 g ś.m / f.m.]	0,14
Białko / Protein [g/100 g ś.m / f.m.]	0,7

Opracowanie własne na podstawie: / Authors' own elaboration based on: [12]

W owocach aronii zawarte są zarówno składniki o właściwościach antyoksydacyjnych, m.in.: antocyjany, flawonole, fenolokwasy i garbniki, jak i witaminy (C, B₂, B₆, E, P, PP) oraz składniki mineralne (Mo, Mn, Cu, B, I, Co) [7]. Prawdopodobnie najważniejszymi składnikami owoców aronii, odpowiedzialnymi za większość ich korzystnych dla zdrowia właściwości, są polifenole [12], których zawartość (w zależności od odmiany, warunków uprawy oraz pory zbiorów) waha się od 2000 do 8000 mg/100 g suchej masy [9].

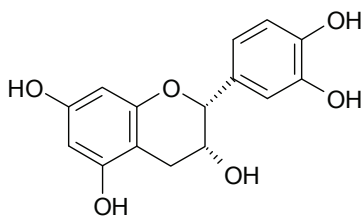
Mechanizm antyoksydacyjnego działania polifenoli jest wielokierunkowy i może polegać na [20, 22, 24, 26]:

- bezpośrednim reagowaniu z wolnymi rodnikami i ich wiązaniu, poprzez stabilizację lub delokalizację niesparowanych elektronów,
- właściwościach redukcyjnych (oddawaniu elektronów lub atomów wodoru),
- tworzeniu mniej reaktywnych związków poprzez nasilenie dysmutacji wolnych rodników,
- katalizowaniu reakcji przejścia wolnych rodników w produkty obojętne,
- hamowaniu lub nasilaniu działania enzymów (m.in. oksydaz),
- chelatowaniu jonów metali.

Wśród polifenoli obecnych w owocach aronii można wyróżnić związki należące do trzech grup: procyanidyn, antocyjanów oraz fenolokwasów [26].

Procyjanidyny

Główną klasą związków polifenolowych występujących w owocach aronii są procyjanidyny [12] reprezentujące taniny skondensowane [10]. Substancje te w głównej mierze kształtują właściwości sensoryczne owoców i przetworów z aronii – zarówno charakterystyczny cierpki smak, jak i różową barwę [29, 32]. Ściągające wrażenie odczuwane podczas spożywania owoców aronii wynika z interakcji tanin z białkami błony śluzowej i receptorami smakowymi języka [29]. W owocach aronii obecne są głównie taniny niehydrolizujące (skondensowane) – polimery zbudowane z cząsteczek (-)-epikatechiny [9, 29], której strukturę przedstawiono na rys. 1.



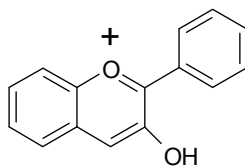
Rys. 1. Struktura chemiczna (-)epikatechiny.

Fig. 1. Chemical structure of (-)epicatechin.

W owocach zawierających duże ilości antocyjanów taniny stabilizują je poprzez łączenie się z nimi w kopolimery, [29].

Antocyjany

Są drugą co do wielkości grupą związków fenolowych – stanowią ok. 25 % zawartości wszystkich polifenoli występujących w aronii [22]. Antocyjany występują w postaci wolnej jako aglikony – antocyjanidyny oraz w połączeniu z cząsteczkami cukru jako glikozydy – antocyjaniny [29]. Najbardziej rozpowszechnionymi cukrami w glikozydach są: glukoza, galaktoza, ramnoza, arabinoza, ksyloza. Na rys. 2. przedstawiono podstawową strukturę antocyjanów.



Rys. 2. Podstawowa struktura antocyjanów.

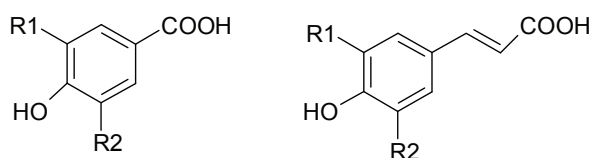
Fig. 2. Basic structure of anthocyanins.

W owocach aronii występują głównie glikozydy cyjanidyny: 3-O-galaktozyd, 3-O-arabinozyd, 3-O-glukozyd oraz 3-O-ksylozyd, przy czym obecność tego ostatnie-

go jest charakterystyczna dla owoców aronii [6, 9, 22, 29, 32]. Te rozpuszczalne w wodzie barwniki znajdują się głównie w zewnętrznej warstwie skórki [29]. Ich barwa zależy od pH roztworu: w silnie kwaśnych roztworach są intensywnie czerwone, a wraz ze wzrastającymi wartościami pH ich barwa zmienia się w kierunku granatowej [20]. Antocyjany, stosowane dotąd głównie jako barwniki, dzięki swoim udowodnionym właściwościom antyoksydacyjnym mogą stać się ważnym składnikiem żywności zmniejszającej ryzyko wielu chorób cywilizacyjnych [24].

Fenolokwasy

Fenolokwasy to pochodne kwasów: benzoesowego i cynamonowego, których struktury przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Chemiczne struktury kwasu benzoesowego i cynamonowego.

Fig. 3. Chemical structures of cinnamic and benzoic acids.

Występują one głównie w formie związanej, jako estry lub glikozydy [29]. Estry dwóch lub więcej fenolokwasów nazywane są depsydami [8]. Głównym kwasem fenolowym występującym w owocach aronii jest kwas chlorogenowy (depsyd kwasu kawowego i chinowego), który wraz z kwasem neochlorogenowym stanowi 7,5 % całkowitej zawartości polifenoli [8, 22, 23, 28].

Prozdrowotne właściwości aronii

Przez wiele lat owoce aronii oraz wytwarzane z nich przetwory były uważane za żywność konwencjonalną. Dopiero, gdy zostały odkryte liczne prozdrowotne właściwości substancji wyizolowanych z różnych rodzajów owoców jagodowych, także aronia stała się obiektem badań nad tymi właściwościami [9].

Aktywność przeciwnowotworowa

Polifenole zaliczane są do związków wykazujących właściwości chemoprewencyjne, tzn. mogące ingerować w proces kancerogenezy w jego wczesnych etapach [17]. Aktywność prewencyjna tych związków silnie zależy od ich struktury chemicznej [9]. Zarówno owoce aronii, jak i ekstrakty z nich, mają właściwości antyproliferacyjne i ochronne w przypadku raka jelita grubego [4, 12]. Analiza ekspresji genów wykazała, że powtarzająca się ekspozycja na dietetyczne poziomy soku z aronii powodowała

pobudzenie ekspresji genu supresorowego CEAMA1, która jest hamowana we wcześniejszych stadiach różnych typów nowotworów [12]. Wyniki te zostały potwierdzone w badaniach na zwierzętach. U samców szczurów traktowanych azoksymetanem po podaniu im ekstraktu z owoców aronii stwierdzono obniżenie wskaźnika dysplazji i transformacji złośliwej w komórkach okrężnicy [4]. Ekstrakt z owoców aronii, w porównaniu z ekstraktem np. z.: winogron, bzu, marchwi purpurowej i rzodkiewki, okazał się najsilniejszym inhibitorem wzrostu komórek HT-29 ludzkiego raka jelita grubego, powodując ponad 60 % inhibicję. Wykazywał on także zdolność do nasilania apoptozy tych komórek [9, 12], co jest możliwe poprzez blokowanie cyklu komórkowego (fazy G₁/S lub G₂/M) [14]. Antocyjany aronii odgrywają ponadto rolę w regulacji ekspresji określonych genów oraz czynników transkrypcyjnych, zaangażowanych w regulację procesu nowotworowego [17]. Ekstrakt z owoców aronii może także wpływać na wzrost niektórych typów raka piersi i okrężnicy, poprzez hamowanie sulfotransferazy – enzymu zaangażowanego w dezaktywację estrogenów, a więc także zmianę dostępności estrogenów dla ich receptorów [9]. Działanie przeciwnowotworowe związków polifenolowych możliwe jest także poprzez hamowanie aktywności enzymów biorących udział w procesie replikacji DNA (polimerazy II DNA, topoizomerazy I i II) [12]. Potwierdzają to badania z użyciem komórek L1210 białaczki mysiej. Substancje zawarte w ekstrakcie z aronii wykazywały nie tylko ponad 90 % inhibicję wzrostu tych komórek, ale także działały jako katalityczne inhibitory topoizomerazy [9]. Antocyjaniny zawarte w soku z aronii ograniczały także powstawanie i nasilenie skutków ubocznych podczas stosowania alkilujących leków przeciwnowotworowych [19].

Zmniejszanie ryzyka powstawania chorób układu sercowo-naczyniowego

Owoce aronii mogą wpływać pozytywnie na różne czynniki ryzyka chorób sercowo-naczyniowych. W badaniach *in vitro* polifenole wykazywały zdolność do ochrony i regeneracji komórek śródbłónki, a tym samym poprawy ich funkcjonowania [12]. Poprzez stymulację powstawania tlenku azotu w śródbłónku naczyniowym i jednocześnie hamowanie syntezy kwasu 12-hydroksyeikozatetraenowego (12-HETE), który upośledza czynność śródbłónki, zapobiegają zlepianiu się płytek krwi [14]. Antyagregacyjne działanie ekstraktu z aronii wydaje się niezależne od jego zdolności do inhibicji wytwarzania przez płytki krwi nadtlenków [9]. Zarówno w badaniach na zwierzętach, jak i z udziałem ludzi, wykazano korzystne oddziaływanie aronii w hiperlipidemii i hipercholesterolemii. U mężczyzn spożywających szklankę soku z aronii dziennie przez 6 tygodni znacząco zmniejszyła się zawartość cholesterolu całkowitego, cholesterolu LDL i triacylogliceroli we krwi, podczas gdy poziom cholesterolu HDL wzrósł [12]. Związki polifenolowe znacząco hamują peroksydację lipoprotein o niskiej gęstości (LDL) [14, 15], jak również obniżają poziom 8-izoprostanów i powodują wzrost poziomu adiponektyny w surowicy, co wskazuje na zdolność do redukcji stresu oksy-

dacyjnego i zapalenia śródbłónka [9]. Hipotensyjne działanie związków polifenolowych wynika z ich zdolności do hamowania konwertazy angiotensyny, co skutkuje obniżeniem poziomu angiotensyny II i w efekcie prowadzi do obniżenia ciśnienia tętniczego [14], zarówno skurczowego, jak i rozkurczowego [12].

Zapobieganie cukrzycy

Etiologia cukrzycy związana jest z upośledzoną produkcją insuliny lub niewrażliwością komórek docelowych na ten hormon, co skutkuje zaburzeniem poziomu glukozy we krwi [14]. Przeciwcukrzycowy potencjał aronii może wynikać ze zmniejszenia aktywności maltazy i sacharazy w śluzówce jelita cienkiego, ale niewykluczone są także inne mechanizmy, m.in.: stymulacja wychwytu glukozy, zwiększanie wydzielania insuliny oraz redukcja stresu oksydacyjnego [9]. Korzystny wpływ związków polifenolowych wykazano w badaniach *in vitro* i *in vivo* [14], zarówno w przypadku cukrzycy typu II, jak i jej powikłań [12]. Sok aroniowy podawany szczurom z cukrzycą wywołaną streptozotocyną przyczyniał się do redukcji hiperglikemii o ponad 40 % [9, 12] oraz do złagodzenia objawów towarzyszących, m.in. normalizacji masy ciała, zmniejszenia pragnienia, zmniejszenia ilości wydalanego moczu [19]. Spożywanie przez 3 miesiące soku z owoców aronii przez pacjentów z insulinoniezależną cukrzycą przyczyniło się do zmniejszania stężenia glukozy na czczo [9, 12]. Podobne wyniki uzyskano przy użyciu modeli naśladujących zespół metaboliczny i stosowaniu soku aroniowego przez 6 tygodni [4]. Ponadto sok aroniowy wykazywał korzystny wpływ na poziom hemoglobiny glikowanej HbA1c [12], będącej wskaźnikiem wyrównania cukrzycy. Procyjanidyny występujące w owocach aronii w największym stężeniu, tzn. zbudowane z cząsteczek (-)-epikatechiny, mogą stymulować syntezę insuliny i wzmacniać sekrecję tego hormonu, poprzez podwyższanie poziomu cAMP w komórkach β wysp Langerhansa [14].

Zastosowanie owoców aronii do wzbogacania żywności

Owoce aronii są powszechnie używane do produkcji soków i syropów, herbatek, suszy, galaretek, dżemów, nalewek oraz wina [12, 16]. Pozostające po procesach przetwórczych odpady do niedawna były głównie kierowane na wysypiska, kompostowane oraz przetwarzane na cele paszowe. Obecnie dąży się do ich zagospodarowania w przemyśle macierzystym bądź w jego innych gałęziach [5]. Jednym z najpopularniejszych trendów w przemyśle spożywczym jest traktowanie produktów ubocznych jako surowców wtórnych lub jako składników nowych, innowacyjnych produktów [13, 33]. Wytloki z owoców aronii, pozostające po procesie wyciskania soków, mogą stanowić cenny surowiec do uzyskiwania barwników antocyjanowych, ponieważ pozostaje w nich 60 - 66 % całkowitej ilości antocyjanów znajdujących się w owocach aronii [3, 18].

Innym kierunkiem wykorzystania owoców aronii może być produkcja przetworów mięsnych z dodatkiem wysuszonych i sproszkowanych wytlóków pozostałych po produkcji soku z aronii, który zdaje się być kontynuacją historycznego zastosowania aronii w północno-wschodniej części USA do produkcji „pemmican” – pożywnego i trwałego produktu składającego się z tłuszczu, suszonego mięsa i owoców [9]. Dodatek wytlóków aroniowych nie tylko poprawiał trwałość mikrobiologiczną przetworów mięsnych, ale także korzystnie wpływał na ich smak, zapach oraz barwę [31]. Wyniki tych modelowych badań mogą stać się wystarczającą zachętą do szerszego wykorzystania aronii w przemyśle mięsnym.

Suszone wytloki z aronii są dodawane także do chleba, który wzbogacony w ten sposób staje się produktem funkcjonalnym [35]. Technologia wytwarzania pieczywa wzbogaconego w wytloki aroniowe opracowana została wg wytycznych Fundacji Rozwoju Kardiologii i jest chroniona patentem RP. Błonnik aroniowy, uzyskany w wyniku zmikronizowania wysuszonych skórek tych owoców zawiera ponad 66 % nierozpuszczalnych frakcji błonnika (zwłaszcza lignin), które wykazują wiele korzystnych dla zdrowia właściwości i dlatego może stać się cennym składnikiem wzbogacającym produkty piekarnicze [33]. Ponadto błonnik uzyskany z owoców aronii może być dobrym nośnikiem substancji przeciwutleniających, aromatów i barwników [13].

Podsumowanie

Konsumenci, którzy odżywiają się racjonalnie, wybierają produkty nie tylko zaspokajające głód, ale także wnoszące wartość dodaną w postaci korzyści zdrowotnych wykraczających ponad te, wynikające ze zwyczajowo spożywanej żywności. Takie postępowanie sprzyja zapobieganiu powstawania niezakaźnych chorób przewlekłych, tzw. chorób cywilizacyjnych. Chcąc sprostać potrzebom konsumentów, technolodzy żywności we współpracy z naukowcami poszukują nowych surowców, które dzięki zawartości aktywnych biologicznie substancji mogą zwiększać wartość odżywczą żywności. Mając na uwadze powyższe przesłanki, proekologiczne warunki uprawy, a przede wszystkim bogaty skład chemiczny i udokumentowane działanie prozdrowotne owoców aronii i ich przetworów, można stwierdzić, że istnieje istotny potencjał w zastosowaniu tego surowca do produkcji funkcjonalnych produktów żywnościowych.

Literatura

- [1] Antosiewicz I.: Żywność o określonych funkcjach prozdrowotnych – żywność funkcjonalna na tle doświadczeń japońskich. *Żywność, Żywnienie a Zdrowie*, 1997, **4**, 346-352.
- [2] Babicz-Zielińska E., Zabrocki R.: Postawy konsumentów wobec prozdrowotnej wartości żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **6 (55)**, 81-89.
- [3] Baranowski K., Baca E., Salamon A., Michałowska D., Meller D., Karaś M.: Możliwość odzyskania i praktycznego wykorzystania związków fenolowych z produktów odpadowych: z wytlóków

- z czarnej porzeczki i aronii oraz z chmielin. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2009, **4** (65), 100-109.
- [4] Chrubasik C., Li G., Chrubasik S.: The clinical effectiveness of chokeberry: a systematic review. *Phytother. Res.*, 2010, **24**, 1107-1114.
- [5] Fronc A., Nawirska A.: Możliwość wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców. *Ochrona Środowiska*, 1994, **2** (53), 31-32.
- [6] Jakobek L., Seruga M., Medvidovic-Kosanovic M., Novak I.: Antioxidant activity and polyphenols of aronia in comparison to other berry species. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 2007, **72** (4), 301-306.
- [7] Kmiecik D., Kobus J.: Badanie postaw konsumentów wobec przeciwutleniaczy. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2** (43) Supl., 308-317.
- [8] Kohlmünzer S.: *Farmakognozja. Podręcznik dla studentów farmacji*. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 1998.
- [9] Korotkiewicz A., Jeremicz Z., Luczkiewicz M.: *Aronia* Plants: A review of traditional use, biological activities, and perspectives for modern medicine. *J. Med. Food*, 2010, **13** (2), 255-269.
- [10] Kosmala M., Kołodziejczyk K.: Procyjanidyny najpopularniejszych w Polsce deserowych odmian jabłek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2** (47) Supl., 124-134.
- [11] Kraujalyte V., Venskutonis R., Leitner E.: Volatile and odour active compounds in chokeberries (*Aronia melanocarpa*). *Pol. J. Food. Nutr. Sci.*, 2011, **61**, Suppl. 1, Conference proceedings: Euro Food Chem XVI „Translating food chemistry into health benefits”, Gdańsk, 6th-8th July 2011, p. 140.
- [12] Kulling S.E., Rawel H.M.: Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – A review on the characteristic components and potential health effects. *Planta Med*, 2008, **74**, 1625-1634.
- [13] Laufenberg G., Kunz B., Nystroem M.: Transformation of vegetable waste into value addend products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresour. Technol.*, 2003, **87**, 167-198.
- [14] Majewska M., Czeczot H.: Flawonoidy w profilaktyce i terapii. *Farm. Pol.*, 2009, **65** (5), 369-377.
- [15] Miller E., Malinowska K., Gałęcka E., Mrowicka M., Kędziora J.: Rola flawonoidów jako przeciwutleniaczy w organizmie człowieka. *Pol. Merk. Lek.*, 2008, XXIV, 144, 556.
- [16] Mroczek J. R.: Aronia – cenna roślina użytkowa i lecznicza. *Leki ziołowe. Panacea*, 2009, **3** (28), 22-23.
- [17] Naruszewicz M., Kozłowska – Wojciechowska M.: Potential pharapharmaceuticals in the traditional Polish diet. *J. Physiol. Pharmacol.*, 2005, **56**, Suppl 1, 69-78.
- [18] Nawirska A., Sokół-Lętowska A., Kucharska A.: Właściwości przeciwutleniające wyłoków z wybranych owoców kolorowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **4** (53), 120-125.
- [19] Niedworok J.: Właściwości lecznicze antocyjanin z aronii czarno-owocowej. *Farm. Pol.*, 2001, **57** (15), 719-721.
- [20] Niedworok J., Brzozowski F.: Badania nad biologicznymi i fitoterapeutycznymi właściwościami antocyjanin aronii czarnoowocowej. *E. Post. Fitot.*, 2001, **5**, 20-24.
- [21] Olędzka R.: Nutraceutyki, żywność funkcjonalna – rola i bezpieczeństwo stosowania. *Bromatol. Chemia Toksykol.*, 2007, **1**, 1-8.
- [22] Oszmiański J., Wojdyło A.: *Aronia melanocarpa* phenolics and their antioxidant activity. *Eur. Food Res. Technol.*, 2005, **221**, 809-813.
- [23] Paredes-Lopez O., Cervantes-Ceja M. I., Vigna-Perez M., Hernandez-perez T.: Berries: Improving human health and health aging, and promoting quality life-a review. *Plant. Foods Hum. Nutr.*, 2010, **65**, 299-308.
- [24] Saluk-Juszczak J.: Antocyjany jako składnik żywności funkcjonalnej stosowanej w profilaktyce chorób układu krążenia. *Post. Hig. Med. Dośw.*, 2010, **64**, 451-458.

- [25] Sikora J., Markowicz M.: Właściwości związków biologicznie aktywnych zawartych w owocach aronii czarnoowocowej (*Aronia melanocarpa* Elliot). Farm. Pol., 2008, **64** (17), 780-785.
- [26] Sikora J., Markowicz M., Mikiciuk-Olasik E.: Rola i właściwości lecznicze aronii czarnoowocowej w profilaktyce chorób cywilizacyjnych. Bromat. Chem. Toksykol., 2009, **XLII**, 10-17.
- [27] Skupień K., Oszmiański J.: The effect of mineral fertilization on nutritive value and biological activity of chokeberry fruit. J. Agric. Food Sci., 2007, **16**, 46-55.
- [28] Slimestad R., Torskangerpoll K., Nateland H.S., Johannessen T., Giske N. H.: Flavonoids from Black chokeberries, *Aronia melanocarpa*. J. Food Compos. Anal., 2005, **18**, 61-68.
- [29] Szajdek A., Borowska E. J.: Bioactive compounds and health-promoting properties of berry fruits: a review. Plant. Foods Hum. Nutr., 2008, **63**, 147-156.
- [30] Świdorski F. (Red.): Żywność wygodna i żywność funkcjonalna. Wyd. II. WNT, Warszawa 1999.
- [31] Walczycka M., Migdał W.: The quality of model sausages with addition of different dried powders of fruit and vegetables during cold storage. Biotechnology in Animal Husbandry, 2007, **23** (5-6), 475-483.
- [32] Wawer I.: Aronia. Polski Paradoks. AGROPHARM S.A., Warszawa 2005.
- [33] Wawer I., Wolniak M., Paradowska K.: Solid state NMR study of diet ary fiber powders from aronia, billberry, black currant and Apple. Solid State Nucl. Magn. Reson., 2006, **30**, 106-113.
- [34] Wolski T., Kalisz O., Prasał M., Rolski A.: Aronia czarnoowocowa – *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot – zasobne źródło antyoksydantów. Post. Fitoter., 2007, **3**, 145-154.

BLACK CHOKEBERRY (*ARONIA MELANOCARPA*) AS POTENTIAL COMPONENT OF FUNCTIONAL FOOD

S u m m a r y

The objective of the review paper was to discuss technological and health-promoting properties of black chokeberry in terms of its potential utilization as a functional component in food products. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) originates from North America, it is a shrub from the *Roseaceae* family. Until now, chokeberry fruits were used mainly to manufacture juices and syrups, and, after production, there were left considerable quantities of pomaces with more than 60% of all the anthocyanins contained in the fruits. Owing to the numerous and documented health promoting properties of anthocyanins and other polyphenolic compounds present in chokeberry, attempts are undertaken to utilize its fruits, preparations, and processing by-products to enrich food products.

Key words: black chokeberry, antioxidants, polyphenols, functional food ☒

BOŻENA BORYCKA

FRAKCJE WŁÓKNA POKARMOWEGO Z WYTŁOKÓW ARONIOWYCH W RELACJACH Z JONAMI Pb i Cd ORAZ Ca i Mg

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu składu frakcyjnego włókna pokarmowego wytłoków aroniowych oraz warunków środowiska (pH i temperatury) na zdolność wiązania wybranych metali: kadmu, ołowiu, wapnia i magnezu. Eksperyment przeprowadzono w warunkach symulujących: przewód pokarmowy człowieka, środowisko mleka i środowisko jogurtu.

Stwierdzono, w sposób statystycznie istotny, że błonnik aroniowy jest sorbentem Pb i Cd. Charakteryzuje się przy tym zróżnicowaną zdolnością sorpcji jonów tych metali w zależności od pH środowiska. Wykazano, że sorpcja ołowiu w środowisku kwaśnym zależy istotnie wprost proporcjonalnie od składu frakcyjnego włókna. W przypadku desorpcji magnezu z włókna aroniowego nie stwierdzono istotnego wpływu rodzaju preparatu oraz warunków procesu na jej poziom, natomiast poziom desorpcji jonów wapnia w wytłokach zależał od warunków środowiska.

Słowa kluczowe: wytłoki aroniowe, włókno pokarmowe, mikroelementy, makroelementy, sorpcja metali, desorpcja metali

Wprowadzenie

Funkcjonalny charakter żywności wiąże się m.in. z obecnością w niej błonnika pokarmowego, którym są węglowodany nieulegające trawieniu w jelicie cienkim i stanowiące pożywkę dla mikroflory bakteryjnej w jelicie grubym [20].

Zaletą włókna pokarmowego jest równocześnie zdolność wiązania metali ciężkich. Zależy ona od źródła pochodzenia włókna oraz jego składu frakcyjnego. Bogatym źródłem błonnika pokarmowego są m.in. wytłoki aroniowe. Funkcjonalność materiałów roślinnych, w tym wytłoków aroniowych, zależy od zawartości w nich frakcji błonnika pokarmowego. Od obecności grup karboksylowych pochodzących z hemiceluloz i pektyn oraz grup fenolowych zawartych w ligninie zależy m.in. zdolność wiązania kationów metali [6, 16, 17]. Rozpatrując zjawisko wiązania jonów metali przez

blonnik pokarmowy należy podkreślić, że jego właściwości sorpcyjne są funkcją wielu czynników, a w szczególności m.in. warunków eksperymentu (pH i temperatura) oraz rodzaju adsorbowanego jonu [2, 4].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu składu frakcyjnego włókna pokarmowego wyłoków aroniowych oraz warunków środowiska (pH i temperatury) na zdolność wiązania wybranych metali: kadmu, ołowiu, wapnia i magnezu w warunkach symulujących: przewód pokarmowy człowieka, środowisko mleka i środowisko jogurtu.

Material i metody badań

W badaniach użyto przemielonych i przesianych przez sito o średnicy oczek 2 mm wyłoków aroniowych, pochodzących z prób przemysłowych z ZPOW „Agriko” w Łęczycy.

Do sporządzenia adsorbatów stosowano roztwory standardowe firmy Merck. Przygotowano adsorbaty zawierające: Cd – 0,1 mg/dm³, Pb – 0,5 mg/dm³, Ca – 1200 mg/dm³, Mg – 165 mg/dm³. Pominięto wartość stężenia Cd i Pb pochodzącego z roztworów buforowych ze względu na oznaczone w nich śladowe ilości (w buforach 14 ÷ 20 µg/kg).

Przesłanką do analizy oddziaływania wyłokowych preparatów aroniowych wobec: Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ był przyjęty model doświadczenia, w którym symulowano środowisko żołądka oraz wzbogacanie tymi preparatami produktów mleczarskich na przykładzie jogurtów. Wartość pH środowiska przyjęto na podstawie danych Harpera i wsp. [9] (żołądek: pH = 1,0 ÷ 2,5) oraz Świdzkiego [21] (mleko: pH ~ 6,6; jogurt: pH ~ 4,5). Próby preparatów blonnikowych nasączano, stosując 10 ml buforowanego adsorbatu na 1 g preparatu. Nasączenie próbek aroniowych prowadzono w temp. 37 °C przy pH = 2,0; w 20 °C przy pH = 4,0 oraz w 20 °C przy pH = 6,0. Próbkę wirowano po upływie 1 h, przez 15 min z prędkością 4000 obr./min. Sorbent przemywano wodą redestylowaną, powtarzając trzykrotnie procedurę wytrząsania i odwirowywania próbki, po czym suszono go w temp. 55 °C do stałej masy. Każde doświadczenie powtarzano sześciokrotnie.

W celu określenia przydatności preparatów wyłokowych do celów żywnościowych, w tym sorpcji metali, określano ich skład chemiczny. Badania prowadzono na 6 próbach.

Fracje włókna pokarmowego (WP) oznaczano metodą van Soesta [22]. Metoda ta polega na selektywnym wyodrębnianiu w określonych warunkach różnych frakcji poprzez oddzielenie ich od innych składników, przy wykorzystaniu związków powierzchniowo-czynnych. W celu usunięcia skrobi zastosowano modyfikację McQuena i Nicholsona [15].

Fracje włókna pokarmowego oznaczano następującymi metodami:

- kwaśne detergentowe włókno (ADF) (celuloza, lignina) metodą van Soesta [22],
- frakcja ligninowa kwaśnego włókna (ADL) zgodnie z metodyką AOAC wg procedury nr 973,18,C [19],
- frakcję celulozową obliczano jako różnicę pomiędzy zawartością kwaśnego błonnika detergentowego a zawartością ligniny,
- neutralne detergentowe włókno (NDF) (celuloza, hemiceluloza, lignina) metodą van Soesta [22],
- zawartość hemicelulozy obliczano jako różnicę pomiędzy zawartością neutralnego błonnika detergentowego a zawartością kwaśnego błonnika detergentowego.

Fracje włókna pokarmowego oznaczano w Katedrze Technologii i Żywienia Człowieka Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Fracje pektynowe ogółem wydzielano na gorąco za pomocą 0,5 M HCl zgodnie z procedurą Kinga [11], natomiast frakcję rozpuszczalną w wodzie izolowano metodą ekstrakcji Kawabaty [10]. Do określenia zawartości kwasów uronowych w ekstraktach stosowano spektrofotometryczną metodę boranową Bittera [12]. Zdolność wymiany kationów sodu (CEC) określano metodą McConnella [14].

Charakterystykę mineralną prób błonnikowych oraz określenie poziomu sorpcji i desorpcji wybranych metali wykonywano przy użyciu atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej ASA, w Katedrze Chemii Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Do oznaczeń Mg i Ca używano palnika jednoszczelinowego o długości szczeliny 10 cm. Do oznaczania zawartości Pb i Cd stosowano bezpłomieniową AAS z zastosowaniem kuwety grafitowej [13]. Wielkość sorpcji wyliczano z procentowego stosunku zawartości pierwiastka związanego z kompozycją błonnikową do ogólnej ilości tego pierwiastka wprowadzonego do układu.

Poziom desorpcji wyliczano z procentowego stosunku wielkości ubytku pierwiastka zawartego w kompozycji do wyjściowego stężenia metalu w próbce.

Celem udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy warunki prowadzenia procesu (pH i temperatura) wpływają na poziom sorpcji i desorpcji wybranych jonów metali w wytłokach aroniowych zastosowano metodę jednoczynnikowej analizy wariancji. Odpowiednią hipotezę zerową weryfikowano testem F Fishera-Snedecora, przy poziomie istotności $p = 0,05$.

Metodą analizy korelacji prostoliniowej testowano wpływ składu frakcyjnego błonnika i jego jonowymienności na poziom sorpcji i desorpcji wybranych metali w produktach aroniowych, a także wpływ składu frakcyjnego błonnika aroniowego na kształtowanie się jego zdolności do wymiany kationów sodu (CEC) [7]. Analiza korelacji obejmowała wyznaczenie macierzy wartości współczynnika korelacji prostoliniowej oraz weryfikację hipotezy o istotności tych wartości testem t-Studenta ($p = 0,05$). Obliczenia wykonano za pomocą procedury Anova komputerowego pakietu Statistica.

Wyniki i dyskusja

Stwierdzono, że wytloki aroniowe zawierały około 50 % włókna pokarmowego (WP = NDF + pektyny) oraz ok. 11 % pektyn aktywnych w wymianie jonowej (tab. 1). Z badań Boryckiej i Góreckiej [3] wynika, że wytloki z czarnych porzeczek zawierają wprawdzie o około 10 % większą zawartość NDF, ale o ponad 50 % mniejsze udziały frakcji pektynowych.

Tabela 1

Skład frakcyjny aroniowego włókna pokarmowego oraz CEC w s.m.

Fractional composition of dietary fibre in aronia and on CEC in dry matter.

Parametr / Parameter	Próbka / Sample
$\bar{x} \pm S_x [\%]$	
Neutralne włókno pokarmowe NDF / Neutral dietary fibre NDF	$37,28 \pm 0,40$
Celuloza / Cellulose	$17,73 \pm 0,32$
Hemicelulozy / Hemicelluloses	$8,57 \pm 0,52$
Lignina / Lignin	$11,03 \pm 0,37$
Pektyny ogółem / Total pectins	$11,3 \pm 0,13$
Pektyny rozpuszczalne w H ₂ O / H ₂ O-soluble pectins	$1,03 \pm 0,014$
CEC [mEq/1 g]	$0,149 \pm 0,003$

CEC – zdolność do wymiany jonów sodu / Na-ion exchange capacity

Stwierdzono, że próby wytlóków aroniowych sorbowały jony ołowiu (SPb), a ich średni poziom był zróżnicowany w zależności od warunków prowadzenia procesu (tab. 2). Z wcześniejszych badań podatności odpadów z owoców jagodowych na wiązanie jonów metali wynika, że wysoką sorpcją ołowiu (średnio SPb: ok. 85 %) charakteryzuje się np. preparaty wytłokowe z czarnych porzeczek, bez względu na warunki prowadzonego eksperymentu [2].

Wytłoki aroniowe cechowała stosunkowo mała i zróżnicowana sorpcja jonów kadmu (SCd), głównie w zależności od warunków przeprowadzania tego procesu. Podobnie niewielkie poziomy sorpcji kadmu, nie przekraczające 8 % uzyskiwała autorka [5] w próbach wytłokowych pochodzących z surowców z innego sezonu. Porównując dane SCd z tab. 2. z wynikami badań sorpcji Cd²⁺ przez wytłoki z czarnych porzeczek [4] należy zauważyć, że były one znacząco niższe. Poziom SCd w wytłokach aroniowych wynosił ok. 2 %, natomiast w próbach z czarnych porzeczek średnio około 36 %.

T a b e l a 2

Wiązanie jonów Pb i Cd oraz Ca i Mg przez wytlukowe włókno aroniowe, w zależności od pH i temperatury.
Binding of Pb and Cd, and Ca and Mg ions by dietary fibre in aronia pomace depending on pH and temperature.

Poziom metalu Metal level	Pb	Cd	Mg	Ca
	$\bar{x} \pm S_x$ [mg/kg]			
Przed eksperymentem Prior to the experiment	0,28 ± 0,34	0,19 ± 0,01	924,80 ± 11,64	2803,00 ± 4,58
Warunki eksperymentu (pH/temp.) Experimental conditions (pH/temp.)	Proces / Process			
	Sorpcja Pb Pb sorption	Sorpcja Cd Cd sorption	Desorpcja Mg Mg desorption	Desorpcja Ca Ca desorption
	$\bar{x} \pm S_x$ [%]			
2/37 °C	27,11 ± 4,700	2,84 ± 0,207	97,86 ± 0,700	27,06 ± 3,073
4/20 °C	78,97 ± 6,527	1,40 ± 0,278	97,97 ± 0,235	27,93 ± 4,240
6/20 °C	80,31 ± 9,147	1,57 ± 0,194	96,69 ± 0,196	5,84 ± 1,172
Wyniki analizy wariancji – wartości F Results of analysis of variance – F values	167,463*	106,866*	2,168	146,704*

Symbol * oznacza, że wartość testu F pozwala na odrzucenie hipotezy zerowej (przy poziomie $p = 0,05$) / Symbol * indicates that F- test value allows to reject the null hypothesis (at a level of $p = 0.05$).

Badania nad zdolnością uwalniania kationów Mg^{2+} (DMg) z włókna aroniowego dowiodły wysokiej desorpcji jonów Mg (średni poziom DMg > 95 %) (tab. 2). Stwierdzono ponadto zbliżony poziom desorpcji jonów magnezu, niezależnie od pH i temperatury. Podobne wyniki DMg uzyskano w przypadku włókna pokarmowego z wytluków z czarnych porzeczek i ich równowagowej kompozycji z wytlukami jabłkowymi [4]. Wytluki z czarnych porzeczek, także niezależnie od warunków prowadzonego procesu, charakteryzowały się stosunkowo wysoką desorpcją jonów magnezu. Kompozycje porzeczkowo-jabłkowe desorbowały więcej magnezu (DMg: 78 ÷ 92 %) niż wytlukowe preparaty z czarnej porzeczki (DMg: 55 ÷ 80 %) [4].

W wytlukach aroniowych zaobserwowano także desorpcję jonów wapnia (DCa) (tab. 2), przy czym jej średni poziom był zróżnicowany w zależności od warunków prowadzenia procesu. Najmniejszą desorpcję (DCa) z wytluków aroniowych stwierdzono w środowisku o pH = 6,0 (<6 %), a największą (ok. 27 %) w środowisku mocno kwaśnym.

Wpływ warunków procesu – pH i temperatury – na sorpcję i desorpcję badanych metali w wyciekach aroniowych potwierdzono w sposób statystycznie istotny. Wartość F w przypadku sorpcji ołowiu w wyciekach aroniowych wskazuje, że wydajność zależała od warunków prowadzenia procesu. Wartości średniej arytmetycznej SPb (tab. 2) pozwalają na stwierdzenie, że wydajność tego procesu zmniejszyła się istotnie przy obniżeniu pH środowiska do 2.

W przypadku sorpcji kadmu obliczone wartości F dowodzą, że SCd zależy od warunków prowadzenia procesu. Wartości średniej arytmetycznej SCd (tab. 2) wskazują ponadto, że w wyciekach aroniowych poziom sorpcji kadmu zmniejszył się istotnie wraz ze wzrostem pH z 2 do 4.

Poziom desorpcji jonów magnezu w wyciekach aroniowych (wartość F , tab. 2) był niezależny od warunków doświadczenia tj. pH i temperatury.

Z kolei poziom desorpcji wapnia w badanych wyciekach zależał od warunków prowadzenia procesu, a istotne zmniejszenie wydajności DCa występowało tylko przy wzroście pH z 4 do 6.

W niniejszej pracy oszacowano też korelacje pomiędzy składem frakcyjnym wyciekowych preparatów aroniowych a wydajnością procesów wiązania jonów Pb^{2+} i Cd^{2+} oraz Ca^{2+} i Mg^{2+} . W wyniku tej analizy wykazano, że SPb wycieków aroniowych w środowisku kwaśnym zależała istotnie wprost proporcjonalnie od zawartości celulozy, a odwrotnie proporcjonalnie od zawartości ligniny i hemiceluloz (tab. 3). W łagodniejszych warunkach środowiska (pH równe 4 i 6) wydajność procesu sorpcji jonów ołowiu w wyciekach aroniowych zależała istotnie i wprost proporcjonalnie od zawartości NDF oraz hemiceluloz i odwrotnie proporcjonalnie od zawartości ligniny. Źródła literaturowe [6, 8] podają wiele czynników determinujących zdolność wiązania pierwiastków, w tym obecność grup karboksylowych oraz grup fenolowych zawartych we frakcjach błonnikowych, ale ich wzajemne oddziaływanie, szczególnie przy bardzo niskim poziomie wyjściowym metali, jaki ma miejsce w niniejszej pracy, jest trudne do interpretacji.

Inną zależność zdolności wiązania Pb^{2+} przez frakcje w wyciekach z aronii, jabłek, gruszek i róży stwierdzili Nawirska i wsp. [16, 18]. Ustalili oni następujący szereg aktywności SPb w środowisku wodnym dla wyizolowanych składników włókna: polifenole > pektyny > hemicelulozy > celuloza > ligniny. Można wnioskować zatem, że mechanizm wiązania jest zależny od ilościowego i jakościowego składu włókna pokarmowego, pH środowiska oraz od stężenia Pb . Stężenie Pb ($0,5 \text{ mg/dm}^3$) w wybranym dla potrzeb tej pracy modelowym roztworze symulującym przetwory mleczne było 20-krotnie mniejsze od zastosowanego roztworu wodnego Pb^{2+} w doświadczeniach Nawirskiej i Oszmiańskiego [16]. Trzeba też podkreślić, że skład wyciekowego błonnika pokarmowego aronii jest niestabilny i trudno jest jednoznacznie określić mechanizm procesu sorpcji oraz wpływ zawartości poszczególnych frakcji na związanie

Pb²⁺ uzyskane w tej pracy, co potwierdzają też wyniki doświadczenia Nawirskiej [18] oraz Anioły i Góreckiej [1].

T a b e l a 3

Wiązanie jonów Pb i Cd oraz Ca i Mg przez wytloki aroniowe w zależności od składu frakcyjnego włókna pokarmowego – współczynniki korelacji.

Binding of Pb and Cd, and Ca and Mg ions by aronia pomace depending on fractional composition of dietary fibre – correlation coefficients.

Właściwość Characteristic	SPb			SCd		
	pH = 2; 37 °C	pH = 4; 20 °C	pH = 6; 20 °C	pH = 2; 37 °C	pH = 4; 20 °C	pH = 6; 20 °C
NDF	-0,03	-0,20	-0,54	0,40	0,02	-0,34
Lignina Lignin	-0,71*	-0,76*	-0,14	-0,37	-0,24	0,24
Celuloza Cellulose	0,85*	0,73*	-0,26	0,60*	0,44	-0,32
Hemiceluloza Hemicellulose	-0,75*	-0,59*	0,25	-0,35	-0,49	0,07
Pektyny ogółem Total pectins	-0,60*	-0,47	0,23	0,12	-0,21	-0,16
Pektyny rozpuszczalne Soluble pectins	-0,96*	-0,98*	-0,10	-0,52	-0,66*	0,24
CEC	0,34	0,05	-0,71*	0,07	0,35	-0,02
Właściwość Characteristic	DMg			DCa		
	pH = 2; 37 °C	pH = 4; 20 °C	pH = 6; 20 °C	pH = 2; 37 °C	pH = 4; 20 °C	pH = 6; 20 °C
NDF	0,53	0,05	0,07	-0,54	0,02	-0,32
Lignina Lignin	0,49	-0,46	-0,04	0,00	0,72*	-0,53
Celuloza Cellulose	-0,20	0,67*	0,16	-0,39	-0,81*	0,45
Hemiceluloza Hemicellulose	0,18	-0,64*	-0,19	0,32	0,67*	-0,42
Pektyny ogółem Total pectins	0,00	-0,53	-0,25	0,30	0,56	-0,34
Pektyny rozpuszczalne Soluble pectins	0,58	-0,53	0,04	0,06	0,98*	-0,82*
CEC	0,57	0,30	0,10	-0,76	-0,30	-0,15

Symbol * oznacza statystycznie istotną wartość współczynnika korelacji / Symbol * indicates a statistically significant value of correlation coefficient.

Wyniki analizy korelacji pomiędzy składem frakcyjnym włókna aroniowego a wydajnością procesu sorpcji jonów kadmu dowodzą, że sorpcja tego pierwiastka w środowisku o pH = 4 zależy istotnie i wprost proporcjonalnie od zawartości ligniny. Wyniki te korespondują z rezultatami Nawirskiej i Oszmiańskiego [16]. Określili oni następujący szereg aktywności SCd dla składników wyłoków z aronii, jabłek, gruszek i róży: pektyny > polifenole aronii > ligniny jabłek > celuloza aronii, gruszek i róży > hemicelulozy gruszek, jabłek i róży > ligniny aronii i róży > celuloza jabłek. Jednak modelowe warunki ich doświadczenia znacznie odbiegały od omawianych w niniejszej pracy, bowiem stężenie Cd ($0,1 \text{ mg/dm}^3$) i pH w modelowym roztworze symulującym przetwory mleczne w obecności jonów Pb, Ca i Mg, było 100-krotnie mniejsze od badanego przez Nawirską i Oszmiańskiego [16] roztworu wodnego Cd.

Wydajność procesu desorpcji jonów magnezu w wyłokach aroniowych, prowadzonego jedynie w środowisku o pH = 4, zależała istotnie (wprost proporcjonalnie) od zawartości celulozy i od zawartości hemiceluloz (odwrotnie proporcjonalnie), co może oznaczać, że magnez jest silniej związany przez frakcję hemicelulozową (tab. 3).

Analiza zależności procesu desorpcji jonów wapnia od składu frakcyjnego aroniowego włókna pokarmowego i zdolności wiązania kationów sodu pozwala na stwierdzenie, że wydajność DCa, podobnie jak w przypadku desorpcji magnezu, tylko w środowisku o pH = 4 zależy istotnie (wprost proporcjonalnie) od zawartości ligniny. Ponadto zależy ona istotnie (wprost proporcjonalnie) od zawartości hemiceluloz i (odwrotnie proporcjonalnie) od zawartości celulozy.

Wnioski

1. Błonnik aroniowy jest sorbentem ołowiu i kadmu, charakteryzuje się przy tym zróżnicowaną w warunkach pH zdolnością sorpcji kationów tych metali. Poziom sorpcji Pb^{2+} w wyłokach zależy od warunków prowadzenia procesu i obniża się istotnie przy zmniejszeniu pH środowiska do 2.
2. Poziom sorpcji ołowiu w wyłokach aroniowych w środowisku kwaśnym zależy istotnie wprost proporcjonalnie od zawartości celulozy, a odwrotnie proporcjonalnie od zawartości ligniny i hemiceluloz.
3. Poziom sorpcji kadmu we włóknie aroniowym zależy od warunków prowadzenia procesu, sorpcja tego pierwiastka w środowisku o pH = 4 zależy istotnie i wprost proporcjonalnie od zawartości ligniny.
4. Jedynie w przypadku desorpcji magnezu badanej z włókna aroniowego nie stwierdzono istotnego wpływu warunków procesu na jej poziom.
5. Poziom desorpcji jonów wapnia w wyłokach zależy od warunków prowadzenia procesu, przy czym zaobserwowano istotny spadek desorpcji tylko przy wzroście pH z 4 do 6, a tylko w pH = 4 zależy on istotnie (wprost proporcjonalnie) od za-

wartości ligniny oraz istotnie od zawartości hemiceluloz (wprost proporcjonalnie) i od zawartości celulozy (odwrotnie proporcjonalnie).

Literatura

- [1] Anioła J., Górecka D.: Charakterystyka zawartości i składu włókna pokarmowego nowych preparatów wysokobłonnikowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2004, **37**, 4, Supl., 145-148.
- [2] Borycka B.: Relationships between calcium and lead on pomace dietary fibre. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2000, **1**, 23-28.
- [3] Borycka B., Górecka D.: Charakterystyka nowych wysokobłonnikowych preparatów wytlukowych. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.* 2001, **2**, 30-33.
- [4] Borycka B., Borycki J.: Wiązanie kadmu w obecności magnezu przez wybrane preparaty wytlukowe. *Żywność. Nauka Technologia. Jakość*, 2002, **3**, 77-87.
- [5] Borycka B., Stachowiak J.: Relations between cadmium and magnesium and aronia fractional dietary fibre. *Food Chem.*, 2008, **107**, 1, 44-48.
- [6] Cadwel E.F., Nelsen T.C.: Developments of an analytical, reference standard for total insoluble and soluble dietary fibre. *J. Food Sci.*, 1999, **44**, 5, 360-362.
- [7] Dobosz M.: Wspomagana komputerowo statystyczna analiza wyników badań (Computer assisted statistical analysis of research results). Akad. Oficyna Wyd. EXIT, Warszawa 2001.
- [8] Dreher M.L.: Dietary fiber ingredients and food uses. In: *Handbook of dietary fiber*. Marcel Dekker. Inc, New York 1987.
- [9] Harper H.A., Rodwell V.W., Mayes P.A.: *Zarys chemii fizjologicznej*. PZWL, Warszawa 1983.
- [10] Kawabata A.: *Studies an chemical and physical properties of peptic substances from fruits*. Tokyo University of Agriculture, 1997, pp. 119-126.
- [11] King K.: Method of rapid extraction of pectic substances from plant materials. *Food Chem.*, 1987, **26**, 109-118.
- [12] Kłyszajko-Stefanowicz L.: *Ćwiczenia z biochemii*. PWN, Warszawa 1972.
- [13] Kułas-Krełowska M.: *Badania jakości produktów spożywczych*. PWE, Warszawa 1993.
- [14] McConnel A.A., Eastwood M.A., Mitchell W.D.: Physical characteristics of vegetable foodstuffs that could influence bowel function. *J. Sci. Food Agric.* 1974, **25**, 1457-1463.
- [15] McQueen R.E., Nicholson J.W.G.: Modification of the neutral-detergent fiber procedure for cereals and vegetables by using amylase. *J. AOAC*, 1979, **62**, 3, 676-680.
- [16] Nawirska A., Oszmiański J.: Binding of metals ions by selected fractions of fruit pomace. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2001, **4 (29)**, 66-77.
- [17] Nawirska A., Kwaśniewska M.: Frakcje błonnika w wytlukach z owoców. *Acta Sci., Pol., Technol. Aliment.*, 2004, **3 (1)**, 13-20.
- [18] Nawirska A.: Binding of heavy metals to pomace fibers. *Food Chem.*, 2005, **90**, 395-400.
- [19] *Official Method of Analysis of the AOAC* (ed. Kenetch Helrich): Association of Official Analytical Chemists, INC., Arlington, Virginia 1990.
- [20] Schneeman B.O.: Dietary fiber: physical and chemical properties, method of analysis, and physiological effects. *Food Technol.*, 1986, **2**, 104-110.
- [21] Świdorski F.: *Towaroznawstwo żywności przetworzonej z elementami technologii*, SGGW, Warszawa, 2010.
- [22] Van Soest P.J.: Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. *J. AOAC*, 1963 **13**, 5: 825-835.

FRACTIONS OF DIETARY FIBRE FROM ARONIA POMACE IN RELATION TO Pb, Cd, AND Mg IONS

S u m m a r y

The objective of the research performed was to determine the effect of the fractional composition of dietary fibre in aronia pomace, as well as of the process conditions (pH and temperature) on the binding capability of selected metals: cadmium, lead, calcium, and magnesium. The experiment was conducted under the simulation conditions of: human gastrointestinal tract, milk environment, and yoghurt environment.

It was statistically significantly confirmed that the aronia fibre was a Pb and Cd sorbent. At the same time, the aronia fibre is characterized by a diversified ability to absorb the above named metal ions and the sorption depends on the pH value of environment. It was proved that the Pb sorption in an acid environment depended significantly and directly proportional on the fractional composition of the fibre. In the case of magnesium desorption from the aronia fibre, there was found no significant effect of the type of preparation or of the process conditions on the desorption level. However, the desorption level of calcium ions in the pomace depended on the conditions of the environment.

Key words: aronia pomace, dietary fibre, microelements, microelements, metal sorption, metal desorption 

KAMIL SIERŻANT, KATARZYNA PYRKOSZ-BIARDZKA,
JANINA GABRIELSKA

WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE NATURALNYCH EKSTRAKTÓW POLIFENOLOWYCH Z WYBRANYCH ROŚLIN W UKŁADACH MODELOWYCH

Streszczenie

Celem pracy było określenie właściwości przeciwutleniających wybranych ekstraktów roślinnych (dziurawca, gryki, głogu i kocanki) oraz ich ważnych składników polifenolowych w stosunku do błon liposomów fosfatydylocholinowych (PC) utlenianych promieniowaniem UVC. Określono także właściwości przeciwrodnikowe tych substancji w stosunku do wolnego rodnika 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu (DPPH[•]) oraz stałe asocjacji z błoną z zastosowaniem sondy DPH (1,6-difenylo-1,3,5-heksatrienu). Wykazano następującą relację aktywności przeciwutleniającej ekstraktów wyrażoną parametrem IC_{50}^{PC} : głóg – kora (21,69 mg/l) > dziurawiec (25,45 mg/l) > gryka – łuski (30,33 mg/l) > głóg – liście (32,52 mg/l) > gryka – łęciny (37,47 mg/l) > kocanka (115,06 mg/l). Aktywność przeciwutleniająca wybranych składników polifenolowych zmieniała się natomiast w następujący sposób: kwercetyna (0,53 mg/l) > epikatechina (29,19 mg/l) > kwas chlorogenowy (62,59 mg/l) > rutyna (78,97 mg/l). Dodatnia korelacja aktywności przeciwutleniającej badanych ekstraktów oraz związków fenolowych z aktywnością przeciwrodnikową ($r \geq 0,94$) wskazuje, że mechanizm ich przeciwutleniającego działania polega na neutralizowaniu wolnych rodników. Kwercetyna spośród badanych flawonoidów wykazywała najwyższą aktywność przeciwutleniającą, wysoką aktywność przeciwrodnikową ($IC_{50}^{DPPH^{\bullet}} = 2,51$ mg/l) oraz wysoką stałą asocjacji z błoną liposomów ($K_a = 11,23 \cdot 10^3$ l/mg). Możliwość głębokiego zakotwiczenia się molekuł kwercetyny w błonie liposomów fosfolipidowych ogranicza wnikanie wolnych rodników do wnętrza błony co wzmacnia jej skuteczność przeciwutleniającą.

Słowa kluczowe: ekstrakty polifenolowe, flawonoidy, wolne rodniki, liposomy fosfolipidowe, utlenianie lipidów, stała asocjacji

Mgr K. Sierżant, Katedra Żywienia Zwierząt i Paszoznawstwa, Wydz. Biologii i Hodowli Zwierząt, ul. Chelmońskiego 38C, 51-630 Wrocław, mgr inż. K. Pyrkosz-Biardzka, prof. dr hab. J. Gabrielska, Katedra Fizyki i Biofizyki, Wydz. Przyrodniczo-Technologiczny, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu ul. C.K. Norwida 25/27, 50-375 Wrocław

Wprowadzenie

Procesy utleniania wywołane działaniem wolnych rodników powodują w organizmach, w warunkach stresu oksydacyjnego, powstawanie stanów zapalnych, będących przyczyną różnych chorób oraz procesu starzenia się [6, 7, 10]. Zrównoważona dieta również zawiera produkty bogate w wielonienasycone kwasy tłuszczowe oraz cholesterol podlegające utlenianiu. Proces peroksydacji lipidów obniża wartość odżywczą, a tym samym zdrowotną żywności [5, 39]. Koniecznym i skutecznym sposobem przedłużania trwałości produktów żywnościowych podlegających autooksydacji jest stosowanie przeciwutleniaczy, w tym syntetycznych, które nie zawsze są korzystne dla organizmu człowieka [4, 15]. Z tego względu prowadzone są intensywne badania w poszukiwaniu skutecznych naturalnych przeciwutleniaczy, zarówno w postaci ekstraktów polifenolowych, jak i wysoko oczyszczonych komponentów, np. flawonoidów. Ich funkcją jest ochrona produktów żywnościowych o wysokiej zawartości tłuszczu przed utlenianiem (np. mięso i jego produkty, wysokotłuszczowe sery, wyroby cukiernicze).

Stosunkowo niewiele jest informacji w literaturze na temat zastosowania polifenoli do żywności pochodzenia zwierzęcego. Prace w tym zakresie dotyczą głównie zastosowania zielonej herbaty oraz roślin przyprawowych (rozmarynu, tymianku, oregano, szalwii) w technologii mięsa [2, 11, 26, 38]. Nie ma także zbyt wielu badań nad sposobem aplikacji naturalnych przeciwutleniaczy polifenolowych zwiększających ich skuteczność, w szczególności do świeżej żywności zawierającej tłuszcz [20]. Badania aktywności przeciwutleniającej ekstraktów w warunkach *in vitro* prowadzone są w układach modelowych, m.in. w stosunku do lipidowych błon liposomowych utlenianych różnymi czynnikami [8, 9, 35, 36] oraz wobec wzorcowych stabilnych wolnych rodników, takich jak DPPH[•] [22].

Celem niniejszej pracy było określenie właściwości przeciwutleniających ekstraktów o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle spożywczym, otrzymanych z surowców uprawianych w Polsce bądź dziko rosnących, w stosunku do błon liposomów fosfatydylocholinowych, poddanych działaniu promieniowania UVC.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły:

- ziele dziurawca (*Hypericum perforatum* L.), liście i kora głogu (*Crataegus* L.) oraz kwiatostany kocanki (*Helichrysum arenarium* L. Möench), które pozyskano z Ogrodu Roślin Leczniczych Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu;
- łęciny oraz łuski z nasion gryki (*Fagopyrum esculentum* Möench);
- ekstrakty z wymienionych surowców, otrzymane metodą opracowaną w Zakładzie Technologii Owoców i Warzyw Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu [21];

- związki polifenolowe (odpowiedniki najważniejszych składników badanych ekstraktów): kwercetyna (3,3',4',5,7-penta-hydroksyflawon), rutyna (kwercetyno-3-rutozyd), epikatechina (3,3',4',5,7-pentoflawan) oraz kwas chlorogenowy (kwas 3-(3,4-dihydroksycynamonowy). Rutynę, kwercetynę oraz kwas chlorogenowy zakupiono w firmie Sigma Aldrich, Deisehoffen, natomiast epikatechinę w Carl Roth GmbH, Karlsruhe.

Odczynniki: 2-difenylopikrylhydrazyl, 1,6-difenylo-1,3,5-heksatrien, kwas trichlorooctowy (CCl_3COOH , TCA), kwas tribarbiturowy (4,6-dihydroksypyrimidyn-2-tiol, TBA) otrzymano z firmy Sigma Aldrich, Deisehoffen. Fosfatydylocholinę jajeczną (PC) zakupiono w Lipid Product. Alkohol metylowy, alkohol etylowy oraz kwas chłorowodorowy otrzymano z firmy Archem, Wrocław, natomiast tris(hydroksymetylo)-aminometan (TRIS) pochodził z firmy CHEMPUR, Piekary Śląskie.

W celu określenia prawdopodobnego mechanizmu przeciwutleniającego działania badanych substancji analizowano ich właściwości przeciwrodnikowe w stosunku do wolnego rodnika 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu ($\text{DPPH}^\bullet$) oraz hydrofobowość z zastosowaniem sondy fluorescencyjnej 1,6-difenylo-1,3,5-heksatrienu (DPH).

Formowanie liposomów fosfatydylocholinowych

Otrzymywanie liposomów do badań utleniania błon

Odmierzoną (300 μl) objętość chloroformowego roztworu fosfatydylocholiny (100 mg/ml) odparowywano w atmosferze azotu, a następnie przez 30 min w próżni. Suchy film lipidowy hydratowano buforem Tris HCl ($\text{pH} = 7,4$) oraz sonikowano 5 min w temp. 0 °C. Stężenie fosfatydylocholiny w tak uzyskanej próbce wynosiło 1,5 mg/ml.

Otrzymywanie liposomów do badań stopnia wiązania polifenoli

Mieszaninę 30 μl PC z 11 μl sondy DPH odparowywano w atmosferze azotu, a następnie inkubowano w próżni przez 30 min. Po dodaniu 3 ml buforu fosforanowego ($\text{pH} = 7,4$) sonikowano przez 10 min w temp. kąpeli 0 °C. Stężenie PC w próbce wynosiło 0,12 mg/ml, natomiast stężenie DPH – 0,05 %.

Oznaczanie poziomu utlenienia liposomów fosfatydylocholinowych

Poziom utleniania liposomów PC oznaczano testem TBARS, polegającym na ilościowym oznaczeniu zawartości dialdehydu malonowego (MDA), produktu utleniania lipidów [24].

Do 2,9 ml zawiesiny liposomów (1,5 mg/ml PC) dodawano badany przeciwutleniacz oraz uzupełniano buforem Tris HCl do stałej objętości 3 ml. Stężenia tych sub-

stancji ustalano we wstępnych badaniach w zakresie poniżej i powyżej wartości IC_{50}^{PC} . Zawieszinę liposomów inkubowano 15 min, a następnie pobierano dwie 0,5 ml próby do oznaczenia poziomu kontrolnego utlenienia. Pozostałą objętość zawiesiny liposomów naświetlano przez 30 min promieniowaniem UVC (natężenie promieniowania UVC wynosiło $3,5 \text{ mW/cm}^2$) i pobierano dwie kolejne próby po 0,5 ml każda. Dodawano do nich po 1 ml TCA i TBA, inkubowano przez 15 min w temp. $90 - 100^\circ\text{C}$, a następnie wirowano 15 min z szybkością 2500 obr./min (wirówka Multofuge 3L-R). Pomiaru absorbancji przy $\lambda = 535 \text{ nm}$ dokonywano w spektrofotometrze Cary 300 Bio firmy Varian z wykorzystaniem oprogramowania Cary WinUV „Simple Reads v.3.00(182). Aparat zerowano w obecności próby odczynnikowej. Procent inhibicji utlenienia prób obliczano z równania:

$$\text{Inhibicja [\%]} = [(\Delta A_0 - \Delta A_A) / \Delta A_0] \cdot 100 \%,$$

gdzie: ΔA_A – wzrost absorbancji po 30 min w obecności przeciwutleniacza; ΔA_0 – wzrost absorbancji po 30 min bez dodatku przeciwutleniacza. Parametr IC_{50}^{PC} (stężenie przeciwutleniacza powodujące 50 % inhibicję utleniania błon liposomów PC) wyliczono na podstawie wykresu zależności procentu inhibicji od stężenia ekstraktu, zgodnie z równaniem: $y = ax + b$. Analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

Oznaczanie neutralizowania wolnego rodnika DPPH[•]

Metoda bazuje na stabilnym wolnym rodniku 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu [3] i polega na kolorymetrycznym oznaczeniu zdolności do neutralizowania wolnych rodników przez badane substancje [27, 30].

Naważkę 2,8 mg rodnika DPPH[•] rozpuszczano w 100 ml metanolu. Próbę stanowiło 3 ml roztworu DPPH[•] z dodatkiem przeciwutleniacza (próba kontrolna nie zawierała przeciwutleniacza). Podobnie, jak w teście TBARS, zakres stężeń ustalano we wstępnych doświadczeniach. Próby inkubowano przez 15 min w ciemności z użyciem mieszadła magnetycznego. Pomiaru absorbancji przy $\lambda = 516 \text{ nm}$ dokonywano w spektrofotometrze Cary 300 Bio, na początku i na końcu 15-minutowego okresu inkubacji. Procent redukcji wolnego rodnika DPPH[•] obliczano z równania:

$$\text{Inhibicja [\%]} = [(\Delta A_0 - \Delta A_A) / \Delta A_0] \cdot 100 \%$$

gdzie: ΔA_A – absorbancja po 15 min w obecności przeciwutleniacza; ΔA_0 – absorbancja po 15 min bez dodatku przeciwutleniacza. Parametr $IC_{50}^{DPPH^{\bullet}}$ (stężenie przeciwutleniacza powodujące 50 % redukcję wolnego rodnika DPPH[•]) wyznaczano na podstawie wykresu zależności procentu redukcji wolnego rodnika DPPH[•] od stężenia przeciwutleniacza, zgodnie z równaniem: $y = ax + b$.

Wyznaczanie stałej wiązania K_a

Sonda fluorescencyjna DPH jest markerem stosowanym m.in. do badań zmian płynności hydrofobowego rejonu błony [17]. Zmiana fluorescencji sondy DPH obecnej w błonie mierzona np. pod wpływem substancji wiążącej się z błoną jest wynikiem zmian jej mikrootoczenia, co stanowi czuły wskaźnik tego procesu [34].

Próbkę o objętości 2,5 ml stanowiło 0,3 ml liposomów PC z sondą fluorescencyjną DPH oraz 2,2 ml buforu fosforanowego (pH = 7,4). Intensywność fluorescencji mierzono fluorymetrem SFM25, firmy Kontron Instruments, przy długości fali pobudzenia i emisji, odpowiednio $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm i $\lambda_{\text{em}} = 425$ nm. Po odczytaniu wartości F_0 , odczytu F_x dokonywano co 60 s, po każdorazowym dodaniu kolejnej porcji przeciwutleniacza. Stałą asocjacji wyznaczano metodą Sterna-Volmera [34], zgodnie z równaniem ($y = ax + b$);

$$\frac{1}{\left(\frac{F_0}{F_x}\right) - 1} = \frac{K_D}{[PC]} \cdot \frac{1}{[s]} + \frac{1}{[PC]}$$

gdzie: $[F_0/F_x]$ – względna fluorescencja sondy DPH; K_D – stała dysocjacji; $[s]$ – stężenie przeciwutleniacza w próbce; $[PC]$ – stężenie fosfatydylocholiny w próbce (0,12 mg/ml). Stałe: asocjacji K_a i dysocjacji K_D stanowiły odwrotnie proporcjonalną zależność ($K_a = 1/K_D$) [28, 37].

Analiza statystyczna

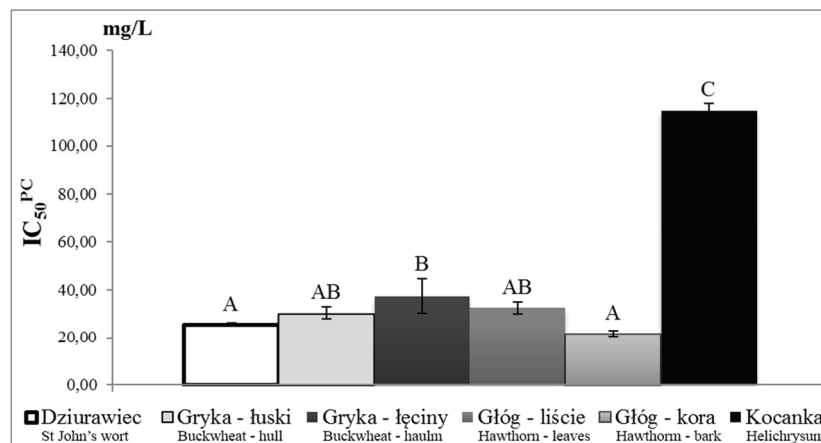
Wyniki badań aktywności przeciwutleniającej (IC_{50}^{PC}), przeciwrodnikowej ($IC_{50}^{DPPH^{\bullet}}$) oraz stałej wiązania (K_a) poddano 1-czynnikowej analizie statystycznej ANOVA z wykorzystaniem pakietu Statistica [31], oceniając różnice międzygrupowe za pomocą testu Duncana, przy $p \leq 0,01$. Współczynniki korelacji pomiędzy IC_{50}^{PC} i $IC_{50}^{DPPH^{\bullet}}$ oraz pomiędzy IC_{50}^{PC} i K_a określano w programie Statistica [31].

Wyniki i dyskusja

Badane ekstrakty roślinne z: dziurawca, gryki, głogu i kocanki zawierały między innymi mieszaninę polifenoli, spośród których ważną frakcję stanowiły flawonoidy. Na podstawie wstępnej analizy HPLC ustalono, że dziurawiec zawierał kwercetynę i rutynę, głóg – epikatechinę, gryka – rutynę, natomiast kocanka – kwercetynę i kwas chlorogenowy.

Zdolność przeciwutleniająca ekstraktów zmniejszała się zgodnie z następującą sekwencją: głóg (kora) > dziurawiec > gryka (łuski) > głóg (liście) > gryka (łęczyny) > kocanka (rys. 1). Stwierdzono istotnie wyższą aktywność przeciwutleniającą ekstraktu z dziurawca (25,45 mg/l) oraz z kory głogu (21,69 mg/l) w stosunku do łęcin gryki

(37,47 mg/l) oraz kocanki (115,06 mg/l). Wartości IC_{50}^{PC} badanych ekstraktów w odniesieniu do ich ważnych odpowiedników polifenolowych przedstawiono w tab. 1.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B, C – różne litery oznaczają różnice statystycznie istotne przy $p \leq 0,01$ / different letters denote statistically significant differences at $p \leq 0.01$ / $n = 4$.

Rys. 1. Aktywność przeciwutleniająca (IC_{50}^{PC}) badanych ekstraktów.

Fig. 1. Antioxidant activity of extracts studied.

Wyniki badań nie potwierdziły istotności różnic pomiędzy wartościami parametru IC_{50}^{PC} ekstraktów z liści i kory głogu w porównaniu z epikatechiną. Zbliżone właściwości przeciwutleniające tych ekstraktów można wiązać z dużą zawartością w nich katechin [25, 29]. W przypadku ekstraktów dziurawca, łusek oraz łęcin gryki uzyskano wyższą aktywność przeciwutleniającą ($p \leq 0,01$) aniżeli rutyny, co wskazuje na możliwy synergizm działania pozostałych polifenoli obecnych w ekstraktach [13]. Mieszanina polifenoli ekstraktu dziurawca wykazała ponad 3-krotnie wyższą inhibicję utleniania liposomów PC w porównaniu z rutyną, podczas gdy w ekstraktach z łusek oraz łęcin gryki stwierdzono efektywność działania odpowiednio 2,6- oraz ponad 2-krotnie wyższą. Öztürk i wsp. [23] dowiedli, że właściwości ochronne ekstraktów dziurawca wobec oliwy z oliwek inkubowanej w temperaturze 110 °C są skorelowane z koncentracją składników fenolowych oraz ich składem jakościowym (głównie flawonoidy i kwasy fenolowe). Ponadto autorzy ci wykazali, że pojemność przeciwutleniającą ekstraktów *Hypericum sp.* warunkuje odmiana, organ surowca (kwiaty, liście) oraz rozpuszczalnik użyty w procesie ekstrakcji (woda, metanol, octan etylu). Także określona w pracy zdolność ochronna ekstraktów łusek i łęcin gryki w stosunku do liposomów PC utlenianych promieniowaniem UVC różniła się między sobą (tab. 1). Różnice

Tabela 1

Aktywność przeciwutleniająca (IC_{50}^{PC}), przeciwrodnikowa ($IC_{50}^{DPPH^{\bullet}}$) oraz stała asocjacji (K_a) badanych ekstraktów oraz wybranych związków fenolowych obecnych w ekstraktach.

Antioxidant activity (IC_{50}^{PC}) and antiradical activity ($IC_{50}^{DPPH^{\bullet}}$) of, and association constants (K_a) for extracts studied, as well as for selected phenolic compounds present therein.

Ekstrakt plus główny składnik Extract plus major compounds	$IC_{50}^{PC} \pm s / SD$ [mg/l] / n = 4		$IC_{50}^{DPPH^{\bullet}} \pm s / SD$ [mg/l] / n = 4		$K_a \pm s / SD$ [l/mg] / n = 3	
Dziurawiec / St John's wort	25,45 ± 0,72	A	3,51 ± 0,22	A	7,10 · 10 ² ± 30	A
Rutyna / Rutin	78,97 ± 9,17	B	5,35 ± 0,07	B	4,40 · 10 ² ± 48	A
Kwercetyna / Quercetin	0,53 ± 0,04	C	2,51 ± 0,12	C	1,23 · 10 ⁴ ± 843	B
Gryka – łuski / Buckwheat – hull	30,33 ± 2,48	A	7,43 ± 0,30	A	3,92 · 10 ² ± 36	-
Gryka – łęciny / Buckwheat – haulm	37,47 ± 7,13	A	6,96 ± 0,28	A	0,29 · 10 ² ± 62	-
Rutyna / Rutin	78,97 ± 9,17	B	5,35 ± 0,07	B	4,4 · 10 ² ± 48	-
Głóg – liście / Hawthorn – leaves	32,52 ± 2,55	A	2,76 ± 0,12		0,35 · 10 ² ± 18	-
Głóg – kora / Hawthorn – bark	21,69 ± 1,31	B	3,06 ± 0,08	A	0,36 · 10 ² ± 130	-
Epikatechina / Epicatechin	29,19 ± 5,26	-	2,17 ± 0,04	B	0,14 · 10 ² ± 40	-
Kocanka / Helichrysum	115,06 ± 2,84	A	34,08 ± 0,88	A	1 · 10 ³ ± 26	A
Kwas chlorogenowy / Chlorogenic acid	62,59 ± 7,77	B	5,21 ± 0,05	B	1,66 · 10 ² ± 9	B
Kwercetyna / Quercetin	0,53 ± 0,04	C	2,51 ± 0,12	C	1,23 · 10 ⁴ ± 843	C

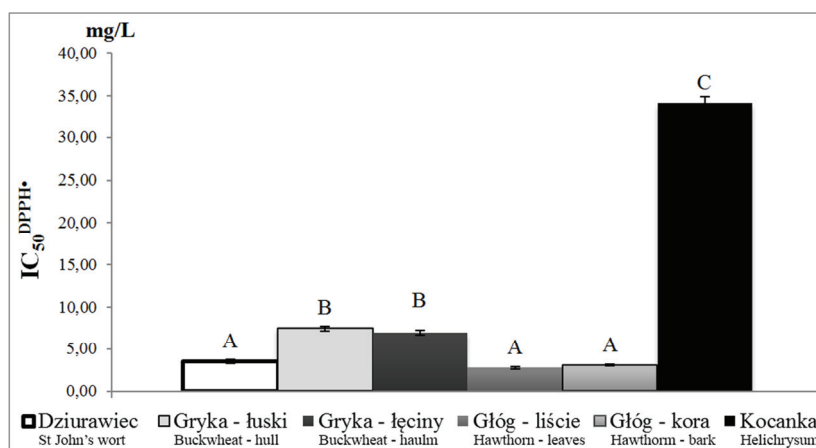
Objaśnienia: / Explanatory notes:

s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation;

A, B, C – różne litery oznaczają różnice statystycznie istotne przy $p \leq 0,01$ / different letters denote statistically significant differences at $p \leq 0.01$; (-) – brak różnic statystycznie istotnych / no statistically significant differences.

te mogą wynikać z wysokiej zmienności udziału rutyny w surowcu gryczanym. Zawartość rutozydu w całkowitej puli związków fenolowych gryki waha się od ok. 5 % (ziarniaki) do 59 % (liście) [12]. Najslabsze właściwości ochronne wobec liposomów PC utlenianych promieniowaniem UVC wykazał ekstrakt kocanki ($IC_{50}^{PC} = 115,06$ mg/l). Aktywność przeciwutleniająca tego ekstraktu była ponad 200-krotnie niższa od wartości wyznaczonej w obecności kwercetyny ($IC_{50}^{PC} = 0,53$ mg/l), stanowiącej substancję odniesienia (tab. 1). Według Özgen i wsp. [22] wodny ekstrakt kocanki piaskowej (*Helichrysum earenarium*) wykazuje silne właściwości ochronne w stosunku do liposomów otrzymanych z fosfatydylocholiny wyekstrahowanej z mózgow szczurzych, utlenianych $FeCl_3$. Niewykluczone, że brak zgodności rezultatów badań własnych z przedstawionymi przez tych autorów jest związany z zastosowaniem różnych czynników utleniających błony liposomów.

Wyniki aktywności przeciwrodnikowej badanych ekstraktów przedstawiono na rys. 2. oraz w tab. 1, gdzie zestawiono wartości parametru $IC_{50}^{DPPH\cdot}$ także z polifenolami odniesienia. Najwyższą zdolność wygaszania rodnika $DPPH\cdot$ wykazały ekstrakty liści i kory głogu, natomiast najniższą ekstrakt kocanki. Ekstrakty z gryki słabiej neutralizowały wolny rodnik $DPPH\cdot$ w porównaniu z rutyną, co nie koresponduje z podanymi wyżej danymi aktywności przeciwutleniającej omawianych substancji w stosunku do liposomów PC utlenianych promieniowaniem UVC.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B, C – różne litery oznaczają różnice statystycznie istotne przy $p \leq 0,01$ / different letters denote statistically significant differences at $p \leq 0.01$; $n = 4$.

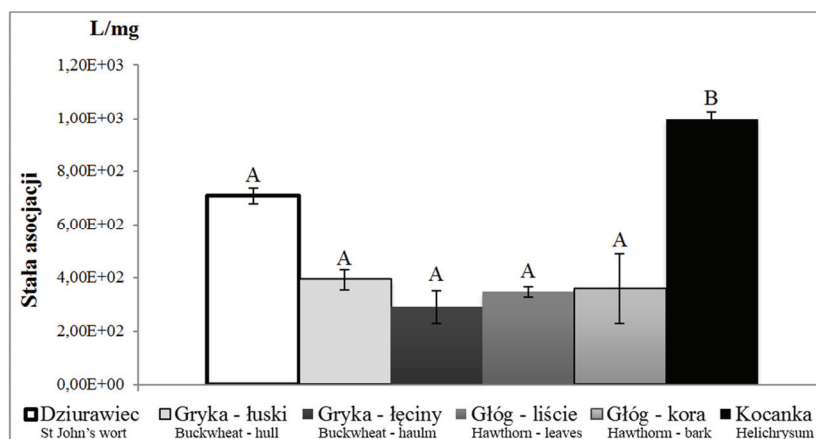
Rys. 2. Aktywność przeciwrodnikowa ($IC_{50}^{DPPH\cdot}$) badanych ekstraktów.

Fig 2. Antiradical activity of extracts studied.

Może to wynikać z faktu, że ochronne działanie składników ekstraktu w stosunku do błon liposomów utlenianych promieniowaniem UVC wiąże się m.in. z wychwytywaniem bardzo reaktywnych rodników hydroksylowych generowanych pod jego wpływem. Wolny rodnik $DPPH\cdot$ jest natomiast molekułą stabilną, jedynie imitującą w warunkach modelowych zachowanie się reaktywnych form tlenu *in vivo*. Wyniki badań dowodzą istnienia dodatniej korelacji pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą i przeciwrodnikową badanych ekstraktów ($r = 0,97$) oraz ich substancji odniesienia ($r = 0,94$), istotnej na poziomie $p \leq 0,01$. Na tej podstawie można sądzić, że zdolność do neutralizowania wolnych rodników przez badane ekstrakty jest prawdopodobnie podstawowym mechanizmem ich przeciwutleniającego działania.

Wartości stałej asocjacji pomiędzy ekstraktami przedstawiono na rys. 3. oraz w tab. 1., gdzie zestawiono wartości parametru K_a z substancjami odniesienia. Warto-

ści stałej wiązania badanych związków fenolowych i ekstraktów zmieniały się w przedziale od $1,40 \cdot 10^2$ l/mg do ok. $1 \cdot 10^3$ l/mg, natomiast w obecności kwercetyny wartość K_a była najwyższa i wyniosła $1,23 \cdot 10^4$ l/mg (tab. 1).



Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B, C – różne litery oznaczają różnice statystycznie istotne przy $p \leq 0,01$ / different letters denote statistically significant differences at $p \leq 0.01$; $n = 3$.

Rys. 3. Wartości stałej asocjacji (K_a) badanych ekstraktów.

Fig. 3. Value of association constant (K_a) of extracts studied.

Nie wykazano istotnych różnic stałej wiązania między ekstraktami z dziurawca, gryki oraz głogu. Ekstrakt z kocanki, jako drugi po kwercetynie, najsilniej wiązał się z błonami liposomów PC ($p \leq 0,01$), co można tłumaczyć lipofilnym charakterem izosalipurpozydu obecnego w tym ekstrakcie [14, 16]. Özgen i wsp. [22] sugerują, że o wartościach potencjału przeciwutleniającego substancji mogą decydować (obok składu i warunków prowadzenia procesu) również inne czynniki. Jednym z nich może być zdolność związków polifenolowych do tworzenia kompleksów z dwuwarstwą lipidową błon liposomów PC. Bardzo wysoka aktywność przeciwutleniająca kwercetyny była wysoko ujemnie skorelowana z oznaczoną stałą asocjacji ($r = -0,990$). Może to oznaczać, że silne wiązanie molekuł tego przeciwutleniacza z błoną liposomów chroni ją przed peroksydacją. Kwercetyna, w przeciwieństwie do glikolizowanej formy tego flawonoidu – rutyny, ma płaską strukturę cząsteczki [33], która może ułatwiać jej wnikanie w głąb dwuwarstwy lipidowej [19]. Taką strategiczną lokalizację kwercetyny w błonie liposomów fosfolipidowych potwierdziła jej około 28-krotnie wyższa wartość stałej asocjacji w porównaniu z rutyną. Rutyna wykazywała przy tym około 150-krotnie niższą efektywność inhibicji peroksydacji lipidów, co jest rezultatem zbliżonym do wyników badań innych autorów [1]. Dużo niższa aktywność przeciwutleniają-

ca rutozydu względem kwercetyny jest najprawdopodobniej efektem występowania przeszkód sterycznych związanych z podstawnikami cukrowymi w tej cząsteczce [18]. Mogą one znacząco ograniczać zdolność rutyny do wnikania w głąb błony i w konsekwencji w dużym stopniu obniżać zdolności chroniące błonę przed penetracją wolnych rodników. Verstraeten i wsp. [35, 36] podają, że epikatechina oraz jej polimery (procyjanidyny) wykazują znaczną i zależną od długości łańcucha procyjanidynowego adsorpcję molekuł w rejon polarny błony. W niniejszej pracy nie potwierdzono jednak istotności korelacji pomiędzy oznaczoną aktywnością przeciwutleniającą a wartościami stałej wiązania epikatechiny oraz ekstraktów polifenolowych i pozostałych związków fenolowych (za wyjątkiem kwercetyny). Najniższa wartość stałej asocjacji epikatechiny ($K_a = 1,40 \cdot 10^2$ l/mg) może natomiast oznaczać jedynie jej powierzchnię lokalizację w błonie liposomów, która nie sprzyja niwelacji tlenków i nadtlenków lipidów oraz skutecznej ochronie błon.

Wnioski

1. Ekstrakty polifenolowe dziurawca, gryki oraz głogu wykazały wysoką aktywność przeciwutleniającą w stosunku do błon liposomów PC utlenianych promieniowaniem UVC.
2. Właściwości przeciwrodnikowe w stosunku do wolnego rodnika DPPH[•] badanych ekstraktów oraz wysoki współczynnik korelacji ($r = 0,97$) pomiędzy aktywnościami przeciwutleniającą i przeciwrodnikową wskazują, że neutralizowanie wolnych rodników przez badane ekstrakty jest podstawowym mechanizmem ich przeciwutleniającego działania.
3. Możliwość głębokiego zakotwiczenia molekuł kwercetyny w błonie liposomów PC wzmacnia jej efektywność przeciwutleniającą poprzez skuteczniejsze wychwytywanie wolnych rodników atakujących błonę.
4. Wyniki badań z zastosowaniem liposomów fosfolipidowych wskazują na możliwe ochronne działanie naturalnych polifenoli wobec procesów peroksydacji lipidów błon komórkowych.

Praca naukowa współfinansowana przez Katedrę Żywienia Zwierząt i Paszoznawstwa oraz ze środków przyznanych przez MNiSW na badania w latach 2011-2013, grant nr NN312 26363.

Dr inż. Małgorzacie Korzeniowskiej z Katedry Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu dziękujemy za udostępnienie surowca gryki.

Literatura

- [1] Becker E.M., Ntouma G., Skibsted L.H.: Synergism and antagonism between quercetin and other chain-breaking antioxidants in lipid systems of increasing structural organization. *Food Chem.*, 2007, **103**, 1288-1296.
- [2] Botsoglou N.A., Christaki E., Fletouris D.J., Florou-Paneri P., Spais A.B.: The effect of dietary oregano essential oil on lipid oxidation in raw and cooked chicken during refrigerated storage. *Meat Sci.*, 2002, **62**, 259-265.
- [3] Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C.: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 1995, **28**, 25-30.
- [4] Chen Ch., Pearson A.M., Gray J.I.: Effects of synthetic antioxidants (BHA, BHT and PG) on the mutagenicity of IQ-like compounds. *Food Chem.*, 1992, **43**, 177-183.
- [5] Dunlavy K.A., Lamkey J.W.: Dextrose level and holding time affects on warmed-overflavor of beef top roundroasts. *Anim. Sci. Res. Report*, 1993, **77**, 73-77.
- [6] Evans P., Halliwell B.: Free radicals and hearing. Cause, consequence, and criteria. *Ann N. Y. Acad. Sci.* 1999, **884**, 19-40.
- [7] Ferrari C.K.B., Torres E.A.F.S.: Biochemical pharmacology of functional foods and prevention of chronic diseases of aging. *Biomed. Biopharmacother.*, 2003, **57**, 251-260.
- [8] Gabrielska J., Korzeniowska M., Wojdyło A.: Antioxidative effect of plant extracts and flavones on liposome and erythrocyte membranes. *Pol. J. Food Nutr Sci.*, 2007, **4**, 145-150.
- [9] Gutiérrez M.E., García A.F., Africa de Madariaga M., Sagrista M.L., Casadó F.J., Mora M.: Interaction of tocopherols and phenolic compounds with membrane lipid components: evaluation of their antioxidant activity in a liposomal model system. *Life Sci.*, 2003, **72**, 2337-2360.
- [10] Halliwell B.: Lipid peroxidation, antioxidants and cardiovascular disease: how should we move forward? *Cardiovasc. Res.*, 2000, **47**, 410-418.
- [11] Hęś M., Jeżewska M., Szymandera-Buszka K., Gramza-Michałowska A.: Wpływ dodatków przeciwutleniających na wybrane wskaźniki wartości odżywczej mięsa suszonego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **5 (78)**, 94-106.
- [12] Holasova M., Fiedlerova V., Smrcinova H., Orsak M., Lachman J., Vavreinovaa S.: Buckwheat - the source of antioxidant activity in functional foods. *Food Res. Int.*, 2002, **35**, 207-211.
- [13] Iacopini P., Baldi M., Storch P., Sebastiani L.: Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions. *J. Food Comp. Anal.*, 2008, **21**, 589-598.
- [14] Kohlmünzer S.: *Farmakognozja*. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 1998, ss. 168-169.
- [15] Lanigan R.S., Yamarik T.A.: Final report on the safety assessment of BHT. *Int. J. Tox.*, 2002, **21**, 19-94.
- [16] Lemberkovics É., Czinner E., Szentmihályi K., Balázs A., Szőke É.: Comparative evaluation of *Helichrysi flos* herbal extracts as dietary sources of plant polyphenols, and macro- and microelements. *Food Chem.*, 2002, **(78)**, 119-127.
- [17] Lentz, B.R., Barenholz Y., Thomson T.E.: Fluorescence depolarization studies of phase transitions and fluidity in phospholipid bilayers. 1. Single Component phosphatidylcholine liposomes. *Biochem.*, 1976, **15 (20)**, 4521-4528.
- [18] López M., Martínez F., Del Valle C., Ferrit M., Luque R.: Study of phenolic compounds as natural antioxidants by a fluorescence method. *Talanta*, 2003, **60**, 609-616.
- [19] Movileanu L., Neagoe I., Flonta M.L.: Interaction of antioxidant quercetin with planar lipid bilayer. *Int. J. Pharm.*, 2000, **205**, 135-146.
- [20] Muszyńska A., Pyrkosz-Biardzka K., Korzeniowska M., Gabrielska J., Kopeć W.: Polyphenols in emulsion and liposomes as effective protectors of meat products against oxidation. *New Concept in*

- Food Evaluation. Nutraceuticals – Analyses – Consumer., ed. by T. Trziszka, M. Oziembłowski. 2009, pp. 154-163. Wyd. Uniw. Przyrod. we Wrocławiu, Wrocław 2009.
- [21] Oszmiański J.: Sposób otrzymywania aktywnych biologicznie proantocyjanidyn z owoców roślinnych. Patent PL 169082 B1, 1996.
- [22] Özgen U., Mavi A., Terzi Z., Maksut Coşkun, Yıldıırım A.: Antioxidant activities and total phenolic compounds amount of some asteraceae species. Turkish J. Pharm. Sci., 2004, **1**, 203-216.
- [23] Öztürk N., Tunçel M., Potoğlu-Erkara İ.: Phenolic compounds and antioxidant activities of some Hypericum species: A comparative study with *H. perforatum*. Pharm. Biol., 2009, **47**, 120-127.
- [24] Rey A.I., Kerry J.P., Lynch P.B., Lopez-Bote C.J., Buckley D.J., Morrissey P.A.: Effect of dietary oil and alpha-tocopheryl acetate supplementation on lipid (TBARS) and cholesterol oxidation in cooked pork. J. Anim. Sci., 2001, **79**, 1201-1208.
- [25] Rohr G.E., Meier B., Sticher O.: Quantitative reversed-phase high performance liquid chromatography of procyanidins in Crataegus leaves and flowers. J. Chrom. A., 1999, **835**, 59-65.
- [26] Salejda A.M., Krasnowska G., Tril U.: Próba wykorzystania przeciwutleniających właściwości ekstraktu zielonej herbaty w produkcji modelowych przetworów mięsnych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2011, **5 (78)**, 107-118.
- [27] Sánchez-Moreno C., Larrauri J.A., Saura-Calixto F.: A Procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. J. Sci. Food Agric., 1998, **76**, 270-276.
- [28] Sharma V.K., Bajaj H., Kalonia D.S.: Reversible self-association of pharmaceutical proteins: characterization and case studies. In: Formulation and Process Development Strategies for Manufacturing Biopharmaceuticals, Ed. by F. Jameel., S. Hershenson. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2010, p. 431.
- [29] Sokół-Lętowska A., Oszmiański J., Wojdyło A.: Antioxidant activity of the phenolic compounds of hawthorn, pine and skullcap. Food Chem., 2007, **103**, 853-859.
- [30] Spiel J.A., Pliszka M.A., Borowski J., Gutkowska A.: Skład chemiczny, cechy sensoryczne i właściwości przeciwutleniające sękacza mazurskiego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2011, **6 (79)**, 119-131.
- [31] Statistica (data analysis software system), version 10. www.statsoft.com. StatSoft, Inc.: 2011.
- [32] Tepe B., Sokmen M., Akpulat A.H., Sokmen A.: *In vitro* antioxidant activities of the methanol extracts of four Helichrysum species from Turkey. Food Chem., 2005, **90**, 685-689.
- [33] Van Acker S.A.B.E., van den Berg D.-J., Tromp M.N.J.L., Griffioen D.H., van Bennekom W.P., van der Vijgh W.J.F., Bast A.: Structural aspects of flavonoids. Free Radical Biol. Med., 1996, **20**, 331-342.
- [34] Verkman A.S.: The Quenching of an intermembrane fluorescent probe phloreti through bilayers, Bioch. Biophys. Acta, 1979, **599**, 370-379.
- [35] Verstraeten S.V., Keen C.L., Schmitz H.H., Fraga C.G., Oteiza P.I.: Flavan-3-ols and procyanidins protect liposomes against lipid oxidation and disruption of the bilayer structure. Free Radical Biol. Med., 2003, **(1) 34**, 84-92.
- [36] Verstraeten S.V., Oteiza P.I., Fraga C.G.: Membrane effects of Cocoa procyanidins in liposomes and Jurkat T Cells. Biol. Res., 2004, **37**, 293-300.
- [37] Vijayanathan V., Thomas T., Sigal L.H., Thomas T.J.: Direct measurement of the association constant of Her2/neu antisense oligonucleotide to its target RNA sequence using a molecular beacon. Antisense Nucl. Acid Drug Dev., 2002, **12**, 225-233.
- [38] Waszkowiak K., Dolata W.: The application of collagen preparations as carriers of rosemary extract in the production of processed meat. Meat Sci., 2007, **75**, 178-183.
- [39] Yun-Ching Ch., Kai-Xun H., An-Chung H., Yung-Chyuan H., Chau-Jong W.: Hibiscus anthocyanins-rich extract inhibited LDL oxidation and oxLDL-mediated macrophages apoptosis. Food Chem. Tox., 2006, **44**, 1015-1016.

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF NATURAL POLYPHENOLIC EXTRACTS FROM SELECTED PLANTS IN MODEL SYSTEMS

S u m m a r y

The objective of the study was to determine the antioxidant properties of selected plant extracts from St John's wort, buckwheat, hawthorn, helichrysum, as well as their important polyphenol constituents towards phosphatidylcholine liposome membranes (PC) oxidized with UVC radiation. Also, there were determined the antiradical properties of those substances towards the free radical 2,2-diphenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH[•]) and the membrane association constants using a DPH (1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien) probe. There was confirmed the following relation of the antioxidant activities of the extracts, expressed as an IC_{50}^{PC} parameter: hawthorn – bark (21.69 mg/l) > St John's wort (25.45 mg/l) > buckwheat – hull (30.33 mg/l) > hawthorn – leaves (32.52 mg/l) > buckwheat – haulm (37.47 mg/l) > helichrysum (115.06 mg/l). The antioxidant activity of selected polyphenol components changed as follows: quercetin (0.53 mg/l) > epicatechin (29.19 mg/l) > chlorogenic acid (62.59 mg/l) > rutin (78.97 mg/l). The positive correlation between the antioxidant activity of the extracts studied and phenolic compounds, and the antiradical activity ($r \geq 0.94$) indicates that the mechanism of their antioxidant activity consists in neutralizing free radicals. From among the flavonoids studied, the quercetin showed the highest antioxidant activity, a high antiradical activity ($IC_{50}^{DPPH^{\bullet}} = 2.51$ mg/l), and a high association constant towards the liposome membrane ($K_a = 11.23 \cdot 10^3$ l/mg). The quercetin molecules may deeply anchor into the liposome membrane, therefore, free radicals are obstructed when penetrating into the inside of the membrane; for that reason, the antioxidant effectiveness of the liposome membrane is enhanced.

Key words: polyphenol extracts, flavonoids, free radicals, phospholipid liposomes, lipid oxidation, association constant ☒

ŚLAWOMIR PIETRZYK, TERESA FORTUNA, OLGA WOJTANOWSKA

WPLYW STOPNIA UTLENIENIA SKROBI ZIEMNIACZANEJ NA JEJ ACETYLACJĘ I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu poziomu utleniania skrobi ziemniaczanej na jej acetylację oraz porównanie właściwości fizykochemicznych i reologicznych uzyskanych modyfikatów. Skrobię poddano procesowi utleniania chloranem(I) sodu w ilości 10 i 20 g Cl/kg skrobi, a następnie acetylacji przy użyciu bezwodnika kwasu octowego. Skrobie modyfikowane przebadano pod względem efektywności przeprowadzonych procesów. W celu określenia właściwości fizykochemicznych uzyskanych skrobi oznaczono: wodochłonność, rozpuszczalność w wodzie w temp.: 50, 60 i 70 °C oraz podatność na retrogradację 2 % kleików skrobiowych. Ponadto wyznaczono termodynamiczną charakterystykę kleikowania z wykorzystaniem DSC. Badania reologiczne obejmowały charakterystykę kleikowania skrobi przy użyciu RVA oraz lepkość graniczną. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wpływ poziomu utleniania skrobi na efektywność jej acetylacji. Proces acetylacji we wszystkich skrobiach spowodował obniżenie wartości parametrów termodynamicznej charakterystyki kleikowania wyznaczonych za pomocą DSC oraz podatności na retrogradację. Ponadto zastosowane modyfikacje wpłynęły na zmiany analizowanych właściwości fizykochemicznych i reologicznych.

Słowa kluczowe: skrobia utleniona, acetylacja, właściwości fizykochemiczne

Wprowadzenie

Skrobia jest naturalnym i odnawialnym surowcem przetwórczym wykorzystywanym w wielu gałęziach przemysłu. Jednak właściwości fizykochemiczne i reologiczne skrobi naturalnych ograniczają ich wykorzystanie, uniemożliwiając otrzymanie produktów gotowych o pożądanych właściwościach fizykochemicznych. Z tego względu skrobię naturalną poddaje się procesom modyfikacji [22, 23]. Modyfikacje chemiczne umożliwiają otrzymywanie skrobi o zamierzonych właściwościach fizykochemicznych. Podatność na modyfikację chemiczną skrobi wynika z jej budowy – ma ona wolne grupy hydroksylowe, które mogą ulegać np. reakcjom utlenienia lub estryfikacji.

Dr inż. S. Pietrzyk, prof. dr hab. T. Fortuna, mgr inż. O. Wojtanowska, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

W trakcie reakcji utlenienia skrobi grupy hydroksylowe ulegają utlenieniu do grup karbonylowych i karboksylowych. Estryfikacja polega natomiast na reakcji skrobi z kwasem, w wyniku czego jej grupy hydroksylowe ulegają podstawieniu resztą kwasu np. octowego, propionowego czy mrówkowego [2].

Obecnie w celu uzyskania skrobi o zamierzonych właściwościach fizykochemicznych i reologicznych stosuje się modyfikacje podwójne (kombinowane) tzn. dwoma sposobami (np. modyfikacja fizyczna i chemiczna) lub z wykorzystaniem dwóch reagentów [14, 27]. Jednym z przykładów modyfikacji podwójnej jest skrobia utleniona acetylowana, która została dopuszczona do stosowania w żywności i oznaczona jako E 1451. Jest to skrobia, która poddana została utlenieniu za pomocą chloranu(I) sodu, a następnie acetylowana za pomocą bezwodnika kwasu octowego [19]. Ze względu na właściwości fizykochemiczne często jest stosowana w przemyśle spożywczym do wyrobów cukierniczych [9].

Na właściwości fizykochemiczne skrobi modyfikowanych wpływ ma wiele różnych czynników, np. pochodzenie botaniczne skrobi, rodzaj użytego reagenta, czas i warunki reakcji. Dodatkowo w metodach kombinowanych na właściwości fizykochemiczne uzyskanych skrobi duży wpływ ma rodzaj wcześniejszej modyfikacji.

Celem pracy było określenie wpływu stopnia utlenienia skrobi na jej acetylację oraz właściwości fizykochemiczne i reologiczne uzyskanych skrobi modyfikowanych.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiła skrobia ziemniaczana wyprodukowana w zakładach PEPEES S.A. Łomża (Polska), którą poddawano procesowi utleniania na dwóch poziomach, a następnie acetylacji.

Modyfikację chloranem(I) sodu prowadzono wg Forsell i wsp. [1]. Sporządzano 40 % zawiesinę wodną skrobi, do której dodawano stopniowo wodnego roztworu NaClO. Modyfikację wykonywano w temp. 20 ± 2 °C, mieszając zawiesinę skrobi w środowisku alkalicznym (pH = 10,0) przez 50 min. Następnie mieszaninę reakcyjną neutralizowano 1 M roztworem H_2SO_4 do pH = 7,0. Ilość użytego NaClO do utlenienia była równoważna 10 i 20 g Cl/kg skrobi. Skrobie następnie przemywano, suszono w temp. pokojowej 48 h, rozdrabniano i przesiewano przez sita mechaniczne (średnica oczek 0,2 mm).

Proces acetylacji prowadzono zgodnie z metodą Mężyńskiego [13]. Do 200 g skrobi dodawano 460 g wody i sporządzano zawiesinę. Następnie do zawiesiny dodawano 15 cm³ bezwodnego kwasu octowego (z szybkością 1cm³/min), cały czas utrzymując pH w zakresie 8 - 9 (przy użyciu 2 % NaOH). Po dodaniu reagenta mieszaninę jeszcze mieszano 15 min. Po tym czasie doprowadzano pH mieszaniny do wartości 5,2 - 5,6 przy użyciu 10 % HCl. Następnie skrobie przemywano, suszono, rozdrabniano i przesiewano podobnie jak po utlenieniu.

Efektywność procesów utleniania i acetylacji sprawdzano poprzez wyznaczenie w skrobiach modyfikowanych zawartości grup karboksylowych [6], karbonylowych [24] i acetylowych [26].

W celu określenia właściwości fizykochemicznych skrobi naturalnej i uzyskanych skrobi modyfikowanych oznaczano:

1. Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie w temp.: 50, 60 i 70 °C zmodyfikowaną metodą Leacha [17];
2. Termodynamiczną charakterystykę kleikowania skrobi przy użyciu kalorymetru skaningowego DSC 204F1 (Phoenix Netsch, Niemcy). Mieszaninę skrobi i wody (1 : 3) zamykano hermetycznie w naczynkach aluminiowych i pozostawiano na 24 h w celu nawilżenia. Następnie próbki ogrzewano w kalorymetrze w zakresie temp. 20 - 100 °C z szybkością wzrostu temperatury 10 °C/min. Jako wzorzec odniesienia stosowano puste naczynko kalorymetryczne. Z termogramów kleikowania preparatów skrobiowych oznaczano temperaturę: początku T_o , piku T_p , końca piku T_k oraz entalpię przemiany ΔH (J/g);
3. Lepkość graniczną w temp. 25 °C skrobi rozpuszczonej w 0,5M KOH. Czas swobodnego opadania roztworu skrobi o stężeniach od 0,0006 do 0,02 g/cm³ mierzono przy użyciu wiskozymetru kapilarnego Ubbelode ($k = 0,009631$) z automatycznym systemem pomiaru czasu ViscoClock (Schott Instruments, Niemcy). Na podstawie zależności η_{sp}/c względem c wyznaczano lepkość graniczną z równania Hugginsa:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

gdzie: η_{sp} – lepkość właściwa, c – stężenie [g/cm³], $[\eta]$ – lepkość graniczna [cm³/g], k' – stała Hugginsa.

4. Charakterystykę kleikowania 10 % (m/m) zawiesin skrobiowych przy użyciu Rapid Visco Analyser (Perten Instruments, Warriewood, Australia). Próbki (cały czas mieszane z szybkością 160 rpm) ogrzewano w temp. od 50 do 95 °C w ciągu 5,5 min, przetrzymywano w temp. 95 °C przez 5 min, chłodzono do temp. 50 °C w ciągu 5 min i na koniec przetrzymywano w temp. 50 °C przez 5 min. Z wiskogramów odczytywano: temperaturę kleikowania (T_p), lepkość maksymalną w czasie ogrzewania (PV), lepkość w temp. 95 °C (HPV), lepkość końcową w temp. 50 °C (FV), spadek lepkości przy ogrzewaniu, wartość: PV–HPV (BD), wzrost lepkości w trakcie chłodzenia, wartość: FV–HPV (SB);
5. Podatność na retrogradację 2 % kleików skrobiowych w ciągu 14 dni metodą turbidymetryczną [7].

Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach. W celu określenia istotności różnic między wartościami średnimi badanych parametrów zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test Tukey'a na poziomie istotności $p = 0,05$. Obliczenia wykonywano w programie Excel.

Wyniki i dyskusja

Zawartość grup karboksylowych i karbonylowych w skrobiach utlenionych wzrastała wraz z ilością dodanego chloranu(I) sodu (tab. 1). Zawartość grup acetylowych natomiast była uzależniona od stopnia utlenienia skrobi i była najmniejsza w skrobi nieutlenionej, a największa w skrobi utlenionej na II poziomie. Wzrastająca podatność na proces acetylacji wraz ze stopniem utlenienia skrobi spowodowana była prawdopodobnie lepszym dostępem reagenta do wnętrza ziarna skrobiowego, którego struktura wewnętrzna została osłabiona wcześniejszym procesem utlenienia. W uzyskanych skrobiach utlenionych zawartość grup karboksylowych wynosiła od 0,036 do 0,052 % natomiast acetylowych od 0,816 do 1,766 %. Rozporządzenie Ministra Zdrowia [18] określa w przypadku takich skrobi dopuszczalną zawartość grup karboksylowych na poziomie 1,3 %, a acetylowych 2,5 %. Skrobie te więc spełniały wymagania dopuszczenia do stosowania w przemyśle spożywczym w Polsce.

Tabela 1

Zawartość grup karboksylowych, karbonylowych, acetylowych w skrobi ziemniaczanej po procesach modyfikacji.

Content of carboxyl, carbonyl, acetyl groups in potato starch after modification processes.

Skrobia Starch	Grupy karboksylowe Carboxyl groups [%]	Grupy karbonylowe Carbonyl groups [%]	Grupy acetylowe Acetyl groups [%]
Acetylowana Acetylated	nd	nd	0,816 ± 0,017
Utleniona I Oxidised I	0,036 ± 0,005	0,028 ± 0,007	nd
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	nd	nd	1,572 ± 0,038
Utleniona II Oxidised II	0,052 ± 0,005	0,056 ± 0,010	nd
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	nd	nd	1,766 ± 0,030

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;

Małymi literami w kolumnach oznaczono wartości średnie nie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $p = 0,05$. / The same small letters in columns indicate mean values that are not statistically significantly different at $p = 0.05$.

nd – nie oznaczano / not determined

W tab. 2. przedstawiono zdolność wiązania wody i rozpuszczalność skrobi w wodzie w temp.: 50, 60 i 70 °C. Zarówno w temp. 50 °C, jak i 60 °C acetylacja spowodowała wzrost zdolności wiązania wody skrobi naturalnej, jak i utlenionej na II poziomie. W skrobi utlenionej na I poziomie stwierdzono również wzrost tego parametru, ale był on statystycznie nieistotny ($p = 0,05$). Sam proces utlenienia spowodował natomiast, że uzyskane skrobie były całkowicie rozpuszczalne w temp. 70 °C i niemożliwe było oznaczenie zdolności wiązania wody w tej temperaturze. Na zdolność wiązania wody w skrobi główny wpływ ma amylopektyna [21]. Wprowadzenie nowych podstawników do ziarna skrobiowego w postaci grup karboksylowych oraz acetylowych prawdopodobnie osłabiło jej wewnętrzną strukturę i spowodowało lepsze wnikanie wody do jej wnętrza. Lee i Yoo [10] stwierdzili dodatnią korelację pomiędzy wzrastającą ilością grup acetylowych w skrobi ze słodkich ziemniaków a wzrostem jej rozpuszczalności w wodzie. Łatwiejsze wnikanie wody do rejonów amorficznych spowodowane obecnością w skrobi grup acetylowych wpłynęło na destabilizację jej rejonów

T a b e l a 2

Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.

Water binding capacity and water solubility of potato starch before and after modification processes.

Skrobia Starch	Zdolność wiązania wody Water binding capacity [g/g s.m.]			Rozpuszczalność Solubility in water [%]		
	50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Naturalna Native	1,16 ± 0,06	1,08 ± 0,02	25,54 ± 0,10	0,93 ± 0,07 ^a	0,99 ± 0,11	15,76 ± 0,28
Acetylowana Acetylated	1,46 ± 0,01	2,22 ± 0,04 ^a	35,32 ± 0,02	0,63 ± 0,06 ^a	5,71 ± 0,12	23,73 ± 0,30
Utleniona I Oxidised I	1,27 ± 0,03 ^a	2,49 ± 0,06 ^{a,b}	x	2,49 ± 0,20	3,62 ± 0,12	100
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	1,37 ± 0,07 ^a	2,69 ± 0,15 ^b	x	10,48 ± 0,38	13,70 ± 0,07	100
Utleniona II Oxidised II	1,98 ± 0,06	2,57 ± 0,05 ^b	x	3,41 ± 0,19	25,15 ± 0,19	100
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	2,37 ± 0,02	3,46 ± 0,22	x	22,05 ± 0,51	36,34 ± 0,44	100

Objaśnienia: / Explanatory notes:

x – preparat całkowicie się rozpuścił / preparation was completely dissolved.

Małymi literami w kolumnach oznaczono wartości średnie nie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $p = 0,05$. / The same small letters in columns indicate mean values that are not statistically significantly different at $p = 0.05$.

krystalicznych i w konsekwencji obniżenie temperatury kleikowania T_o i entalpii kleikowania ΔH (tab. 3).

Rozpuszczalność skrobi w wodzie w temp. 50 °C po procesie acetylacji zwiększała się jedynie w skrobiach wcześniej utlenionych. W skrobi utlenionej na poziomie II proces acetylacji spowodował większy wzrost jej rozpuszczalności (ponad 7-krotnie) niż w skrobi utlenionej na poziomie I (ok. 5-krotnie). W temp. 60 °C proces acetylacji spowodował natomiast wzrost rozpuszczalności we wszystkich skrobiach zarówno przed, jak i po procesie utlenienia. Rozpuszczalność skrobi w wodzie związana jest głównie z amylozą. Podczas procesów modyfikacji (w tym utlenienia i acetylacji) następuje depolimeryzacja amylozy zwiększająca rozpuszczalność skrobi w wodzie [8]. Mbougung i wsp. [12] stwierdzili, że rozpuszczalność skrobi w wodzie zwiększała się wraz ze wzrostem stopnia jej acetylacji.

Tabela 3

Termodynamiczna charakterystyka kleikowania skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.

Thermodynamic characteristics of potato starch gelatinization before and after modification processes.

Skrobia Starch	T_o [°C]	T_p [°C]	T_k [°C]	ΔH [J/g s.s.]
Naturalna / Native	$61,2 \pm 0,1^a$	$65,8 \pm 0,1$	$72,0 \pm 0,3^a$	$18,56 \pm 0,12^a$
Acetylowana / Acetylated	$58,8 \pm 0,2$	$63,8 \pm 0,2$	$69,9 \pm 0,2^b$	$18,15 \pm 0,19$
Utleniona I / Oxidised I	$61,0 \pm 0,2^a$	$65,0 \pm 0,1$	$71,7 \pm 0,2^a$	$18,82 \pm 0,21^a$
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	$59,5 \pm 0,1$	$64,2 \pm 0,2^a$	$69,9 \pm 0,2^b$	$17,73 \pm 0,21^b$
Utleniona II / Oxidised II	$60,1 \pm 0,1$	$64,3 \pm 0,2^a$	$70,4 \pm 0,2$	$18,63 \pm 0,09^a$
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	$57,3 \pm 0,1$	$62,4 \pm 0,1$	$68,4 \pm 0,1$	$17,62 \pm 0,11^b$

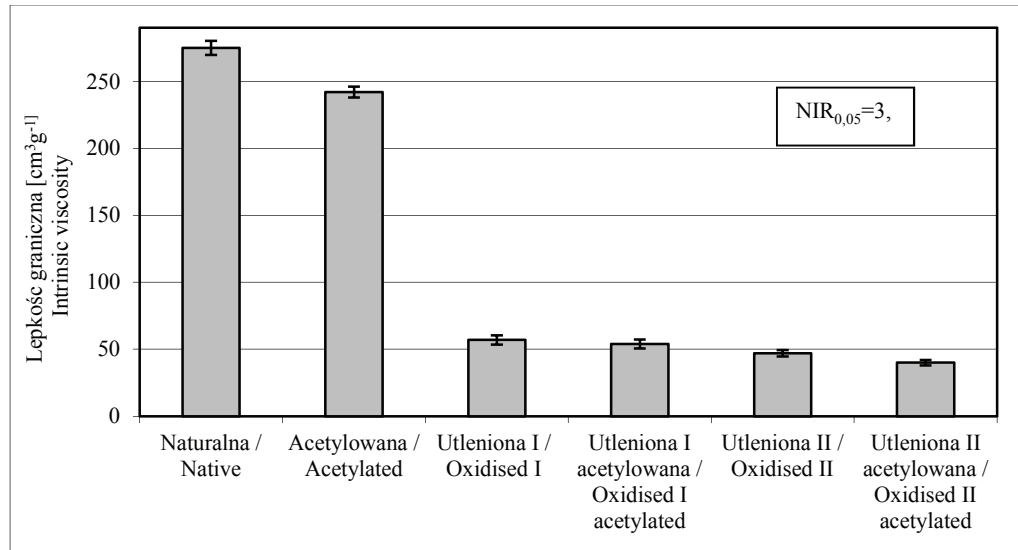
Objaśnienia: / Explanatory notes:

Małymi literami w kolumnach oznaczono wartości średnie nie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $p = 0,05$. / The same small letters in columns indicate mean values that are not statistically significantly different at $p = 0.05$.

Wyniki termodynamicznej charakterystyki kleikowania wyznaczone za pomocą DSC przedstawiono w tab. 3. Zastosowany proces acetylacji skrobi naturalnej i utlenionych obniżył wszystkie wyznaczone parametry charakterystyki kleikowania (T_o , T_p , T_k , ΔH). Obniżenie temp. początku piku przemiany (T_o) oraz entalpii przemiany (ΔH) związane było prawdopodobnie z obecnością w strukturze skrobi grup acetylowych, które ułatwiały wnikanie wody do jej wnętrza. Woolton i Bamunuarachchi [25] uważają, że każdy nowy podstawnik wprowadzony do skrobi osłabia jej strukturę wewnętrzną, obniżając entalpię kleikowania. Garg i Jana [3] stwierdzili, że wprowadzenie do

ziarna skrobi grup acetylowych niszczy strukturę krystaliczną skrobi. Według Liu i wsp. [11] natomiast wprowadzenie grup acetylowych powoduje osłabienie oddziaływań pomiędzy łańcuchami skrobiowymi, tym samym obniżając energię potrzebną do jej hydratacji.

Wartości lepkości granicznej skrobi naturalnej i modyfikowanych przedstawiono na rys. 1. Proces acetylacji wpłynął na obniżenie lepkości granicznej w przypadku skrobi naturalnej z $275 \text{ cm}^3/\text{g}$ do wartości $242 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz w przypadku skrobi utlenionej na poziomie II z $47 \text{ cm}^3/\text{g}$ do $40 \text{ cm}^3/\text{g}$. W pozostałych skrobiach proces acetylacji wpłynął w sposób statystycznie nieistotny ($p = 0,05$) na zmniejszenie lepkości granicznej. Wartości lepkości granicznej są ściśle skorelowane z masą cząsteczkową biopolimeru i pozwalają na ocenę wpływu procesów modyfikujących na degradację polimerów skrobiowych. Lepkość cząsteczek biopolimeru, które są rozproszone w stopniu uniemożliwiającym wzajemne oddziaływania, wpływa na lepkość rozpuszczalnika. Wpływ ten jest tym większy, im większa jest liczba makrocząsteczek w roztworze i im większa jest masa cząsteczkowa. Tak więc zmniejszenie lepkości granicznej preparatów skrobi modyfikowanych związany był z częściową depolimeryzacją polimerów skrobiowych w zastosowanych warunkach modyfikacji i związanym z tym zmniejszeniem masy cząsteczkowej. Zależność lepkości granicznej od stopnia utlenienia skrobi stwierdzono we wcześniejszej pracy [16].



Rys. 1. Lepkość graniczna skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.

Fig. 1. Intrinsic viscosity of potato starch before and after modification processes.

T a b e l a 4

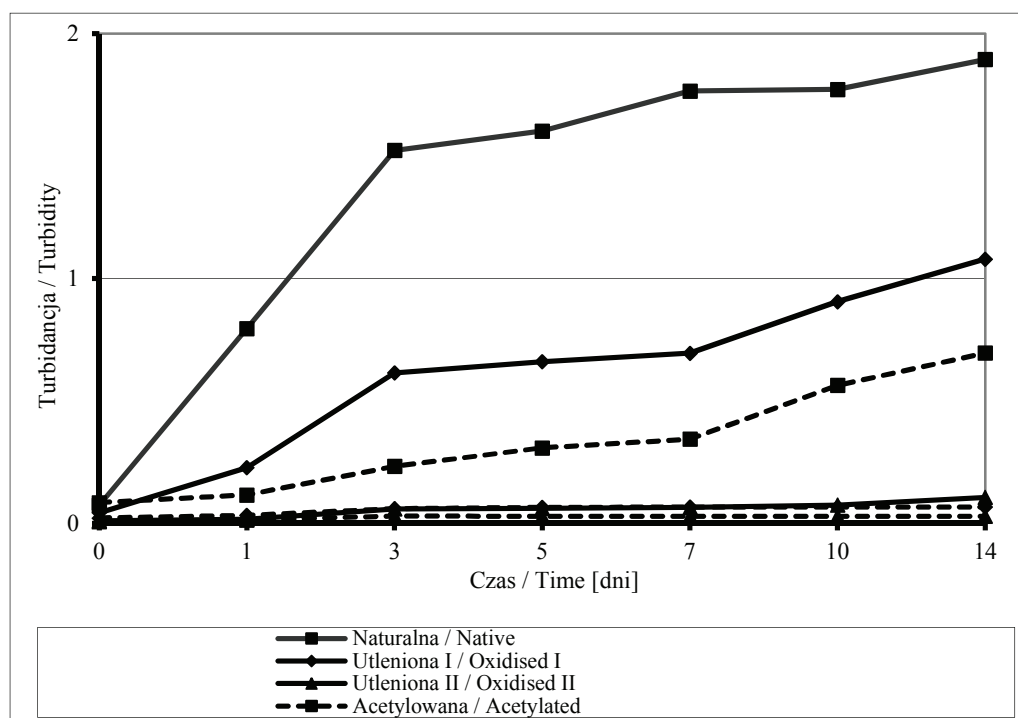
Parametry procesu kleikowania 10 % zawiesin skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.
Properties of gelatinization process of 10% suspensions of potato starch before and after modification processes.

Skrobia Starch	Parametry Parameters					
	T_p [°C]	PV [mPa·s]	HPV [mPa·s]	FV [mPa·s]	B_D [mPa·s]	SB [mPa·s]
Naturalna Native	$64,7 \pm 0,2^a$	7995 ± 75	1591 ± 25	3484 ± 21	6409 ± 29	1894 ± 27
Acetylowana Acetylated	$63,0 \pm 0,1$	6113 ± 22	1192 ± 5	1840 ± 2	4921 ± 18	648 ± 6
Utleniona I Oxidised I	$64,7 \pm 0,1^a$	3972 ± 17	150 ± 2	411 ± 7	3792 ± 17	232 ± 8
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	$64,1 \pm 0,1$	1380 ± 14	15 ± 1^a	32 ± 2^a	1374 ± 2	17 ± 1^a
Utleniona II Oxidised II	$63,6 \pm 0,1$	3160 ± 10	84 ± 1	127 ± 1	3076 ± 10	43 ± 1
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	$60,8 \pm 0,2$	1807 ± 37	31 ± 1^a	46 ± 1^a	1776 ± 37	15 ± 1^a

Objaśnienia jak pod tab. 3. / Explanatory notes as in Tab. 3.

Zmiany parametrów charakterystyki kleikowania skrobi naturalnej i uzyskanych skrobi modyfikowanych przedstawiono w tab. 4. Sam proces utlenienia spowodował obniżenie wszystkich wyznaczanych parametrów lepkości natomiast temperatura kleikowania (T_p) tylko w skrobi utlenionej na poziomie II. Proces acetylacji spowodował obniżenie temperatury kleikowania (T_p) wszystkich badanych skrobi i było ono największe w skrobi utlenionej na poziomie II (o ponad 2 °C). Zastosowane procesy acetylacji wpłynęły również na lepkość maksymalną skrobi (PV), która była uzależniona od stopnia jej utlenienia. Acetylacja skrobi utlenionej na poziomie II wpłynęła na zmniejszenie jej lepkości maksymalnej w mniejszym stopniu niż skrobi utlenionej na poziomie I. Dzięki temu skrobia ta miała większą lepkość maksymalną niż skrobia utleniona na poziomie I. W trakcie przetrzymywania kleików w temp. 95 °C, chłodzenia i przetrzymywania w temp. 50 °C lepkość wszystkich skrobi acetylowanych była mniejsza niż przed procesem acetylacji. Ponadto w tych temperaturach różnice pomiędzy wartościami lepkości skrobi utlenionych na I i II poziomie i acetylowanych były statystycznie istotne ($p = 0,05$). Procesy acetylacji skrobi naturalnej i utlenionych wpłynęły na podwyższenie stabilności termicznej w czasie ogrzewania i przetrzymywania w wysokiej temperaturze ich kleików, o czym świadczą wyższe wartości B – breakdown i SB – setback. Obniżenie temperatury kleikowania po procesach acetylacji spowodowane było wprowadzeniem nowych podstawników do struktury ziarna

skrobiowego, które spowodowały zmniejszenie sił oddziaływania w rejonach amorficznych i osłabiły wiązania wodorowe w niej występujące [4]. Obniżenie temperatury kleikowania skrobi naturalnej po procesach acetylacji zaobserwowali również Sodhi i Singh [20]. Obniżenie lepkości w całym zakresie kleikowania po procesach acetylacji prawdopodobnie spowodowane było depolimeryzacją wiązań glikozydowych, co wpłynęło na skrócenie łańcuchów amylozowych. Nur i Purwiyatno [14], w badaniach charakterystyki kleikowania, również stwierdzili, że proces acetylacji skrobi kukurydzianej utlenionej spowodował zmniejszenie lepkości i wzrost jej stabilności termicznej. Ponadto Gunaratne i Corke [5] wykazali zmniejszenie wszystkich parametrów kleikowania skrobi po hydrolizie kwasowej poddanej następnie procesowi acetylacji.



Rys. 2. Podatność na retrogradację 2 % kleików skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji, determinowaną czasem ich przechowywania.

Fig. 2. Vulnerability of 2 % pastes of potato starch to retrogradation before and after modification processes depending on time of storing them.

Na rys. 2. przedstawiono podatność na retrogradację 2 % kleików skrobi naturalnej i modyfikowanych w trakcie przechowywania. Po modyfikacji kleiki skrobi utlenionej na I stopniu i kleiki skrobi naturalnej acetylowanej miały podobną podatność na retrogradację, jak kleiki skrobi naturalnej, tylko niższe wartości, tzn. retrogradowały

systematycznie wraz z wydłużaniem czasu przechowywania. Acetylacja skrobi utlenionych spowodowała natomiast, że retrogradacja kleików z nich wytworzonych była bardzo niska i utrzymywała się praktycznie na stałym poziomie w całym okresie przechowywania. Zmniejszenie klarowności kleików skrobiowych jest związane ze wzrostem jej krystaliczności spowodowanej łączeniem się łańcuchów amylozowych w trakcie retrogradacji. Obecność podstawników acetylowych przeciwdziała łączeniu się łańcuchów amylozowych, tym samym wpływając na wysoką klarowność kleików skrobi acetylowanych [11]. W pracy wcześniejszej [15] stwierdzono również wpływ grup karboksylowych i karbonylowych na klarowność kleików skrobi utlenionych w trakcie przechowywania.

Wnioski

1. Stopień utlenienia skrobi ziemniaczanej miał wpływ na proces późniejszej acetylacji. Skrobia utleniona w większym stopniu była bardziej podatna na acetylację.
2. Proces acetylacji we wszystkich skrobiach wpłynął na obniżenie wartości parametrów termodynamicznej charakterystyki kleikowania wyznaczonych za pomocą DSC oraz podatności na retrogradację kleików skrobiowych przetrzymywanych 14 dni.
3. Acetylacja wszystkich skrobi spowodowała zmiany pod względem zdolności wiązania wody, rozpuszczalności w wodzie, lepkości granicznej oraz w charakterystyce kleikowania wyznaczonej za pomocą RVA. Zmiany te były uzależnione od stopnia utlenienia skrobi.

Literatura

- [1] Forssell P., Hamunen A., Autio K., Suorti T., Poutanen K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*, 1995, **47**, 371-377.
- [2] Fortuna T., Rożnowski J.: Skrobie modyfikowane chemicznie, ich właściwości i zastosowanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **2 (31)**, 16-29.
- [3] Garg S., Jana A.K.: Characterization and evaluation of acetylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. *Carbohydr. Polym.*, 2011, **83**, 1623-1630.
- [4] Gonzalez Z., Perez E.: Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Starch/Stärke*, 2002, **54**, 148-154.
- [5] Gunaratne A., Corke H.: Influence of prior acid treatment on acetylation of wheat, potato and maize starches. *Food Chem.*, 2007, **105**, 917-925.
- [6] ISO 11214:1996. Modified Starch. Determination of Carboxyl Group Content of Oxidized Starch.
- [7] Jacobson M.R., Obanui M., Becuiler J.M.: Retrogradation of starch from different botanic sources. *Cereal Chem.*, 1997, **74 (5)**, 511-518.
- [8] Lewandowicz G., Mączyński M.: Chemiczna modyfikacja skrobi. Cz. I. Modyfikacja skrobi ziemniaczanej. *Chemik*, 1990, **1**, 9-14.
- [9] Leszczyński W.: Zastosowanie skrobi modyfikowanych w przemyśle spożywczym cz. II Skrobie chemicznie modyfikowane. *Przem. Piek. Cuk.*, 2006, **6**, 6-8.

- [10] Lee H-Y., Yoo B.: Dynamic rheological and thermal properties of acetylated sweet potato starch. *Starch/Stärke*, 2009, **61**, 407-413.
- [11] Liu H., Ramsden L., Corke H.: Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated *ae*, *wx*, and normal maize starch. *Carbohydr. Polym.*, 1997, **34**, 283-289.
- [12] Mbougung P.D., Tenin D., Scher J., Tchiégang C.: Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *J. Food Eng.*, 2012, **108**, 320-326.
- [13] Mężyński L.: Acetylowanie skrobi. *Przem. Chem.*, 1972, **51/5**, 289-290.
- [14] Nur A., Purwiyatno H.: Gelatinization properties of white maize starch from three varieties of corn subject to oxidized and acetylated-oxidized modification. *Int. Food Res. J.*, 2010, **17**, 961-968.
- [15] Pietrzyk S., Fortuna T.: Wpływ rodzaju skrobi i warunków jej utleniania na retrogradację. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2 (43)**, 23-32.
- [16] Pietrzyk S., Juszczak L., Fortuna T., Łabanowska M., Bidzińska E., Błoniarczyk K.: The influence of Cu(II) ions on physicochemical properties of potato starch oxidised by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke* 2012, **64**, 272-280.
- [17] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. Leipzig, VEB Fachbuchverlag, 1968, 40 (in Germany).
- [18] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 grudnia 2010 r. w sprawie specyfikacji i kryteriów czystości substancji dodatkowych. *Dz. U.* 2010 r. Nr 2, poz. 3.
- [19] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych. *Dz. U.* 2010 r. Nr 232, poz. 1525.
- [20] Sodhi N.S., Singh N.: Characteristic of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J. Food Eng.*, 2005, **70**, 117-127.
- [21] Tester R.F., Morisson W.R.: Swelling and gelatinization of cereal starches I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem.*, 1990, **67**, 551-557.
- [22] Tharanathan R.N.: Starch-value addition by modification. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, **45**, 371-384.
- [23] Walkowski A., Lewandowicz G.: Skrobie modyfikowane właściwości technologiczne i zakres stosowania. *Przem. Spoż.*, 2004, **5**, 49-51.
- [24] Whistler R.L., BeMiller E., Paschall E.F.: *Starch Chemistry and Technology*. Academic Press, New York, 1967, vol 2, pp. 620-625.
- [25] Wootton M., Bamunuarachchi A.: Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. *Starch/Stärke* 1979, **31 (6)**, 201-204.
- [26] Wurzburg O.B.: Acetylation. *Method in Carbohydrate Chemistry*. Eds. R.L. Whistler, R.J. Smith, J.N. BeMiller and M.L. Wolfrom. Academic Press, Inc., New York 1964.
- [27] Zdybel E.: Właściwości preparatów skrobi ziemniaczanej poddanej modyfikacjom chemicznym i prażeniu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **4 (49)**, 19-31.

EFFECT OF OXIDATION LEVEL OF POTATO STARCH ON ITS ACETYLATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the effect of the oxidation level of potato starch on its acetylation and physicochemical properties. The starch was oxidised by chlorate(I) sodium at two concentrations: 10 and 20 g Cl per 1000 g d.m. of starch, and, next, acetylated using an acetic anhydride. The modified starches were examined as regards the effectiveness of the processes performed. In order to determine the physicochemical properties of the starches produced, the following was measured: water-

binding capacity, solubility in water at a temperature of 50, 60, and 70 °C, and vulnerability of 2 % starch pastes to retrogradation. Moreover, the thermodynamic characteristics of gelatinization was determined using DSC. The rheological analysis comprised the characteristics of gelatinization using RVA and the intrinsic viscosity. Based on the results obtained, it was found that the level of potato starch oxidation had an effect on the acetylation effectiveness thereof. In all the starches, the acetylation process caused the parameter values of thermodynamic characteristics of the gelatinization, determined using DSC, and the vulnerability to retrogradation to decrease. What is more, the modifications applied had an effect on the changes in the physicochemical and rheological properties analyzed.

Key words: oxidised starch, acetylation, physicochemical properties ☒

PIOTR ZARZYCKI, ALDONA SOBOTA, ŻANETA CIESIELSKA

WPLYW CZASU SKŁADOWANIA NA LICZBĘ OPADANIA ORAZ LEPKOŚĆ POZORNĄ KLEIKÓW MĄK PSZENNYCH

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu czasu składowania na zmiany liczby opadania oraz lepkości pozornej kleików mąk pszennych. Mąkę uzyskano w wyniku laboratoryjnego przemiału pszenicy, uprawianej przy dwu poziomach agrotechniki: podstawowym (A1) oraz zaawansowanym (A2 – zwiększone nawożenia azotowe, zaawansowana ochrona chemiczna). W szczególności badania miały na celu ustalenie zależności pomiędzy liczbą opadania a lepkością pozorną. Pomiary lepkości pozornej zawiesin wykonano stosując lepkościomierz rotacyjny – Mettler Rheomat RM 180 o współosiowym układzie cylindrów. Wykazano, że maksymalna oraz końcowa lepkość kleików ulegały zmianie w czasie składowania, a kierunek i intensywność przemian zależały od rodzaju mąki. W czasie składowania wykazano wzrost wartości liczby opadania i zmniejszenie lepkości pozornej kleików mąk pszennych, otrzymanych z przemiału ziarna pochodzącego z podstawowego poziomu agrotechniki (A1). Mąki pozyskane z przemiału ziarna z zaawansowanego poziomu agrotechniki charakteryzowały się bardziej stabilnymi właściwościami reologicznymi w czasie leżakowania. Stwierdzono istotną korelację liniową (Pearsona, $p < 0,05$) pomiędzy lepkością maksymalną oraz końcową kleików pszennych a wartością liczby opadania.

Słowa kluczowe: lepkość pozorna, liczba opadania, mąka pszenna, czas składowania

Wprowadzenie

Jakość pieczywa oraz innych produktów mącznych zależy w głównej mierze od procesu technologicznego oraz właściwości wypiekowych użytej mąki. Spośród metod stosowanych do oceny wartości wypiekowej mąki duże znaczenie ma oznaczanie liczby opadania [7, 19]. Liczba opadania jest wskaźnikiem świadczącym o aktywności amylolitycznej mąki, która decyduje o sile fermentacyjnej ciasta oraz właściwościach mięksamca chleba [13, 18, 19]. Wysoka aktywność amylolityczna sprzyja nadmiernej dekstrynizacji skrobi, prowadząc do wzrostu zawartości cukrów prostych, intensyfikując w ten sposób procesy fermentacyjne. Otrzymane pieczywo charakteryzuje się nieelastycznym i lepkiem mięksamcem oraz mocno zabarwioną i odstającą skórą [5]. Pie-

Dr inż. P. Zarzycki, dr inż. A. Sobota, mgr Ż. Ciesielska, Katedra Inżynierii i Technologii Zbóż, Wydz. Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin

czywo otrzymane z mąki o niskiej aktywności amylolitycznej ma natomiast małą objętość, bladą skórkę oraz suchy i kruszący się miękisz [13, 19].

Wielu autorów wskazuje na występującą rozbieżność pomiędzy zmierzoną liczbą opadania a rzeczywistą oznaczoną aktywnością amylolityczną [5, 8, 19]. Wg Graybosch i wsp. [8] dokładniejszą ocenę aktywności amylolitycznej mąki, w porównaniu z oznaczaniem liczby opadania, można uzyskać w wyniku pomiaru lepkości pozornej kleików otrzymanych w trakcie stopniowego ogrzewania wodnej zawiesiny mąki. Stopniowe podwyższanie temperatury w czasie pomiarów lepkości stwarza korzystniejsze warunki do aktywności amylaz, wydłużając czas ich działania. W czasie oznaczania liczby opadania inaktywacja enzymów zachodzi już po około 30 s [14, 19]. Wg Best i Mullera [1] wartość liczby opadania podawana w sekundach jest proporcjonalna do lepkości kleiku i odwrotnie proporcjonalna do aktywności amylolitycznej. Zmiany lepkości w czasie ogrzewania zawiesin mogą świadczyć także o innych właściwościach skrobi, takich jak: zdolność pęcznienia, kleikowania, odporność na ścinanie, zdolność do retrogradacji, pozwalając tym samym na pełniejszą ocenę wartości wypiekowej mąki. Istotne znaczenie ma np. określenie różnicy pomiędzy lepkością początkową, maksymalną oraz końcową [9, 16, 22]. Wg Sahlstrøm i wsp. [20] w piekarnictwie pożądana jest m.in. duża lepkość początkowa i końcowa oraz mała różnica pomiędzy lepkością maksymalną i końcową.

Ziarno bezpośrednio po zbiorze ma niską wartość przemiałową i wypiekową. Mąka z takiego ziarna ma zmniejszoną zdolność chłonięcia wody, a otrzymane ciasto jest lepkie i szybko rozpływa się podczas rozrostu [4, 25]. Zachodzące w czasie późniejszego dojrzewania ziarna procesy wpływają na poprawę jego właściwości technologicznych. Podwyższeniu ulega m.in. jakość glutenu oraz aktywność amylolityczna ziarna [23]. Podobne zależności obserwuje się w czasie składowania mąki. Leżakowanie mąki powoduje nie tylko zmianę barwy, ale w dość istotny sposób wpływa na jakość glutenu, właściwości amylolityczne, wodochłonność mąki oraz szybkość jej uwadniania [3, 23, 25]. Kleiki otrzymane z mąki poddanej procesowi leżakowania wykazują wyższą lepkość w porównaniu z kleikami z mąki „świeżej” [3, 24]. Prowadzone, przez różnych autorów, badania wskazują na istnienie optimum czasu leżakowania. Zbyt długie leżakowanie mąki może wpływać na wzrost kwasowości oraz niekorzystne zmiany smaku i zapachu [4, 25].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu czasu składowania mąk pszennych na zmiany wartości liczby opadania oraz lepkości pozornej kleików otrzymanych z badanych mąk. Określano zmiany lepkości początkowej, maksymalnej, mierzonej w temp. 95 °C oraz końcowej w czasie składowania.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły mąki otrzymane w wyniku przemiału laboratoryjnego ziarna 4 odmian pszenicy ozimej: Acteur, Legenda, Nadobna, Rapsodia, uprawianej przy zastosowaniu 2 poziomów agrotechniki, różniących się poziomem nawożenia azotowego (oznaczenia w pracy A1 i A2). W poziomie A2 zwiększono dawkę nawożenia o 40 kg/ha w stosunku do poziomu A1, stosowano także zwiększoną ochronę chemiczną. Pszenica pochodziła z COBORU, Stacja Doświadczalna Oceny Odmian Ciciwór, Punkt Doświadczalny Czesławice (zbiory 2010 r.). Otrzymaną mąkę przechowywano w szczelnie zamkniętych opakowaniach w temp. 25 °C.

Oznaczanie liczby opadania prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 3093:2010 [15]. Pomiary wykonywano bezpośrednio po przemiale (w dalszej części pracy przyjęto oznaczenie 0) oraz w mąkach leżakowanych przez 2, 4 i 6 tygodni. Oznaczenia każdorazowo wykonywano w trzech powtórzeniach.

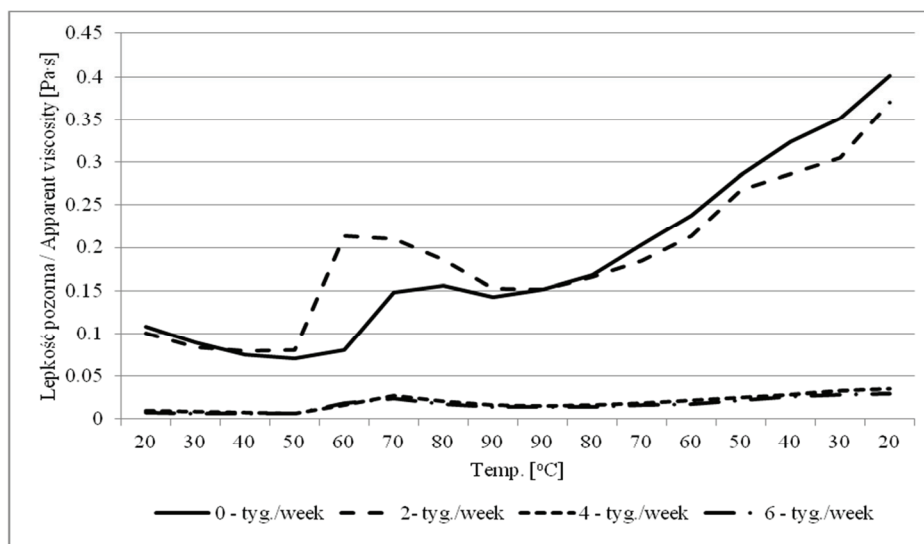
Lepkość pozorną mierzono w czasie ogrzewania zawiesin mąki od temp. 25 do 95 °C., a następnie chłodzenia od 95 do 25 °C wg wcześniej opracowanych procedur [27]. Przed etapem chłodzenia próby przetrzymywano w temp. 95 °C przez 15 min. W czasie ogrzewania i chłodzenia zachowywano stały gradient temp. 1 °C/min. Pomiary lepkości wykonywano przy każdorazowej zmianie temp. o 10 °C, w 3 powtórzeniach. Zastosowano zmienny gradient prędkości ścinania w zakresie od 200 do 1200 s⁻¹, ze skokową zmianą wartości co 200 s⁻¹. W przypadku każdego gradientu pomiary wykonywano przez 10 s. W pracy, ze względu na najniższe wartości odchyłeń standardowych, przedstawiono wyniki dla stałego gradientu prędkości ścinania 1200 s⁻¹. Oceniano zmiany lepkości zawiesin mąki w czasie 2-, 4- i 6-tygodniowego leżakowania, w odniesieniu do wartości lepkości zawiesin mąki oznaczonych bezpośrednio po przemiale. W badaniach zastosowano 15 % stężenie zawiesin mąki w wodzie destylowanej. Do pomiarów używano reometru rotacyjnego Mettler Rheomat RM 180 z oprogramowaniem RSI Orchestrator wersja V6.5.8., stosując jako system pomiarowy współosiowy układ cylindrów (średnice cylindrów: 32,54 i 30,00 mm).

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej w programie statystycznym SAS ver. 9.2. Obliczano wartości średnie, odchylenia standardowe oraz istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi (test Duncana, $p \leq 0,05$). Określano także współczynniki korelacji liniowej (Pearsona, $p \leq 0,05$) pomiędzy lepkością pozorną zawiesin mąki a liczbą opadania.

Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono charakterystyczne zmiany lepkości pozornej wodnych zawiesin badanych mąk w czasie ogrzewania i chłodzenia. Podobne tendencje zaobserwowano niezależnie od czasu składowania, poziomu agrotechniki oraz gradientu

prędkości ścinania stosowanego w czasie pomiaru lepkości pozornej. Przedstawione wyniki są średnią z trzech powtórzeń. W początkowej fazie ogrzewania, temp. od 25 do 55 °C, nastąpiło nieznaczne zmniejszenie lepkości, spowodowane stopniowym wzrostem temp. zawiesiny. W tym zakresie temperatury skrobia pszenna występuje w postaci nierozpuszczalnych granuli, wykazując ograniczoną zdolność do absorpcji wody i pęcznienia [2]. W temp. powyżej 55 °C. następował wzrost lepkości związany ze zwiększoną zdolnością skrobi do absorpcji wody i pęcznienia, prowadzącą do zmniejszenia ilości wody niezwiązanej [9]. Wzrost lepkości spowodowany był także rozpoczynającym się procesem kleikowania skrobi. Wg Sahlström i wsp. [20] istotny wpływ na początkową temperaturę kleikowania ma zawartość amylozy. Zróżnicowanie temp. kleikowania analizowanych mąk może zatem pośrednio świadczyć o różnej zawartości amylozy.



Rys. 1. Wpływ czasu składowania [tyg.] mąk na zmiany lepkości pozornej [Pa·s] 15 % kleików mąk pszennych, w zależności od temp. pomiaru – gradient prędkości ścinania 1200 s^{-1} , mąka Acteur A1.

Fig. 1. Effect of storage time [weeks] on apparent viscosity [Pa·s] of 15 % wheat flour gruels depending on temperature viscosity is measured at- shear rate 1200 s^{-1} , Acteur A1 flour.

W zakresie temp. 65 - 85 °C. poszczególne kleiki osiągnęły maksimum lepkości i była to końcowa temp. kleikowania. Osiągana lepkość maksymalna określa zdolności granuli skrobiowych do absorpcji wody i pęcznienia. Zachodzi w tym przypadku dodatnia korelacja pomiędzy tymi zmiennymi [9, 16, 22]. Wg Singh i wsp. [22], Konopki i wsp. [11] oraz Błazek i Copeland [2] skrobie o większej zawartości amylopektyny wykazują większą zdolność pęcznienia i tworzą w trakcie ogrzewania kleiki o wyższej

lepkości maksymalnej. Odmienne wyniki badań publikują natomiast Gupta i wsp. [9]. Autorzy ci wykazali dodatnią korelację pomiędzy maksymalną lepkością kleików skrobi jęczmiennej, pszennej, kukurydzianej i ryżowej a zawartością amylozy. Wg Yoo i Jane [26] powodem wysokiej lepkości maksymalnej kleików skrobi bogatej w amylozę może być mała zawartość kompleksów amylozowo-lipidowych.

Dalsze dostarczanie do układu energii cieplnej, jak również działanie sił ścinających, występujących w czasie pomiaru lepkości, prowadzi do zmniejszenia lepkości. Przypisywane jest to zrywaniu wiązań wodorowych w strukturach amylozy i amylopektyny [6, 9, 16]. Ponowny wzrost lepkości, obserwowany na etapie wychładzania prób, związany jest z postępującym procesem asocjacji składników obecnych w gorącym kleiku [22] oraz retrogradacją skrobi, w wyniku której dochodzi do wytworzenia wiązań wodorowych pomiędzy sąsiednimi cząstkami amylozy i utworzenia struktury krystalicznej [9, 16].

W tab. 1. przedstawiono wyniki pomiaru lepkości początkowej, maksymalnej, po ogrzaniu do 95 °C. oraz końcowej kleików sporządzonych z poszczególnych mąk, w okresie ich 6-tygodniowego składowania. Wykazano różnice w zachowaniu kleików mąk pochodzących z pszenic uprawianych przy różnym poziomie agrotechniki.

Kleiki sporządzone z mąk otrzymanych z pszenic uprawianych przy poziomie agrotechniki A1 wykazywały zmniejszenie lepkości maksymalnej w czasie składowania. Po 6 tyg. składowania stwierdzono istotnie niższe wartości lepkości maksymalnej kleików ($p \leq 0,05$) w porównaniu z lepkością określoną bezpośrednio po przemiale. Tylko w 2. tyg. składowania, w przypadku tych mąk, nastąpił nieznaczny wzrost lepkości maksymalnej kleików. Wg Hamakera i Griffina [10] oraz Wanga i Flores [25] przyczyn zmniejszenia lepkości maksymalnej kleików mąk pszennych należy upatrywać w następującej w czasie składowania enzymatycznej hydrolizie białek oraz zwiększeniu zawartości białek powierzchniowych w granulach skrobiowych, prowadzącej do wzrostu ich hydrofobowości i zmniejszenia zdolności pęcznienia.

Zmiany lepkości maksymalnej kleików mąk, pochodzących z pszenic uprawianych przy poziomie agrotechniki A2, miały w porównaniu z pszenicami A1 odmienny przebieg. Po 6 tygodniach składowania kleiki mąk pszenic odmiany Acteur A2 oraz Rapsodia A2, wykazywały istotny wzrost lepkości maksymalnej ($p \leq 0,05$), w porównaniu z lepkością mierzoną bezpośrednio po przemiale. W przypadku pozostałych mąk zmiany były znacznie mniej widoczne. Wzrost lepkości maksymalnej kleików wykazał we wcześniejszych badaniach Brandolini i wsp. [3] oraz Teo i wsp. [24]. Wg Teo i wsp. [24] wzrost lepkości maksymalnej kleików w czasie składowania wynika z osłabienia interakcji skrobi z białkami. Badania Brandoliniego i wsp. [3] wskazują także na istotny wpływ temp. składowania mąki na zmiany lepkości kleików, przy czym autorzy ci wykluczali wpływ zmian zawartości amylozy na lepkość.

T a b e l a 1

Lepkość pozorna 15 % kleików mąk pszennych w zależności od czasu składowania [Pa·s].
 Apparent viscosity of 15 % wheat flour gruels depending on storage time [Pa·s].

Lepkość pozorna Apparent viscosity	Czas składowania [tyg.] Storage time [week]	Mąka / Flour							
		Acteur A1	Acteur A2	Legenda A1	Legenda A2	Nadobna A1	Nadobna A2	Rapsodia A1	Rapsodia A2
W temp. 25 °C At 25 °C	0	0,108 ± 0,001 ^{Gc}	0,009 ± 0 ^{Le}	0,113 ± 0 ^{Cb}	0,01 ± 0 ^{le}	0,109 ± 0,001 ^{Dc}	0,01 ± 0 ^{Fe}	0,116 ± 0,001 ^{Ha}	0,011 ± 0 ^{Fd}
	2	0,1 ± 0,001 ^{Hc}	0,008 ± 0 ^{Me}	0,101 ± 0,001 ^{Dc}	0,007 ± 0 ^{Ke}	0,106 ± 0,001 ^{Eb}	0,008 ± 0 ^{Je}	0,125 ± 0,001 ^{Ga}	0,01 ± 0 ^{Hd}
	4	0,01 ± 0 ^{Nc}	0,007 ± 0 ^{Me}	0,01 ± 0 ^{Ib}	0,007 ± 0 ^{Lf}	0,01 ± 0 ^{lc}	0,007 ± 0 ^{If}	0,012 ± 0 ^{Oa}	0,009 ± 0 ^{Id}
	6	0,008 ± 0 ^{Ne}	0,009 ± 0 ^{Lb}	0,008 ± 0 ^{Id}	0,008 ± 0 ^{Id}	0,008 ± 0 ^{Id}	0,008 ± 0 ^{Gc}	0,01 ± 0 ^{Oa}	0,011 ± 0 ^{Ga}
Mmaksymalna Maximum	0	0,156 ± 0,005 ^{Db}	0,023 ± 0 ^{le}	0,101 ± 0,002 ^{Dd}	0,014 ± 0 ^{Af}	0,11 ± 0,001 ^{Dc}	0,016 ± 0 ^{Bf}	0,316 ± 0,002 ^{Da}	0,016 ± 0 ^{Df}
	2	0,213 ± 0,001 ^{Cb}	0,025 ± 0 ^{Hd}	0,138 ± 0,002 ^{Be}	0,011 ± 0 ^{Gg}	0,137 ± 0,001 ^{Bc}	0,013 ± 0 ^{Ef}	0,341 ± 0,002 ^{Ca}	0,018 ± 0 ^{Ae}
	4	0,027 ± 0 ^{Kc}	0,032 ± 0 ^{Fb}	0,013 ± 0 ^{HGe}	0,01 ± 0 th	0,012 ± 0 ^{Hg}	0,013 ± 0 ^{Ef}	0,043 ± 0 ^{La}	0,014 ± 0 ^{Ed}
	6	0,024 ± 0 ^{Le}	0,034 ± 0,001 ^{Eb}	0,013 ± 0 ^{HGf}	0,013 ± 0 ^{Cf}	0,01 ± 0 ^{lg}	0,016 ± 0 ^{Be}	0,046 ± 0 ^{Ka}	0,018 ± 0 ^{Bd}
W temp. 95 °C At 95 °C	0	0,142 ± 0,001 ^{Fb}	0,016 ± 0 ^{Ke}	0,075 ± 0,001 ^{Fc}	0,007 ± 0 ^{Kf}	0,071 ± 0,003 ^{Gd}	0,009 ± 0 ^{Gf}	0,276 ± 0,003 ^{Fa}	0,009 ± 0 ^{If}
	2	0,152 ± 0,001 ^{Eb}	0,018 ± 0 ^{Je}	0,081 ± 0,001 ^{Ec}	0,006 ± 0 ^{of}	0,078 ± 0,003 ^{Fd}	0,007 ± 0 ^{If}	0,28 ± 0,001 ^{Ea}	0,007 ± 0 ^{Mf}
	4	0,016 ± 0 ^{Mb}	0,022 ± 0 ^{le}	0,008 ± 0 ^{Id}	0,006 ± 0 ^{Ng}	0,007 ± 0 ^{Klf}	0,007 ± 0 ^{Kf}	0,028 ± 0 ^{Na}	0,008 ± 0 ^{Le}
	6	0,014 ± 0 ^{Mc}	0,027 ± 0 ^{Gb}	0,007 ± 0 ^{Kf}	0,007 ± 0 ^{Mf}	0,006 ± 0 ^{kg}	0,008 ± 0 ^{He}	0,031 ± 0 ^{Ma}	0,008 ± 0 ^{Kd}

c.d. Tab. 1.

Końcowa w temp. 25 °C Final at 25 °C	0	0,401 ± 0,003 ^{Ab}	0,039 ± 0 ^{Dd}	0,138 ± 0,002 ^{Bc}	0,013 ± 0 ^{Bf}	0,136 ± 0 ^{Ce}	0,016 ± 0 ^{Bef}	0,735 ± 0,005 ^{Aa}	0,017 ± 0 ^{Ce}
	2	0,37 ± 0,003 ^{Bb}	0,046 ± 0 ^{Ce}	0,15 ± 0,001 ^{Ac}	0,012 ± 0 ^{Fh}	0,141 ± 0 ^{Ad}	0,014 ± 0 ^{Dg}	0,605 ± 0,003 ^{Ba}	0,017 ± 0 ^{Cf}
	4	0,035 ± 0 ^{lc}	0,064 ± 0,001 ^{Ab}	0,014 ± 0 ^{Gf}	0,012 ± 0 ^{Fg}	0,013 ± 0 ^{Hf}	0,015 ± 0 ^{Ce}	0,082 ± 0,001 ^{la}	0,018 ± 0 ^{Bd}
	6	0,03 ± 0 ^{lc}	0,061 ± 0,001 ^{Bb}	0,012 ± 0 ^{Hg}	0,013 ± 0 ^{Hf}	0,013 ± 0 ^{Hfg}	0,016 ± 0 ^{Ae}	0,078 ± 0,001 ^{la}	0,019 ± 0 ^{Ad}

Objaśnienia: / Exploratory notes:

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

Średnie w kolumnach oznaczone tymi samymi literami (A-O) oraz średnie w wierszach oznaczone tymi samymi literami (a-h) nie różnią się statystycznie istotnie (p ≤ 0,05) / Mean values in the columns and denoted by the same letters (A-O), as well as those in the lines and denoted with the same letters (a-h) do not differ statistically significantly (p ≤ 0,05).

Wg Noda i wsp. [12] oraz Ravi i wsp. [17] pomiędzy wartością lepkości maksymalnej gorących kleików mąki pszennej a aktywnością alfa-amylazy istnieje ujemna korelacja. Przedstawione wyniki badań własnych w sposób pośredni potwierdzają ten pogląd. Wykazano bowiem istotną korelację pomiędzy lepkością maksymalną a liczbą opadania (tab. 2 i 3). Nie wydaje się jednak, aby obserwowane w czasie składowania zmiany lepkości maksymalnej kleików spowodowane były w znaczący sposób degradacją skrobi, wynikającą ze zmian aktywności alfa-amylazy. Mąki otrzymane z pszenic uprawianych przy stosowaniu podstawowego poziomu agrotechniki (A1) wykazywały zmniejszenie lepkości maksymalnej w czasie składowania i jednocześnie większe wartości liczby opadania w kolejnych okresach. Mąki z poziomu A2 wykazywały, natomiast zmniejszenie wartości liczby opadania w czasie składowania i jednocześnie nieznaczne zmiany lepkości maksymalnej. Wyjątkiem była mąka Acteur A2, której lepkość maksymalna wzrosła znacznie w czasie składowania.

Tabela 2

Liczba opadania.
Falling number.

Mąka Flour	Czas składowania [tygodnie] Storage time [week]			
	0	2	4	6
Acteur A1	260 ± 4 ^{Bc}	324 ± 15 ^{Bb}	399 ± 8 ^{Ba}	399 ± 20 ^{Ba}
Acteur A2	350 ± 4 ^{Aa}	316 ± 10 ^{Bbc}	334 ± 22 ^{Cab}	300 ± 19 ^{Cc}
Legenda A1	187 ± 9 ^{Cc}	248 ± 3 ^{Ca}	229 ± 5 ^{Db}	256 ± 14 ^{Ca}
Legenda A2	195 ± 11 ^{Ca}	173 ± 9 ^{Db}	178 ± 6 ^{EFab}	195 ± 12 ^{Da}
Nadobna A1	117 ± 8 ^{Db}	148 ± 7 ^{Ea}	159 ± 3 ^{Fa}	159 ± 3 ^{Da}
Nadobna A2	200 ± 10 ^{Ca}	193 ± 13 ^{Da}	190 ± 10 ^{Ea}	203 ± 10 ^{Da}
Rapsodia A1	348 ± 6 ^{Ad}	443 ± 18 ^{Ac}	633 ± 13 ^{Ab}	852 ± 90 ^{Aa}
Rapsodia A2	193 ± 7 ^{Cab}	178 ± 9 ^{Db}	191 ± 5 ^{Eab}	203 ± 12 ^{Da}

Objaśnienia: / Exploratory notes:

Wartości średnie (n = 3) ± odchylenie standardowe / mean values (n = 3) ± standard deviation;

Średnie w kolumnach oznaczone tymi samymi literami (A-F) oraz średnie w wierszach oznaczone tymi samymi literami (a-d) nie różnią się statystycznie istotnie (p ≤ 0,05) / Means in the columns and denoted by the same letters (A-F), as well as those in the lines and denoted by the same letters (a-d) do not differ statistically significantly (p ≤ 0,05).

Właściwa analiza lepkości maksymalnej poszczególnych mąk oraz jej zmian w czasie składowania może być wykorzystana do pełniejszej oceny technologicznej mąki. Wysoka lepkość maksymalna kleików mąk Acteur A2 oraz Rapsodia A1, w porównaniu z pozostałymi mąkami, może świadczyć o zwiększonej zdolności granu-

li skrobiowych tych mąk do pęcznienia, niższym stopniu uszkodzenia a przez to większej odporności skrobi na działanie enzymów. Mąki te (tab. 1) odznaczają się, w porównaniu z pozostałymi mąkami, wyższą liczbą opadania, świadczącą o niższej aktywności amylopolitycznej. Kleiki otrzymane z mąki Nadobnej A1, charakteryzującej się niską liczbą opadania w kolejnych czasach leżakowania, wykazywały także niskie wartości lepkości maksymalnej. Świadczyć to może o wysokiej aktywności amylopolitycznej, jak też o zwiększonej podatności skrobi na działanie enzymów.

Przeprowadzone badania wykazały zbliżony przebieg zmian lepkości maksymalnej i końcowej kleików mąk pszennych, następujący w czasie składowania (tab. 1). Ponadto analiza zmian lepkości końcowej potwierdza, zaobserwowany w przypadku lepkości maksymalnej, wpływ stosowanego w uprawie pszenicy poziomu agrotechniki na zmiany właściwości reologicznych mąki w trakcie składowania. Istotny wpływ na wartość lepkości końcowej zimnych kleików skrobiowych miała zawartość amylozy i jej zdolność do retrogradacji. Błazek i Copeland [2] wykazały ujemną korelację pomiędzy zawartością amylozy a lepkością zimnych kleików skrobi pszennej, jednocześnie nie stwierdzono występowania takich korelacji w przypadku mąki pszennej. Takie wyniki mogą świadczyć o znacznym wpływie innych czynników na lepkość końcową kleików mącznych. Ravi i wsp. [17] stwierdzili zmniejszenie lepkości końcowej kleików w wyniku wprowadzenia enzymów amylopolitycznych do mąk pszennych, świadczyłoby to o możliwym wpływie zmian aktywności enzymatycznej w czasie leżakowania mąk na lepkość końcową. Obserwowane w przypadku mąk z grupy A1 zmniejszenie końcowej lepkości kleików w czasie leżakowania i jednocześnie wzrost liczby opadania nie pozwalają na pełne potwierdzenie takiej zależności (tab. 1). Inną możliwą przyczynę zmniejszenia lepkości końcowej podają Singh i wsp. [22]. Według wspomnianych autorów zmniejszenie lepkości może być spowodowane tworzeniem kompleksów pomiędzy wolnymi kwasami tłuszczowymi a amylozą, prowadzące do ograniczenia zdolności skrobi do retrogradacji. Możliwe zatem, że w przypadku mąk A1 zmniejszenie lepkości końcowej w trakcie składowania wynika z rozkładu lipidów do wolnych kwasów tłuszczowych i tworzeniu kompleksów amylozo-lipidowych. Duża lepkość końcowa niektórych kleików (Rapsodia A1, Acteur A2) może wskazywać na dużą zawartość amylozy nietworzącej kompleksów z lipidami w tych mąkach. Wg Shibanuma i wsp. [21] pozbawiona lipidów amyloza wpływa na poprawę zdolności pęcznienia granuli skrobiowych, a mała zawartość kompleksu amylozowo-lipidowego przyczynia się do wysokiej lepkości końcowej.

W tab. 3. zamieszczono współczynniki korelacji pomiędzy lepkością pozorną kleików mąk pszennych a wartością liczby opadania. Stwierdzono istotną dodatnią korelację liniową Pearsona ($p < 0,05$) pomiędzy lepkością początkową, maksymalną, lepkością mierzoną w temp. 90 °C oraz końcową a liczbą opadania. Przedstawione wyniki są zgodne z wynikami uzyskanymi przez Konopkę i wsp. [11] oraz Rothkaehl

[19]. Najwyższe korelacje stwierdzono dopiero po skleikowaniu skrobi. Otrzymane zależności wskazują na możliwość szacowania wartości liczby opadania na podstawie pomiarów lepkości pozornej kleików.

Tabela 3

Współczynniki korelacji pomiędzy lepkością pozorną 15 % kleików mąki pszennej a liczbą opadania.
Coefficients of correlations between apparent viscosity of 15 % wheat flour gruels and falling number.

Lepkość pozorna Apparent viscosity [Pa·s]	Mąka Flour	Czas składowania [tyg.] Storage time [week]			
		0	2	4	6
W temp. 25 °C At 20 °C	A1	0,65 p = 0,35	0,68 p = 0,32	0,91 p = 0,09	0,89 p = 0,11
	A2	-0,47 p = 0,53	-0,21 p = 0,79	-0,04 p = 0,96	0,01 p = 0,99
	A1+A2	-0,02 p = 0,96	0,47 p = 0,24	0,67 p = 0,07	0,49 p = 0,22
Maksymalna Maximum	A1	0,9 p = 0,1	0,94 p = 0,06	0,98 p = 0,015	1 p = 0,004
	A2	0,98 p = 0,02	0,85 p = 0,15	0,99 p = 0,0059	0,99 p = 0,013
	A1+A2	0,42 p = 0,3	0,75 p = 0,03	0,95 p = 0,0003	0,88 p = 0,004
W temp. 95 °C At 95 °C	A1	0,94 p = 0,06	0,94 p = 0,06	0,99 p = 0,008	0,99 p = 0,01
	A2	0,98 p = 0,02	1 p = 0,01	1 p = 0,0008	1 p = 0,002
	A1+A2	0,48 p = 0,23	0,81 p = 0,02	0,94 p = 0,0006	0,81 p = 0,01
Końcowa w temp. 25 °C Final at 25 °C	A1	0,95 p = 0,05	0,95 p = 0,05	0,99 p = 0,009	0,99 p = 0,01
	A2	0,99 p = 0,01	0,99 p = 0,01	1 p = 0,001	1 p = 0,001
	A1+A2	0,53 p = 0,17	0,83 p = 0,01	0,92 p = 0,001	0,84 p = 0,01

Należy zwrócić uwagę na wyższe współczynniki korelacji występujące w badaniu grup jednorodnych, w tym przypadku pod względem zastosowanego poziomu agrotechniki. Korelacje określane łącznie pomiędzy wartościami badanych cech mąk A1 i A2 były znacznie niższe.

Wnioski

1. Właściwości reologiczne kleików mąk pszennych, takie jak: lepkość początkowa, maksymalna i końcowa ulegają istotnym zmianom w czasie składowania. Stosowany w uprawie pszenicy poziom agrotechniki wpływał na właściwości reologiczne otrzymanych kleików mąk pszennych. Kleiki mąk pszennych otrzymane z pszenic uprawianych przy zwiększonym poziomie nawożenia azotowego odznaczały się większą stabilnością lepkości w czasie składowania.
2. Wartości liczby opadania zmieniały się w czasie składowania, przy czym nie zaobserwowano stałego charakteru zmian w badanych mąkach pszennych. Mniejszy zakres zmian liczby opadania wystąpił w przypadku mąk otrzymanych z pszenic uprawianych przy zwiększonym poziomie nawożenia azotowego.
3. Pomiary lepkości pozornej mogą dostarczyć informacji o zmianach jakościowych następujących w mące w czasie leżakowania.
4. Lepkość maksymalna gorących kleików oraz lepkość końcowa zimnych kleików była istotnie dodatnio skorelowana z liczbą opadania. Wysoka korelacja utrzymywała się w czasie całego okresu składowania.

Literatura

- [1] Best S., Muller R.: Use of the Hagberg falling number apparatus to determine malt and barley quality. *J. Inst. Brew.*, 1991, **97**, 273-278.
- [2] Blazek J., Copeland L.: Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylase content. *Carboh. Polym.*, 2008, **71**, 380-387.
- [3] Brandolini A., Hidalgo A., Plizzari L.: Storage-induced changes in einkorn (*Triticum monococcum* L.) and breadwheat (*Triticum aestivum* L. ssp. *aestivum*) flours. *J. Cereal Sci.*, 2010, **51**, 205-212.
- [4] Ceglińska A.: Zmiany jakości mąki pszennej w czasie przechowywania. *Przegl. Zboż. Młyn.*, 2006, **10**, 14-15.
- [5] Dojczew D., Sobczyk M., Grodzicki K., Haber T.: Wpływ porostu ziarna na wartość wypiekową mąki pszennej, pszenżytniej i żytniej. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.*, 2004, **3** (2), 127-136.
- [6] Fortuna T., Gałkowska D., Juszcak L.: Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2004, **3** (1), 21-32.
- [7] Gawrysiak-Witulska M., Ryniecki A.: Wartość technologiczna pszenicy wysuszonej metodą niskotemperaturową. *Inżynieria Rolnicza*, 2005, **11** (71), 137-143.
- [8] Graybosch R.A., Gang Guo, Shelton D.R.: Aberrant falling numbers of waxy wheats independent of α -amylase activity. *Cereal Chem.*, 2000, **77** (1), 1-3.
- [9] Gupta M., Bawa A.S., Semwal A.D.: Morphological, thermal, pasting and rheological properties of barley starch and their blends. *Int. J. Food Prop.*, 2009, **12**, 595-596.
- [10] Hamaker B.R., Griffin V.K.: Changing the viscoelastic properties of cooked rice through protein disruption. *Cereal Chem.*, 1990, **67** (3), 261-264.
- [11] Konopka I., Fornal Ł., Abramczyk D., Rothkaehl J., Rotkiewicz D.: Statistical evaluation of different technological and rheological test soft Polish wheat varieties for bread volume prediction. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2004, **39**, 11-20.

- [12] Noda T., Ichinose Y., Takigawa S., Matsuura-Endo Ch., Abe H., Satio K., Hashimoto N., Yamauchi H.: The casting properties of flour and starch in wheat grain damaged by α -amylase. *Food Sci. Technol. Res.*, 2003, **9** (4), 387-391.
- [13] Ostasiewicz A., Ceglińska A., Skowronek S.: Jakość pieczywa żytniego z dodatkiem zakwasów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **63** (2), 63-74.
- [14] Perten H.: Application of the falling number method for evaluating alpha-amylase activity. *Cereal Chem.*, 1964, **41** (3), 127-140.
- [15] PN-EN ISO 3093:2010. Pszenica, żyto i maki z nich uzyskane, pszenica durum i semolina. Oznaczanie liczby opadania metodą Hagberga-Pertena.
- [16] Ragaei S., Abdel-Aal E-S.M.: Casting properties of starch and protein in selected cereals and quality of their food products. *Food Chem.*, 2006, **95**, 9-18.
- [17] Ravi R., Manohar R.S., Rao P.H.: Use of Rapid ViscoAnalyser (RVA) for measuring the pasting characteristics of wheat flour as influenced by additives. *J. Sci. Food Agric.*, 1999, **79**, 1571-1576.
- [18] Rogozińska I., Sadkiewicz J.: Wybrane parametry jakościowe zbóż wpływające na jakość mąk pszenicznych oraz wartość wypiekową pieczywa. Część I. Właściwości fizykochemiczne ziarna pszenicy i cechy wypiekowe mąki. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2009, (2), 118-119.
- [19] Rothkaehl J.: Ocena amylograficzna a liczba opadania. *Biul. Inf. CL TPiPZ*, 2000, **3-4**, 29-37.
- [20] Sahlström S., Bævre A., Bråthen E.: Impact of starch properties on hearth bread characteristics. I. Starch in wheat flour. *J. Cereal Sci.*, 2003, **37**, 275-284.
- [21] Shibamura Y., Takeda Y., Hizukuri S.: Molecular and casting properties of some wheat starches. *Carbohydrate Polymers*, 1996, **29**, 258-260.
- [22] Singh N., Singh J., Kaur L., Sodhi N.S., Gill B.S.: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical source. *Food Chem.*, 2003, **81**, 219-231.
- [23] Sypuła M., Dadrzyńska A.: Wpływ czasu przechowywania ziarna pszenicy na zmianę jego cech jakościowych. *Inżynieria Rolnicza*, 2008, **99** (1), 371-376.
- [24] Teo C.H., Karim A. Abd., Cheah P.B., Norziak M.H., Seow C.C.: On the role of protein and starch in the aging of non-waxy rice flour. *Food Chem.*, 2000, **69**, 229-236.
- [25] Wang L., Flores R.A.: The effect of storage on flour quality and baking performance. *Food Rev. Int.*, 1999, **15** (2), 215-234.
- [26] Yoo S.H., Jane J.: Structural and physical characteristics of waxy and others wheat starches. *Carboh. Polym.*, 2002, **49**, 297-305.
- [27] Zarzycki P., Sykut-Domańska E., Wilkiewicz I.: Ocena lepkości pozornej wodnych zawiesin całoziarnowej mąki owsianej o zróżnicowanej zawartości błonnika pokarmowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **2** (75), 38-52.

EFFECT OF STORAGE TIME ON FALLING NUMBER AND APPARENT VISCOSITY OF WHEAT FLOUR GRUELS

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the effect of storage time on changes in the falling number and apparent viscosity of wheat flour gruels. The flour was obtained by milling wheat in a laboratory whereas the wheat used was grown using two different levels of agrotechnology: basic (A1) and advanced (A2 - increased nitrogen fertilizing, advanced chemical protection). In particular, the research conducted aimed at the determination of the correlation between the falling number and apparent viscosity. The rheological properties of water slurries were measured using a spindle-type rotational rheometer with coaxial cylinders i.e. a Mettler Rheomat RM 180 model. It was proved that the maximum and

final viscosity changed during storage, and the direction and intensity of the transformation depended on the type of flour. During storage, an increase was confirmed in the falling number and a decrease in apparent viscosity of gruels made of wheat flour types obtained by milling the grain produced using the basic level of agrotechnology (A1). The flour types obtained by milling grain produced using the advanced level of agrotechnology were characterized by a more stable rheological properties during storage. A significant linear correlation (Pearson's correlation, $p < 0.05$) was found between the maximum and final viscosity of wheat gruels and the value of falling number.

Key words: apparent viscosity, falling number, wheat flour, time of storage ☒

MAŁGORZATA WRONIAK

WARTOŚĆ ŻYWIENIOWA OLEJÓW RZEPAKOWYCH TŁOCZONYCH NA ZIMNO

Streszczenie

Celem pracy była ocena jakości oraz wartości żywieniowej olejów rzepakowych tłoczonych na zimno, na podstawie składu kwasów tłuszczowych, zawartości tokoferoli i steroli. Zakres pracy obejmował tłoczenie olejów z nasion rzepaku w warunkach laboratoryjnych w prasie ślimakowej, analizę jakości i składu chemicznego wytłoczonych olejów oraz porównanie ich z olejami handlowymi tłoczonymi na zimno i olejami rafinowanymi. W próbkach olejów oznaczono podstawowe parametry jakości: liczbę kwasową, nadtlenną, anizydynową, wskaźnik Totox i stabilność oksydacyjną w teście Rancimat w temp. 120 °C. Dokonano analizy składu kwasów tłuszczowych, składu i zawartości tokoferoli oraz steroli.

Oleje rzepakowe tłoczone na zimno w warunkach laboratoryjnych, jak i handlowe, charakteryzowały się wysoką jakością i zróżnicowaną stabilnością oksydacyjną (czas indukcji od 3,82 do 7,32 h). Stwierdzono wysoką wartość żywieniową z racji optymalnego składu kwasów tłuszczowych, tj. dużej zawartości kwasów nienasyconych od 92,6 do 93,1 %, a małej zawartości kwasów nasyconych od 6,7 do 7,3 %, optymalnym stosunkiem kwasów z rodziny n-6 do n-3, tj. średnio 2,1 : 1. Oleje nie zawierały izomerów *trans* kwasów tłuszczowych z wyjątkiem oleju rafinowanego (0,8 %). Wszystkie badane oleje były także cennym źródłem zarówno tokoferoli od 44,82 do 57,60 mg/100 g, jak i steroli od 547,06 do 676,25 mg/100 g.

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, oleje tłoczone na zimno, jakość, skład kwasów tłuszczowych, tokoferole, sterole

Wprowadzenie

Olej rzepakowy uznany został w ostatnich latach za najzdrowszy olej roślinny. Do takiej opinii przyczynia się jego optymalny skład kwasów tłuszczowych, tj.: mała zawartość kwasów nasyconych i duża polienowych kwasów tłuszczowych oraz obecność cennych związków towarzyszących [3, 6, 8, 9, 15]. W Polsce w 2011 roku rozpoczęła się kampania promująca olej rzepakowy „Pokochaj olej rzepakowy”. Celem tej kampanii jest wzrost świadomości konsumentów na temat właściwości odżywczych

i zdrowotnych oleju rzepakowego oraz jego znaczenia w codziennej diecie i profilaktyce zdrowotnej. Akcja ma zmienić często złe postrzeganie oleju rzepakowego w porównaniu z innymi popularnymi olejami roślinnymi [5].

Występowanie różnorodnych substancji bioaktywnych w olejach tłoczonych na zimno powoduje, że mogą one spełniać rolę żywności funkcjonalnej [15]. Obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli sprawia, że oleje te mogą brać udział w przeciwdziałaniu takim chorobom, jak: sercowo-naczyniowe, nowotworowe i otyłość, czy też mogą opóźniać procesy starzenia. Skład chemiczny olejów determinuje ich potencjał prozdrowotny oraz zastosowanie w praktyce [2, 15, 28]. Wśród tych olejów na szczególną uwagę zasługuje właśnie olej rzepakowy tłoczony na zimno. Mimo że oleje tłoczone na zimno stanowią niewielki udział w rynku olejów jadalnych, to zdobywają coraz więcej zwolenników wśród konsumentów preferujących żywność niskoprzetworzoną, naturalną, tradycyjną. Olej rzepakowy tłoczony na zimno, o charakterystycznym smaku, z nutą orzechową, o specyficznym aromacie i intensywnej barwie, staje się popularny nie tylko w Polsce, ale również w Niemczech, Szwajcarii, Austrii czy Wielkiej Brytanii [6, 10, 11, 12, 15, 25, 26, 27].

Oleje roślinne są uważane za bardziej wartościowe od tłuszczów zwierzęcych pod względem żywieniowym, ponieważ dostarczają organizmowi cennych nienasyconych kwasów tłuszczowych, witamin rozpuszczalnych w tłuszczach i nie zawierają cholesterolu [2, 3, 4, 28]. Najważniejsze spośród nienasyconych kwasów tłuszczowych są kwasy polienowe (ang. PUFA), a wśród nich te niesyntetyzowane w organizmie ludzkim – niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT), w skład których wchodzi kwas z rodziny n-6 (m.in. kwas linolowy) i n-3 (m.in. kwas α -linolenowy). Zwraca się szczególną uwagę na te ostatnie ze względu na istotną rolę, jaką odgrywają w funkcjonowaniu organizmu ludzkiego. Regulują m.in. gospodarkę lipidami, redukując poziom cholesterolu i triacylogliceroli we krwi (przeciwdziałają chorobom sercowo-naczyniowym), oddziałują na układ immunologiczny (działając przeciwzapalnie i przeciwalergicznie), wpływają na układ nerwowy (poprawiając funkcjonowanie mózgu). Są prekursorami prostaglandyn, hormonów tkankowych, regulują ciśnienie krwi, oddziałują na uwalnianie lipidów z tkanki zapasowej [2, 3, 4, 28]. Wg ostatnich doniesień naukowych pożądany stosunek kwasów z rodziny n-6 do n-3 powinien wynosić (4 - 5) : 1, a nawet 3 : 1. Nieodpowiednie proporcje tych kwasów w diecie mogą powodować zakłócenia równowagi w organizmie, wywoływać ich antagonistyczne działanie i tym przyczyniać się do powstawania chorób [2, 3, 4, 28].

Oprócz nienasyconych kwasów tłuszczowych w olejach jadalnych ważne są związki towarzyszące triacyloglicerolom, a wśród nich tokoferole, sterole, związki fenolowe, karotenoidy, fosfolipidy. Tokoferole (występujące w formach α -, β -, δ -, γ -) wykazują aktywność witaminy E, są związkami chroniącymi organizm przed wolnymi rodnikami, przed stresem oksydacyjnym. Jednakże pod tym względem najważniejszym

homologiem jest α -tokoferol charakteryzujący się wysoką aktywnością biologiczną i odmiennym metabolizmem [13, 23, 28]. W literaturze podkreślany jest odpowiedni udział witaminy E do polienowych kwasów tłuszczowych, który powinien wynosić 0,6 [2, 13]. Tokoferole oprócz aktywności witaminowej są też silnymi przeciwutleniaczami, inhibując utlenianie polienowych kwasów tłuszczowych, zarówno w organizmie człowieka, jak i w żywności [13, 23, 28]. Wykazano ich działanie synergistyczne z innymi związkami o właściwościach przeciwutleniających, występującymi w olejach. Fitosterole i związki fenolowe są dodatkowo składnikami prozdrowotnymi. Zapobiegają chorobom układu krążenia poprzez zmniejszanie stężenia cholesterolu frakcji LDL we krwi. Pełnią też funkcję silnych przeciwutleniaczy [15, 22, 28].

Celem pracy była ocena jakości oraz wartości żywieniowej olejów rzepakowych tłoczonych na zimno, na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań były oleje rzepakowe: świeżo wytłoczone z 4 partii nasion rzepaku odmian „00” pochodzącego z różnych regionów Polski (województwa: lubelskie, mazowieckie, śląskie, opolskie), z kampanii 2011 r., otrzymane w prasie ślimakowej firmy Farnet (Czechy). Temp. oleju wypływającego z prasy wynosiła 40 °C (nr olejów: 1, 2, 3, 4); rynkowe tłoczone na zimno, bezpośrednio pobrane po wyprodukowaniu od 2 różnych producentów (nr olejów: 5, 6) oraz rynkowy rafinowany z handlu detalicznego (w początkowym okresie przydatności do spożycia), pochodzący od wiodącego producenta (nr 7).

W próbkach olejów oznaczano liczby: kwasową LK [20], nadtlenkową LOO [19], anizydynową LA [18], wyliczano wskaźnik Totox i stabilność oksydacyjną w temp. 120 °C w teście Rancimat zgodnie normą [21]. Następnie w celu oceny wartości żywieniowej wykonywano analizę składu kwasów tłuszczowych, składu i zawartości tokoferoli oraz steroli. Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych wykonywano metodą GC, używano chromatografu Agilent Technologies model 6890N z detektorem FID płomieniowo-jonizacyjnym, postępowano wg PN-EN ISO 5508:1996 [17]. Do rozdzielu estrów stosowano wysokopolarną kolumnę kapilarną BPX 70 (dł. 60 m $\times$ śr. 0,22 mm, gr. filmu 25 μ m). Warunki analizy były następujące: temp. pieca programowana w zakresie od 130 °C (3 min), przyrost 2 °C/min do 235 °C (4 min), temp. dozownika: 230 °C, temp. detektora 240 °C, gazem nośnym był hel (41psi), dozowanie dzielnicowe 100 : 1.

Oznaczanie zawartości tokoferoli wykonywano metodą HPLC. Próbkę oleju rozpuszczano w mieszaninie acetonitrylu (ACN) i eteru *tert*-butylowo-metylowego (MtBE) (4 : 6), filtrowano i nanoszono na szczyt kolumny z fazą RP oktadecyl silica Gemini C18 (150 mm $\times$ 2 mm $\times$ 3 μ m) VP Shimadzu – SPD-M10Avp Shimadzu DAD, wyposażonego w detektor fluorescencyjny FLD RF-10ALx1 Shimadzu. Stoso-

wano przepływ gradientowy 0,15 ml/min, rozdział prowadzono w temp. 35 °C. Fazą A był ACN, a fazą B mieszanina ACN i MtBE (4 : 6). Do identyfikacji używano UV 190-370 nm (wzbudzenie 290 nm, emisja 330 nm).

Za Mińkowskim i wsp. [13] wyliczano:

- zawartość ekwiwalentu witaminy E (C_E) według Eitenmillera:

$$C_E = C_1 + 0,1C_2 + 0,01C_3,$$

gdzie: C_1 – zawartość homologu α -T [mg/100 g], C_2 – zawartość homologu γ -T [mg/100 g], C_3 – zawartość homologu δ -T [mg/100 g],

- współczynnik Harrisa [2] jako stosunek zawartości ekwiwalentu witaminy E [mg] do zawartości polienowych kwasów tłuszczowych PUFA w g w 100 g oleju.

Oznaczanie zawartości steroli wykonywano metodą GC chromatograf Agilent 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym na podstawie PN-EN ISO 12228:2002 [16]. Do rozdziału stosowano kolumnę kapilarną BPX-5 (25 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μ m). Warunki analizy były następujące: temp. kolumny programowana w zakresie od 250 do 300 °C, temp. detektora – 310 °C, temp. dozownika – 280 °C, dozowanie próbki dzielnikowe 25 : 1, gazem nośnym był hel (20 psi).

Wyniki oznaczeń stanowią średnią arytmetyczną z sześciu powtórzeń ($n = 6$). Wyliczano odchylenia standardowe, dodatkowo dla wszystkich badanych prób olejów podano wartość minimalną, maksymalną i średnią. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie, stosując jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA, test Duncana, przy $p = 0,05$) i analizę korelacji liniowej przy wykorzystaniu programu statystycznego Statgraphics 5.1. Istotne różnice statystyczne między poszczególnymi grupami zaznaczono w tabelach i na wykresach, wykorzystując odmienne oznaczenia literowe.

Wyniki i dyskusja

Wszystkie analizowane oleje rzepakowe tłoczone na zimno były dobrej jakości pod względem badanych podstawowych parametrów fizykochemicznych (tab. 1) i odpowiadały wymaganiom Codex Alimentarius [1]. Oleje charakteryzowały się niskim stopniem hydrolizy (liczba kwasowa od 0,63 do 2,58 mg KOH/g) i utlenienia lipidów (pierwotne produkty utlenienia – liczba nadtlenkowa od 1,83 do 5,77 meq/kg, natomiast wtórne – liczba anizydynowa od 0,42 do 0,87). Bardzo niska liczba anizydynowa była typowa dla świeżych olejów tłoczonych na zimno, w odróżnieniu od zdecydowanie wyższej LA olejów poddanych procesom rafinacyjnym tj. 2,34.

Badane oleje miały bardzo zróżnicowaną stabilność oksydacyjną uzależnioną od składu chemicznego, zróżnicowanej zawartości substancji przeciw- i proutleniających. Czas indukcji olejów tłoczonych na zimno w teście Rancimat wahał się od 3,82 do 7,32 h. Natomiast olej rafinowany charakteryzował się średnim czasem indukcji (5,1 h). Stabilność oksydacyjna olejów tłoczonych na zimno uzyskiwanych z nasion

bardzo często jest niższa niż ich odpowiedników rafinowanych. Potwierdzają to m.in. badania w teście Rancimat olejów rzepakowych pobranych z poszczególnych etapów rafinacji z przemysłowej linii produkcyjnej oraz tłoczone na zimno z tych samych nasion [26]. W trakcie rafinacji usuwa się z olejów niepożądane związki o właściwościach proutleniających (metale, barwniki chlorofilowe, produkty hydrolizy i utlenienia), wpływając korzystnie na poprawę ich stabilności oksydacyjnej. W literaturze przedmiotu przedstawiany jest jednak pogląd, że oleje rzepakowe charakteryzują się zdecydowanie wyższą stabilnością oksydacyjną (tym samym trwałością przechowalniczą) niż inne popularne oleje, m.in. sojowy, słonecznikowy, lniany, ale często niższą niż dziewicza oliwa z oliwek *extra virgin* [24, 27]. Uzyskane wyniki własne były zbliżone do publikowanych w literaturze [6, 10, 25, 26].

T a b e l a 1

Wyróżniki jakości analizowanych olejów rzepakowych.
Quality factors of rapeseed oils analyzed.

Olej nr Oil No.	Wyróżniki jakości Quality factors				
	LK/AV [mg KOH/g]	LOO/PV [meq/kg]	LA/AnV	Wskaźnik Totox Totox index	Czas indukcji Induction period [h] Test Rancimat
	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$
1	1,58 ± 0,09 a	2,19 ± 0,16 ab	0,67 ± 0,12 a	5,06 ± 0,07 ab	4,31 ± 0,06 a
2	1,70 ± 0,02 a	2,11 ± 0,10 a	0,42 ± 0,04 b	4,72 ± 0,30 a	3,99 ± 0,04 bc
3	2,44 ± 0,17 b	2,33 ± 0,12 b	0,62 ± 0,00 ab	5,42 ± 0,27 b	4,17 ± 0,06 ab
4	0,73 ± 0,07 c	4,52 ± 0,15 c	0,87 ± 0,05 c	10,03 ± 0,20 c	3,88 ± 0,04 c
5	2,58 ± 0,01 b	5,77 ± 0,04 d	0,61 ± 0,07 ab	12,15 ± 0,01 d	7,32 ± 0,16 d
6	0,63 ± 0,04 c	1,83 ± 0,09 e	0,44 ± 0,07 b	4,09 ± 0,11 e	3,86 ± 0,04 c
7	0,44 ± 0,01 d	1,79 ± 0,01 e	2,34 ± 0,13 d	5,91 ± 0,14 f	5,10 ± 0,08 e
min	0,44	1,79	0,42	4,09	3,82
max	2,58	5,77	2,34	12,15	7,32
$\bar{x}$	1,46	3,12	0,97	7,07	4,82

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x}$ – wartość średnia / mean value; s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation;

a, b, c ... – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się od siebie statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in the same columns and denoted by different letters vary statistically significantly among themselves ($p \leq 0.05$).

Tabela 2

Skład kwasów tłuszczowych [%] i proporcje poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w analizowanych olejach rzepakowych.

Fatty acids composition [%] and ratios of individual groups of fatty acids in rapeseed oils analyzed.

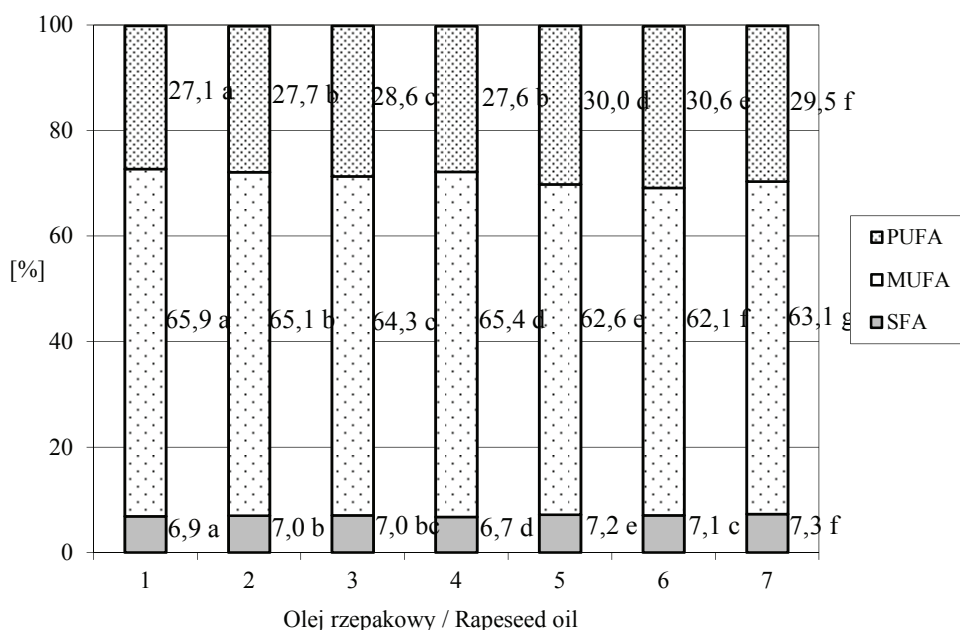
Kwasy tłuszczowe [%] Fatty acids [%]	Olej nr / Oil No.						
	1	2	3	4	5	6	7
14 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
16 : 0	4,1	4,2	4,2	4,2	4,4	4,4	4,4
16 : 1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
17 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
17 : 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
18 : 0	1,7	1,8	1,7	1,5	1,6	1,6	1,7
18 : 1 c9	59,7	59,7	59,0	59,6	56,6	56,8	57,1
18 : 1 c11	3,5	3,3	3,3	3,4	3,5	3,5	3,4
18 : 2 <i>trans</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
18 : 2	18,3	18,6	18,8	18,5	20,3	20,7	19,8
18 : 3 <i>trans</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
18 : 3	8,7	9,1	9,7	9,1	9,6	9,9	8,9
20 : 0	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
20 : 1	1,6	1,4	1,4	1,5	1,6	1,3	1,6
20 : 2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
22 : 0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
22 : 1	0,7	0,3	0,1	0,5	0,5	0,0	0,6
24 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
24 : 1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
n-6/n-3	2,1:1	2,1:1	2,0:1	2,0:1	2,1:1	2,1:1	2,2:1
NNKT	27,0 a	27,6 b	28,5 c	27,6 b	29,9 d	30,6 e	28,6 f

Objaśnienia / Explanatory notes:

a, b, c ... – wartości średnie w wierszu oznaczone różnymi literami różnią się od siebie statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in the row and denoted by different letters vary statistically significantly among themselves ($p \leq 0.05$).

Najistotniejszym czynnikiem decydującym o wartości żywieniowej tłuszczów jadalnych jest skład kwasów tłuszczowych. Im więcej nienasyconych kwasów tłuszczowych, szczególnie NNKT, tym ta wartość jest wyższa [2, 3, 4, 28]. Udział poszczególnych kwasów tłuszczowych i kolejno grup kwasów nasyconych, nienasyconych, w tym mono- i polienowych w analizowanych olejach rzepakowych przedstawiono w tab. 2 i na rys. 1. Dominującymi kwasami tłuszczowymi w olejach rzepakowych były kwasy: oleinowy (18 : 1), linolowy (18 : 2), α -linolenowy (18 : 3), a kwasem charakterystycznym – kwas erukowy (22 : 1). We wszystkich przebadanych olejach udział poszczególnych kwasów tłuszczowych był typowy i charakterystyczny dla oleju rzepakowego

niskoenergetycznego „00”, co potwierdza zbieżność z wartościami podanymi w Codex Alimentarius [1] oraz opublikowanymi w literaturze [2, 3, 4, 15, 24, 25, 26]. Wszystkie badane oleje tłoczone na zimno nie zawierały izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w odróżnieniu od oleju rafinowanego, w którym było go 0,8 %. W tym przypadku niekorzystna pod względem żywieniowym izomeryzacja *trans* kwasów tłuszczowych zachodzi głównie w procesie przemysłowej rafinacji olejów jadalnych (w etapie odwadniania) pod wpływem wysokiej temperatury i próżni [7, 14, 26].



Objaśnienia/Explanatory notes: a, b, c ... – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się od siebie statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in the same columns and denoted by different letters vary statistically significantly among themselves ($p \leq 0.05$).

Rys. 1. Udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w analizowanych olejach rzepakowych.
Fig. 1. Percent content of individual groups of fatty acids in rapeseed oils analyzed.

Udział kwasów nasyconych (ang. SFA) w puli kwasów tłuszczowych był zbliżony w analizowanych olejach rzepakowych i wahał się od 6,9 do 7,3 %. (rys. 1). Ten udział był podobny do podawanych w literaturze w oleju rzepakowym i zdecydowanie najniższy wśród wszystkich innych popularnych olejów jadalnych, tj: w słonecznikowym (10,5 - 12,8 %), sojowym (14,5 – 15,7 %), oliwkowym (13 – 15,3 %) [2, 3, 4]. Wśród SFA dominowały kwasy: palmitynowy (16 : 0) od 4,1 do 4,4 % i stearynowy (18 : 0) od 1,5 do 1,8 %.

Zawartość kwasów monoenowych (ang. MUFA) była duża. Ich udział wahał się od 62,1 do 65,9 % (rys. 1) i była to ilość mniejszą niż w oliwach z oliwek (73,8 - 77,5 %), ale większą niż w innych typowych olejach jadalnych [2, 3, 4]. Dominującym kwasem był kwas oleinowy (18 : 1, rodzina n-9) od 60,1 do 63,2 % i w niewielkich ilościach występował kwas erukowy (22 : 1), typowy dla olejów rzepakowych. Codex Alimentarius [1] określa w oleju rzepakowym niskoerukowym dopuszczalną zawartość kwasu erukowego na poziomie 2 %. Zawartość tego kwasu w analizowanych olejach wahała się od 0 do 0,7 % (tab. 2).

Zawartość kwasów polienowych (ang. PUFA) w badanych olejach rzepakowych wahała się od 27,1 do 30,6 % (rys. 1). Kwasy z rodziny n-6 były reprezentowane przez kwas linolowy (18 : 2) i jego zawartość wahała się od 18,3 do 20,7 %. Natomiast kwasy z rodziny n-3 reprezentowane były przez kwas α -linolenowy (18 : 3) od 8,7 do 9,9 % (tab. 2). Jest to najwyższy udział tego kwasu w puli kwasów tłuszczowych wśród wszystkich popularnych roślinnych olejów jadalnych, mniej jest w sojowym (7,8 - 8,0 %), słonecznikowym (0,5 %), oliwkowym (0,5 - 0,6 %) [2, 3, 4]. Jednak jego wielokrotnie większe ilości znajdują się w oleju lnianym (52,7 %) oraz w mniej popularnych olejach tłoczonych na zimno: żmijowcowym (46,6 %), lniankowym (35,6 %) czy z czarnej porzeczki (15 %) [13]. Jest to jednak i tak mało w stosunku do zawartości innych kwasów rodziny n-3 (eikozapentaenowego EPA i dokozaheksaenowego DHA) w olejach rybich zwłaszcza, że konwersja w organizmie kwasu α -linolenowego do kwasu EPA jest bardzo mała [2, 3, 28]. Zawartość kwasów NNKT (suma n-6 i n-3) w analizowanych olejach rzepakowych wahała się od 27,0 do 30,6 %. Duża zawartość NNKT świadczy o wysokiej wartości żywieniowej [27], chociaż pod tym względem w oleju rzepakowym jest ich mniej niż w sojowym czy słonecznikowym i większości olejów tłoczonych na zimno (lniany, lniankowy, z orzechów włoskich czy arachidowych), ale więcej niż w oliwie z oliwek *extra virgin* [2, 3, 4, 13, 15]. Jednak o wysokiej wartości żywieniowej oleju rzepakowego świadczy bardzo dobry stosunek kwasów z obu rodzin tj. n-6/n-3 około 2 : 1 – unikalny wśród olejów roślinnych i uznawany za optymalny [8, 15]. W analizowanych olejach ten stosunek wahał się od 2,0 : 1 do 2,2 : 1 (tab. 2).

Biorąc pod uwagę cenne właściwości antyoksydacyjne i witaminowe tokoferoli w badanych olejach rzepakowych oznaczono ich zawartość i skład. W tab. 3. zamieszczono wyniki zawartości poszczególnych homologów tokoferoli oraz wyliczony ekwiwalent wit. E i współczynnik Harrisa tj. stosunek zawartości wit. E do polienowych kwasów tłuszczowych (PUFA). Zawartość tokoferoli ogółem w analizowanych olejach była zróżnicowana i wahała się od 44,82 w oleju rafinowanym do 57,60 mg/100 g w jednym z olejów tłoczonych na zimno. Tokoferole to jedne z bardziej labilnych składników żywności, ulegają rozpadowi i stratom w trakcie przechowywania, obróbki termicznej czy procesów rafinacyjnych w technologii olejów jada-

nych. Straty tokoferoli na poszczególnych etapach rafinacji olejów mogą wynosić od 40 nawet do 70 % wyjściowej zawartości [7, 14, 26]. Schwartz i wsp. [23], badając handlowe oleje rzepakowe, również stwierdzili mniejszą zawartość tokoferoli w olejach rafinowanych w porównaniu do ich odpowiedników tłoczonych na zimno.

Skład poszczególnych homologów tokoferoli był typowy dla nasion rzepaku podwójnie uszlachetnionego. W puli tokoferoli dominował γ -tokoferol (60 - 70 %), wykazujący najlepsze działanie przeciwutleniające, następnie α -tokoferol (30 - 40 %), najbardziej aktywny jako witamina E i δ -tokoferol (kilka %). Podobną zawartość tokoferoli ogółem w rzepakowych olejach tłoczonych na zimno podają inni autorzy [23, 24, 25, 26]. W Codex Alimentarius [1] podawana jest sumaryczna ilość tokoferoli w bardzo szerokich granicach, od 43,0 do 268,0 mg/100 g. Porównując zawartość tokoferoli ogółem w oleju rzepakowym z ich zawartością w innych olejach jadalnych okazuje się, że jest to stosunkowo duża zawartość. Podobne ilości występują w oleju lnianym (50,5 - 84,0 mg/100 g), mniejsze w oliwie z oliwek (10 mg/100 g), a zdecydowanie większe w oleju sojowym (179,8 mg/100 g) oraz w mało popularnych olejach, np. z ogórecznika (111,1 - 141,0 mg/100 g) czy czarnej porzeczki (104,3 - 123,2 mg/100 g) [13, 15].

Tabela 3

Skład i zawartość tokoferoli [mg/100 g] w badanych olejach.

Composition and content of tocopherols [mg/100 g] in oils analyzed.

Olej nr Oil no	α -tokoferol	γ -tokoferol	δ -tokoferol	Suma / Total	Ekwiwalent wit. E Equivalent of vit. E	Ekwiwalent wit. E/PUFA Equivalent of vit. E/PUFA
	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x}$	$\bar{x}$
1	19,05 $\pm$ 0,78 ab	33,30 $\pm$ 0,14 a	1,95 $\pm$ 0,01 a	54,30 $\pm$ 0,93 a	22,40	0,83
2	15,20 $\pm$ 0,85 c	34,65 $\pm$ 0,35 b	1,29 $\pm$ 0,12 b	51,14 $\pm$ 0,62 b	18,68	0,67
3	15,43 $\pm$ 0,28 c	31,50 $\pm$ 0,57 c	1,94 $\pm$ 0,10 a	48,86 $\pm$ 0,19 c	18,60	0,65
4	21,40 $\pm$ 0,14 d	32,60 $\pm$ 0,14 a	0,95 $\pm$ 0,10 cd	54,95 $\pm$ 0,10 a	24,67	0,89
5	20,17 $\pm$ 0,29 b	36,65 $\pm$ 0,35 d	0,78 $\pm$ 0,08 d	57,60 $\pm$ 0,20 d	23,84	0,79
6	18,80 $\pm$ 0,29 a	30,47 $\pm$ 0,81 c	1,81 $\pm$ 0,09 a	51,07 $\pm$ 0,61 b	21,86	0,71
7	17,96 $\pm$ 0,08 a	25,75 $\pm$ 0,49 e	1,11 $\pm$ 0,06 bc	44,82 $\pm$ 0,35 e	20,55	0,70
min	15,20	25,75	0,78	44,82	18,60	0,65
max	21,40	36,65	1,95	57,60	24,67	0,89
$\bar{x}$	18,29	31,92	1,40	51,69	21,54	0,75

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

Biorąc pod uwagę wyliczony ekwiwalent witaminy E (tab. 3), stwierdzono, że był on wysoki, bardzo korzystny w badanych olejach rzepakowych (18,60 do 24,67 mg/100 g). Nieznacznie wyższe wartości tego wyróżnika (od 24 do 28 mg/100 g) w handlowych olejach rzepakowych zamieszczone są w literaturze [23]. Zdecydowanie najlepszy pod tym względem jest olej słonecznikowy (60 mg/100 g) [23, 28]. Podobnie współczynnik Harissa (tj. stosunek zawartości wyliczonej wit. E do polienowych kwasów tłuszczowych – PUFA) w przypadku analizowanych olejów rzepakowych był wyższy niż zalecany w literaturze 0,6 i wahał się od 0,65 do 0,89. Wyniki powyższych dwóch parametrów olejów rzepakowych tłoczonych na zimno wydają się bardzo wysokie w porównaniu z uzyskanymi np. w oleju lnianym, lniankowym czy ogórecznikowym [13]. Wynika to z dużej zawartości α - tokoferolu i stosunkowo mniejszej zawartości kwasów PUFA w oleju rzepakowym.

Fitosterole stanowią główną część substancji niezmydlających się w olejach jadalnych, są ważne w metabolizmie człowieka (obniżają poziom cholesterolu LDL i całkowitego we krwi). Również ze względu na przeciwutleniające działanie są bardzo cennym składnikiem oleju [22, 28]. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że skład steroli był typowy i charakterystyczny dla oleju rzepakowego (tab. 4). Zawartość steroli była zbliżona we wszystkich analizowanych olejach rzepakowych i wahała się od 547,06 do 676,25 mg/100 g (tab. 4). Największą ich sumaryczną zawartość oznaczono w oleju rafinowanym. Schwartz i wsp. [23] uzyskali w olejach rzepakowych pochodzących z rynku fińskiego większe zawartości steroli ogółem, jednak na podobnym poziomie w olejach tłoczonych na zimno (732 - 967 mg/100 g) i rafinowanych (796 - 908 mg/100 g).

W składzie steroli dominował β -sitosterol (od 266,44 do 341,29 mg/100 g) i campesterol (od 194,96 do 247,28 mg/100 g), w zdecydowanie mniejszych ilościach występował brassicasterol (od 43,71 do 71,39 mg/100 g), a w śladowych pozostałe (Δ^5 -avenasterol, stigmasterol i cholesterol). Udział poszczególnych steroli i zawartość ogółem mieściła się w granicach podanych w Codex Alimentarius (450,0 - 1130,0 mg/100 g) w oleju rzepakowym, a uzyskane wyniki były zbliżone do podawanych w literaturze [15, 22, 24, 25]. Stwierdzono, że olej rzepakowy charakteryzuje się dużą zawartością steroli w stosunku do innych olejów jadalnych [23], w oleju oliwkowym jest ich tylko 200 - 256 mg/100 g, w słonecznikowym 325, sojowym 323, a lnianym 475 mg/100 g [13, 15].

Na podstawie przeprowadzonej analizy korelacji stwierdzono statystycznie istotne zależności jedynie pomiędzy zawartością steroli i długością czasu indukcji w teście Rancimat ($r = 0,72$, a $R^2 = 51,5\%$). Im więcej steroli w oleju, tym wyższa jego stabilność oksydacyjna. W przypadku innych porównywanych parametrów tokoferole/czas indukcji, SFA/czas indukcji, MUFA/czas indukcji, PUFA/czas indukcji nie stwierdzono istotnych korelacji.

Tabela 4

Skład i zawartość steroli [mg/100 g] w badanych olejach rzepakowych.
Composition and content of sterols [mg/100 g] in rapeseed oils analyzed.

Oleje nr Oil No.	Cholesterol	Brassicasterol	Campesterol	Stigmasterol	β -sitosterol	Δ^5 - avenasterol	Suma / Total
	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$
1	1,59 $\pm$ 0,10 a	42,71 $\pm$ 0,87 a	221,08 $\pm$ 2,39 a	1,83 $\pm$ 0,20 a	283,42 $\pm$ 4,44 a	9,46 $\pm$ 0,08 a	560,09 $\pm$ 7,49 ab
2	1,98 $\pm$ 0,01 cd	59,73 $\pm$ 0,70 b	202,96 $\pm$ 5,85 b	1,52 $\pm$ 0,13 bc	266,44 $\pm$ 8,72 b	16,81 $\pm$ 0,98 b	549,42 $\pm$ 16,12 a
3	1,84 $\pm$ 0,06 bc	56,96 $\pm$ 1,27 c	194,96 $\pm$ 5,71 b	1,71 $\pm$ 0,07 ab	278,55 $\pm$ 5,26 ab	13,05 $\pm$ 0,32 c	547,06 $\pm$ 12,54 a
4	1,64 $\pm$ 0,17ab	62,27 $\pm$ 2,06 b	217,99 $\pm$ 9,04 a	1,32 $\pm$ 0,04 c	286,57 $\pm$ 10,45 a	12,10 $\pm$ 0,58 c	581,88 $\pm$ 22,26 b
5	2,08 $\pm$ 0,03 d	71,39 $\pm$ 0,46 d	244,02 $\pm$ 1,53 c	2,30 $\pm$ 0,16 d	341,29 $\pm$ 3,20 c	15,18 $\pm$ 0,47 d	676,25 $\pm$ 5,79 cd
6	2,63 $\pm$ 0,06 e	61,91 $\pm$ 0,39 b	247,28 $\pm$ 2,03 c	1,71 $\pm$ 0,12 ab	302,49 $\pm$ 1,76 d	15,34 $\pm$ 0,16 de	631,34 $\pm$ 4,51 c
7	2,07 $\pm$ 0,08 d	67,11 $\pm$ 0,18 e	238,47 $\pm$ 1,65 c	1,96 $\pm$ 0,03 a	325,41 $\pm$ 2,37 e	16,60 $\pm$ 0,71 be	651,60 $\pm$ 3,54 cd
min	1,59	42,71	194,96	1,32	266,44	9,46	547,06
max	2,63	71,39	247,28	2,30	341,29	16,81	676,25
$\bar{x}$	1,98	60,29	223,82	1,76	297,74	14,08	599,66

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

Podsumowując, można stwierdzić, że badane oleje rzepakowe tłoczone na zimno charakteryzowały się korzystnym składem kwasów tłuszczowych oraz dużą zawartością tokoferoli i steroli. Były olejami o wysokiej wartości żywieniowej, przy jednocześnie zadowalającej, wysokiej stabilności oksydacyjnej [8], co w przypadku innych olejów o wysokiej wartości odżywczej nie występuje równocześnie. Np. powszechnie znany, tłoczony na zimno olej lniany, który zawiera cenne kwasy z rodziny n-3, charakteryzuje się wyjątkowo niekorzystną, wysoką podatnością na utlenianie [2, 3].

Wnioski

1. Potwierdzono wysoką wartość żywieniową olejów rzepakowych z racji optymalnego składu kwasów tłuszczowych, m.in. bardzo małej zawartości kwasów nasyconych od 6,7 do 7,3 %. Oleje charakteryzowały się odpowiednim stosunkiem kwasów z rodziny n-6 do n-3, tj. średnio 2,1 : 1. Oleje tłoczone na zimno nie zawierały izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w odróżnieniu od oleju rafinowanego (0,8 %).

2. Wykazano wysoką wartość żywieniową olejów rzepakowych na podstawie oznaczonej zawartości tokoferoli (głównie α - i γ - tokoferolu), przy czym oleje tłoczone na zimno charakteryzowały się większą zawartością tokoferoli ogółem (od 48,86 do 57,60 mg/100 g) niż olej rafinowany (44,82 mg/100 g). Oznacza to, że oleje były bardzo dobrym źródłem witaminy E (ekwiwalent wit. E od 18,60 do 24,67 mg/100 g), która występowała w odpowiednich proporcjach do polienowych kwasów tłuszczowych, o czym świadczył optymalny współczynnik Harrisa (0,65 - 0,89).
3. Oleje rzepakowe były również bardzo dobrym źródłem fitosteroli, głównie: β -sitosterolu, campesterolu i brassicasterolu. Zawartość steroli ogółem wahała się od 547,06 do 676,25 mg/100 g i była znacznie większa w porównaniu z zawartością w innych popularnych olejach jadalnych.
4. Oleje rzepakowe tłoczone na zimno charakteryzowały się dobrą jakością, tj. niskim stopniem hydrolizy i utlenienia triacylogliceroli. Miały bardzo niski wtórny stopień utlenienia – niska liczba anizydynowa w porównaniu z olejem rafinowanym. Wykazywały zróżnicowaną stabilność oksydacyjną w teście Rancimat (od 3,82 do 7,32 h), a olej rafinowany charakteryzował się wśród nich przeciętnym czasem indukcji (5,1 h), pomimo takiego samego składu kwasów tłuszczowych, zbliżonej zawartości tokoferoli i steroli, jednak pozbawiony w procesie rafinacji związków proutleniających.

Badania w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki - N N312 256740.

Literatura

- [1] Codex Alimentarius FAO/WHO: Codex standard for named vegetable oils. Codex – Stan 210-1999, 2005, 1-13.
- [2] Drozdowski B.: Lipidy. W: Chemia żywności: sacharydy, lipidy, białka. T. 2. Red. Z. Sikorski; WNT, Warszawa 2007, ss. 73-164.
- [3] Dubois V., Breton S., Linder M., Fanni J., Parmentier M.: Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2007, **109**, 710-732.
- [4] Gunstone F.D.: Vegetable Oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, vol. 1. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects. Ed. Shahidi F., Eds. John Wiley & Sons, New Jersey 2005, pp. 213-267.
- [5] Kampania „Pokochaj olej rzepakowy”. [online, dostęp: 19.09.2012]. Dostępna w Internecie: <http://pokochajolejrzepakowy.pl/o-akcji/>
- [6] Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wahala K., Heinonen M.: Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold – pressed rapeseed oil. Eur. Food Res. Technol. 2002, **214**, 294-298.
- [7] Krygier K., Wroniak M., Maszewska M.: Wpływ procesów technologicznych na wartość odżywczą olejów jadalnych. W: Jakość i bezpieczeństwo żywności: kształtowanie jakości żywieniowej w procesach technologicznych. Red. D. Nowak, Wyd. SGGW, Warszawa 2011, ss. 65-75.

- [8] Krygier K.: Olej rzepakowy – jego wartość żywieniowa i użytkowa. *Przem. Spoż.* 2009, **63**, (7), 16-20.
- [9] Krzymański J. (Red.): Olej rzepakowy – nowy surowiec, nowa prawda. Polskie Stowarzyszenie Producentów Oleju, Warszawa 2009.
- [10] Matthäus B., Brühl L.: Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. *Nahrung/Food*, 2003, **47**, 6, 413-419.
- [11] Matthäus B., Brühl L.: Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption? *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008, **110**, 611-617.
- [12] Matthäus B., Spender F.: What we know and what we should know about virgin oils – a general introduction. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008, **110**, 597-601.
- [13] Mińkowski K., Grześkiewicz S., Jerzewska M.: Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **2** (75), 124-135.
- [14] Nogala-Kałucka M.: Wpływ obróbki technologicznej na zawartość przeciwutleniaczy w olejach roślinnych. W: *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*. Red. W. Grajek, WNT, Warszawa 2007, ss. 470-473.
- [15] Obiedzińska A., Waszkiewicz-Robak B.: Oleje tłoczone na zimno jako żywność funkcjonalna. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **1** (80), 27-44.
- [16] PN-EN ISO 12228:2002. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie poszczególnych steroli i ich całkowitej zawartości. Metoda chromatografii gazowej.
- [17] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [18] PN-EN ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [19] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej.
- [20] PN-ISO 660:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [21] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydatywnej. Test przyspieszonego utleniania.
- [22] Rudzińska M., Uchman W., Wąsowicz E.: Plant sterols in food technology. *Technologia Alimentaria Acta Scientiarum Polonorum*, 2005, **4** (1), 147-156.
- [23] Schwartz H., Ollilainen V., Piironen V., Lampi A.: Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. *J. Food Comp. Analysis*, 2008, **21** (2), 152-161.
- [24] Sztark A., Roszko M., Sosińska E., Derewiaka D., Lewicki P.P.: Chemical composition and oxidative stability of selected plant oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2010, **87**, 637-645.
- [25] Tynek M., Pawłowicz R., Gromadzka J., Tylingo R., Wardecki W., Karlovits G.: Virgin rapeseed oils obtained from different rape varieties by cold pressed method – their characteristics, properties and differences. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2012, **114**, 357-366.
- [26] Wroniak M., Krygier K., Kaczmarczyk M.: Comparison of the quality of cold pressed and virgin rapeseed oils with industrially obtained oils. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58**, 85-89.
- [27] Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K.: Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2** (47), 46-58.
- [28] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa 1991.

NUTRITIONAL VALUE OF COLD-PRESSED RAPESEED OILS

S u m m a r y

The objective of the study was to assess the quality and nutritional value of cold-pressed rapeseed oils on the basis of fatty acid composition and content of tocopherols and sterols. The scope of the study comprised the pressing of oil from rapeseed in an expeller under laboratory conditions, the analysis of quality and chemical composition of pressed oils, and comparing them with other commercial cold pressed and refined oilss. The following basic quality parameters of the oil samples were determined: acid value, peroxide value, anisidine value, Totox index, and oxidative stability in the Rancimat test at a temperature of 120 °C. The composition of fatty acids was analyzed, as were the composition and contents of tocopherols and sterols

The cold-pressed rapeseed oils produced under laboratory conditions as well as other commercial oils were characterized by a high quality and a diverse oxidative stability (induction time from 3.82 to 7.32 h). The high nutritional value of rapeseed oils was confirmed owing to the optimal composition of fatty acids, i.e.: the high content of unsaturated fatty acids from 92.6 % to 93.1 %, the low content of saturated fatty acid from 6.7 to 7.3 %, and the optimal ratio of n-6 to n-3 acids, 2.1:1 on average. The oils did not contain *trans*-fatty acids except for the refined oil (0.8 %). Moreover, all the oils tested proved to be a valuable source of both the tocopherols from 44.82 to 57.60 mg/100 g and the sterols from 547.06 to 676.25 mg/100 g.

Key words: rapeseed oil, cold-pressed oils, quality, fatty acids composition, tocopherols, sterols 

KAROL MIŃKOWSKI, STANISŁAW GRZEŚKIEWICZ, ANNA KRUPSKA

ZASTOSOWANIE METODY HS-SPME_GC/FID DO WYKRYWANIA WCZESNYCH ZMIAN OKSYDACYJNYCH OLEJU LNIANEGO

Streszczenie

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania mikroekstrakcji z fazy nadpowierzchniowej do fazy stacjonarnej (HS-SPME) i chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC/FID) do wykrywania wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego.

Materiałem do badań były olej lniany tłoczony na zimno: wysokolinolenowy i niskolinolenowy. Przyspieszony proces autooksydacji olejów prowadzono w warunkach termostatowych w temp. 60 °C. Oznaczano zawartość wybranych związków lotnych, liczbę nadtlenkową, anizydynową i wyliczano wskaźnik oksydacji Totox. Stwierdzono, że analiza wybranych lotnych związków metodą HS-SPME_GC/FID, z wykorzystaniem substancji wzorcowych, jest metodą pozwalającą śledzić proces autooksydacji oleju lnianego wysoko- i niskolinolenowego. Zawartość wybranych związków lotnych ogółem może być dobrym wskaźnikiem wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego wysokolinolenowego. W przypadku oleju niskolinolenowego oznaczanie wybranych związków lotnych ogółem nie jest korzystne przy określaniu jego wczesnych zmian oksydacyjnych w porównaniu z liczbą nadtlenkową, anizydynową czy wskaźnikiem Totox.

Słowa kluczowe: olej lniany, autooksydacja, związki lotne, HS-SPME_GC/FID

Wprowadzenie

Olej lniany bogaty w kwas α -linolenowy jest rozpoznawany i akceptowany jako prozdrowotny olej roślinny, ważny składnik diety dr Budwig [9]. Oprócz oleju otrzymywanego z tradycyjnych odmian, w obrocie handlowym występuje także olej lniany pozyskiwany z nowych odmian, charakteryzujący się niską zawartością tego kwasu, o wyraźnie odmiennie wartości odżywczej. Olej wysokolinolenowy zawierający znaczną ilość podwójnych wiązań bardzo łatwo utlenia się, natomiast olej niskolinolenowy jest stabilniejszy pod tym względem. W wyniku pierwotnych przemian oksydacyjnych powstają nadtlenki i bardzo reaktywne rodniki, które inicjują wiele procesów,

Dr hab. Karol Mińkowski, prof. nadzw., inż. S. Grześkiewicz, mgr inż. Anna Krupska, Oddział Technologii Mięsa i Tłuszczu, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa

nie tylko obniżających jakość oleju poprzez degradację witamin i innych związków biologicznie czynnych, ale także są szkodliwe dla zdrowia, biorąc udział m.in. w procesie kancerogenezy, mutagenezy oraz starzenia się [3]. Ich rozpad powoduje pojawienie się znacznej ilości wtórnych produktów, takich jak: lotne aldehydy, ketony, alkohole, alkany i alkeny [14]. Aldehydy krótkołańcuchowe, zwłaszcza nienasycone, oraz powstające z nich wskutek utleniania kwasy w dużym stopniu wpływają na charakterystyczny zapach zjełzłego tłuszczu [3]. Do oceny stopnia oksydacji rutynowo stosuje się metody chemometryczne, oznaczając zwykle liczbę nadtlenną i anizydynową, a na ich podstawie wylicza się wskaźnik oksydacji Totox. W obu metodach wymagane jest stosowanie rozpuszczalników organicznych, oznaczeń nie można zautomatyzować, a wynik końcowy w dużym stopniu zależy od umiejętności analityka. Do oceny stopnia oksydacji lipidów, a zwłaszcza formowania się lotnych związków wykorzystywana jest między innymi analiza sensoryczna. Metody analizy profilowej pozwalają na wyzucie różnych nut zapachowych powstających w produkcie, jednak wymagają one panelu bardzo dobrze wytrenowanych arbitrów i są czasochłonne. Dlatego też podjęto próby instrumentalizacji tej oceny poprzez zastosowanie tak zwanych elektronicznych nosów. Rozróżniają one próbki na podstawie profilu aromatu [10]. Rolę sensora w takiej analizie może pełnić spektrometr masowy [5]. Do badania lotnych produktów oksydacji zwykle stosuje się chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas, ale możliwy jest także wariant samej chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną [4].

Lotne produkty oksydacji występują zazwyczaj w bardzo niskiej koncentracji i w badaniach ich składu niezbędne są: izolacja z matrycy produktu oraz zateżnienie, aby można było scharakteryzować ich skład i zawartość poszczególnych związków chemicznych. Technika mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME) coraz częściej zastępuje tradycyjne metody izolacji i analizy związków lotnych w żywności [15], np. w oliwie z oliwek [2, 6, 7]. Przygotowanie próbki do analizy obejmuje zwykle mikroekstrakcję analitów z fazy nadpowierzchniowej do fazy stacjonarnej (HS-SPME) oraz termiczną desorpcję i separację związków [10]. Do wyodrębniania i koncentracji lotnych produktów oksydacji lipidów stosuje się mikroekstrakcję do fazy stałej włókna krzemionkowego pokrytego fazą stacjonarną o odpowiedniej polarności [5, 10].

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania połączenia mikroekstrakcji z fazy nadpowierzchniowej do fazy stacjonarnej (HS-SPME) i chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC/FID) do wykrywania wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego.

Material i metody badań

Materiałem do badań były oleje tłoczone na zimno: lniany wysokolinolenowy (Staropolski) oraz niskolinolenowy (Linolia), pochodzące z Instytutu Włókien Natu-

ralnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu. Oleje bezpośrednio po wyprodukowaniu dostarczano do badań. W okresach pomiędzy badaniami analitycznymi przechowywano je w warunkach zamrażalniczych (-27°C). Przyspieszony proces autooksydacji oleju wykonywano w warunkach termostatowych w temp. 60°C . Naczynia do termostatowania stanowiły kolby kuliste płaskodenne o pojemności 1000 cm^3 , zamknięte korkiem na szlif; ilość oleju w kolbie wynosiła 100 cm^3 . Próbkę do badań pobierano po: 0, 1, 2, 3, 4 i 5 dniach termostatowania. Termostatowanie prowadzono w cieplarni laboratoryjnej firmy Poll Ltd, model CL-60. W próbkach oznaczano zawartość wybranych związków lotnych, liczbę nadtlenkową, anizydynową oraz wyliczano wskaźnik oksydacji Totox. Oznaczenia wykonywano w 3 równoległych próbkach po dwa powtórzenia. Sorpcję związków lotnych wykonywano techniką HS-SPME; 20 ml oleju umieszczano w 40 ml viali zamykanej nakrętką z przekładką teflonową. Próbkę termostatowano w temp. 50°C przez 15 min, po czym wprowadzano do fazy nadpowierzchniowej włókno z fazą typu CAR/PDMS (carboxen/polidimetylosiloksan) StableFlex (Supelco, Bellefonte, USA): grubość filmu $85\text{ }\mu\text{m}$ i termostatowano przez dalsze 15 min w temp. 50°C [5, 10]. Związki z włókna natychmiast desorbowano w komorze natrykowej chromatografu gazowego przez 2 min w temp. 260°C . Jako substancje wzorcowe wykorzystano krótkołańcuchowe alkohole i aldehydy, nasycone i nienasycone, tj.: 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, hexanal, heptanal, nonanal, trans-2-pentenal, trans-2-heptenal, trans-2-octenal, trans-2-nonenal, trans-2-decenal, trans-trans-2,4-decadienal. Wzorce pochodziły z firmy Sigma Aldrich, Poznań. Standardy poszczególnych związków naważano do świeżego (bezpośrednio po dezodoryzacji) rafinowanego oleju rzepakowego i stosując metodę HS-SPME_GC/FID określano czas retencji poszczególnych związków. Testowanie możliwości stosowania tej metody do rozróżniania i ilościowego oznaczania produktów oksydacji prowadzono z wykorzystaniem modelowej mieszaniny zawierającej zróżnicowane udziały poszczególnych związków. Stosowano mieszaninę o następującym składzie: 22,5 % hexanal (m/m), 17,5 % nonanal, 15,3 % trans-2-pentenal, 13,0 % 1-octen-3-ol, 6,0 % trans-2-octenal, 5,5 % heptanal, 5,5 % trans-trans-2,4-decadienal, 5,0 % trans-2-heptenal, 4,0 % 1-penten-3-ol, 3,0 % trans-2-decenal, 2,7 % trans-2-nonenal. Mieszaninę testową rozcieńczano świeżym olejem rafinowanym do otrzymania roztworów: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 ppm hexanal i proporcjonalnych ilości pozostałych składników. Podane wartości stężeń standardowych posłużyły do wyznaczenia krzywych wzorcowych, które były podstawą oznaczeń ilościowych. Świeży rafinowany olej rzepakowy, bezpośrednio po odwonieniu, pochodził z Zakładów Tłuszczowych „Kruszwica” S.A. w Warszawie.

Analizę i identyfikację lotnych produktów oksydacji desorbowanych z włókna SPME prowadzono metodą GC/FID z wykorzystaniem chromatografu HP 6890 II wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Związki z włókna desorbowano termicznie do komory dozownika w ciągu 1 min w temp. 260°C . Do rozdziału anali-

zowanych związków stosowano kolumnę kapilarną BPX70 60 m × 0,22 mm. Warunki pracy chromatografu: temp. dozownika 260 °C, temp. kolumny: 40 °C (10 min), 8 °C/min – 200 °C (20 min). Temp. detektora FID 260 °C.

Wskaźniki chemiczne oznaczano następującymi metodami: liczbę nadtlenkową metodą jodometryczną wg PN-ISO 3960:1996 [12], liczbę anizydynową metodą spektrofotometrycznego pomiaru absorbancji kompleksu barwnego powstałego po reakcji aldehydów obecnych w próbce z p-anizydyną wg PN-EN-ISO 6885:2001 [13], wskaźnik oksydacji Totox wyliczano z równania:

$$\text{Totox} = 2\text{LOO} + \text{LA}, \quad (1)$$

gdzie:

LOO – liczba nadtlenkowa (wyrażona w milirównoważnikach O₂/kg),

LA – liczba anizydynowa.

Analizę statystyczną wyników prowadzono za pomocą programu komputerowego Statgraphics Plus for Windows, wersja 4.0, Statistical Graphics Corp. 1999, na poziomie istotności $p = 0,05$. Do oceny zależności pomiędzy wybranymi zmiennymi wykorzystano analizę regresji prostej.

Wyniki i dyskusja

Wyniki analiz substancji wzorcowych pozwoliły na określenie czasu ich retencji, a także wyliczenie współczynników determinacji oraz równań regresji prostej odwzorowujących zależności pomiędzy wielkością uzyskiwanego sygnału (powierzchnią piku) a stężeniem poszczególnych substancji (tab. 1).

Czasy retencji poszczególnych związków wydłużały się wraz z długością oraz stopniem nienasylenia łańcucha węglowego, a aldehydy miały dłuższe czasy retencji niż odpowiednie alkohole.

Zasięg zmian oksydacyjnych mierzony ilością wybranych lotnych związków powstających w czasie termostatowania badanych olejów przedstawiono w tab. 2. i 3.

W wyjściowym oleju wysokolinolenowym stwierdzono obecność 9 spośród 11 badanych związków (ogółem 5,42 ppm), natomiast 7 w oleju niskolinolenowym (ogółem 3,26 ppm). Takie ilości związków lotnych ogółem wskazują na zmiany oksydacyjne, które zaszły w próbkach przed rozpoczęciem badań. Oba oleje były tłoczone na zimno, niepoddane rafinacji, w związku z czym zawierały wszystkie pierwotne i wtórne produkty oksydacji, zachodzącej od momentu ich wydobycia, czy też nawet jeszcze wcześniej, w nasionach częściowo uszkodzonych. W olejach tłoczonych na zimno może występować wiele związków lotnych [8, 10, 16], natomiast w olejach bezpośrednio po rafinacji, przy prawidłowo przeprowadzonej dezodoryzacji, nie powinno ich być. Jeleń i wsp. [5] w świeżo rafinowanym oleju rzepakowym oznaczyli tylko 2 lotne

Tabela 1

Czas retencji, współczynniki determinacji oraz równania prostej regresji wzorcowych związków.
Retention time, coefficient of determination and regression equation of standard compounds.

Składnik lotny Volatile compound	Czas retencji [min] Retention time [min]	Współczynnik determinacji Coefficient of determination	Równanie regresji Regression equation
1-penten-3-ol	6,80	0,98	$y = 12,52x + 2,73$
t-2-pentenal	8,70	1	$y = 88,54x + 7,33$
hexanal	9,80	0,79	$y = 1370,9x - 178,9$
1-heptanal	12,84	1	$y = 9,83x + 28,98$
t-2-heptenal	14,80	0,99	$y = 55,07x + 16,87$
1-octen-3-ol	15,37	0,99	$y = 32,97x + 3,09$
t-2-octenal	17,10	0,99	$y = 29,76x + 21,15$
nonanal	18,39	0,69	$y = 1,96x + 73,20$
t-2-nonenal	19,97	0,99	$y = 9,70x + 35,73$
t-2-decenal	22,20	0,76	$y = 7972x + 3,74$
t-t-2-4-decadienal	28,30	0,44	$y = 0,87x + 38,77$

Objaśnienia: / Explanatory notes:

y – wielkość sygnału / signal value, x – stężenie składnika lotnego / concentration of volatile compound.

Tabela 2

Zawartość związków lotnych w oleju wysokolinolenowym [ppm].
Content of volatile compounds in high linolenic oil [ppm].

Składniki lotne Volatile compounds	Czas termostatowania [dni] / Thermostating time [days]					
	0 $\bar{x} \pm s / SD$	1 $\bar{x} \pm s / SD$	2 $\bar{x} \pm s / SD$	3 $\bar{x} \pm s / SD$	4 $\bar{x} \pm s / SD$	5 $\bar{x} \pm s / SD$
1-penten-3-ol	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,83 ± 0,10	1,22 ± 0,41	1,47 ± 0,23	3,11 ± 0,31
t-2-pentenal	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,32 ± 0,04	0,25 ± 0,04	0,30 ± 0,05	0,00 ± 0,00
hexanal	0,81 ± 0,12	3,38 ± 0,36	4,28 ± 0,71	9,56 ± 1,56	8,05 ± 2,08	8,01 ± 1,43
1-heptanal	1,01 ± 0,15	2,70 ± 0,25	2,74 ± 0,49	0,84 ± 0,06	1,12 ± 0,20	0,61 ± 0,4
t-2-heptenal	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,26 ± 0,05	0,36 ± 0,05	0,81 ± 0,11
1-octen-3-ol	0,23 ± 0,03	0,48 ± 0,07	0,63 ± 0,09	1,00 ± 0,15	2,59 ± 0,42	5,53 ± 0,72
t-2-octenal	0,71 ± 0,09	0,91 ± 0,06	0,72 ± 0,06	0,38 ± 0,05	0,17 ± 0,03	0,19 ± 0,04
nonanal	0,31 ± 0,05	1,49 ± 0,17	2,69 ± 0,42	1,77 ± 0,13	2,12 ± 0,43	1,50 ± 0,21
t-2-nonenal	1,09 ± 0,10	3,09 ± 0,46	0,59 ± 0,08	0,78 ± 0,09	0,91 ± 0,12	0,67 ± 0,06
t-2-decenal	0,28 ± 0,04	0,73 ± 0,24	3,50 ± 0,44	1,58 ± 0,21	1,28 ± 0,21	1,48 ± 0,11
t,t-2,4-decadienal	0,98 ± 0,12	5,75 ± 1,19	6,79 ± 1,28	7,45 ± 1,40	13,83 ± 2,27	26,70 ± 3,12
Ogółem / Total	5,42	18,53	23,09	25,09	32,20	48,61

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x}$ - wartość średnia / mean value; s - odchylenie standardowe / SD - standard deviation; n = 6.

związki. Po 3 i więcej dniach termostatowania w oleju wysokolinolenowym były wszystkie analizowane związki, natomiast w oleju niskolinolenowym przez cały okres badań nieobecny był 1-penten-3-ol.

Tabela 3

Zawartość związków lotnych w oleju niskolinolenowym [ppm].
Content of volatile compounds in low linolenic oil [ppm].

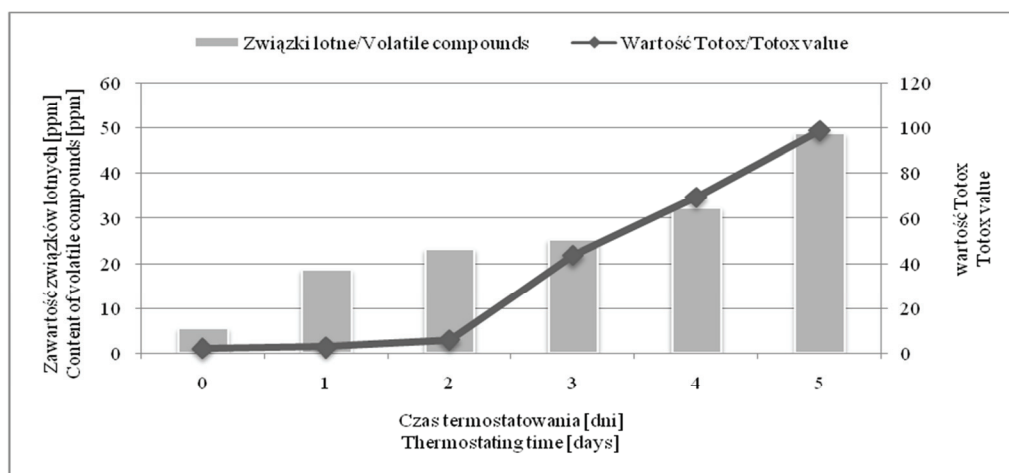
Składniki lotne Volatile compounds	Czas termostatowania [dni] / Thermostating time [days]					
	0 $\bar{x} \pm s / SD$	1 $\bar{x} \pm s / SD$	2 $\bar{x} \pm s / SD$	3 $\bar{x} \pm s / SD$	4 $\bar{x} \pm s / SD$	5 $\bar{x} \pm s / SD$
1-penten-3-ol	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
t-2-pentenal	0,00 ± 0,00	0,23 ± 0,03	0,25 ± 0,05	0,22 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,22 ± 0,02
hexanal	0,30 ± 0,04	2,07 ± 0,39	2,40 ± 0,31	4,10 ± 0,47	3,85 ± 0,47	6,69 ± 0,71
1-heptanal	0,39 ± 0,04	0,53 ± 0,08	0,41 ± 0,07	0,48 ± 0,04	0,87 ± 0,07	0,41 ± 0,05
t-2-heptenal	0,00 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,28 ± 0,02
1-octen-3-ol	0,34 ± 0,05	1,04 ± 0,20	1,17 ± 0,28	1,41 ± 0,21	1,55 ± 0,14	1,64 ± 0,19
t-2-octenal	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,10 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,33 ± 0,02	0,26 ± 0,03
nonanal	1,23 ± 0,24	1,50 ± 0,01	1,45 ± 0,21	0,48 ± 0,07	1,80 ± 0,23	1,53 ± 0,12
t-2-nonenal	0,30 ± 0,02	0,57 ± 0,08	0,42 ± 0,03	0,42 ± 0,04	0,72 ± 0,09	0,72 ± 0,06
t-2-decenal	0,21 ± 0,02	0,33 ± 0,07	0,41 ± 0,03	0,41 ± 0,07	0,60 ± 0,05	0,44 ± 0,03
t,t-2,4-decadienal	0,49 ± 0,07	2,05 ± 0,38	2,10 ± 0,34	1,88 ± 0,11	2,50 ± 0,31	1,93 ± 0,18
ogółem / total	3,26	8,38	8,83	9,68	12,62	14,12

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

Największe przyrosty zawartości związków fenolowych ogółem, w obu olejach, wystąpiły po pierwszym dniu, oraz pomiędzy 3. i 5. dniem. Po 5 dniach prowadzenia doświadczeń suma oznaczanych 11 związków lotnych w oleju wysokolinolenowym wynosiła blisko 50 ppm, natomiast w oleju niskolinolenowym była 4-krotnie mniejsza. Przy dłuższym czasie termostatowania (7 dni) oleju wysokolinolenowego ilość związków lotnych zdecydowanie wzrasta i może wynosić nawet do 500 ppm [1]. W oleju wysokolinolenowym dominował trans,trans-2,4-decadienal, a poza tym głównymi związkami były: hexanal, 1-penten-3-ol i 1-octen-3-ol. W oleju niskolinolenowym dominował hexanal, a inne główne związki to 1-octen-3-ol, nonanal i trans,trans-2,4-decadienal. W obu olejach składniki główne stanowiły powyżej 80 % analizowanych związków. Ich zawartość szybko przyrastała w trakcie termostatowania. Tworzenie się poszczególnych lotnych produktów autooksydacji było jednak znacznie szybsze w oleju wysokolinolenowym niż niskolinolenowym. Na podstawie uzyskanych wyników trudno wskazać na jeden z analizowanych związków, który mógłby być indykato-

rem procesu autooksydacji oleju lnianego zarówno wysoko-, jak i niskolinolenowego. Abyzaytoun i Shahidi [1] uważają, że z kwasu linolenowego powstaje głównie propanal, a z linolowego hexanal, i one mogłyby być wskaźnikami oksydacji odpowiednich olejów. Z kolei wg van Ruth i wsp. [14] lepszym wskaźnikiem jest zawartość lotnych związków ogółem. Skład i ilość lotnych związków powstających w procesie autooksydacji zależy przede wszystkim od rodzaju oleju. Przykładowo w rafinowanym oleju rzepakowym główne związki lotne powstające podczas autooksydacji to: hexanal, 2,4-heptadienal, trans-2-heptenal, trans-2-pentenal i 1-penten-3-ol, których udział w sumie wszystkich związków adsorbowanych na włóknie SPME wynosił około 63 % [5].

Na rys. 1. i 2. przedstawiono przebieg zmian oksydacyjnych obrazowanych wskaźnikiem Totox oraz zawartością wybranych związków lotnych ogółem.

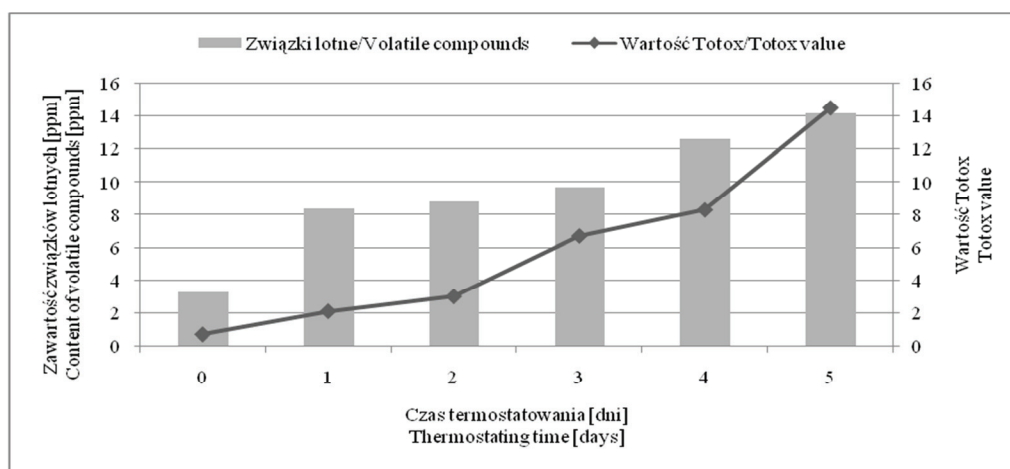


Rys. 1. Przebieg zmian wskaźnika Totox oraz zawartości związków lotnych ogółem w czasie termostatowania oleju wysokolinolenowego.

Fig. 1. Course of changes in Totox value and in content of volatile compounds during thermostating of the high linolenic oil.

W przypadku oleju wysokolinolenowego wystąpiło znaczne zróżnicowanie przebiegu krzywej zależności współczynnika Totox od czasu termostatowania. W okresie pierwszych dwóch dni nastąpił niewielki przyrost liczby nadtlenu, od 0,7 do 2,5 milirównoważników tlenu aktywnego/kg, liczby anizydynowej od 0,2 do 0,7, a współczynnik Totox wzrósł z 1,6 tylko do 5,7. Po tym czasie ilość nadtlenu zaczęła gwałtownie wzrastać. Po 5 dniach termostatowania osiągnęła ona wartość 41,7 milirównoważników tlenu aktywnego/kg, liczba anizydynowa wzrosła do 15,2 i w konsekwencji wskaźnik Totox do 98,6 jednostek. Można wyróżnić dwa etapy przebiegu procesu autooksydacji oleju wysokolinolenowego. Początkowe dwa dni to okres indukcji, w którym wskaźnik Totox zwiększał się w niewielkim stopniu. Po tym

czasie szybkość utleniania znacznie wzrosła, co skutkowało dużymi wartościami wskaźnika Totox. Odmiennie przebiegały zmiany zawartości substancji lotnych. Po początkowym silnym wzroście w pierwszym dniu termostatowania i wyraźnym po 2 dniach, pomiędzy 2. a 3. dniem był on łagodniejszy, po czym w końcowym okresie zaobserwowano ponowny silny wzrost zawartości tych związków. Przez pierwsze 24 h termostatowania ilość związków lotnych wzrosła 3-krotnie, podczas gdy liczba nadlenkowa wzrosła tylko o 25 %, a liczba anizydynowa 2-krotnie.



Rys. 2. Przebieg zmian zawartości wskaźnika Totox oraz zawartości związków lotnych w czasie termostatowania oleju niskolinolenowego.

Fig. 2. Course of changes in Totox value and in content of volatile compounds during thermostating of the low linolenic oil.

Współczynnik korelacji pomiędzy zawartością wybranych związków lotnych ogółem a wskaźnikiem oksydacji Totox $r = 0,91$, a z liczbą nadtlenkową $r = 0,90$. Jeleń i wsp. [5], analizując przebieg autooksydacji rafinowanego oleju rzepakowego w temp. 60 °C przez: 0, 2, 4, 6, 8, 10 i 12 dni, uzyskali współczynniki korelacji pomiędzy zawartością wszystkich zanalizowanych związków lotnych ogółem a wskaźnikiem Totox $r = 0,98$, a z liczbą nadtlenkową także $r = 0,98$.

Z przebiegu badanych zależności wynika, że zawartość wybranych substancji lotnych ogółem może być dobrym wskaźnikiem wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego wysokolinolenowego, czyli takich, jakie zachodzą kiedy liczba nadtlenkowa wynosi poniżej 1 milirównoważnika tlenu aktywnego/kg, a liczba anizydynowa poniżej 0,5 jednostki.

Dużo wolniej przebiegał proces autooksydacji w oleju niskolinolenowym. Przez cały okres termostatowania następował stopniowy wzrost zawartości nadtlenu, od 0,3 do 6,7 milirównoważników tlenu aktywnego/kg, liczby anizydynowej od 0,1 do

1,1, a wskaźnika Totox od 0,7 do 14,5 jednostek. Z przebiegu krzywej wynika, że proces autooksydacji nie przekroczył okresu indukcji. Zawartość związków lotnych przyrastała najszybciej w pierwszym dniu, w kolejnych trzech przyrosty były stosunkowo niewielkie, ale w ostatnich dniach znowu wyraźnie wzrastała. Przez pierwsze 24 h termostatowania ilość związków lotnych wzrosła 2,5-krotnie. W tym czasie liczba nadtlenkowa wzrosła 3,5-krotnie, liczba anizydynowa 1,5-krotnie, a wskaźnik Totox 3-krotnie. Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością wybranych związków lotnych ogółem oraz liczbą nadtlenkową a wskaźnikiem oksydacji Totox wynosiły odpowiednio $r = 0,89$ i $0,88$. W przypadku oleju niskolinolenowego wskaźniki: liczba nadtlenkowa, anizydynowa czy wskaźnik Totox w lepszym stopniu odzwierciedlają wczesne zmiany oksydacyjne aniżeli zawartość wybranych związków lotnych ogółem.

Wnioski

1. Analiza wybranych lotnych produktów oksydacji poprzez ich mikroekstrakcję z fazy nadpowierzchniowej do fazy stacjonarnej (HS-SPME) w połączeniu z chromatografią gazową z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC/FID) jest metodą umożliwiającą śledzenie procesu autooksydacji wysoko- i niskolinolenowego oleju lnianego.
2. Zawartość wybranych substancji lotnych ogółem może być dobrym wskaźnikiem wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego wysokolinolenowego czyli takich, jakie zachodzą kiedy liczba nadtlenkowa wynosi poniżej 1 milirównoważnika tlenu aktywnego/kg, a liczba anizydynowa poniżej 0,5 jednostki.
3. W przypadku oleju niskolinolenowego oznaczanie wybranych związków lotnych ogółem nie jest korzystne przy określaniu jego wczesnych zmian oksydacyjnych w porównaniu z liczbą nadtlenkową, anizydynową czy wskaźnikiem Totox.
4. Dominującymi spośród wybranych lotnych związków są: 1-penten-3-ol, trans-2-pentenal, hexanal i trans,trans-2-4-decadienal, a oleju niskolinolenowego: hexanal, 1-octen-3-ol, nonanal i trans,trans-2,4-decadienal.

Literatura

- [1] Abyzaytoun R., Shahidi F.: Oxidative stability of flax and hemp oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83**, 855-861.
- [2] Cavalli J.-F., Fernandez X., Lizzani-Couvelier L., Loiseau A.-M.: Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: Identification of quality-freshness markers. *Food Chem.*, 2004, **88**, 151-157.
- [3] Drozdowski B.: Lipidy. W: *Chemia żywności, sacharydy, lipidy, białka*. Red. Z. Sikorski, Wyd. V. WNT, Warszawa 2007, ss. 73-144.
- [4] Gromadzka J., Wardenecki W.: Dobór optymalnych parametrów metody UV-HS-SPME/GC/FID do oceny stabilności oksydatywnej olejów roślinnych. *Żywność. Nauka Technologia. Jakość*, 2008, **5**, (60), 235-247.

- [5] Jeleń H., Mildner-Szkudlarz S., Jasińska I., Wąsowicz E.: A headspace-SPME-MS method for monitoring rapeseed oil autooxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84**, 509-517.
- [6] Jimenez A., Beltrand G., Aguilera M.P.: Application of solid phase microextraction to the analysis of volatile compounds in virgin olive oils. *J. Chromatogr.*, 2004, **1028**, 321-324.
- [7] Kalua C.M., Allen M.S., Bedgood Jr. D.R., Bishop A.G., Robards K.: Olive oil volatile compounds, flavor development and quality: A critical review. *Food Chem.*, 2007, **100**, 273-286.
- [8] Krist S., Stuebiger E., Bail S., Unterweger H.: Analysis of volatile compounds and triacylglycerol composition of fatty seed oil from flax and false flax. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 48-60.
- [9] Mannion C., Page S., Bell L.H., Verhoef M.: Components of anticancer diet: dietary recommendations, restrictions and supplements of Bill Henderson Protocol. *Review. Nutrients*, 2011, **3**, 1-26.
- [10] Mildner-Szkudlarz S., Jeleń H.H., Zawirska-Wojtasiak R., Wąsowicz E.: Application of headspace-solid phase microextraction and multivariate analysis for plant oils differentiation. *Food Chem.*, 2003, **83**, 515-522.
- [11] Mildner-Szkudlarz S., Zawirska-Wojtasiak R., Korczak J., Jeleń H.: A comparison of human and electronic nose response to flavour of various food products of different degree of lipid oxidation. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **57 (2)**, 195-202.
- [12] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [13] PN-EN-ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [14] Van Ruth S.M., Roozen J.P., Jansen F.J.H.M.: Aroma profiles of vegetable oils varying in fatty acid composition vs. concentrations of primary and secondary lipid oxidation products. *Food/Nahrung*, 2000, **44**, 318-322.
- [15] Wardenecki W., Michulec M., Curyło J.: A review of theoretical and practical aspects of solid-phase microextraction in food analysis. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2004, **39**, 703-717.
- [16] Wiesenborn D., Kangas N., Tostenson K., Hall III C., Chang K.: Sensory and oxidative quality of screw-pressed flaxseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2005, **82**, 887-892.

APPLICATION OF HS-SPME_GC/FID METHOD TO DETECT EARLY OXIDATIVE CHANGES IN FLAX OIL

S u m m a r y

The objective of the research study was to assess whether or not it was possible to apply the headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography with flame-ionization detection (GC/FID) for the purpose of detecting early oxidative changes in flax oil.

The research material comprised cold pressed flax oils: high linolenic and low linolenic oil. An accelerated auto-oxidation process of oils was performed under the thermostat conditions, at a temperature of 60 °C. The contents of selected volatile compounds were determined, as were the peroxide and anisidine values, and the Totox value was calculated. It was found that the analysis of selected volatile compounds, performed by an HS-SPME_GC/FID method and with the use of standard substances, was the method to allow the monitoring of the auto-oxidation process of high and low linolenic flax oil. The content of selected volatile compounds may be a good indicator of early oxidative changes in high linolenic flax oil. In the case of low linolenic oil, and compared to the utilization of a peroxide, anisidine, or Totox value, the measuring of selected total volatile compounds is not advantageous when determining the early oxidative changes in it.

Key words: flax oil, auto-oxidation, volatile compounds, HS-SPME_GC/FID ☒

BARTŁOMIEJ DZIUBA

IDENTYFIKACJA WYBRANYCH GATUNKÓW I PODGATUNKÓW BAKTERII Z RODZAJU *LACTOCOCCUS* Z ZASTOSOWANIEM SPEKTROSKOPII FTIR I SZTUCZNYCH SIECI NEURONOWYCH

Streszczenie

Podjęto badania nad wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz sztucznych sieci neuronowych do identyfikacji bakterii z rodzaju *Lactococcus* na poziomie gatunku i podgatunku. Do selekcji widm FTIR badanych szczepów bakterii i poszerzenia biblioteki widm zastosowano, opracowaną wcześniej, własną metodę pomiaru widm FTIR i strategię ich analizy. Badaniami objęto 7 szczepów referencyjnych bakterii fermentacji mlekowej z rodzaju *Lactococcus*, pochodzących z Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) oraz 88 szczepów wyizolowanych z produktów żywnościowych. Szczepy bakterii z rodzaju *Lactococcus* izolowano z mleka surowego i fermentowanych produktów mleczarskich.

Zgromadzone w bibliotece widma FTIR badanych szczepów bakterii zostały użyte do opracowania sztucznych sieci neuronowych. Użytkowa wartość sieci neuronowych została ustalona na podstawie wyników identyfikacji szczepów referencyjnych oraz szczepów wyizolowanych z produktów żywnościowych, których przynależność gatunkową określono na podstawie badań PCR z wykorzystaniem specyficznych gatunkowo primerów. Zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do analizy widm FTIR umożliwiło w 90 % poprawnie zidentyfikować bakterie z rodzaju *Lactococcus*, należące do określonego gatunku.

Słowa kluczowe: *Lactococcus*, spektroskopia FTIR, sztuczne sieci neuronowe

Wprowadzenie

Poprawność identyfikacji bakterii na różnych poziomach taksonomicznych jest ważna w diagnostyce mikrobiologicznej. W ostatnich dwóch dekadach rozwinięto wiele metod identyfikacji mikroorganizmów, w tym metod z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Pionierska okazała się praca Naumanna i wsp. [13], w której zaproponowano rozpatrywanie widm FTIR bakterii jako obrazu daktyloskopowego. Spektra FTIR bakterii są specyficzne dla danego szczepu i przedstawiają charakterystykę wszystkich jego składników komórkowych,

takich jak: kwasy tłuszczowe, membranowe i wewnątrzkomórkowe białka, polisacharydy oraz kwasy nukleinowe [10]. Różnice pomiędzy spektrami różnych mikroorganizmów są trudne do zaobserwowania, dlatego do ich analizy konieczne jest zastosowanie metod statystycznych. Z klasycznych metod statystycznych nienadzorowanych najczęściej są wykorzystywane hierarchiczna analiza skupień (HCA – Hierarchical Cluster Analysis) [12], a z nadzorowanych analiza dyskryminacyjna (DA – Discriminant Analysis), analiza funkcji dyskryminacyjnej (DFA – Discriminant Function Analysis) oraz analiza zmiennych kanonicznych (CVA – Canonical Variate Analysis) [1, 11, 16]. Wyniki identyfikacji bakterii przy zastosowaniu metod nadzorowanych są porównywalne do uzyskiwanych metodami bez nadzoru.

Lepsze wyniki identyfikacji bakterii można uzyskać, stosując sztuczne sieci neuronowe (ANN – Artificial Neural Networks) [3, 4, 8, 9, 18, 20]. Prawidłowo wyuczone sieci neuronowe charakteryzują się dużą elastycznością działania, która umożliwia poprawne rozpoznawanie nawet niewielkich różnic pomiędzy widmami przy jednoczesnym wykluczeniu błędów systematycznych, takich jak szumy czy zmiany linii podstawowej. Ich zaletą jest zdolność do zapamiętywania oraz uogólniania wiedzy na podstawie reprezentatywnej grupy przykładów [17]. Wyuczone, gotowe w każdej chwili do zastosowania „symulatory” (sztuczne sieci neuronowe) umożliwiają identyfikację badanych mikroorganizmów na różnych poziomach taksonomicznych.

W poprzednich pracach [5, 6, 7] przedstawiono metodę pomiaru widm FTIR oraz strategię ich analizy z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych do identyfikacji rodzaju bakterii fermentacji mlekowej i propionowej. Wykazano, że najlepsze wyniki różnicowania i identyfikacji szczepów badanych bakterii otrzymuje się na podstawie pierwszych pochodnych kombinacji widm z zakresów obszaru polisacharydów, daktyloskopowego i mieszanego.

Celem przeprowadzonych badań było rozwinięcie istniejącej biblioteki widm FTIR bakterii fermentacji mlekowej i propionowej oraz opracowanie metody identyfikacji bakterii z rodzaju *Lactococcus* wyizolowanych z produktów żywnościowych przy wykorzystaniu spektroskopii FTIR oraz sztucznych sieci neuronowych.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły szczepy referencyjne bakterii fermentacji mlekowej z rodzaju *Lactococcus* (7 szczepów), pochodzące z Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) (tab. 1) oraz 88 szczepów wyizolowanych z produktów żywnościowych. Hodowlę szczepów bakterii z rodzaju *Lactococcus* prowadziło 48 ± 2 h na podłożu M17 (Merck) w temp. 30 °C.

Tabela 1

Lista szczepów referencyjnych.
List of reference strains.

Nazwa gatunkowa / Name of species	Szczepy / Strains
<i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>cremoris</i> (T)	DSMZ 20069
<i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>cremoris</i>	DSMZ 4367
<i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>lactis</i> (T)	DSMZ 20481
<i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>lactis</i>	DSMZ 4366
<i>Lactococcus raffinolactis</i> (T)	DSMZ 20443
<i>Lactococcus plantarum</i> (T)	DSMZ 20686
<i>Lactococcus plantarum</i>	DSMZ 20687

Izolacja szczepów bakterii z rodzaju *Lactococcus* z produktów żywnościowych

Szczepy bakterii z rodzaju *Lactococcus* izolowano z mleka surowego i fermentowanych produktów mleczarskich zgodnie z metodyką opisaną przez Warmińską-Radyko i Łaniewską-Trokenheim [19].

Izolacja genomowego DNA i amplifikacja specyficznych fragmentów DNA metodą PCR

Do izolacji DNA wykorzystywano 48-godzinne hodowle szczepów bakterii. Niewielką ilość biomasy bakteryjnej (1-3 kolonie) pobranej oczkiem ezy z powierzchni podłoża zawieszano w 100 µl 10 mM buforu TRIS-HCl (pH 8,0) i trawiono lizozymem (5 µl roztworu o stężeniu 10 mg/ml) w temp. 37 °C przez 1,5 h. Izolację genomowego DNA prowadzono z wykorzystaniem gotowego zestawu Genomic Mini firmy A@A Biotechnology (Gdańsk, Polska) według zaleceń producenta. Identyfikację szczepów metodą PCR z zastosowaniem specyficznych gatunkowo i podgatunkowo par primerów prowadzono zgodnie z metodyką przedstawioną przez Pu i wsp. [15].

Przygotowanie próbek do pomiaru widm FTIR

W celu przygotowania próbki do pomiaru FTIR pobierano niewielką ilość komórek bakterii (150 - 300 µg s.s.) przy użyciu ezy z powierzchni płytki agarowej, a następnie zawieszano w 200 µl soli fizjologicznej. Próbkę w ilości 200 µl równomiernie rozprowadzano na powierzchni szkiełka ZnSe i suszono 30 min w temp. 55 °C (do uzyskania przezroczystego filmu). Z każdego szczepu przygotowywano po trzy próbki z trzech niezależnych hodowli (9 próbek). W przypadku szczepów referencyjnych wykonano po 30 widm FTIR każdego szczepu.

Pomiary spektroskopowe – operacje na widmach

Pomiary spektroskopowe próbek bakterii wykonywano metodą transmisji w zakresie długości fali od 4000 cm^{-1} do 500 cm^{-1} z użyciem spektrofotometru FTIR (Perkin-Elmer) wyposażonego w rozdzielacz wiązki (KBr) oraz detektor DTGS (Deuterated TriGlycerine Sulfate). Każda próbka była skanowana 64 razy przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i szybkości skanera $0,2\text{ cm/s}$. Pomiar widma tła prowadzono w obecności pustego okienka ZnSe. Wszystkie operacje na widmach wykonywano przy użyciu oryginalnego oprogramowania Spectrum One 3.01.00 (Perkin Elmer) oraz zapisywano w formacie ASCII, kompatybilnym z oprogramowaniem Excel (Microsoft) oraz Statistica (StatSoft Polska) [5].

Statystyczna ocena danych spektralnych

Znormalizowane widma FTIR bakterii przenoszono do programu Statistica (StatSoft) w celu przeprowadzenia „testu jakości”. W teście tym uwzględniano poziomy powtarzalności PP1 oraz PP2 obliczane pomiędzy pierwszymi pochodnymi widm w zakresie od 1500 cm^{-1} do 900 cm^{-1} . Do analizy danych przy wykorzystaniu sztucznych sieci neuronowych wybierano tylko te widma, których współczynniki korelacji Pearsona wyznaczone w odniesieniu do PP1 wynosiły powyżej 0,999, a PP2 powyżej 0,990. Następnie opracowywano dane (widma podstawowe, ich pierwsza i druga pochodna) z całego zakresu widma (4000 cm^{-1} - 700 cm^{-1}) oraz z poszczególnych pięciu zakresów spektralnych i ich kombinacji.

Budowa uczenie i weryfikacja sztucznych sieci neuronowych

Szczegóły dotyczące struktury budowanych sztucznych sieci neuronowych zostały opisane we wcześniejszej pracy [4]. Perceptrony wielowarstwowe wykorzystane w pracy miały strukturę trójwarstwową. W procesie uczenia zastosowano algorytm wstecznej propagacji błędów lub algorytm gradientów sprzężonych. Sieci o radialnych funkcjach bazowych wykorzystane w pracy miały strukturę trójwarstwową. Proces uczenia składał się z trzech etapów: określenia centrów radialnych metodą k-średnich, określenia odchyłeń radialnych metodą k-sąsiadów oraz wyznaczenia wartości wag neuronów wyjściowych metodą psuedoinwersji.

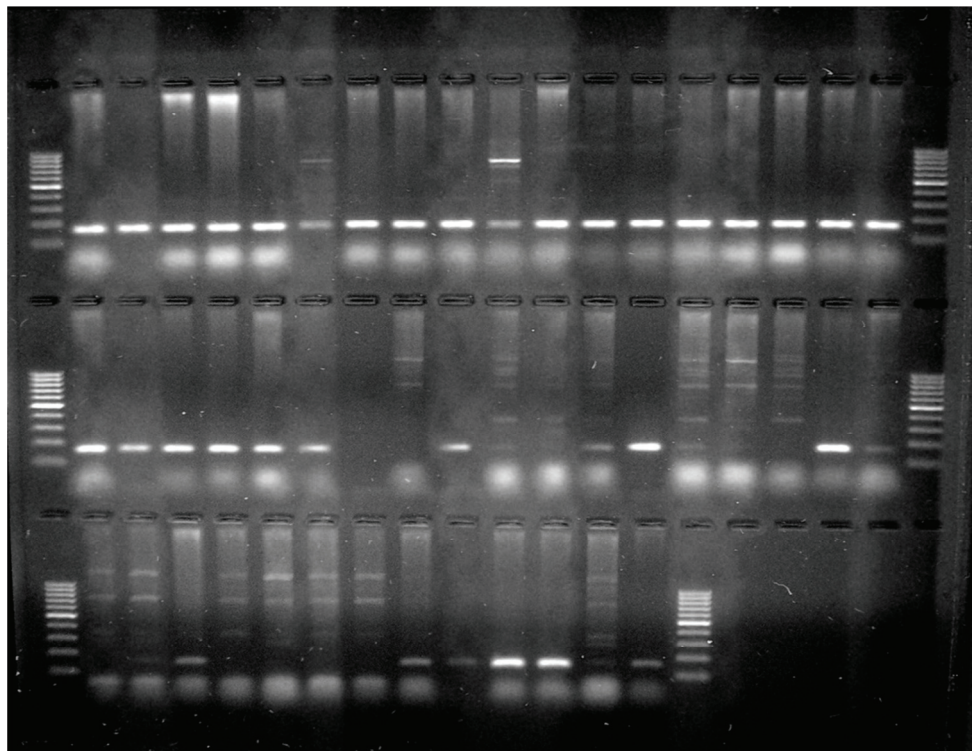
Wszystkie sieci neuronowe uczone były na podstawie widm FTIR bakterii referencyjnych do momentu uzyskania błędów mniejszego niż 0,05 dla zbioru uczącego i weryfikacyjnego. W kolejnych etapach badań wykorzystywano tylko te sieci neuronowe, które poprawnie identyfikowały bakterie w etapie poprzednim. Poprawność identyfikacji bakterii wyizolowanych ze środowiska weryfikowano stosując metody biologii molekularnej (PCR).

Wyniki i dyskusja

Badania dotyczące identyfikacji bakterii z rodzaju *Lactococcus* na poziomie gatunku i podgatunku z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera i sztucznych sieci neuronowych przeprowadzono zgodnie z przyjętą strategią badawczą [4].

Podstawowym zadaniem, związanym z zastosowaniem spektroskopii FTIR było określenie powtarzalności pomiarów i możliwości ich porównywania w dłuższym okresie. Wiązało się to z koniecznością uwzględnienia zmienności mikroorganizmów, eksperymentalnych artefaktów oraz zaburzeń w działaniu aparatu. W celu określenia jakości uzyskiwanych widm FTIR bakterii, konieczne było zastosowanie miary ilościowej. W pracy wykorzystano, zaproponowany przez Naumana i wsp. [13], współczynnik różnicowania D , obliczany na podstawie współczynników korelacji Pearsona. Adaptacja i rozwinięcie metodyki pomiaru widm FTIR badanych bakterii wymagało oceny wpływu ilości naniesionej biomasy oraz temperatury i czasu hodowli bakterii na jakość (powtarzalność) widm FTIR. Sposób przygotowania próbki do pomiaru miał niewielki wpływ na jakość uzyskanych widm. Jakość widm próbek bakterii nanoszonych w różnych ilościach, wyrażona wartością współczynnika D , była porównywalna, ale zależna od badanego zakresu widma. Przyjmując za Naumannem i wsp. [14], że widma są nierozróżnialne, jeśli wartość współczynnika D (obliczona pomiędzy I pochodnymi widm w zakresie $4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$) wynosi poniżej 10, można stwierdzić, że ilość pobranej próbki nie wpływała istotnie na jakość uzyskiwanych widm. Aby jednak ograniczyć negatywny wpływ czynników zależnych od ilości próbki, do pomiarów pobierano taką ilość przygotowanej zawiesiny komórek bakterii, aby wartość absorbancji w obszarze amidów I- i II-rzędowych mieściła się w zakresie 0,3 - 0,9. Analiza uzyskanych widm FTIR wykazała, że najlepsze wyniki uzyskuje się prowadząc hodowlę w ciągu 48 h i w temp. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, czyli optymalnej dla danego szczepu bakterii. Wyniki te potwierdzają spostrzeżenia Curk i wsp. [2]. Stwierdzili oni, że czas i temperatura hodowli bakterii nie zawsze mają tak istotny wpływ na jakość uzyskiwanych widm FTIR, jak można byłoby się spodziewać. Jednocześnie zasugerowali, że lepiej jest zachować takie same warunki, aby zwiększyć powtarzalność pomiarów, a tym samym ułatwić różnicowanie szczepów bakterii na podstawie widm FTIR.

Oceniając wpływ warunków hodowli bakterii oraz sposobu przygotowania próbki na jakość widm FTIR bakterii rozpatrzono dwa „poziomy” powtarzalności pomiarów. W pracy obliczone zostały dwa poziomy powtarzalności. Poziom PP1, opisuje powtarzalność pomiarów widm FTIR próbek przygotowanych z jednej i tej samej zawiesiny komórek bakterii, poziom PP2 opisuje powtarzalność pomiarów widm FTIR próbek przygotowanych z zawiesin komórek niezależnych hodowli tego samego szczepu bakterii. Praktyczne znaczenie dla wykonywanych pomiarów miał poziom powtarzalności



Rys. 1. Elektroforogram produktów PCR uzyskanych ze specyficznymi primerami LacrE i LacF (produkt dla *L. lactis subsp. lactis*, 162 bp, ścieżki 2-27) oraz LacrE i CreF (produkt dla *L. lactis subsp. cremoris*, 162 bp, ścieżki 29-54). Ścieżki: 1, 20, 21, 40, 41 i 55 – marker masowy O'GeneRuler 100bp DNA Ladder; 2 – szczep ID 280; 3 – szczep ID 320; 4 – szczep ID 282; 5 – szczep ID 285; 6 – szczep ID 288; 7 – szczep ID 318; 8 – szczep ID 291; 9 – szczep ID 292; 10 – szczep ID 296; 11 – szczep ID 323; 12 – szczep ID 298; 13 – szczep ID 299; 14 – szczep ID 301; 15 – szczep ID 319; 16 – szczep ID 304; 17 – szczep ID 305; 18 – szczep ID 307; 19 – szczep ID 309; 22 – szczep ID 310; 23 – szczep ID 311; 24 – szczep ID 324; 25 – szczep ID 325; 26 – szczep ID 315; 27 – szczep ID 326; 29 – szczep ID 280; 30 – szczep ID 281; 31 – szczep ID 282; 32 – szczep ID 285; 33 – szczep ID 322; 34 – szczep ID 289; 35 – szczep ID 291; 36 – szczep ID 292; 37 – szczep ID 296; 38 – szczep ID 297; 39 – szczep ID 298; 42 – szczep ID 299; 43 – szczep ID 301; 44 – szczep ID 303; 45 – szczep ID 304; 46 – szczep ID 305; 47 – szczep ID 307; 48 – szczep ID 309; 49 – szczep ID 310; 50 – szczep ID 311; 51 – szczep ID 313; 52 – szczep ID 314; 53 – szczep ID 315; 54 – szczep ID 321.

Fig 1. Electropherogram of PCR products obtained using specific LacrE and LacF primers (product for *L. lactis ssp. Lactis*, 162 bp, lines 2-27) and LacrE and CreF primers (product for *L. lactis ssp. Cremoris*, 162 bp, lines 29-54). Lines: 1, 20, 21, 40, 41, and 55 – mass marker: O'GeneRuler 100bp DNA Ladder; 2 – strain ID 280; 3 – strain ID 320; 4 – strain ID 282; 5 – strain ID 285; 6 – strain ID 288; 7 – strain ID 318; 8 – strain ID 291; 9 – strain ID 292; 10 – strain ID 296; 11 – strain ID 323; 12 – strain ID 298; 13 – strain ID 299; 14 – strain ID 301; 15 – strain ID 319; 16 – strain ID 304; 17 – strain ID 305; 18 – strain ID 307; 19 – strain ID 309; 22 – strain ID 310; 23 – strain ID 311; 24 – strain ID 324; 25 – strain ID 325; 26 – strain ID 315; 27 – strain ID 326; 29 – strain ID 280; 30 – strain ID 281; 31 – strain ID 282; 32 – strain ID 285; 33 – strain ID 322; 34 – strain ID 289; 35 – strain ID 291; 36 – strain ID 292; 37 – strain ID 296; 38 – strain ID 297; 39 – strain ID 298; 42 – strain ID 299; 43 – strain ID 301; 44 – strain ID 303; 45 – strain ID 304; 46 – strain ID 305; 47 – strain ID 307; 48 – strain ID 309; 49 – strain ID 310; 50 – strain ID 311; 51 – strain ID 313; 52 – strain ID 314; 53 – strain ID 315; 54 – strain ID 321.

PP2, pomimo że w wielu przypadkach był on wielokrotnie niższy niż poziom PP1. Na podstawie analizy wartości współczynników *D* dokonano wyboru widm FTIR badanych bakterii, z których utworzono bibliotekę widm.

Najlepsze wyniki różnicowania i identyfikacji badanych szczepów bakterii z rodzaju *Lactococcus* na poziomie gatunku i/lub podgatunku uzyskano w odniesieniu do pierwszych pochodnych widm FTIR w kombinacji obszarów W4xW5xW3, a więc kolejno obszaru polisacharydów ($1200\text{ cm}^{-1} - 900\text{ cm}^{-1}$), obszaru daktyloskopowego ($900\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$) i obszaru mieszanego ($1500\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$). Spostrzeżenia te są w dużej mierze zgodne z wynikami badań innych autorów w odniesieniu do bakterii fermentacji mlekowej [2]. Najbardziej ogólne wnioski przedstawili Mariey i wsp. [12].

T a b e l a 2

Zbiór najlepszych sztucznych sieci neuronowych, zastosowanych do identyfikacji gatunku i podgatunku bakterii z rodzaju *Lactococcus*.

Set of best artificial neural networks applied to identify species and sub-species of *Lactococcus* genus.

Zakres widma Spectrum range	Typ sieci Network type	Liczba neuronów Number of neurons		Błąd zbioru * Error*			Jakość** Quality**				Liczba epok No. of epochs
		Wejściowe Inlet	Ukryte Hidden	1	2	3	1	2	3	4	
W5W4W3W2	MLP	212	36	0,01	0,03	0,12	1,00	1,00	1,00	0,80	$6,7 \times 10^2$
W5W4W3	MLP	36	37	0,02	0,03	0,11	1,00	1,00	1,00	0,74	$1,5 \times 10^2$
W5W4W3	MLP	181	39	0,01	0,02	0,05	1,00	1,00	1,00	0,75	$2,2 \times 10^2$
$4000\text{cm}^{-1} - 500\text{cm}^{-1}$	MLP	100	27	0,01	0,03	0,03	1,00	1,00	1,00	0,74	$2,3 \times 10^2$
W5W4W3	MLP	760	33	0,00	0,02	0,02	1,00	1,00	1,00	0,88	$2,8 \times 10^2$
W5W4W3	MLP	100	27	0,01	0,04	0,02	1,00	1,00	1,00	0,89	$1,9 \times 10^2$
W5W4W3	MLP	228	35	0,00	0,02	0,01	1,00	1,00	1,00	0,90	$1,2 \times 10^2$
W5W4W3	MLP	760	33	0,02	0,03	0,04	1,00	1,00	1,00	0,84	$3,6 \times 10^2$
W5W4W3W2	PNN	1011	72	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,76	-

* – Błąd zbioru: / Error of: 1 – uczącego / learning set; 2 – walidacyjnego / validation set; 3 – testowego / testing set;

** – Jakość: / Quality of: 1 – uczenia / learning; 2 – walidacji / validation; 3 – testowania 1 / testing 1; 4 – testowania 2 / testing 2.

Weryfikację użytkowej wartości sieci do identyfikacji gatunków i podgatunków bakterii *Lactococcus* przeprowadzono na podstawie widm 7 szczepów referencyjnych, a następnie widm 88 szczepów, których przynależność gatunkową określono stosując metodę PCR z wykorzystaniem specyficznych gatunkowo primerów. Zidentyfikowano 60 szczepów jako *Lactococcus lactis* ssp. *lactis*, 12 szczepów jako *Lactococcus lactis*

ssp. cremoris, 8 szczepów jako *Lactococcus raffinolactis* i 2 jako *Lactococcus plantarum*). W przypadku 6 szczepów *Lactococcus lactis* nie udało się ustalić podgatunku (ID 136, ID 137, ID 181, ID 182, ID 184, ID 185). Na rys. 1. przedstawiono przykładowy rozdział elektroforetyczny produktów reakcji PCR z wykorzystaniem specyficznych podgatunkowo par primerów (*Lactococcus lactis ssp. lactis*, *Lactococcus lactis ssp. cremoris*). W przypadku próbki DNA wyizolowanej ze szczepu o ID 289 (Iz 21) otrzymano specyficzny produkt amplifikacji dla *Lactococcus lactis ssp. lactis* i *Lactococcus lactis ssp. cremoris*. Po ponownej izolacji szczepów i DNA oraz reakcji PCR, szczep o ID 289 (Iz 21) zidentyfikowano jako *Lactococcus lactis ssp. Lactis*, a nowy izolat o ID 321 (Iz 56) jako *Lactococcus lactis ssp. cremoris*. Podobną procedurę przeprowadzono ze wszystkimi niejednoznacznymi wynikami.

Wszystkie testowane sieci neuronowe opracowane zostały na podstawie I pochodnych widm FTIR bakterii. W efekcie poszukiwania zmiennych wejściowych, struktury sieci oraz ich uczenia, wybrane zostały najlepsze sztuczne sieci neuronowe (tab. 2). Zastosowano dwa typy sztucznych sieci neuronowych: perceptrony wielowarstwowe (MLP – Multilayer Perceptrons) i sieci probabilistyczne (PNN – Probabilistic Neural Networks). Przedstawione sztuczne sieci neuronowe poprawnie zidentyfikowały wszystkie szczepy referencyjne ze zbioru testowego I, natomiast bakterie ze zbioru testowego II zostały poprawnie zidentyfikowane w zakresie od 74 % do 90 %. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku zastosowania sieci MLP wyuczonej na podstawie wybranych zmiennych (liczba neuronów wejściowych – 228, liczba neuronów ukrytych – 35) z kombinacji obszarów widm: W5xW4xW3. Spośród wyizolowanych z produktów spożywczych 88 szczepów sieć jednoznacznie, poprawnie określiła gatunek i/lub podgatunek 78 szczepów (tab. 3). Pięć szczepów (ID 136, ID 167, ID 297, ID 304, ID 316) zostało błędnie sklasyfikowanych. Szczep *Lactococcus lactis ssp. lactis* 1 (ID 136) został sklasyfikowany jako *L. raffinolactis*, szczep *Lactococcus lactis ssp. cremoris* 3 (ID 167) został zidentyfikowany jako *L. raffinolactis*, szczep *Lactococcus lactis ssp. cremoris* Iz28 (ID 297) jako *Lactococcus lactis ssp. lactis*, szczep *Lactococcus lactis ssp. lactis* (ID 304) jako *Lactococcus plantarum*, szczep *Lactococcus raffinolactis* Iz 51 (ID 316) jako *Lactococcus plantarum*. Sześć szczepów *L. lactis*, dla których nie udało się ustalić podgatunku (ID 136, ID 137, ID 181, ID 182, ID 184, ID 185), zostało sklasyfikowanych poprawnie, za wyjątkiem wcześniej opisanego *Lactococcus lactis ssp. lactis* 1 (ID 136) (sieć nadała im dodatkowo podgatunek). W przypadku 5 szczepów sieć nie była w stanie jednoznacznie określić gatunku. Biorąc pod uwagę neuron zwycięski, szczepy: *Lactococcus lactis ssp. lactis* C35 (ID 126), *Lactococcus raffinolactis* 56(1) (ID 133) i *Lactococcus lactis ssp. lactis* Iz 58 (ID 323) zostały źle sklasyfikowane, natomiast *Lactococcus lactis ssp. cremoris* Iz47 (ID 313) i *Lactococcus raffinolactis* 44(1) (ID 138) poprawnie. Sumarycznie spośród 88 szczepów 80 zostało poprawnie sklasyfikowanych, co w przypadku omawianej, najlepszej sztucznej

sieci neuronowej stanowi ponad 90 %. Wynik ten można poprawić poprzez zwiększenie liczby szczepów, najlepiej o tzw. szczepy typowe. Związane z tym byłoby jednocześnie zwiększenie liczby przypadków uczących, a tym samym zapobieżenie możliwości przeuczenia sieci [17].

Tabela 3

Identyfikacja gatunku i podgatunku bakterii z rodzaju *Lactococcus* przez sieć MLP (228:35:4).

Identification of bacteria species and sub-species of *Lactococcus* genus as judged by MLP (228:35:4).

ID	Identyfikacja PCR PCR typing	Szczep Strain	Typowanie Typing	Odpowiedź Answer	Błąd Error	Aktywacja na wejściu Activation on entry			
						* <i>Lsl</i>	<i>Lsc</i>	<i>Lp</i>	<i>Lr</i>
126	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	C35	?	?	0,36	0,81	0,41	0,12	0,00
127	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	4	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
128	<i>Lactococcus r.</i>	55	<i>Lr</i>	Poprawnie Correct	0,14	0,00	0,00	0,07	0,72
129	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	55/2	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
130	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	5	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
131	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	53/2	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
132	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	67/2	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
133	<i>Lactococcus r.</i>	56/1	?	?	0,45	0,98	0,00	0,00	1,00
135	<i>Lactococcus r.</i>	T68	<i>Lr</i>	Poprawnie Correct	0,16	0,29	0,00	0,00	0,81
136	<i>Lactococcus l.</i>	1	<i>Lr.</i>	Błędnie False	0,65	0,01	0,00	0,00	0,98
137	<i>Lactococcus l.</i>	3	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,08	1,00	0,00	0,00	0,00
138	<i>Lactococcus r.</i>	44/1	?	?	0,27	0,47	0,00	0,00	0,75
139	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	63	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
140	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	51/1	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
141	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	53/1	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,01	1,00	0,02	0,00	0,00
142	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	78	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
143	<i>Lactococcus l. s. l.</i>	3	<i>Lsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00

144	<i>Lactococcus l. s. l</i>	9	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
145	<i>Lactococcus l. s. l</i>	1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
146	<i>Lactococcus l. s. l</i>	11	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,01	0,00
147	<i>Lactococcus l. s. l</i>	6	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
148	<i>Lactococcus l. s. l</i>	42/2	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,02	1,00	0,00	0,00	0,07
149	<i>Lactococcus l. s. l</i>	T56	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,02	1,00	0,00	0,04	0,00
153	<i>Lactococcus p.</i>	L5	<i>Lp</i>	Poprawnie Correct	0,08	0,00	0,16	0,99	0,00
156	<i>Lactococcus l. s. l</i>	47	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
158	<i>Lactococcus l. s. l</i>	61/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
160	<i>Lactococcus l. s. l</i>	62	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
161	<i>Lactococcus l. s. c.</i>	68	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,08	0,00	1,00	0,00	0,05
162	<i>Lactococcus l. s. l</i>	59	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,05	1,00	0,10	0,01	0,00
163	<i>Lactococcus l. s. l</i>	49	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
165	<i>Lactococcus l. s. l</i>	50/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
166	<i>Lactococcus l. s. c.</i>	59	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,11	0,07	0,96	0,00	0,01
167	<i>Lactococcus l. s. c.</i>	3	<i>Lr</i>	Błędnie False	0,57	0,02	0,00	0,00	0,86
168	<i>Lactococcus l. s. l</i>	12	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
169	<i>Lactococcus l. s. l</i>	T36	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
170	<i>Lactococcus l. s. l</i>	10/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
171	<i>Lactococcus l. s. l</i>	T40	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
173	<i>Lactococcus r.</i>	45	<i>Lr</i>	Poprawnie Correct	0,02	0,03	0,00	0,00	0,98
175	<i>Lactococcus p.</i>	65	<i>Lp</i>	Poprawnie Correct	0,23	0,08	0,09	0,64	0,00

176	<i>Lactococcus l. s. l</i>	74	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
178	<i>Lactococcus l. s. l</i>	42/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
179	<i>Lactococcus l. s. l</i>	42/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
181	<i>Lactococcus l.</i>	44/2	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	?	1,00	0,00	0,00	0,00
182	<i>Lactococcus l.</i>	71/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	?	1,00	0,00	0,00	0,00
183	<i>Lactococcus l. s. c</i>	71/2	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,07	0,01	1,00	0,12	0,00
184	<i>Lactococcus l.</i>	51/1	<i>Ll</i>	Poprawnie Correct	0,01	1,00	0,00	0,00	0,00
185	<i>Lactococcus l.</i>	51/2	<i>Ll</i>	Poprawnie Correct	0,06	1,00	0,00	0,00	0,00
186	<i>Lactococcus l. s. l</i>	55/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,02	1,00	0,05	0,00	0,02
187	<i>Lactococcus l.</i>	55/2	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
188	<i>Lactococcus l.</i>	56/1	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
189	<i>Lactococcus l. s. l</i>	56/2	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
280	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 4	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
281	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 9	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,01	0,00	1,00	0,00	0,02
282	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 10	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
285	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 15	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
286	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz16	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
288	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 20	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
289	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 21	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,01	0,00	1,00	0,01	0,00
291	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 23	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
292	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 24	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
293	<i>Lactococcus r.</i>	Iz 25	<i>Lr</i>	Poprawnie Correct	0,14	0,00	0,00	0,07	0,72

294	<i>Lactococcus r.</i>	Iz 26	<i>Lr</i>	Poprawnie Correct	0,02	0,02	0,00	0,00	0,98
296	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 27	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
297	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 28	<i>Llsl</i>	Błędnie False	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
298	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 29	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,11	1,00	0,01	0,22	0,00
299	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 30	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
301	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 32	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,01	1,00	0,03	0,00	0,00
303	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 34	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,09	0,00	0,92	0,00	0,01
304	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 35	<i>Lp</i>	Błędnie False	0,75	0,22	0,03	0,95	0,00
305	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 36	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
307	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 40	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,11	1,00	0,01	0,22	0,00
309	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 42	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
310	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 43	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,01	1,00	0,03	0,00	0,00
311	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 45	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
313	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 47	?	?	0,36	0,31	0,84	0,01	0,00
314	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 49	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,00	0,00	1,00	0,00	0,01
315	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 50	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
316	<i>Lactococcus r.</i>	Iz 51	<i>Lp</i>	Błędnie False	0,71	0,00	0,00	1,00	0,00
317	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 52	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,01	1,00	0,03	0,00	0,00
318	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 53	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
319	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 54	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,01	1,00	0,00	0,01	0,00
320	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 55	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
321	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 56	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,01	0,00	1,00	0,00	0,00

322	<i>Lactococcus l. s. c</i>	Iz 57	<i>Llsc</i>	Poprawnie Correct	0,01	0,01	1,00	0,00	0,00
323	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 58	?	?	0,01	0,54	0,68	0,00	0,00
324	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 59	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,02	1,00	0,00	0,01	0,00
325	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 60	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
326	<i>Lactococcus l. s. l</i>	Iz 61	<i>Llsl</i>	Poprawnie Correct	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00

Objaśnienia: / Explanatory notes:

* *Ll* – *Lactococcus lactis*; *Llsl* – *Lactococcus lactis* ssp. *lactis*; *Llsc* – *Lactococcus lactis* ssp. *cremoris*; *Lp* – *Lactococcus plantarum*; *Lr* – *Lactococcus raffinolactis*.

Wnioski

1. Przeprowadzone badania potwierdziły, że widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) są specyficzne dla danego gatunku bakterii.
2. Poziom PP2, opisujący powtarzalność pomiarów próbek przygotowywanych z zawiesin komórek niezależnych hodowli tego samego szczepu ma praktyczne znaczenie w pomiarach widm FTIR bakterii z rodzaju *Lactococcus*.
3. Do charakterystyki widm FTIR bakterii na poziomie gatunku i podgatunku, najbardziej przydatne są kombinacje obszarów: polisacharydów ($1200\text{ cm}^{-1} - 900\text{ cm}^{-1}$) z daktyloskopowym ($900\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$) i mieszanym ($1500\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$) ich pierwszych pochodnych.
4. Zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do analizy widm FTIR, jako najbardziej zaawansowanej metody chemometrycznej, pozwala na identyfikację bakterii z rodzaju *Lactococcus* na poziomie gatunku i/lub podgatunku w 90 %.
5. Spektroskopia FTIR, połączona z analizą chemometryczną, jest szybką i precyzyjną metodą identyfikacji bakterii.

Literatura

- [1] Amiel C., Mariey L., Denis C., Pichon P., Traver J.: FTIR spectroscopy and taxonomic purpose: Contribution to the classification of lactic acid bacteria. *Le Lait*, 2001, **81**, 249-255.
- [2] Curk M.C., Peladan F., Hubert J.C.: Fourier transform infrared spectroscopy for identifying *Lactobacillus* species. *FEMS Microbiol. Lett.*, 1994, **123**, 241-248.
- [3] Dziuba B.: Identification of selected *Leuconostoc* species with the use of FTIR spectroscopy and artificial neural networks. *Acta Sci. Pol-Technol.*, 2011, **10**, 275-285.
- [4] Dziuba B., Babuchowski A., Dziuba M., Nałęcz D.: Identification of lactic acid bacteria using FTIR spectroscopy and artificial neural networks. *Milchwissenschaft*, 2007, **62**, 28-32.
- [5] Dziuba B., Babuchowski A., Nałęcz D., Niklewicz M.: Identification of lactic acid bacteria using FTIR spectroscopy and cluster analysis. *Int. Dairy J.*, 2007, **17**, 183-189.
- [6] Dziuba B., Babuchowski A., Niklewicz M., Brzozowski B.: FTIR spectral characteristics of Lactic Acid Bacteria – a spectral library. *Milchwissenschaft*, 2006, **61**, 146-149.

- [7] Dziuba B., Nalepa B.: Identification of lactic acid bacteria and propionic acid bacteria using FTIR spectroscopy and artificial neural networks. *Food Technol. Biotechnol.*, 2012, **50**, (w druku).
- [8] Goodacre R., Timmins E.M., Burton R., Kaderbhal N., Woodward A. M., Kell D.B., Rooney P.J.: Rapid identification of urinary tract infection bacteria using hyperspectral whole-organism fingerprinting and artificial neural networks. *Microbiology*, 1998, **144**, 1157-1170.
- [9] Kirchner C., Maquelin K., Pina P., Ngo-Thi N.A., Choo-Smith L.P., Sockalingum G.D., Sandt C., Ami D., Orsini F., Pelagia F., Pelagia S.M., Allouch P., Mainfait M., Puppem G.J., Naumann D.: 2001. Classification and identification of *Enterococci*: a comparative phenotypic, genotypic and vibrational spectroscopy study. *J. Clin. Microbiol.*, 2001, **39**, 1763-1770.
- [10] Lang P.L., Hodges J.L., Keefer Ch.D.: The infrared spectroscopic Gram stain. *Cellular and Molecular Biology*, 2001, **47**, 7-14.
- [11] Lefler D., Lamprell H., Mazerolles G.: Evolution of *Lactococcus* strains during ripening in Brie cheese using Fourier transform infrared spectroscopy. *Le Lait*, 2000, **80**, 2472-54.
- [12] Maréy L., Signolle J.P., Amiel C., Travers J. Discrimination, classification, identification of microorganisms using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Vibrational Spectroscopy*, 2001, **26**, 151-159.
- [13] Naumann D., Helm D., Labischinski H.: 1991. Microbiological characterizations by FTIR spectroscopy. *Nature*, 1991, **351**, 81-82.
- [14] Naumann D., Labischinski H., Giesbrecht P.: The characterization of microorganisms by fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). In: *Modern techniques for rapid microbiological analysis*. W. H. Nelson Eds. VCH Publishers, New York 1991, pp. 43-96.
- [15] Pu Z.Y., Dobos M., Limsowtin G.K., Powell I.B.: Integrated polymerase chain reaction-based procedures for the detection and identification of species and subspecies of the gram-positive bacterial genus *Lactococcus*. *J. Appl. Microbiol.*, 2002, **93**, 353-361
- [16] Samelis J., Bleicher A., Delbès-Paus C., Kakouri A., Neuhaus K., Montel M.C.: FTIR-based polyphasic identification of lactic acid bacteria isolated from traditional Greek Graviera cheese. *Food Microbiol.*, 2011, **28**, 76-83.
- [17] Tadeusiewicz R.: *Sieci neuronowe*. Akademicka Oficyna Wydawnicza, Warszawa 1993.
- [18] Udelhoven T., Naumann D., Schmitt J.: Development of hierarchical classification systems with artificial neural networks and FT-IR spectra for the identification of bacteria. *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 1471-1479.
- [19] Warمیńska-Radyko I., Łaniewska-Trokenheim Ł.: *Biblioteka majstra młeczarskiego. Nowe metody badań mikrobiologicznych w przemyśle spożywczym*. Oficyna Wydawnicza Hoża, Warszawa 2003, ss. 36-39.
- [20] Wenning M., Büchl N.R., Scherer S.: Species and strain identification of lactic acid bacteria using FTIR spectroscopy and artificial neural networks. *J. Biophotonics*, 2010, **3**, 493-505.

IDENTIFICATION OF SELECTED SPECIES AND SUBSPECIES OF *LACTOCOCCUS* GENUS WITH THE USE OF FTIR SPECTROSCOPY AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

Summary

A research was undertaken into the application of Fourier transform infrared spectroscopy and artificial neural networks to identify bacteria of the *Lactococcus* genus at a level of species and subspecies. A methodology of FTIR spectra measurement and strategy of their analysis, previously developed by the author, were used to select FTIR spectra of bacteria strains analyzed and to expand the FTIR library. The research comprised 7 reference strains of milk fermentation bacteria of the *Lactococcus* genus derived

from Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) and 88 strains isolated from food products. The bacteria strains of the *Lactococcus* genus were isolated from raw milk and from fermented milk products.

The FTIR spectra of strains compiled in the library were used to develop artificial neural networks. The application value of selected artificial neural networks was verified based on the identification results of reference strains, as well as of the strains isolated from food products; their species affiliation was determined based on a PCR test using species-specific primers. The application of artificial neural networks to analyse FTIR spectra made it possible to correctly identify bacteria of the *Lactococcus* genus belonging to a particular species.

Key words: *Lactococcus*, FTIR spectroscopy, artificial neural networks ☒

RENATA STANISŁAWCZYK

PRZEBIEG ZMIAN GLIKOLITYCZNYCH W MIĘSIE KOŃSKIM PO CHŁODNICZYM I ZAMRAŻALNICZYM PRZECHOWYWANIU W ZALEŻNOŚCI OD WIEKU ZWIERZĄT

Streszczenie

Celem pracy było określenie, na podstawie dynamiki zmian kwasowości, wpływu wieku koni na przebieg glikolizy zachodzącej w mięsie końskim w czasie chłodniczego i zamrażalniczego przechowywania. Badano próby mięśnia najdłuższego grzbietu pochodzące z tusz końskich. Zwierzęta zostały podzielone na trzy grupy wiekowe: źrebięta (w wieku do 2 lat), konie młode (w wieku od 2 do 10 lat), konie stare (w wieku powyżej 10 lat). Badania przeprowadzono na 25 półtuszach źrebiąt, 35 półtuszach koni młodych i 38 półtuszach koni starych. Mięso końskie charakteryzuje się długotrwałym procesem glikogenolizy. Charakterystyczną cechą procesu dojrzewania mięsa końskiego jest szybkie obniżenie wartości pH oraz długo utrzymująca się wysoka kwasowość, co wpływa pozytywnie na trwałość tego surowca. Mięso końskie przechowywane w warunkach chłodniczych charakteryzowało się niskimi wartościami pH przez 120 h we wszystkich analizowanych grupach wiekowych. W przypadku surowca przechowywanego w warunkach chłodniczych wykazano statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,01$) pomiędzy pH₂₄, pH₄₈, pH₇₂ (odzwierciedlające przemiany glikolityczne) mięsa źrebiąt i koni dorosłych, determinowane wiekiem zwierząt, natomiast w surowcu przechowywanym w warunkach zamrażalniczych wykazano takie różnice ($p \leq 0,01$) również w tych samych grupach wiekowych, ale w odniesieniu do pH₁ i pH₂₄. We wszystkich grupach wiekowych, zarówno w mięsie chłodzonym, jak i przechowywanym w warunkach zamrażalniczych, proces glikolizy poubojowej przebiegał podobnie, jedynie w mięsie źrebięcym przemiany te przebiegały na nieznacznie niższym poziomie pH. W mięsie przechowywanym w warunkach zamrażalniczych (zarówno przez 1, jak i 3 miesiące) spadek kwasowości był wyraźniejszy i szybszy w porównaniu z surowcem przechowywanym w warunkach chłodniczych bezpośrednio po uboju.

Słowa kluczowe: mięso końskie, przechowywanie, kwasowość czynna, glikoliza

Wprowadzenie

Konina, w porównaniu z innymi gatunkami mięsa, charakteryzuje się dobrą odpornością na psucie i procesy gnilne. Jest to surowiec o wysokiej trwałości. Tę właściwość zawdzięcza specyfice przemian *post mortem* zachodzących w mięśniach, wynika-

jących z dużej zawartości glikogenu, z czym wiąże się długo utrzymujące się zakwaszenie wewnątrz mięśni. Wynika to z przebiegającej beztlenowej glikolizy, której końcowym produktem jest kwas mlekowy powodujący obniżenie pH tkanki mięśniowej [12, 17]. W odróżnieniu od mięsa innych gatunków zwierząt, mięso końskie odznacza się wysoką zawartością glikogenu. Zawartość tego związku w tkance mięśniowej wynosi około 0,9 %, podczas gdy w wołowinie zawartość tego wielocukru waha się od 0,3 do 0,6 %, a w wieprzowinie do 0,2 %. Glikogen nadaje koninie typowy słodkawy zapach i smak, będący istotną wadą mięsa w odczuciu konsumentów [3, 4, 5, 6, 8, 10, 11].

Z badań Kwiatkowskiej [13] wynika, że mięso końskie po 15 min od uboju zawierało w zależności od rodzaju mięśni od 73,85 $\mu\text{M/g}$ do 84,30 $\mu\text{M/g}$ glikogenu. Podczas 105 min zawartość glikogenu w mięśniu najdłuższym grzbietu zmniejszyła się o 18,66 $\mu\text{M/g}$, a po następnych 6 h o 2,40 $\mu\text{M/g}$. Podobna szybkość zmian zawartości tego związku utrzymywała się podczas kolejnych 10 h. W wyniku glikolizy, w 1. dobie po uboju początkowa zawartość glikogenu zmniejszyła się o 38,94 $\mu\text{M/g}$, czyli o 46,19 %. Między 24. a 48. godziną w mięśniach końskich nastąpiło dalsze zmniejszenie zawartości glikogenu o 8,82 $\mu\text{M/g}$. Istotne zmniejszenie jego zawartości (o 5,42 $\mu\text{M/g}$) wykazano także po 72 h od uboju. Zawartość glikogenu po 96 h (35,92 $\mu\text{M/g}$) uznano za glikogen resztkowy. Po 144 h przechowywania stwierdzono jeszcze zawartość glikogenu na poziomie 35,08 $\mu\text{M/g}$. Jeszcze większą zawartość glikogenu w mięsie końskim podają Uljanow i Tulenov [16], według których konina bezpośrednio po uboju może zawierać nawet 93,2 $\mu\text{M/g}$ tego składnika. Po upływie 48 h poziom glikogenu obniżył się do 49,72 $\mu\text{M/g}$, a po 120 h w mięsie końskim znajdowało się jeszcze 29,33 $\mu\text{M/g}$ tego składnika.

Spośród wielu czynników poubojowych determinujących jakość mięsa istotne znaczenie wywiera wartość pH. Poziom tej cechy określa stopień zaawansowania procesu dojrzewania surowca, wpływa na jego barwę, wodochłonność, kruchość, smak i trwałość, czyli kształtuje właściwości decydujące o jego przydatności technologicznej i kulinarnej [1, 15]. Według danych literaturowych [19] przyżyciowe pH mięśni wynosi 7,0 - 7,2, a w ciągu pierwszych 8 h po uboju obniża się do 5,6 - 5,7 po czym nadal zmniejsza się do 5,4 - 5,5 po 24 h od uboju. Następnie przez pewien czas pozostaje na tym samym poziomie w wyniku ustania glikogenolizy. Wystąpienie autolizy białek mięśniowych powoduje z kolei wzrost pH. Przyjmuje się, że pH w granicach 5,0 - 5,5 jest tzw. pH końcowym, często określanym terminem pH ostatecznego (pH_u – *ultimate*). Do obniżenia poziomu pH potrzebna jest dostateczna koncentracja glikogenu w tkance mięśniowej [18]. Immonem i wsp. [2] podają, że do obniżenia poziomu pH 1 kg mięśni z 7,2 do 5,5 potrzebne jest około 45 mmol glikogenu.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu wieku koni na przebieg procesu glikolizy mięśniowej (na podstawie dynamiki zmian kwasowości) w mięsie końskim po chłodniczym i zamrażalniczym przechowywaniu.

Materiał i metody badań

Część eksperymentalną badań przeprowadzono w Ubojni Eksportowej Koni „Jasany” w Jaśle. Materiał badawczy stanowiły źrebięta o masie przedubojowej od 250 do 320 kg oraz konie młode i stare typu pogrubionego o masie od 450 do 650 kg.

Konie zostały podzielone na trzy grupy wiekowe (doświadczalne):

- grupa I – źrebięta, w wieku do 2 lat,
- grupa II – konie młode, w wieku powyżej 2 do 10 lat,
- grupa III – konie stare, w wieku powyżej 10 lat.

Badaniami objęto 25 półtuszy źrebiąt, 35 półtuszy koni młodych i 38 półtuszy koni starych. W celu określenia dynamiki zmian kwasowości pobierano po 3 próbki mięsa z partii mięśnia najdłuższego grzbietu (*m. longissimus dorsi*) o masie około 700 g, na wysokości 13 - 14 kręgu piersiowego. Następnie usuwano z nich tłuszcz zewnętrzny, tkankę łączną i ścięgna. Pierwszą partię próbek mięsa (25 próbek mięsa źrebięcego, 35 próbek mięsa koni młodych i 38 próbek mięsa koni starych) poddawano badaniom laboratoryjnym w pierwszym tygodniu od momentu uboju, przechowując je w warunkach chłodniczych przez 120 h (temp. 6 °C). Natomiast dwie pozostałe partie próbek mięsa (25 próbek mięsa źrebięcego, 35 próbek mięsa koni młodych i 38 próbek mięsa koni starych) poddano zamrożeniu przy użyciu ciekłego azotu. Mrożenie mięsa końskiego przeprowadzano w szafie zamrażalniczej typu Hopkinsa, po wcześniejszym zapakowaniu ich w warunkach próżniowych w woreczki foliowe PA/PE. Średnia temp. prób w momencie rozpoczęcia mrożenia wynosiła około 4 °C. W procesie mrożenia wynosiła około -75 °C, a czas tego procesu wynosił około 1 h. Po zamrożeniu do temp. -75 °C próbki mięsa końskiego przechowywano przez jeden i trzy miesiące w temp. -22 °C. Po okresie przechowywania (1 i 3 miesiące) w warunkach zamrażalniczych przenoszono je do laboratorium w celu wykonania analiz. Oznaczanie kwasowości prób poprzedzało ich rozmrożenie przez umieszczenie (próby opakowane) w powietrzu o temp. około 10 °C. Rozmrażanie przerywano po osiągnięciu wewnątrz badanego mięsa temp. około 0 °C. Rozmrożone próbki przechowywano w trakcie prowadzenia oznaczeń w warunkach chłodniczych.

Kwasowość czynną (pH) (metodą potencjometryczną) mięsa chłodzonego oznaczano przy użyciu elektrody ESAgl – 307W i Mikrokomputera pH/ION METER CI-316 firmy Elmetron-Polska, 45 min po uboju (pH₁), a następnie co 24 h aż do 120 h od momentu uboju. Kwasowość mięsa rozmrożonego oznaczano w sposób identyczny, określając jako pH₁, po uzyskaniu wewnątrz temp. 0 °C.

W tab. 1. zamieszczono wartości średnie ($\bar{x}$) każdej z badanych cech oraz wartości odchylenia standardowego (s). Celem stwierdzenia istotności wpływu wieku koni na przebieg przemian glikolitycznych mięsa końskiego zastosowano test istotności różnic i wykonano jednoczynnikową analizę wariancji, którą sprawdzano za pomocą przedziałów ufności Tukey'a. Wszystkie obliczenia statystyczne wykonano w programie komputerowym Statistica, wersja 6,0.

Wyniki i dyskusja

Z analizy wyników pomiarów pH (w zadanych przedziałach czasowych) wynika, że tempo przemian glikolitycznych w mięsie trzech badanych grup koni było charakterystyczne dla tego surowca (tab. 1). Najniższą kwasowością po 45 min od uboju charakteryzowało się mięso żrebięce (pH 6,74). W kolejnych godzinach chłodniczego przechowywania kwasowość wzrosła, osiągając po 48 h wartość pH 5,28, która utrzymywała się na tym poziomie przez kolejne dni. Po 120 h przechowywania chłodniczego wartość pH mięsa żrebięcego osiągnęła 5,35, co wskazywało, że proces dojrzewania nie został jeszcze całkowicie zakończony. Wynik ten świadczy nie tylko o małym tempie przemian biochemicznych, ale również wskazuje na możliwość dalszego przechowywania chłodniczego tego surowca. Wysoką wartość pH₁ mięsa żrebięcego i długo trwający proces glikogenolizy wykazali wcześniej Zin i Znamirska [20]. Według nich wartość pH₁ żrebięciny kształtowała się na poziomie 6,76, a najniższą wartość pH (5,37) mięso to osiągnęło po 72 h chłodniczego przechowywania.

Wyniki dotyczące pomiarów kwasowości mięsa koni w pozostałych grupach wiekowych, przechowywanego po uboju przez 120 h w warunkach chłodniczych, wskazują na wysokie początkowe jego wartości. W tym przypadku pH w grupie II wynosiło 6,78, a w grupie III 6,80. Z rozkładu wartości liczbowych dotyczących kwasowości w następnych dniach wynika, że proces dojrzewania przebiegał podobnie w mięsie koni młodych i starych. Wykazane niewielkie zmiany wartości pH mięsa pomiędzy grupą II i III nie były statystycznie istotne ($p \leq 0,01$). Stwierdzono, że najwyższe stężenie kwasu mlekowego w koninie uzyskuje się po 2 - 3 dobach przechowywania. Od tego momentu wytworzony kwas mlekowy i uaktywnione enzymy działają przez kilka dni szczególnie na białka tkanki łącznej, poprawiając stopniowo kruchość i jakość sensoryczną koniny. Należy zaznaczyć, że w przypadku żrebięciny wartości pH były niższe. Statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,01$) między wynikami pomiarów pH mięsa przechowywanego przez 120 h w warunkach chłodniczych wykazano w mięsie żrebiąt i koni starych w odniesieniu do pH₂₄, pH₄₈ i pH₇₂. Uzyskane wartości liczbowe świadczą o długim okresie trwania procesu glikogenolizy mięśniowej mięsa końskiego we wszystkich grupach wiekowych.

Tabela 1

Kwasowość czynna mięsa koni.

Active acidity of horse meat.

Kwasowość Acidity	Żrebięta / Foals grupa I / Group I		Konie młode / Young horses grupa II / Group II		Konie stare / Old horses grupa III / Group III	
	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD
Kwasowość mięsa przechowywanego przez 120 h w warunkach chłodniczych Acidity of 120 h cold stored meat						
pH ₁	6,74	0,26	6,78	0,22	6,80	0,23
pH ₂₄	5,43 ^{A,C}	0,14	5,53	0,14	5,64 ^{C,A}	0,14
pH ₄₈	5,28 ^{A,C}	0,13	5,40	0,15	5,43 ^{C,A}	0,18
pH ₇₂	5,32 ^{A,C}	0,12	5,39	0,14	5,40 ^{C,A}	0,15
pH ₉₆	5,33	0,11	5,41	0,13	5,46	0,14
pH ₁₂₀	5,35	0,09	5,44	0,12	5,49	0,13
Kwasowość mięsa przechowywanego przez 1 miesiąc w warunkach zamrażalniczych, po rozmrożeniu Acidity of 1 month frozen stored and defrosted meat						
pH ₁	5,37 ^{A,C}	0,14	5,47	0,18	5,58 ^{C,A}	0,11
pH ₂₄	5,30 ^{a,c}	0,11	5,40	0,14	5,43 ^{c,a}	0,14
pH ₄₈	5,37	0,13	5,42	0,14	5,48	0,13
pH ₇₂	5,38	0,15	5,45	0,13	5,51	0,14
pH ₉₆	5,42	0,11	5,52	0,11	5,63	0,12
pH ₁₂₀	5,52	0,09	5,61	0,13	5,68	0,13
Kwasowość mięsa przechowywanego przez 3 miesiące w warunkach zamrażalniczych, po rozmrożeniu Acidity of 3 month frozen stored and defrosted meat						
pH ₁	5,44 ^{A,C}	0,10	5,52	0,17	5,69 ^{C,A}	0,10
pH ₂₄	5,33 ^{A,C}	0,12	5,46	0,17	5,54 ^{C,A}	0,11
pH ₄₈	5,38	0,12	5,51	0,13	5,57	0,10
pH ₇₂	5,40	0,14	5,53	0,17	5,58	0,11
pH ₉₆	5,51	0,11	5,59	0,13	5,65	0,09
pH ₁₂₀	5,58	0,13	5,65	0,11	5,72	0,13

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c – różnice statystycznie istotne na poziomie $p \leq 0,05$ (w wierszach) / difference significance level $p \leq 0.05$ (in rows);A, B, C – różnice statystycznie istotne na poziomie $p \leq 0,01$ (w wierszach) / difference significance level $p \leq 0.01$ (in rows).

Zdaniem Kwiatkowskiej [13] poubojowa glikoliza ma pośredni wpływ na kształtowanie większości cech jakościowych mięsa, ponieważ jej przebieg wpływa na aktywność enzymów proteolitycznych. Najczęściej z przebiegiem procesu pośmiertnej glikolizy wiąże się poprawę kruchości mięsa. Poubojowa glikoliza w mięsie wołowym wpływa na wzrost kruchości tego surowca, barwę i jego właściwości hydratacyjne. Z kolei zawartość glikogenu reszkowego wpływa na zwiększenie trwałości mięsa,

utrzymanie napięcia mięśni, obecność cukrów prostych, a także zmianę smaku mięsa po obróbce cieplnej przez produkty reakcji nieenzymatycznego brązowienia.

Otrzymane wyniki badań własnych korespondują z pracami wielu innych autorów, którzy potwierdzają niską kwasowość mięsa końskiego i długo trwający proces glikolizy w tym surowcu. Zin i wsp. [21] wykazali w mięsie żrebiąt najwyższą kwasowość (pH 5,37) dopiero po 72 h, a następnie wartość pH kształtowała się na bardzo niskim poziomie w kolejnych dniach chłodniczego przechowywania. Z kolei w przypadku mięsa koni młodych i starych (3 - 7 lat, 8 - 13 lat i 14 - 20 lat) w początkowych godzinach przechowywania glikoliza przebiegała szybciej, gdyż najniższe pH stwierdzono we wszystkich grupach wiekowych już po 48 h (odpowiednio: 5,39; 5,40 i 5,33). Należy zaznaczyć, że we wszystkich grupach wiekowych pH₁ kształtowało się na wysokim poziomie, odpowiednio: 6,76; 6,75; 6,47 i 6,95. Weyermann i Dzapo [17] wykazali początkowe pH₁ mięsa końskiego wynoszące 6,85, a po 24 h przechowywania wartość ta uległa obniżeniu do 5,65. Ponadto autorzy ci zaobserwowali, że wartość pH₂₄ wzrastała wraz z wiekiem ubijanych koni. Z kolei Ley [14] oznaczył wartość pH₁ w mięśniu najdłuższym grzbietu na poziomie 6,88. Po 48 h przechowywania pH mięsa obniżało się bardzo wolno, osiągając po 72 h wartość 5,80.

Porównano także wyniki charakteryzujące pH po 1 i 3 miesiącach przechowywania mięsa w warunkach zamrażalniczych (tab. 1). Rozmrożone próbki mięsa żrebięcego po 1-miesięcznym okresie przechowywania charakteryzowały się pH wynoszącym 5,37, a po 3 miesiącach – 5,44. Podczas przechowywania mięsa przez 120 h w warunkach chłodniczych (po rozmrożeniu), najniższą wartość pH żrebięcina osiągnęła po 24 h (5,30 po 1 miesiącu i 5,33 po 3 miesiącach). W trakcie dalszego przechowywania wartość pH mięsa systematycznie wzrastała, odpowiednio do: 5,52 i 5,58 po 120-godzinny okresie chłodniczego przechowywania.

Na podstawie wyników pomiaru kwasowości mięsa pozostałych grup wiekowych (gr. II i gr. III) po rozmrożeniu można stwierdzić, że wiek ubijanych koni nie wpłynął statystycznie istotnie na wartości pH. Należy jednak zaznaczyć, że wraz z wiekiem ubijanych koni kwasowość mięsa przyjmowała niższe wartości. Początkowe pH po rozmrożeniu mięsa koni młodych po 1 miesiącu przechowywania w warunkach zamrażalniczych wynosiło 5,47, a w mięsie koni starych 5,58, co wskazuje na zwiększanie się wartości pH z wiekiem koni. Z danych zamieszczonych w tab. 1. wynika, że po 24 h przechowywania w warunkach chłodniczych, po rozmrożeniu, pH mięsa koni w grupie II się obniżyło do 5,40, osiągając najniższą wartość, a w następnych dniach systematycznie wzrastało, osiągając wartość 5,61 po 120 h przechowywania. Mięso koni z grupy III osiągnęło najniższe pH, równe 5,43, również po 24 h po rozmrożeniu, a podczas dalszego przechowywania kwasowość malała, osiągając po 120 h chłodniczego przechowywania pH 5,68. Wykazano statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,01$) pod względem poziomu kwasowości po 45 min i 24 h od uboju pomiędzy mięsem

źrebiąt i koni dorosłych. Dodatkowo należy zaznaczyć, że w porównaniu z przebiegiem przemian glikolitycznych w mięsie przechowywanym w warunkach chłodniczych po uboju, spadek kwasowości w mięsie przechowywanym w warunkach zamrażalniczych był statystycznie istotny ($p \leq 0,01$).

Podobny zakres przemian glikolitycznych wykazano w mięsie przechowywanym przez 3 miesiące w warunkach zamrażalniczych (tab. 1). Wraz z wiekiem koni i czasem zamrażalniczego przechowywania pH mięsa po rozmrożeniu zwiększało się, osiągając wartość 5,52 w grupie koni młodych i 5,69 w grupie koni starych. Jak w przypadku źrebięciny, pH mięsa w pozostałych grupach wiekowych osiągnęło najniższy swój poziom (5,46 i 5,54) po 24 h, a w trakcie dalszego przechowywania wartość pH mięsa systematycznie wzrastała do 5,65 w grupie II i 5,72 w grupie III. Uwzględniając wpływ wieku zwierząt na przemiany zachodzące podczas dojrzewania mięsa przechowywanego przez 3 miesiące w warunkach zamrażalniczych, wykazano statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,01$) między wynikami pH₁ i pH₂₄ mięsa źrebiąt i koni dorosłych.

Porównując przebieg procesu glikolizy mięśniowej pomiędzy mięsem świeżym a rozmrożonym stwierdzono, że końcowe pH mięsa mrożonego (zarówno przez 1 jak i 3 miesiące) we wszystkich grupach wiekowych było wyższe od końcowego pH wykazanego w mięsie świeżym przechowywanym w warunkach chłodniczych po 120 h składowania od uboju. Świadczy to o możliwości dłuższego przechowywania mięsa świeżego w warunkach chłodniczych w porównaniu z surowcem mrożonym, po jego rozmrożeniu.

Otrzymane wyniki badań można odnieść do pracy Kondratowicza i Sobiny [9], którzy po dwóch tygodniach zamrażalniczego przechowywania (mrożenie LCO₂) mięsa końskiego zmierzili pH równe 5,45, natomiast po 3 miesiącach – 5,88. Otrzymane wyniki badań własnych (tab. 1) są również zbieżne z rezultatami Kondratowicza i Bąka [7], którzy przechowywali mięso końskie przez 2 tygodnie oraz przez 3 miesiące, oznaczając w nim pH odpowiednio 5,32 i 5,43. W przeprowadzonych badaniach wzrost pH mięsa autorzy ci uzasadniają specyfiką mięsa końskiego i wpływem atmosfery dwutlenku węgla. Przyczyny limitujące szybkość procesu glikolizy, m.in. zawartość glikogenu, jego budowa i oddziaływanie enzymów glikolitycznych, tłumaczą uzyskane wyniki przebiegu zmian pH w funkcji czasu przechowywania mięsa [7].

Wnioski

1. Mięso końskie przechowywane w warunkach chłodniczych charakteryzowało się niskimi wartościami pH przez 120 h we wszystkich analizowanych grupach wiekowych, wskazując na długotrwały proces glikolizy.
2. W przypadku surowca przechowywanego w warunkach chłodniczych wykazano statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,01$) pomiędzy pH₂₄, pH₄₈, pH₇₂ (odzwierciedlające przemiany glikolityczne) mięsa źrebiąt i koni dorosłych, determinowane wie-

kiem zwierząt, natomiast w surowcu przechowywanym w warunkach zamrażalniczych wykazano różnice ($p \leq 0,01$) w tych samych grupach wiekowych, ale w odniesieniu do pH₁ i pH₂₄.

3. Przebieg procesu glikogenolizy, charakteryzowany zmianami wartości pH, był bardzo podobny we wszystkich grupach wiekowych, jedynie w mięsie żrebięcym przemiany te przebiegały na niższym poziomie pH. W mięsie przechowywanym w warunkach zamrażalniczych (zarówno przez 1, jak i 3 miesiące) obniżenie kwasowości było wyraźniejsze i szybsze w porównaniu z surowcem przechowywanym po uboju w warunkach chłodniczych.

Literatura

- [1] Barbieri G., Pizza A., Gianni C.: Relationship between physical and chemical attributes of beef and pork muscles and processing suitability. *Ital. J. Food Sci.*, 2004, **1** (16), 59-68.
- [2] Immonen K., Ruusunen M., Puolanne E.: Some effects of residual glycogen concentration on the physical and sensory quality of normal pH beef. *Meat Sci.*, 2000, **55**, 33-38.
- [3] Kondratowicz J.: Effect of natural fat addition on changes in the weight and sensory quality of horsemeat frozen according to different methods. *Nat. Sci.*, 2001, **8**, 183-192.
- [4] Kondratowicz J.: Changes in the weight and taste quality of horsemeat frozen by means of liquid carbon dioxide and the ventilation method during 6-month cold storage. *Pol. J. Nat. Sci.*, 2002, **10** (1), 149-195.
- [5] Kondratowicz J., Bąk T.: Changes in the weight and taste qualities of horsemeat frozen by means of liquid carbon dioxide and a ventilation method during 3-month cold storage. *Nat. Sci.*, 1998, **1**, 229-239.
- [6] Kondratowicz J., Bąk T.: Effect of different methods of freezing on weight losses and taste qualities of 'normal' and 'enriched' horsemeat during 6-month cold storage. *Rocz. Inst. Przem. Mięs. i Tł.*, 1998, T. XXXV/1, 77-87.
- [7] Kondratowicz J., Bąk T.: Effect of different methods of freezing on some chemical and physicochemical properties of 'normal' and 'enriched' horsemeat during 3-month cold storage. *Rocz. Inst. Przem. Mięs. i Tł.*, 1998, T. XXXV/1, 67-76.
- [8] Kondratowicz J., Kowalko P.: Zmiany masy i jakości sensoryczna mięsa końskiego mrożonego przy użyciu skroplonego dwutlenku węgla i metodą owiewową w czasie 6-miesięcznego przechowywania chłodniczego. *Chłodnictwo*, 2001, **6**, 43-46.
- [9] Kondratowicz J., Sobina I.: Zmiany składu podstawowego i wybranych właściwości fizykochemicznych mięsa końskiego mrożonego przy użyciu skroplonego dwutlenku węgla i metodą owiewową w czasie 6-miesięcznego przechowywania chłodniczego. *Chłodnictwo*, 2001, T. XXXVI, **3**, 40-43.
- [10] Kortz J., Gardzielewska J.: Mięsne użytkowanie koni (cz. I). *Koń Polski*, 1988, **2**, 10-11.
- [11] Kortz J., Gardzielewska J.: Wartość użytkowa mięsa końskiego (cz. II). *Koń Polski*, 1988, **3**, 16.
- [12] Korzeniowski W., Kwiatkowska A., Jankowska B.: Warto polubić koninę. *Przegl. Gastr.*, 1999, **8**, 8-9.
- [13] Kwiatkowska A.: Glikoliza w mięśniach szkieletowych tusz końskich w zależności od temperatury poubojowej przechowywania i jej wpływ na cechy jakościowe mięsa. *Wyd. UWM, Olsztyn* 2002.
- [14] Ley T.: Untersuchungen zu postmortalen Veränderungen in Pferdeschlachtierkörpern, *Fleischwirtschaft*, 1996, **76**, **2**, 172-175.
- [15] Riette L.J.M. van Laack, Kauffman R.G., Greaser M.L.: Wyznaczniki końcowego pH mięsa. *Rocz. Inst. Przem. Mięs. i Tł.*, 2001, T. XXXIII, 47-54.

- [16] Uljanov S.D., Tulenov E.T.: Study of autolytic changes in horse meat. Proceed. Europ. Meet. Meat Res. Work., 1976, **22**, B 4:1-B 4-6.
- [17] Weyermann F., Dzapo V.: Untersuchungen zur postmortalen pH-Wert – Situation beim Pferd. Fleischwirtschaft, 1997, **77**, 1119-1121.
- [18] Young O.A., West J., Hart A.L., van Otterdijk F.F.H.: A method for early determination of meat ultimate pH. Meat Sci., 2004, **66**, 493-498.
- [19] Zin M. (Red.): Utrwalanie i przechowywanie żywności. Wyd. UR, Rzeszów 2008.
- [20] Zin M., Znamirska A.: Porównanie wartości rzeźnej i jakości mięsa źrebiąt i koni dorosłych. Towarzystwo Naukowe w Rzeszowie, Wydz. Nauk Rolniczych i Leśnych, 1999, **4 (7)**, 97-103.
- [21] Zin M., Znamirska A., Budzyński M.: Wartość rzeźna koni i jakość mięsa w zależności od wieku koni. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, 1999, **28**, 211-220.

COURSE OF GLYCOLYTIC CHANGES IN HORSE MEAT AFTER COLD AND FROZEN STORAGE DEPENDING ON AGE OF ANIMALS

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine, based on the dynamics of changes in acidity, the effect of age of horses on the course of muscle glycolysis progressing in horse meat during cold and frozen storage. Samples of the longest dorsal muscle from horse carcasses were analyzed. The animals were divided into three age groups: foals (their age up to 2 years), young horses (their age between 2 and 10 years), and old horses (their age above 10 years). The research comprised 25 carcasses of foals, 35 carcasses of young horses, and 38 carcasses of old horses. The horse meat is characterized by a long-lasting process of glycogenolysis. The characteristic feature of the maturation process of horse meat is a rapid drop in the pH value and long-lasting high acidity; this has a positive effect on the stability of the meat material. In all the age groups analyzed, the horse meat stored under the cold conditions was characterized by low pH values during a period of 120 h. As regards the material stored under the cold conditions, statistically significant ($p \leq 0.01$) differences were reported between pH₂₄, pH₄₈, pH₇₂ (to reflect glycolytic changes) of the meat of foals and adult horses depending on the age of the animals, whereas, in the case of the meat material stored under the frozen conditions, such differences ($p \leq 0.01$) were found in the same age groups; however, they referred to pH₁ and pH₂₄. In all the age groups, both in the cold stored and frozen stored meat, the process of post mortem glycolysis proceeded in a similar way, except for the meat of foals, in which those transformations proceeded at a slightly lower pH level. In the meat stored under the frozen conditions (1 and 3 months), the decrease in the acidity was more evident and faster compared to the meat material stored under the cold conditions immediately after slaughter.

Key words: horse meat, storage, active acidity, glycolysis 

DOROTA CYGAN-SZCZEGIELNIAK, BOGDAN JANICKI

WPLYW WIEKU I PŁCI SAREN NA KRUCHOŚĆ ORAZ INNE CECHY JAKOŚCI MIĘŚNIA *LONGISSIMUS LUMBORUM*

Streszczenie

Kruchość jest jedną z najważniejszych cech jakości mięsa, a jej wartość zależy od rodzaju włókien mięśniowych, ilości i typu tkanki łącznej oraz od innych czynników, takich jak: wiek i płeć zwierząt.

Celem pracy była ocena wpływu wieku i płci saren na kruchość oraz inne cechy jakości ich mięsa. Badania przeprowadzono na mięśniu *longissimus lumborum* (LL). Najwyższą kruchością, a zarazem najniższą wartością siły cięcia (20,37 N/cm) charakteryzowało się mięso 2 ÷ 3-letnich kóz. Najniższą zaś kruchością charakteryzowało się mięso 2 ÷ 3-letnich kozłów (38,2 N/cm). Kwasowość mięsa osiągnęła zbliżone wartości we wszystkich badanych grupach: pH₂₄ wynosiło od 5,53 do 5,57, a pH₄₈ od 5,40 do 5,46. Wodochłonność mięsa kóz była większa, a równocześnie mniejsza była w nim zawartość wody wolnej tj. od 18,96 % w mięsie 2 ÷ 3-letnich zwierząt do 19,54 % w mięsie osobników 4 ÷ 5-letnich. W przypadku kozłów zawartość wody wolnej w mięsie 2 ÷ 3-letnich samców wynosiła 20,74 %, a w mięsie osobników najstarszych (6 ÷ 7-letnich) 22,43 %. Uzyskane wyniki wskazują na zróżnicowanie wartości niektórych cech pomiędzy rozpatrywanymi grupami. Ponadto stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy wodochłonnością a kruchością mięsa ($r = 0,54$; $p < 0,05$).

Słowa kluczowe: mięso saren, wiek, płeć, kruchość, pH, wodochłonność

Wprowadzenie

Mięso dostarcza wielu składników niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu: wysokiej jakości białka, niezbędnych mikroelementów, witamin z grupy B i in. Dziczyzna bogata jest w te składniki, a dzięki walorom smakowym uważana jest za mięso delikatesowe [13]. Kształtowanie jakości konsumpcyjnej i przetwórczej mięsa zwierząt wolno żyjących jest dużo trudniejsze niż w przypadku zwierząt gospodarskich. Jakość mięsa zwierząt łownych zależy w dużym stopniu od warunków środowiskowych, w których żyją, na które człowiek ma ograniczony wpływ.

Dr inż. D. Cygan-Szczegielniak, prof. dr hab. B. Janicki, Katedra Biologii Małych Przeżuwaczy i Biochemii Środowiska, Wydz. Hodowli i Biologii Zwierząt, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Mazowiecka 28, 85-084 Bydgoszcz

Kruchość jest jednym z najważniejszych parametrów determinujących konsumencką ocenę jakości mięsa. Zależy od rodzaju włókien mięśniowych oraz ilości i typu tkanki łącznej [4, 27], a także w dużym stopniu od intensywności przemian proteolitycznych *post mortem* [15, 23, 28]. Na kruchość wpływa również wartość końcowego pH [21] oraz ściśle z tym związana wodochłonność mięsa (WHC – Water Holding Capacity). Charakteryzuje ona zdolność utrzymania odpowiedniej ilości wody przez białka i włókienkowe struktury tkankowe i jest dodatkowo skorelowana z kruchością mięsa [14, 20].

Duży wyciek soku mięśniowego wskazuje na nieodpowiednią strukturę i konsystencję mięsa, co może zniechęcać konsumenta do jego zakupu. W wielu badaniach [1, 8, 12, 18, 19, 21, 28] potwierdzono występowanie współzależności pomiędzy wartością końcową pH mięsa a jego kruchością. Niewiele jest natomiast prac dotyczących oceny jakości konsumpcyjnej dziczyzny, a szczególnie sarniny.

Celem pracy była ocena wpływu wieku i płci saren na kruchość i inne cechy jakości mięsa.

Materiał i metody badań

Badaniami objęto 67 saren (*Capreolus capreolus* L.) pochodzących z regionu kujawsko-pomorskiego, pozyskanych w dwóch sezonach łowieckich 2006/2007 oraz 2007/2008. Zwierzęta zostały odstrzelone z ich naturalnego środowiska przez indywidualnych myśliwych i podzielone na 6 grup: I – 2- ÷ 3-letnie ♂ (n = 12), II – 4- ÷ 5-letnie ♂ (n = 10), III – 6- ÷ 7-letnie ♂ (n = 10), IV – 2- ÷ 3-letnie ♀ (n = 14), V – 4- ÷ 5-letnie ♀ (n = 12) i VI – 6- ÷ 7-miesięczne ♀ (n = 9). Wiek zwierząt określono na podstawie zużycia zębów przedtrzonowych i trzonowych. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 16 marca 2005 r. (Dz. U. Nr 48, poz. 459) kozły zostały odstrzelone w okresie od 11 maja do 30 września, zaś kozy i kozłeta od początku października do połowy stycznia.

Po odstrzale zwierząt pobierano próby mięśnia najdłuższego grzbietu (z odcinka odpowiadającego trzem pierwszym kręgom lędźwiowym – *m. longissimus lumborum*), a następnie umieszczano je w sterylnych, szczelnie zamkniętych woreczkach strunowych w warunkach chłodniczych i do 8 h przewożono do laboratorium. Mięśnie podzielono na próby o określonej masie w zależności od dalszej procedury badawczej. Na badania uzyskano zgodę Lokalnej Komisji Etycznej nr 4/2006.

W celu oznaczenia kruchości próby przechowywano przez 48 h w warunkach chłodniczych (temp. 4 °C), a następnie zamrażano i przechowywano do czasu analizy w temperaturze -40 °C, (czas przechowywania prób w stanie zamrożonym oraz warunki rozmrażania tj. w temperaturze pokojowej były identyczne dla wszystkich prób).

Kruchość oznaczano metodą instrumentalną przy użyciu aparatu INSTRON 3342 z przystawką tnącą Warnera-Bratzlera, rejestrującą maksymalną siłę w [N/cm] potrzebną do przecięcia kawałków mięsa o przekroju poprzecznym 10×10 mm. Cięcia dokonywano prostopadłe do przebiegu włókien mięśniowych, przy szybkości głowicy 150 mm/min. Przed pomiarem kruchości mięso poddawano obróbce termicznej w łaźni wodnej w temp. 75 °C przez 1 h, następnie chłodzono pod bieżącą wodą i przechowywano w chłodziarce w temp. 4 °C przez jedną dobę. Z tak przygotowanych prób wycinano słupki mięśnia równoległe do przebiegu włókien mięśniowych – co najmniej 5 sztuk z każdej próby.

Obliczenia dotyczące kruchości mięsa wykonywano przy użyciu programu komputerowego Bluehill. Badania wykonano w Katedrze Hodowli Trzody Chlewnej UTP w Bydgoszczy według metody stosowanej przez Szalotę i wsp. [24].

Stopień zakwaszenia tkanki mięśniowej mierzono przy użyciu pH-metru (pH STAR pistole) po upływie 24 i 48 h od odstrzału zwierzęcia, tzw. pH_{24} i pH_{48} . Ze względu na brak możliwości przebadania mięśni natychmiast po odstrzale zwierząt nie oznaczono pH_1 . Pomiary pH wykonywano w wodnych ekstraktach mięsa przygotowanych w proporcji 1 : 1.

Oznaczenie wodochłonności wykonywano metodą Grau'a i Hamma w modyfikacji Pohja i Niinivaara [17]. Z każdej próbki zmielonego mięsa odważano do oznaczenia trzykrotnie po 300 mg. Próbę mięsa umieszczano na bibule Whatman nr 1 pod stałym naciskiem 2 kg przez 5 min. Z wielkości powierzchni nacieku wyliczano procentową zawartość wody luźnej w mięsie, przyjmując, że 1 cm² nacieku odpowiada 10 mg wody. Mniejsza powierzchnia nacieku (ilość wody luźnej) oznacza większą wodochłonność prób.

Plastyczność mięsa charakteryzowano przez podanie wielkości rozgniecionej na bibule próbki mięsa [7]. Wartości IN (indeks nacieku) obliczano z proporcji między powierzchnią zajmowaną przez rozgniecioną próbkę mięsa a powierzchnią nacieku soku na bibule [10].

Wyniki badań spełniały założenia o normalności rozkładu i jednorodności wariancji, co zostało wykazane przy użyciu testu Shapiro-Wilka, dlatego też do zbadania różnic pomiędzy grupami zastosowano parametryczny test Anova. Przeprowadzono także dwuczynnikową analizę wariancji, a uzyskane wyniki opracowano przy użyciu programu Statistica 8.0 (StatSoft, USA).

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań kruchości *m. longissimus lumborum* (LL) saren przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Kruchość i ubytki cieplne mięśnia LL saren.
Tenderness and thermal drip of roe deer LL muscle.

Badana cecha Characteristic studied		Grupy badawcze / Research groups					
		I	II	III	IV	V	VI
Wiek zwierząt Age of animals		2 ÷ 3-letnie 2-to-3-year-old ♂	4 ÷ 5-letnie 4-to-5-year-old ♂	6 ÷ 7-letnie 6-to-7-year-old ♂	2 ÷ 3-letnie 2-to-3-year-old ♀	4 ÷ 5-letnie 4-to-5-year-old ♀	6 ÷ 7-mies. 6-to-7-month-old ♀
Siła cięcia Cutting force [N/cm]	$\bar{x}$	38,20 ^a	32,44 ^{bd}	24,17 ^{bd}	20,37 ^{bd}	28,39 ^{cad}	20,49 ^b
	s SD	1,60	0,74	1,59	1,81	1,64	0,57
Ubytek masy podczas obróbki cieplnej Mass loss during thermal processing [%]	$\bar{x}$	23,66	23,96	22,04	21,47	22,04	22,42
	s SD	1,20	1,09	0,86	1,19	1,35	1,12

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartości średnie oznaczone różnymi małymi literami w tym samym wierszu różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / Mean values denoted by different small letters in the same line vary statistically significantly ($p \leq 0,05$).

Największą kruchością, a zarazem najniższą wartością siły cięcia (20,37 N/cm) charakteryzowało się mięso 2 ÷ 3-letnich kóz. Najmniejszą kruchością natomiast charakteryzowało się mięso 2 ÷ 3-letnich kozłów (38,2 N/cm). W obrębie badanego parametru stwierdzono statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,05$) pomiędzy mięsem: 2 ÷ 3-letnich kozłów i pozostałych zwierząt (z wyjątkiem 4 ÷ 5-letnich kóz) oraz między mięsem: 4 ÷ 5-letnich samic i 6 ÷ 7-miesięcznych kozłat. Należy podkreślić, że podczas obróbki cieplnej mięsa i denaturacji białka ubytek masy mięsnej wynosił od 21,47 do 23,96 %, a różnice pomiędzy badanymi grupami były statystycznie nieistotne. Wyniki badań charakteryzujące kwasowość mięśnia LL przedstawiono w tab. 2.

Najwyższe wartości pH_{24} oznaczono w mięsie 6 ÷ 7 letnich kozłów (5,57), zaś najniższe wykazano w mięśni 2 ÷ 3 letnich kóz (5,51). Biorąc pod uwagę pH_{48} najwyższe wartości zmierzono w mięsie 2 ÷ 3 oraz 6 ÷ 7 letnich kozłów (5,46), najniższe zaś w mięsie 2 ÷ 3 letnich kóz (5,4). Pomiedzy badanymi grupami nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pod względem pH_{24} i pH_{48} .

Tabela 2

Kwasowość mięśnia LL saren.
Acidity of roe deer's LL muscle.

Badana cecha Characteristic studied		Grupy badawcze / Research groups					
		I	II	III	IV	V	VI
Wiek zwierząt Age of animals		2 ÷ 3-letnie 2-to-3-year-old ♂	4 ÷ 5-letnie 4-to-5-year-old ♂	6 ÷ 7-letnie 6-to-7-year-old ♂	2 ÷ 3-letnie 2-to-3-year-old ♀	4 ÷ 5-letnie 4-to-5-year-old ♀	6 ÷ 7-mies. 6-to-7-month-old ♀
pH ₂₄	$\bar{x}$	5,56	5,53	5,57	5,51	5,53	5,54
	s SD	0,12	0,07	0,14	0,17	0,17	0,18
pH ₄₈	$\bar{x}$	5,46	5,42	5,46	5,4	5,42	5,43
	s SD	0,11	0,06	0,12	0,13	0,12	0,14

Wodochłonność mięsa jest ważnym wskaźnikiem jego wartości technologicznej. Wyniki badań tego parametru przedstawiono w tab. 3.

Wartości średnie wodochłonności (wyrażone w procentach wody luźnej) różniły się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) pomiędzy próbkami mięsa 2 ÷ 3-letnich kozłów a próbkami pozostałymi grupa zwierząt. Najwięcej wody luźnej oznaczono w mięsie 6 ÷ 7-letnich kozłów (22,43 %), najmniej zaś w próbach mięsa 2 ÷ 3-letnich kóz (18,96 %). Jednym z ważniejszych czynników określających wodochłonność mięsa jest indeks nacieku. W obrębie tej cechy najniższe wartości wykazano w próbkach grupy I (0,47 %), najwyższe zaś w próbkach grupy III (0,55 %). Najmniejszą powierzchnią rozgniecionej próbki mięsa, a tym samym najmniejszą plastycznością i konsystencją charakteryzowało się mięso 4 ÷ 5-letnich kozłów (3,47 cm²), największą zaś mięso kozłat (4,49 cm²). W przypadku omawianych cech nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic między próbkami determinowanymi wiekiem, czy płcią zwierząt (z wyjątkiem 6 ÷ 7-letnich kozłów).

Współczynniki korelacji będące miernikiem współzależności cech pozwalają na przewidywanie kształtowania się wielu ważnych parametrów jakościowych mięsa. W tab. 4. przedstawiono współczynniki korelacji pomiędzy wybranymi cechami jakości mięśnia LL saren.

Tabela 3

Wodochłonność i plastyczność mięśnia LL saren.

Water holding capacity and plasticity of roe deer's LL muscle.

Badana cecha Characteristic studied		Grupy badawcze / Research groups					
		I	II	III	IV	V	VI
Wiek zwierząt Age of animals		2 ÷ 3-letnie 2-to-3- year-old ♂	2 ÷ 3-letnie 2-to-3- year-old ♂	2 ÷ 3-letnie 2-to-3- year-old ♂	2 ÷ 3-letnie 2-to-3- year-old ♂	2 ÷ 3-letnie 2-to-3- year-old ♂	2 ÷ 3-letnie 2-to-3- year-old ♂
Wodochłonność [% wody luźnej] Water holding capacity [% of free water]	$\bar{x}$	20,74 ^b	21,98 ^a	22,43 ^{abcde}	18,96 ^c	19,54 ^d	22,10 ^e
	s SD	1,25	1,39	1,70	1,74	1,55	1,51
Plastyczność (pow. próbki mięsa) Plasticity (area of meat sample) [cm ²]	$\bar{x}$	4,05	3,47	4,0	4,08	4,14	4,49
	s SD	0,24	0,12	0,28	0,35	0,38	0,37
Indeks nacieku Drip index (IN) [-]	$\bar{x}$	0,47	0,48	0,55	0,53	0,52	0,48
	s SD	0,10	0,07	0,13	0,08	0,10	0,06

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartości średnie oznaczone różnymi małymi literami w tym samym wierszu różnią się statystycznie istotnie na poziomie $p \leq 0,05$, a oznaczone dużymi literami różnią się statystycznie istotnie na poziomie $p \leq 0,01$ / Mean values denoted by different small letters in the same line differ statistically significantly at ($p \leq 0.05$), and those denoted by capital letters differ statistically significantly at ($p \leq 0.01$).

Wykazano statystycznie istotne ($p < 0,01$) dodatnie korelacje pomiędzy: pH_{24} i pH_{48} ($r = 0,64$), indeksem nacieku i zawartością wody wolnej ($r = 0,87$), plastycznością i pH_{24} ($r = 0,33$) oraz między WHC a kruchością mięsa ($r = 0,54$). Statystycznie istotne ($p < 0,05$) ujemne korelacje wystąpiły pomiędzy: wodochłonnością i pH_{24} ($r = -0,58$), wodochłonnością i plastycznością ($r = -0,53$), a także indeksem nacieku i plastycznością mięsa ($r = -0,54$; $p < 0,05$).

W badaniach własnych kruchość mięsa, mierzona instrumentalnie po 48 h od odstrzału zwierząt, wykazywała statystycznie istotne zróżnicowanie pomiędzy grupą najmłodszych samców a pozostałymi grupami (z wyjątkiem najstarszych samic). W grupie samic stwierdzono zmniejszanie się kruchości mięsa wraz z wiekiem osobników. Nieco odmiennie kształtowały się wyniki w grupie badanych samców. Pomimo niewielkiej różnicy w wartości siły cięcia mięso osobników starszych charakteryzowało się statystycznie istotnie mniejszą kruchością w porównaniu z mięsem osobników

Tabela 4

Współczynniki korelacji (r_{xy}) pomiędzy wybranymi cechami jakości mięśnia LL saren.
Coefficients (r_{xy}) of correlation between selected quality characteristics of roe deer's LL muscle.

Badana cecha Characteristic studied	pH ₄₈	WHC [%]	Plastyczność Plasticity [cm ²]	Indeks nacieku Drip index	Kruchość Tenderness [N/cm ²]
pH ₂₄	0,64**	-0,58*	0,33*	-0,22	-0,13
pH ₄₈	1	0,17	0,18	-0,09	-0,09
WHC [%]	0,17	1	-0,53*	0,87**	0,54*
Plastyczność Plasticity [cm ²]	0,18	-0,53*	1	-0,54*	-0,13
Indeks nacieku Drip index [-]	-0,09	0,87**	-0,54*	1	-0,08

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Współczynniki korelacji statystycznie istotne przy: $p < 0,05^*$, $p < 0,01^{**}$ / Correlation coefficients that are statistically significant at: $p < 0.05^*$, $p < 0.01^{**}$.

młodszych. Podobną tendencję zmniejszania się kruchości wraz ze starzeniem się zwierząt wykazano w stosunku do wybranych mięśni bydła, a wartość siły cięcia kształtowała się od 36 do 39 N/cm w przypadku *m. longissimus dorsi* oraz od 40 do 46 N/cm w *m. semitendinosus* [9]. Również w pracy Wójcika i wsp. [26] wiek badanych danieli wpływał statystycznie istotnie na twardość mięsa. Kruchość mięsa osobników starszych (3 ÷ 5-letnie byki) była mniejsza (47 N/cm) w porównaniu z mięsem osobników 18-miesięcznych (37 N/cm) [26]. Podobną tendencję, zmniejszania się kruchości *m. biceps femoris* saren wraz z wiekiem zwierząt, uzyskali Żochowska-Kujawska i wsp. [29]. W badaniach własnych zdecydowanie większą kruchością charakteryzowało się mięso samic tj. kóz i koźląt. Jelenikova i wsp. [11] potwierdziły powyższe zależności w stosunku do homologicznego mięśnia świń. Niezależnie od rasy zwierząt mięso osobników płci żeńskiej charakteryzowało się większą kruchością, która wynosiła od 29 do 44 N/cm, podczas gdy samców od 36 do 48 N/cm [11]. Zbliżoną zależność stwierdzili Wójcik i wsp. [26], którzy wykazali, że mięso łań charakteryzowała mniejsza twardość, co mogło być spowodowane ich delikatniejszą strukturą [26]. Międzygatunkowe różnice kruchości mięsa obserwuje się głównie podczas pierwszych 24 h od uboju. Dłuższego okresu dojrzewania wymaga mięso pochodzące ze zwierząt starszych oraz mięśnie czerwone. W niniejszych badaniach, mimo istnienia pewnych statystycznie istotnych różnic, wszystkie grupy charakteryzowały się dużą

kruchością mięsa. Była ona większa niż kruchość *m. longissimus* świń badanych przez Szalaty i wsp. [24], gdzie wartość ta, mierzona również po 48 h, wynosiła od 43,64 do 72,75 N/cm. Należy zaznaczyć, że kruchość mięsa, w doświadczeniu Szalaty i wsp. [24], zmierzona po siedmiu dobach przechowywania wahała się od 38,97 do 46,10 N/cm, co było porównywalne z wartościami odnoszącymi się do mięsa saren już po 48 h jego przechowywania. Ponadto mięso saren charakteryzowało się dużo większą kruchością (średnio o 50 %) niż mięso bydła opasowego [3], czy 4 ÷ 8-tygodniowych cieląt [6]. Uzyskana w badaniach własnych duża kruchość mięsa mogła być wynikiem zabiegu mrożenia, który prawdopodobnie spowodował rozbicie struktur tkankowych, a w związku z tym zwiększył ich podatność na proces kruszenia. Drugim czynnikiem, który mógł potencjalnie wpłynąć na uzyskanie tak korzystnej kruchości był 48-godzinny okres przechowywania prób do momentu ich zamrożenia.

Wartość pH ma duży wpływ na kształtowanie wodochłonności mięsa [5]. W niniejszych badaniach stwierdzono występowanie ujemnej, statystycznie istotnej korelacji wodochłonności z pH₂₄. Niektórzy autorzy twierdzą, że wodochłonność jest niezależna od wieku, a tym samym od masy ciała zwierząt [22]. Inni zaś są zdania, że masa ciała, wiek oraz płę mają wpływ na tę cechę mięsa [5]. W badaniach własnych sarniny wodochłonność *m. longissimus lumborum* kóz była większa, czego potwierdzeniem była mniejsza zawartość wody wolnej. Wyniki oznaczania wodochłonności były zbliżone do uzyskanych przez Diaza i wsp. [5], którzy analizowali *m. longissimus lumborum* jagniąt. Potwierdzono także wpływ wieku i płci saren na wodochłonność mięsa. Wyższą WHC charakteryzowało się mięso samców w porównaniu z mięsem samic oraz osobników młodszych w obrębie badanych grup. Wyjątek stanowiły koźlęta – wodochłonność ich mięsa kształtowała się na poziomie zbliżonym do WHC mięsa 6 ÷ 7-letnich koźłów i wynosiła 22,1 %. Pieniak-Lendzion [16], badając *m. longissimus lumborum* kóz, również stwierdziła zwiększanie zawartości wody wolnej w mięsie wraz z wiekiem badanych zwierząt. Cechą kształtowaną przez wodochłonność mięsa jest jego plastyczność (konsystencja). Nie wykazano jednak statystycznie istotnych różnic plastyczności determinowanych płcią lub wiekiem. Dodatnia zależność między wodochłonnością mięsa oraz końcowym pH a kruchością została wykazana przez innych autorów [2; 25]. Również wyniki badań własnych potwierdziły tę zależność, czego przykładem może być dodatnia, statystycznie istotna korelacja ($p < 0,05$) pomiędzy WHC a kruchością ($r = 0,54$).

Reasumując, można stwierdzić, że mięso saren charakteryzowała duża kruchość, niezależnie od badanych grup zwierząt, dlatego też może być ono atrakcyjne dla konsumenta. Wiek i płę zwierząt wpływały statystycznie istotnie na kruchość (pomiędzy wskazanymi grupami) oraz wodochłonność mięsa. Nie wykazano natomiast wpływu tych czynników na stopień jego zakwaszenia.

Wnioski

1. Mięso saren charakteryzowało się dobrą kruchością we wszystkich grupach zwierząt.
2. Wykazano wpływ wieku i płci saren na kruchość oraz wodochłonność ich mięsa. Pomimo niewielkiej różnicy pod względem wartości siły cięcia, mięso osobników starszych charakteryzowało się statystycznie istotnie mniejszą kruchością w porównaniu z mięsem osobników młodszych. Mięso samic (kóz) i koźląt było bardziej kruche niż mięso samców.

Praca finansowana w ramach stypendium doktorskiego "Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów".

Literatura

- [1] Bouton P.E., Carroll F.D., Harris P.V., Shorthose W.R.: Influence of pH and fibre contraction state upon factors affecting the tenderness of bovine muscle. *J. Food Sci.*, 1973, **38**, 404-407.
- [2] Bryhni E.A., Byrne D.V., Rodbotten M.: Consumer and sensory investigations in relation to physical/chemical aspects of cooked pork in Scandinavia. *Meat Sci.*, 2003, **65**, 737-748.
- [3] Denoyelle C., Lebihan E.: Intramuscular variation in beef tenderness. *Meat Sci.*, 2003, **66**, 241-247.
- [4] Destefanis G., Brugiapaglia A., Barge M.T., Dal Molin E.: Relationship between beef consumer tenderness perception and Warner-Bratzler shear force. *Meat Sci.*, 2008, **78**, 153-156.
- [5] Díaz M.T., Velasco S., Pérez C., Lauzurica S., Huidobro F., Cañeque V.: Physico-chemical characteristics of carcass and meat Manchego-breed suckling lambs slaughtered at different weights. *Meat Sci.*, 2003, **65**, 1247-1255.
- [6] Domaradzki P., Skalecki P., Florek M., Litwińczuk Z.: Związek kolagenu z wybranymi parametrami technologicznymi mięsa cielęcego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **4 (71)**, 50-62.
- [7] Grajewska S., Kapelański W., Bocian M.: Usefulness of meat plasticity measurements to assess the meat quality. *Proc. Conf. Influence of genetic and non-genetic traits on carcass and meat quality of pigs. Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1998, **7 (48)**, 141-144.
- [8] Guignot F., Touraille C., Ouali A., Renner M.: Relationships between post-mortem pH changes and some traits of sensory quality in veal. *Meat Sci.*, 1994, **37**, 315-325.
- [9] Gullett E.A., Battenham S., Hore T.: Effect on age and cut on consistency of tenderness and leanness of beef. *Food Quality and Preference*, 1996, **7**, 37-45.
- [10] Honikel K.O.: The water binding of meat. *Fleischwirtschaft*, 1987, **67 (9)**, 1098-1102.
- [11] Jeleníková J., Pipek P., Miyahara M.: The effects of breed, sex, intramuscular fat and ultimate pH on pork tenderness. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, **227**, 989-994.
- [12] Jeremiah L.E., Tong A.K. W., Gibson L.L.: The usefulness of muscle color and pH for segregating beef carcasses into tenderness groups. *Meat Sci.*, 1991, **30**, 97-114.
- [13] Korzeniowski W., Żmijewski T.: Charakterystyka chemiczna mięsa dzików. *Gosp. Mięs.*, 2001, **3**, 24-25.
- [14] Lawrie R.: *Meat Science*. (6th ed.). Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, UK, 1998.
- [15] Parr T., Sensky P.L., Scothern G.P., Bardsley R.G., Buttery P.J., Wood J.D., Warkup C.: Relationship between skeletal muscle specific calpain and tenderness of conditioned porcine *longissimus muscle*. *J. Anim. Sci.*, 1999, **77**, 661-668.

- [16] Pieniak-Lendzion K.: Podstawowe parametry jakości mięsa koźlęcego. Roczn. Inst. Przem. Mięsn. I Tł., 2002, T. XXXIX, 119-128.
- [17] Pohja M.S., Niinivaara F.P.: Die Bestimmung der Wasserbindung des Fleisches mittels der Konstantdruckmethode. Fleischwirtschaft, 1957, 9, 193-195.
- [18] Purchas R.W.: An assessment of the role of pH differences in determining the relative tenderness of meat from bulls and steers. Meat Sci., 1990, 27, 129-140.
- [19] Purchas R.W., Aungsupakorn R.: Further investigations into the relationship between ultimate pH and tenderness for beef samples from bulls and steers. Meat Sci., 1993, 34, 163-178.
- [20] Schäfer A., Rosenfold K., Purslow P.P., Andersen H.A., Henckel P.: Physiological and structural events post mortem of importance for drip loss in pork. Meat Sci., 2002, 61, 355-366.
- [21] Silva J.A., Patarata L., Martins C.: Influence of ultimate pH on bovine meat tenderness during ageing. Meat Sci., 1999, 52, 453-459.
- [22] Solomon M.B., Kemp J.D., Moody W.G., Ely D.G., Fox J.D.: Effect of breed and slaughter weight on physical, chemical and organoleptic properties of lamb carcasses. J. Anim. Sci., 1980, 51, 1102-1107.
- [23] Steen D., Claeys E., Uytterhaegen L., De Smet S., Demeyer D.: Early post-mortem conditions and the calpain/calpastatin system in relation to tenderness of double-muscled beef. Meat Sci., 1997, 45, 307-319.
- [24] Szalata M., Pospiech E., Łyczyński A., Urbaniak M., Frankiewicz A., Mikołajczak B., Medyński A., Rzosińska E., Bartkowiak Z., Danyluk B.: Kruchość mięsa świni o zróżnicowanej mięsności. Roczn. Inst. Przem. Mięsn. I Tł., 1999, T. XXXVI, 61-76.
- [25] Tornberg E.: Biophysical aspects of meat tenderness. Meat Sci., 1996, 43, 175-191.
- [26] Wójcicki K., Sobczak M., Żochowska-Kujawska J., Zieliński K.: Porównanie tekstury i struktury oraz podatności na proces masowania mięśni danieli (*Dama dama*) w zależności od płci i wieku. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, 1 (68), 93-104.
- [27] Van Oeckel M.J., Warnants N., Boucqué Ch.V.: Pork tenderness estimation by taste panel. Warner-Bratzler shear force and on-line methods. Meat Sci., 1999, 53, 259-267.
- [28] Yu L.P., Lee Y.B.: Effects of postmortem pH and temperature on bovine muscle structure meat tenderness. J. Food Science, 1996, 51, 774-780.
- [29] Żochowska-Kujawska J., Lachowicz K., Sobczak M., Gajowiecki L., Kotowicz M., Żych A., Mądrała D.: Effects of massaging on hardness, rheological properties and myofibre characteristics of deer. EJPAA Food Sci. Technol., 2007, 10 (4).

EFFECT OF AGE AND SEX OF ROE DEER ON TENDERNESS AND OTHER QUALITY CHARACTERISTICS OF *LONGISSIMUS LUMBORUM* MUSCLE

S u m m a r y

Tenderness is one of the most important characteristics of meat quality and its value depends on the muscle fibre types, amount and type of connective tissue, as well as many on other factors, such as age and sex of animals.

The objective of the research study was to assess the effect of age and sex of roe deer on tenderness and other quality characteristics of their meat. The research was conducted on a *m. longissimus lumborum* muscle (LL). The meat of 2 to 3-year-old does was characterized by the highest level of tenderness, and, at the same time, by the lowest cutting force value (20.37 [N/cm]). The meat of 2 to 3-year-old bucks was characterized by the lowest tenderness level (38.2 [N/cm]). The acidity of meat reached similar values in all groups analyzed: pH₂₄ was between 5.53 to 5.57, and pH₄₈ between 5.4 and 5.46. The water holding capacity

ity of does' meat was higher, and, at the same time, the free water content therein was lower, i.e. from 18.96 % in the meat of 2-to-3 year old animals to 19.54 % in 4-to-5-year-old specimens. As for the bucks, the free water content in the meat of 2-to-3-year old male deer was 20.74 % and 22.43 % in the meat of the oldest specimens (6-to-7-year old). The results obtained prove that variations exist in the values of some characteristics in the groups under research. Moreover, a positive dependence was found between the water holding capacity and tenderness of meat ($r = 0.54$; $p < 0.05$).

Key words: roe deer meat, age, sex, tenderness, pH, water holding capacity, pH 

ANNA OKOŃ, ZBIGNIEW J. DOLATOWSKI

PROTEOLIZA BIAŁEK W WĘDLINACH SUROWO DOJRZEWAJĄCYCH Z UDZIAŁEM SZCZEPU PROBIOTYCZNEGO *LACTOBACILLUS CASEI* LOCK 0900

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu szczepu probiotycznego *Lactobacillus casei* LOCK 0900 na proteolizę białek w polędwicach surowo dojrzewających.

Materiał badawczy stanowiły polędwice wieprzowe surowo dojrzewające z udziałem probiotyku. Ocenę przemian wykonano bezpośrednio po dojrzewaniu i po 2 miesiącach chłodniczego przechowywania. Przygotowano trzy warianty badawcze: próbę kontrolną bez probiotyku, próbę z probiotykiem oraz próbę z probiotykiem i askorbinianem sodu. Oznaczono: indeks proteolityczny; zawartość azotu rozpuszczalnego w wodzie; wolne aminokwasy; peptydy rozpuszczalne w wodzie; dokonano oceny aktywności przeciwutleniającej produktów proteolizy białek wobec kationorodnika ABTS⁺.

Obecność szczepu probiotycznego podczas dojrzewania polędwic surowo dojrzewających wpłynęła na zahamowanie szybkości przemian proteolitycznych w czasie przechowywania. Najwyższy indeks proteolityczny po 2 miesiącach chłodniczego przechowywania stwierdzono w próbie kontrolnej (10,96 %) i był on wyższy o 0,51 % od próby z probiotykiem i askorbinianem sodu (P2), i o 0,52 % od próby z probiotykiem (P1). W próbach z dodatkiem probiotyku po 2 miesiącach chłodniczego przechowywania oznaczono mniej wolnych aminokwasów (28,61 - 28,71 mg/g) w porównaniu z próbą kontrolną (29,02 mg/g). Próba kontrolna zawierała więcej peptydów po dojrzewaniu (2,85 mg/g) i po przechowywaniu (3,78 mg/g) w porównaniu z próbami z dodatkiem probiotyku (odpowiednio po dojrzewaniu 2,35 - 2,53 mg/g i po przechowywaniu 3,24 - 3,44 mg/g). Po dojrzewaniu najwyższą aktywnością przeciwrodnikową charakteryzowały się ekstrakty wodne peptydów w próbach z udziałem probiotyku (1,4 - 1,70 mg Troloxu/mg peptydów), natomiast najniższą wolne aminokwasy w próbie kontrolnej (0,03 mg Troloxu/mg aminokwasów).

Słowa kluczowe: polędwice dojrzewające, probiotyk, produkty proteolizy, aktywność przeciwutleniająca

Wprowadzenie

Proteoliza jest jednym z najważniejszych biochemicznych procesów w produktach mięsnych surowo dojrzewających, w których następują przemiany i rozkład białek.

Mgr inż. A. Okoń, prof. dr hab. Z. J. Dolatowski, Katedra Technologii Mięsa i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin

łek, głównie pod wpływem enzymów endogennych i egzogennych pochodzenia mikrobiologicznego, do polipeptydów, peptydów i aminokwasów [17, 25]. W pierwszym etapie dojrzewania wyrobu mięsnego następuje rozluźnienie struktur miofibrylarnych pod wpływem enzymów endogennych, których aktywność jest uzależniona od wielu czynników m.in.: temperatury, wartości pH, zawartości soli, aktywności wody [22, 24]. Wkład mikroorganizmów w proteolizę nierozdrobnionych produktów mięsnych nie jest w pełni poznany [7, 20, 21]. Rodriguez i wsp. [17] wykazali dużą aktywność proteolityczną izolowanej mikroflory zasiedlającej surowo dojrzewające szynki. Stwierdzili oni, że przebadana mikroflora (86 preparatów: ziarniaki G(+) (48), pleśnie (18) i drożdże (20)) wykazuje wysoką degradację powyżej 50 % miozyny w bulionie. Fadda i wsp. [3] oraz Sanza i wsp. [20, 21] wykazali działanie proteolityczne bakterii *L. sakei*, *L. curvatus*, *L. casei*, które przejawia się jako wzrost zawartości wolnych aminokwasów. Zaobserwowali oni również istotny wzrost zawartości kwasu glutaminowego, alaniny i leucyny w przypadku działania proteolitycznego *L. sakei*; a także kwasu glutaminowego i alaniny w przypadku działania *L. curvatus* oraz argininy i kwasu glutaminowego w przypadku działania *L. casei*. Toldrá i wsp. [24] podkreślają główną rolę endogennych enzymów w procesie dojrzewania, ponieważ uważają, że jest zbyt mała liczba drobnoustrojów wewnątrz tkanki mięśniowej do wytworzenia odpowiedniej ilości enzymów.

Celem podjętych badań było określenie wpływu szczepu probiotycznego *Lactobacillus casei* LOCK 0900 na proteolizę białek w polędwicach surowo dojrzewających.

Materiał i metody badań

Produkcję wyrobu surowo dojrzewającego z wykorzystaniem bakterii probiotycznych wykonano w Katedrze Technologii Mięsa i Zarządzania Jakością Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Badano polędwicę wieprzową i szczep probiotyczny bakterii *Lactobacillus casei* LOCK 0900. Użyte w doświadczeniu bakterie probiotyczne pochodziły z kolekcji Katedry Technologii Gastronomicznej i Higieny Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Surowiec do badań stanowiły polędwice wieprzowe, wolne od wad jakościowych, wykrawane ze sztuk tej samej rasy o zbliżonej masie przyżyciowej (około 120 kg) otrzymane z zakładu mięsnego „Cio-czek”. Z tusz wieprzowych po 24 h od uboju wykrawano polędwice i dzielono na części, a następnie peklowano metodą „na sucho” mieszanką peklującą (20 g soli morskiej; 9,7 g peklosoli i 0,3 g azotanu sodu) w stężeniu 2,8 % w stosunku do masy mięsa. Następnie do prób mięsnych dodawano glukozę w ilości 6 g/kg mięsa oraz szczep bakterii *Lb. casei* LOCK 0900 w stężeniu 2 ml/kg mięsa (zawierający w 1 ml 10^8 - 10^9 jtk bakterii probiotycznych). Przygotowano trzy warianty prób:

- K1 - próba z glukozą, bez dodatków bakterii probiotycznych,

- P1 - próba z glukozą i szczepem bakterii *Lb. casei* LOCK 0900,
- P2 - próba z glukozą, askorbinianem sodu i szczepem bakterii *Lb. casei* LOCK 0900.

Próby polędwic poddawano 3-tygodniowemu dojrzewaniu w temp. 16 - 18 °C i wilgotności 70 - 80 %. Podczas procesu dojrzewania próby były wędzone zimnym dymem (30 °C/30 min).

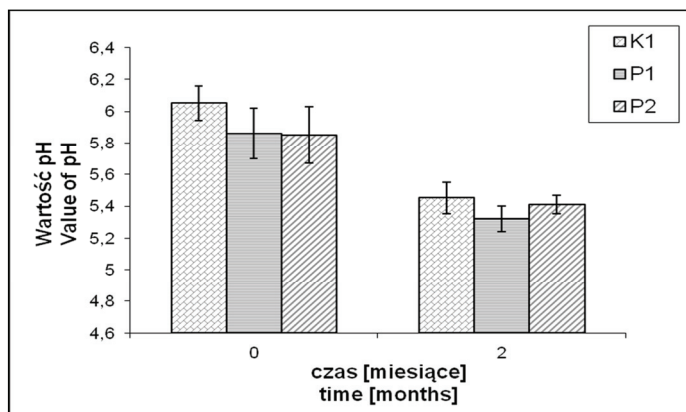
Wyroby poddawano badaniom laboratoryjnym bezpośrednio po dojrzewaniu oraz po 2 miesiącach chłodniczego przechowywania (4 °C). Przebadano dwie serie produktów. Badania wykonano w trzech powtórzeniach w odniesieniu do każdego oznaczenia w serii.

Oznaczano kwasowość ogólną zgodnie z PN [12]. Pomiary wykonywano przy użyciu pH-metru cyfrowego CPC-501 (Elmetron) i elektrody zespolonej ERH-111 w wyciągu wodnym produktu. Określano frakcje azotu metodą Kjeldahla, tj.: azot ogólny zgodnie z PN [11], azot niebiałkowy wg Roseiro i wsp. [18], azot rozpuszczalny w wodzie wg Wanga [25] oraz określano indeks proteolityczny. W badaniach oznaczano także zawartość wolnych aminokwasów wg Mikami i wsp. [6] i metodą ninhydrynową [1] przez pomiar absorbancji za pomocą spektrofotometru Nicole Evolution 300 (Thermo Elektron Corporation) przy długości fali $\lambda = 570$ nm. Przeprowadzono analizę jakościową i ilościową wolnych aminokwasów w jednej serii produktów bezpośrednio po dojrzewaniu i przechowywaniu. Wolne aminokwasy oznaczano metodą chromatografii jonowymiennej przy użyciu analizatora aminokwasów AAA 400, firmy INGOS. Zawartość peptydów rozpuszczalnych w wodzie oznaczano metodą spektrofotometryczną wg Lowry'ego i wsp. [5] przy długości fali $\lambda = 750$ nm. W produktach proteolizy białek określano aktywność przeciwutleniającą wobec kationorodnika ABTS⁺ (2,2'-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian)) metodą spektrofotometryczną [15]. Wyniki przedstawiono jako aktywność przeciwutleniającą w mg Troloxu/g produktu oraz przeliczano na aktywność peptydów i aminokwasów (mg Troloxu/mg peptydów i mg Troloxu/mg aminokwasów).

Wyniki i dyskusja

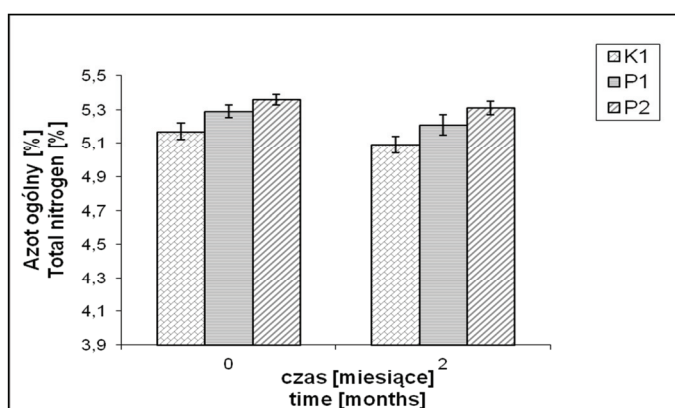
Wykazano wpływ dodatku probiotyku oraz okresu chłodniczego przechowywania na zmiany wartości pH (rys. 1). W próbach z probiotykiem oznaczono niższe wartości pH bezpośrednio po dojrzewaniu polędwic (5,85 - 5,86) i po okresie 2-miesięcznego chłodniczego ich przechowywania (5,32 - 5,41), w porównaniu z próbą kontrolną (odpowiednio 6,05 i 5,45).

Bezpośrednio po dojrzewaniu zawartość azotu ogólnego w próbach polędwic kształtowała się na poziomie 5,17 - 5,36 % (rys. 2). Po 2 miesiącach chłodniczego przechowywania we wszystkich próbach nastąpiło zmniejszenie zawartości azotu ogólnego o ok. 0,5 % oraz zachowanie relacji wartości między badanymi próbami.



Rys. 1. Wartość pH polędwicz surowo dojrzewających.

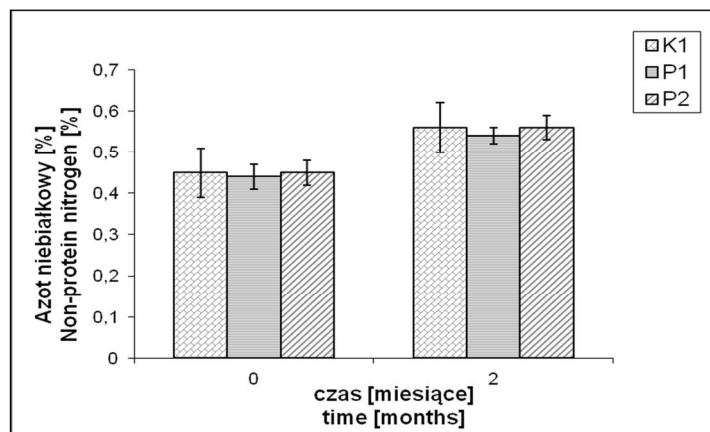
Fig. 1. Value of pH in raw-ripening pork loins.



Rys. 2. Zawartość azotu ogólnego w polędwiczach surowo dojrzewających.

Fig. 2. Content of total nitrogen in raw-ripening pork loins.

Wyniki badań zawartości azotu niebiałkowego w próbach bezpośrednio po dojrzewaniu były zbliżone i przybierały wartości z przedziału 0,44 - 0,45 % (rys. 3). We wszystkich wariantach polędwicz po okresie chłodniczego przechowywania stwierdzono zwiększenie zawartości azotu niebiałkowego. Największy wzrost wartości tego parametru po 2 miesiącach przechowywania wystąpił w próbie kontrolnej (K1) oraz w próbie z dodatkiem probiotyku i askorbinianu sodu (P2); wynosił on 0,11 %.



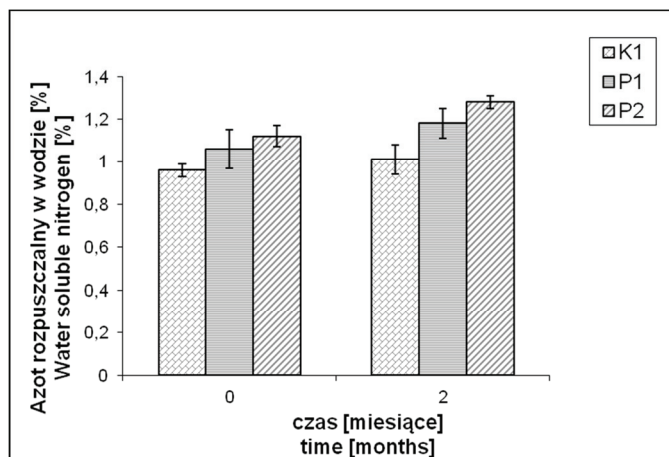
Rys. 3. Zawartość azotu niebiałkowego w polędwiczach surowo dojrzewających.

Fig. 3. Content of non-protein nitrogen in raw-ripening pork loins.

Obserwowany wzrost zawartości azotu niebiałkowego bezpośrednio po dojrzewaniu polędwic jest wynikiem nagromadzenia się produktów hydrolizy białek, przede wszystkim w wyniku aktywności proteolitycznej enzymów tkanki mięśniowej, o czym informują i inni autorzy [23, 24]. O'Halloran i wsp. [9] zaobserwowali wpływ niskiego pH mięsa wołowego na aktywność i uwalnianie katepsyny B i katepsyny L z lizosomów. Podobne tendencje wykazali również Berge i wsp. [2], określając aktywność enzymów lizosomalnych i degradację białek miofibrylarnych na podstawie obniżenia wartości pH po wstrzyknięciu kwasu mlekowego do mięsa wołowego. Sugeruje się, że niskie pH surowca może sprzyjać uwolnieniu katepsyn z lizosomów i wzrost ich aktywności [2, 9]. Zmiany aktywności poszczególnych katepsyn (B, L i H) w czasie dojrzewania szynek hiszpańskich zaobserwowali również Parreño i wsp. [10]. Natomiast Pomponio i wsp. [13], oceniając inną grupę egzogennych enzymów tkanki mięśniowej, zaobserwowali zmniejszenie aktywności kalpain wraz ze wzrostem kwasowości mięsa w czasie przechowywania poubojowego.

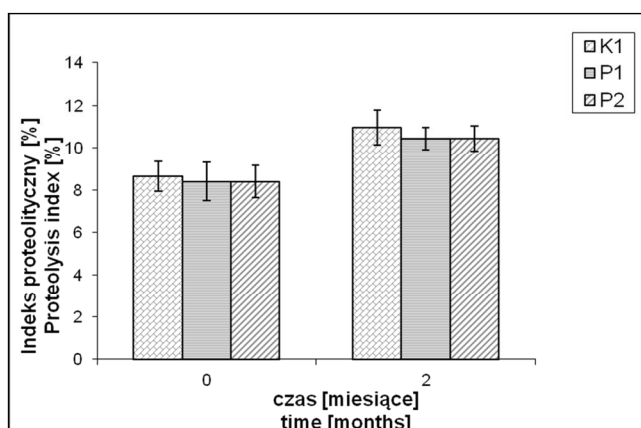
Analizując zawartość azotu rozpuszczalnego w wodzie po dojrzewaniu polędwic (rys. 4), zaobserwowano najniższą jego wartość w próbie kontrolnej (0,96 %), a najwyższą w próbie z probiotykiem i askorbinianem sodu (1,12 %). Najmniejsze zmiany azotu rozpuszczalnego w wodzie podczas przechowywania stwierdzono w próbie kontrolnej (0,05 %). Natomiast największe zmiany po przechowywaniu zaobserwowano w próbie z probiotykiem i askorbinianem sodu (0,16 %).

Wyniki indeksu proteolitycznego (rys. 5), który charakteryzuje szybkość zachodzących przemian proteolitycznych, wykazały zbliżone wartości we wszystkich wariantach badawczych bezpośrednio po dojrzewaniu (ok. 8,4 %) i po przechowywaniu (ok. 10,4 %).



Rys. 4. Zawartość azotu rozpuszczalnego w wodzie z polędwic surowo dojrzewających.

Fig. 4. Content of water soluble nitrogen in raw-ripening pork loins.

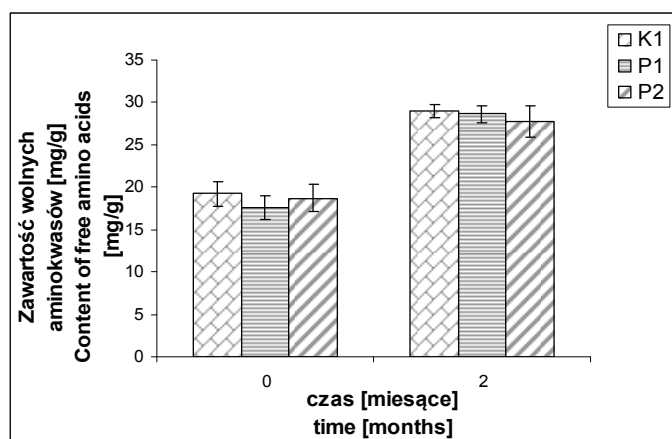


Rys. 5. Indeks proteolitycznych polędwic surowo dojrzewających.

Fig. 5. Proteolysis index in raw-ripening pork loins.

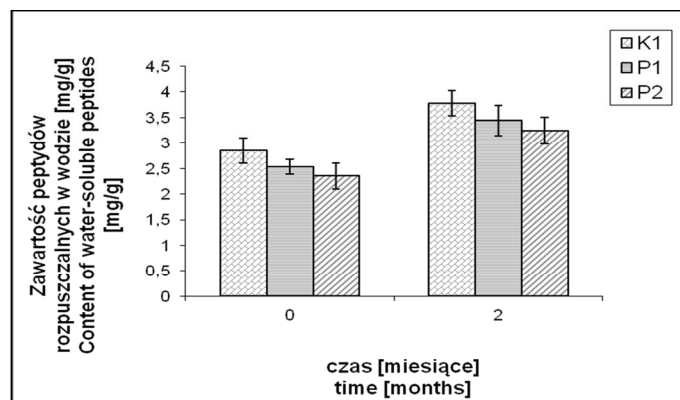
Zawartość wolnych aminokwasów po dojrzewaniu i po przechowywaniu była zróżnicowana w poszczególnych wariantach badawczych polędwic (rys. 6). Po 2-miesięcznym przechowywaniu największą zawartość wolnych aminokwasów oznaczono w próbie kontrolnej (19,23 mg/g), a najmniejszą w próbie z dodatkiem szczepu *Lb. casei* LOCK 0900 (17,60 mg/g). Największy przyrost zawartości wolnych aminokwasów podczas przechowywania zaobserwowano w próbie z dodatkiem probiotyku (o 11,00 mg/g), zaś najmniejszy w próbie z dodatkiem probiotyku i askorbinianu sodu (o 9,01 mg/g). Na zawartość aminokwasów w produkcie duży wpływ ma szybkość ich degradacji przez odpowiednie enzymy, których działanie ogranicza z kolei zwiększanie

zawartości soli kuchennej oraz niska aktywność wody [4, 19]. W prowadzonych badaniach obserwowano systematyczny ubytek wody we wszystkich próbach. Spowodowało to wzrost udziału soli kuchennej, która mogła hamować działanie aminopeptydaz. Tendencja ta wystąpiła zwłaszcza w próbie z probiotykiem (P1). Podobne zależności zaobserwowali Flores i wsp. [4], Toldrá i wsp. [24], Ruiz-Ramirez i wsp. [19] oraz Schivazappa i wsp. [22].



Rys. 6. Zawartość wolnych aminokwasów w polędwicach surowo dojrzewających.

Fig. 6. Content of free amino acids in raw-ripening pork loins.

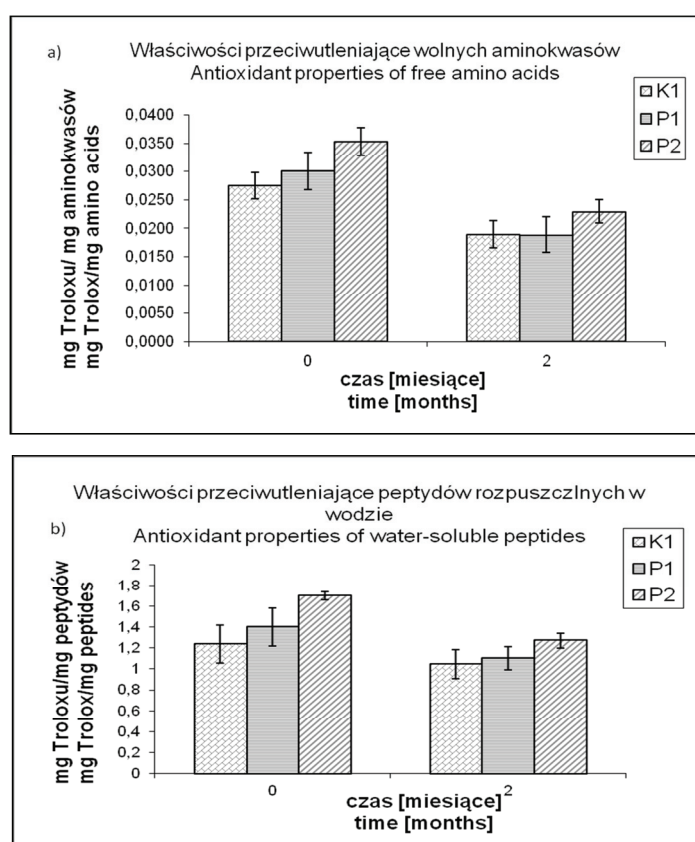


Rys. 7. Zawartość peptydów w polędwicach surowo dojrzewających.

Fig. 7. Content of peptides in raw-ripening pork loins.

Zawartość peptydów rozpuszczalnych w wodzie w czasie przechowywania prób polędwic przyrastała we wszystkich wariantach badawczych (rys. 7). Największą zawartość peptydów bezpośrednio po dojrzewaniu oznaczono w próbie kontrolnej

(2,85 mg/g), a najmniejszą w próbie z dodatkiem szczepu *Lb. casei* ŁOCK 0900 i askorbinianu sodu (2,35 mg/g). Jest możliwe, że było to wynikiem działania kalpain podczas dojrzewania, które do aktywności wymagają niskiego zakwaszenia (optymalne pH 7,0 - 7,5) [8, 24]. W próbie kontrolnej wartość pH była największa, dlatego prawdopodobnie aktywność tych enzymów zwiększyła się, czego efektem było zwiększenie zawartości peptydów rozpuszczalnych w wodzie. Po przechowywaniu największą zawartość peptydów rozpuszczalnych w wodzie zaobserwowano w próbie kontrolnej (3,78 mg/g); była ona większa o 0,34 mg/g od próby z probiotykiem (P1) i o 0,54 mg/g od próby z probiotykiem i askorbinianem sodu (P2).



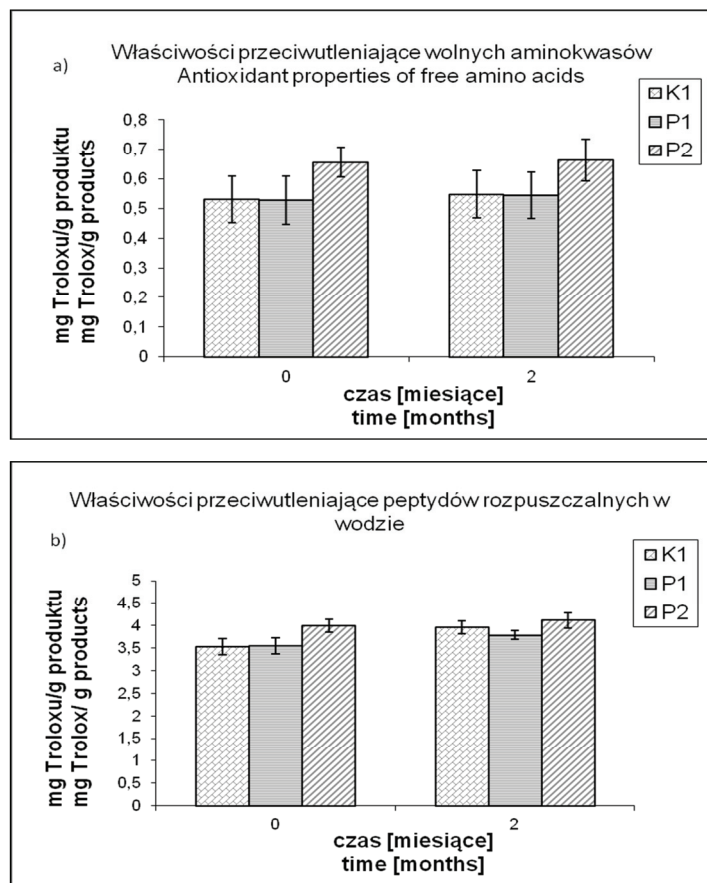
Rys. 8. Wygaszanie kationorodnika ABTS przez produkty proteolizy białek polędwicy surowo dojrzewających: a) właściwości przeciwutleniające wolnych aminokwasów b) właściwości przeciwutleniające peptydów rozpuszczalnych w wodzie.

Fig. 8. Extinction of ABTS^{•+} cation radical by proteolysis products of proteins in raw-ripening loins: a) antioxidant properties of free amino acids; b) antioxidant properties of water-soluble peptides.

Produkty proteolizy białek ocenianych prób polędwic po dojrzewaniu i chłodniczym przechowywaniu charakteryzowały się różną aktywnością przeciwrodnikową wobec kationorodnika ABTS^{•+} (rys. 8). Bardzo słabą aktywność peptydów stwierdzono w próbie kontrolnej bezpośrednio po dojrzewaniu (1,24 mg Troloxu/mg peptydów) i po chłodniczym przechowywaniu (1,05 mg Troloxu/mg peptydów) w porównaniu z próbami z probiotykiem (odpowiednio: 1,4 - 1,7 i 1,1 - 1,27 mg Troloxu/mg peptydów). Zdolność wygaszania wolnych rodników przez wolne aminokwasy była mniejsza w porównaniu z peptydami i kształtowała się we wszystkich próbach na poziomie 0,03 - 0,04 mg Troloxu/mg aminokwasów bezpośrednio po dojrzewaniu, natomiast podczas przechowywania zmniejszała się i po 2 miesiącach osiągnęła poziom 0,019 - 0,230 mg Troloxu/mg aminokwasów.

Zdolność wygaszania wolnych rodników przez produkty proteolizy białek analizowano również na podstawie ich zawartości w gramie produktu (mg Troloxu/g produktu). Aktywność przeciwrodnikowa produktów proteolizy białek bezpośrednio po dojrzewaniu i po chłodniczym przechowywaniu polędwic była zróżnicowana w poszczególnych próbach (rys. 9). Najwyższą aktywność przeciwrodnikową wolnych aminokwasów po dojrzewaniu stwierdzono w próbie z probiotykiem i askorbinianem sodu (0,66 mg Troloxu/g produktu), najniższą natomiast w próbie kontrolnej (0,53 mg Troloxu/g produktu). Najwyższą aktywność przeciwrodnikową peptydów rozpuszczalnych w wodzie po dojrzewaniu zaobserwowano w próbie z probiotykiem i askorbinianem sodu (4,0 mg Troloxu/g produktu), najniższą natomiast w próbie kontrolnej (3,53 mg Troloxu/g produktu). Aktywność przeciwrodnikowa wolnych aminokwasów i peptydów po 2-miesięcznym przechowywaniu, obliczana na gram produktu, wzrosła we wszystkich wariantach badawczych. Najniższą aktywnością wolnych aminokwasów po przechowywaniu charakteryzowała się próba z probiotykiem (0,54 mg Troloxu/g produktu), a najwyższą próba z probiotykiem i askorbinianem sodu (0,66 mg Troloxu/g produktu). Po przechowywaniu najwyższą zdolnością do wygaszania wolnych rodników przez peptydy charakteryzowała się próba z probiotykiem i askorbinianem sodu (4,12 mg Troloxu/g produktu), zaś najniższą próba z probiotykiem (3,79 mg Troloxu/g produktu).

Analizując profil wolnych aminokwasów bezpośrednio po dojrzewaniu polędwic stwierdzono większą zawartość tyrozyny i alaniny w próbach z probiotykiem (odpowiednio 0,37 mg/g; 0,95-0,98 mg/g) w porównaniu z próbą kontrolną (odpowiednio 0,32 mg/g; 0,94 mg/g) (tab. 1). Natomiast po 2 miesiącach chłodniczego przechowywania zaobserwowano większą zawartość alaniny i mniejszą tyrozyny w próbie kontrolnej (odpowiednio 1,24 mg/g i 0,37 mg/g), w porównaniu z próbami z probiotykiem (odpowiednio 1,17-1,22 mg/g i 0,39-0,42 mg/g). W próbach z probiotykiem (P1 i P2) po dojrzewaniu oznaczono również fosfoserynę (0,02 mg/g) oraz w próbie z probiotykiem i askorbinianem β -alaninę (0,12 mg/g), których nie stwierdzono w próbie



Rys. 9. Wygaszanie kationorodnika ABTS przez produkty proteolizy białek w 1 gramie polędwicy surowo dojrzewających: a) właściwości przeciwutleniające aminokwasów, b) właściwości przeciwutleniające peptydów rozpuszczalnych w wodzie.

Fig. 9. Extinction of ABTS^{•+} cation radical by proteolysis products of proteins in 1 gram of raw-ripening loins: a) antioxidant properties of free amino acids; b) antioxidant properties of water-soluble peptides.

kontrolnej (K1). Bezpośrednio po dojrzewaniu i po przechowywaniu zaobserwowano także większą zawartość argininy (0,41 - 0,43 mg/g) w próbach z probiotykiem (P1 i P2) w porównaniu z próbą kontrolną (odpowiednio 0,23 mg/g i 0,15 mg/g), więc można przypuszczać, że ich większe stężenie jest wynikiem działania enzymów zastosowanych bakterii probiotycznych. Sanz i wsp. [20] stwierdzili działanie proteolityczne bakterii *Lactobacillus casei* CRL 705 na podstawie degradacji białka sarkoplazmatycznego i miofibrylarnego. Zaobserwowali, że w wyniku degradacji białek przez szczep bakterii *Lactobacillus casei* CRL 705 powstało szczególnie dużo kwasu gluta-

minowego i argininy, co potwierdzono w niniejszych badaniach. Z kolei Rimaux i wsp. [16] wykazali degradację argininy przez szczep *Lactobacillus sakei* CTC 494. *Lactobacillus sakei*, występując w fermentowanych naturalnie mięsnych produktach, wykazuje zdolność do degradacji argininy, która stanowi dla nich źródło energii. Arginina prawdopodobnie ulega degradacji do cytruliny, następnie do ornityny, a końcowym produktem jest amoniak i ATP [14]. W badaniach własnych po dojrzewaniu i przechowywaniu stwierdzono większe nagromadzenie ornityny (0,44 mg/g i 0,68 mg/g) i cytruliny (0,18 mg/g i 0,12 mg/g) oraz mniejszą zawartość argininy (0,23 mg/g i 0,15 mg/g) w próbie kontrolnej, w porównaniu z próbami z probiotykiem, odpowiednio ornityna (0,07 - 0,34 mg/g i 0,24 - 0,43 mg/g), cytrulina (0,11 - 0,14 mg/g i 0,10 - 0,15 mg/g) i arginina (0,41 - 0,43 mg/g i 0,41 - 0,43 mg/g). Otrzymane wyniki mogą wskazywać na brak lub ograniczoną zdolność do degradacji argininy w badanych próbach przez szczep probiotyczny *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900. Oznaczona zawartość mocznika w próbach, jako produktu degradacji aminokwasów po dojrzewaniu i przechowywaniu, była największa w próbie kontrolnej (odpowiednio 3,59 mg/g i 5,15 mg/g). Otrzymane zależności potwierdzają większą degradację aminokwasów w próbie kontrolnej niż w próbach z probiotykiem. Można sądzić, że jest to wynikiem działania innych gatunków drobnoustrojów, które zostały wyeliminowane w próbach z probiotykiem.

Tabela 1

Profil wolnych aminokwasów [mg/g] po dojrzewaniu w polędwicach surowo dojrzewających, jednej serii badawczej.

Profile of free amino acids [mg/g] after aging in raw-ripening loins, of one research batch.

Aminokwas Amino acid	Próba / Sample					
	K1		P1		P2	
	Po dojrzewaniu After aging	Po 2 miesiącach przechowywania 2 months after storage	Po dojrzewaniu After aging	Po 2 miesiącach przechowywania 2 months after storage	Po dojrzewaniu After aging	Po 2 miesiącach przechowywania 2 months after storage
Ala	0,94	1,24	0,98	1,17	0,95	1,22
Arg	0,23	0,15	0,43	0,41	0,41	0,43
β-ala	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00
Citr	0,18	0,12	0,14	0,10	0,11	0,15
Gaba	0,17	0,67	0,06	0,32	0,04	0,29

c.d. Tab. 1

Gly	0,64	0,78	0,61	0,72	0,48	0,67
His	0,37	0,44	0,35	0,39	0,31	0,40
Ile	0,47	0,64	0,45	0,55	0,36	0,53
Glu	1,09	0,48	0,6	1,08	0,45	0,60
Leu	0,83	1,10	0,77	0,92	0,62	0,86
Lys	1,45	1,87	1,41	1,69	1,19	1,51
Met	0,30	0,39	0,30	0,34	0,24	0,32
Orn	0,44	0,68	0,34	0,43	0,07	0,24
Phe	0,44	0,58	0,41	0,48	0,32	0,43
PhSer	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
Pro	0,53	0,61	0,51	0,53	0,53	0,62
Ser	0,48	0,57	0,36	0,60	0,27	0,43
Tau	0,36	0,50	0,39	0,56	0,45	0,59
Thr	0,49	0,60	0,42	0,57	0,37	0,47
Tyr	0,32	0,37	0,37	0,39	0,37	0,42
Urea	3,59	5,15	3,06	4,45	2,41	4,40
Val	0,69	0,86	0,62	0,73	0,56	0,70
1mHis	1,11	1,29	1,27	1,29	1,28	1,36
Suma/ Total	15,12	19,05	13,87	17,72	11,93	16,64

Oznaczenia / Designations:

Ala – alanina / alanine; arg – arginina / arginine; β -ala – β -alanina / β -alanine; Citr – cytrulina / citruline; Gaba – kwas γ -aminomasłowy / γ -aminobutyric acid; Gly – glicyna / glycine; His – histydyna / histidine; Ile – izoleucyna / isoleucine; Glu – kwas glutaminowy / glutamic acid; Leu – leucyna / leucine; Lys – lizyna / lysine; Met – metionina / methionine; Orn – ornityna / ornithine; Phe – fenyloalanina / phenylalanine; Paser – fosfoseryna / phosphoserine; Pro – prolina / proline; Ser – seryna / serine; Tau – tauryna / taurine; Thr – treonina / threonine; Tyr – tyrozyna / tyrosine; Urea – mocznik / urea; Val – walina / valine; 1mHis – 1-metylohistydyna / 1-methylhistidine;

Zastosowany szczep bakterii probiotycznych w polędwicach wieprzowych surowo dojrzewających wpłynął na ograniczenie szybkości proteolizy białek oraz ilości nagromadzonych w nich peptydów rozpuszczalnych w wodzie. Peptydy wykazywały większą aktywność wygaszania wolnych rodników w porównaniu z próbą kontrolną. Dalsze poznanie mechanizmów przemian w produkcie wymaga kontynuacji badań.

Wnioski

1. Zastosowanie bakterii probiotycznych zmniejsza zakres przemian proteolitycznych zachodzących podczas dojrzewania i przechowywania polędwic wieprzowych.

2. W badanym okresie przechowywania we wszystkich próbach stwierdzono mniejszą aktywność przeciwdrobnikową produktów proteolizy białek, co może wskazywać na blokowanie lub rozpadanie się aktywnych grup w okresie chłodniczego składowania polędwicz.

Literatura

- [1] Bailey J.L.: Techniques in protein chemistry. Amsterdam : Elsevier Pub. Co., 1962. pp. 73-80.
- [2] Berge P., Ertbjerg P., Larsen L.M., Astruc T., Vignon X., Møller A.: Tenderization of beef by lactic acid injected at different times *post mortem*. Meat Sci., 2001, **57**, 347-357.
- [3] Fadda S., Sanz Y., Vignolo G., Aristoy M.C., Oliver G., Toldrá F.: Hydrolysis of pork muscle sarcoplasmic proteins by *Lactobacillus curvatus* and *Lactobacillus sake*. Appl. Environ. Microbiol., 1999, **65**, 578-584.
- [4] Flores M., Aristoy M.C., Toldra F.: Curing agents affect aminopeptidase activity from porcine skeletal muscle. Zeitschrift für Lebensmittel, Untersuchung und Forschung, 1997, **205**, 343-346.
- [5] Lowry O.H., Rosenbrough N.J., Farr A.L., Randall R.J.: Protein measurement with the Folin phenol reagent. J. Biol. Chem., 1951, **193**, 265-275.
- [6] Mikami M., Nagao M., Sekikawa M., Miura H., Hongo Y.: Effect of electrical stimulation in peptide and free amino acid contents of beef homogenate and sarcoplasm during storage. Jap. Anim. Technol., 1994, **65**, 1034-1043.
- [7] Molina I., Toldrá F.: Detection of proteolytic activity in microorganism isolated from dry-cured ham. J. Food Sci., 1992, **56** (6), 1308-1310.
- [8] Nowak M.: Rola kalpain w procesie kruszenia mięsa. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2005, **1** (42), 5-17.
- [9] O'Halloran G.R., Troy D.J., Buckley D.J., Reville W.J.: The role of endogenous proteases in the tenderisation of fast glycolysing muscle. Meat Sci., 1997, **47**, 187-210.
- [10] Parreño M., Cussó R., Gil M., Sárraga C.: Development of cathepsin B, L and H activities and cystatin-like activity during two different manufacturing processes for Spanish dry-cured ham. Food Chem., 1994, **49**, 15-21.
- [11] PN-75/A 04018. Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- [12] PN-ISO 2917:2001. Mięso i przetwory mięsne. Pomiar pH (metoda odwoławcza).
- [13] Pomponio L., Ertbjerg P., Karlsson A.H., Costa L.N., Lametach R.: Influence of early pH decline on calpain activity in porcine muscle. Meat Sci., 2010, **85**, 110-114.
- [14] Poolman B., Driessen A.J.M., Konings W.N.: Regulation of arginine-ornithine exchange and the arginine deiminase pathway in *Streptococcus lactis*. J. Bacteriol., 1987, **169**, 5597-5604.
- [15] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: Antioxidants activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biology & Medicine, 1999, **26**, 1231-1237.
- [16] Rimaux T., Vrancken G., Pothakos V., Maes D., De Vuyst L., Leroy F.: The kinetics of the arginine deiminase pathway in the meat starter culture *Lactobacillus sakei* CTC 494 are pH-dependent. Food Microbiol., 2011, **28** (3), 597-604.
- [17] Rodriguez M., Núñez F., Cordoba J.J., Bermudez M.E., Asensio M.A.: Evaluation of proteolytic activity of micro-organisms isolated from dry cured ham. J. Appl. Microbiol., 1998, **85**, 905-912.
- [18] Roseiro L.C., Santos C., Sol M., Borges M.J., Anjos M., Gonçalves H., Carvalho A.S.: Proteolysis in Painho de Portalegre dry fermented sausage in relation to ripening time and salt content. Meat Sci., 2008, **79**, 784-794.

- [19] Ruiz-Ramirez J., Arnau J., Serra X., Gou P.: Relationship between water content, NaCl content, pH and texture parameters in dry-cured muscles. *Meat Sci.*, 2005, **70**, 579-587.
- [20] Sanz Y., Fadda S., Vignolo G., Aristoy M.C., Oliver G., Toldrá F.: Hydrolytic action of *Lactobacillus casei* CRL 705 on pork muscle sarcoplasmic and myofibrillar proteins. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 3441-3448.
- [21] Sanz Y., Fadda S., Vignolo G., Aristoy M.C., Oliver G., Toldrá F.: Hydrolysis of muscle myofibrillar proteins by *Lactobacillus curvatus* and *Lactobacillus sake*. *Int. J. Food Microbiol.*, 1999, **53**, 115-125.
- [22] Schivazappa C., Degni M., Nanni Costa L., Russo V., Buttazzoni L., Virgili R.: Analysis of raw meat to predict proteolysis in Parma ham. *Meat Sci.*, 2002, **60**, 77-83.
- [23] Sentandreu M.A., Coulis G., Ouali A.: Role of muscle endopeptidases and their inhibitors in meat tenderness. *Food Sci. Technol.*, 2002, **13**, 400-421.
- [24] Toldra F., Rico E., Flores J.: Activities of pork muscle proteases in model cured meat systems. *Biochimie.*, 1992, **74**, 291-296.
- [25] Wang F.S.: Lipolytic and proteolytic properties of dry-cured boneless hams ripened in modified atmospheres. *Meat Sci.*, 2001, **59**, 15-22.

PROTEOLYSIS OF PROTEINS IN RAW-RIPENING MEAT PRODUCTS USING *LACTOBACILLUS CASEI* LOCK 0900 PROBIOTIC STRAIN

S u m m a r y

The objective of the research performed was to determine the effect of *Lactobacillus casei* LOCK 900 probiotic strain on the proteolysis of protein in raw-ripening pork loins.

The research material consisted of raw-ripening pork loins with the use of probiotic strain of *Lactobacillus casei* LOCK 900. Changes were assessed immediately after the completed aging and 2 months after cool storage. Three loin variants were prepared for investigation: a control sample without the probiotic, a sample with the probiotic, and a sample with the probiotic and sodium ascorbate added. There were determined: proteolysis index, water content of water-soluble nitrogen, free amino acid, water-soluble peptides; the antioxidant activity of protein proteolysis products towards ABTS⁺ cation radical was assessed.

The presence of probiotic strain during the aging process of raw-ripening pork loins caused the rate of proteolytic changes during cool storage to be suppressed. The highest proteolysis index was found 2 months after cool storage in the control sample (10.96 %) and it was higher by 0.51 % compared to the sample with the probiotic and sodium ascorbate (P2) and by 0.52 % compared to the sample with the probiotic (P1). In the samples containing the probiotic added, 2 months after cool storage, the determined amount of free amino acids was lower (28.61 - 28.71 mg/g) compared to the control sample (29.02 mg/g). The control sample contained more peptides after aging (2.85 mg/g) and after storage (3.78 mg/g) versus the samples with the probiotic added (2.35 - 2.53 mg/g after aging and 3.24 - 3.44 mg/g after storage, respectively). After aging, the aqueous extracts of peptides in the samples with the probiotic were characterized by the highest antiradical activity of (1.4 - 1.7 mg Trolox/mg of peptides), and the free amino acids in the control sample were characterized by the lowest antiradical activity (0.03 mg Trolox/mg of amino acids).

Key words: raw-ripening loins, probiotic, products of proteolysis, antioxidant activity 

EWELINA WĘSIERSKA, MAREK SZOŁTYSIK, MAŁGORZATA BĄCZKOWICZ,
ANETA PARYS, ANNA WRÓBLEWSKA

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH SUROWYCH WĘDLIN DOJRZEWAJĄCYCH

Streszczenie

Celem pracy było porównanie podstawowego składu chemicznego, stopnia zaawansowania przemian proteolitycznych i lipolitycznych, składu jakościowego i ilościowego mikroflory oraz jakości sensorycznej wybranych wędzonek i kielbas surowych dojrzewających. Na podstawie różnic zawartości wolnych grup aminowych, wolnych kwasów tłuszczowych oraz odmiennych profili lotnych związków zapachowych stwierdzono dużą zmienność badanych wędlin. Rozwój bakterii kwasu mlekowego oraz kumulacja wolnych kwasów tłuszczowych wpłynęły na obniżenie pH wędlin. Prosciutto crudo oraz kumpia zawierały najwięcej pałeczek mlekowych (odpowiednio: 5,8 i 5,6 log jtk/g), ziarniaków mlekowych (odpowiednio: 7,8 i 7,3 log jtk/g) oraz wolnych kwasów tłuszczowych w grupie wędzonek (odpowiednio: 883 i 1400 mg/kg). Na skutek dynamicznie postępującej proteolizy pH kumpii (5,3) było wyższe niż pH prosciutto crudo (5,2). W grupie kielbas najniższym pH (od 5,14 do 5,26) oraz największą liczbą pałeczek mlekowych (od 5,00 do 5,90 log jtk/g), ziarniaków mlekowych (od 6,90 do 7,90 log jtk/g) oraz wolnych kwasów tłuszczowych (od 760 do 880 mg/kg) charakteryzowały się kindziuki. Lotne związki zapachowe, będące produktami fermentacji sacharydów (octan metylu, octan etylu) oraz przemian metabolicznych komórek (kwas octowy, kwas butanowy) potwierdziły dużą aktywność enzymatyczną mikroorganizmów w procesie dojrzewania badanych wędlin.

Słowa kluczowe: wyroby mięsne, dojrzewanie, proteoliza, lipoliza, lotne związki zapachowe, jakość sensoryczna, mikroflora

Wprowadzenie

Surowe wędliny dojrzewające stanowią ważny segment produktów regionalnych Suwalszczyzny, podobnie jak ma to miejsce we: Włoszech, Hiszpanii, Portugalii oraz Francji [2]. Podlaskie tradycje wędliniarskie związane są z mięsem wieprzowym. Wa-

Dr E. Węsierska, mgr inż. A. Parys, mgr inż. A. Wróblewska, Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, dr M. Bączkiewicz, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, dr inż. M. Szoltysik, Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chelmońskiego 37/41, 51-630 Wrocław

runki środowiskowe, a przede wszystkim wielonarodowość i wielokulturowość pogranicza Polski, Litwy i Białorusi służyły wymianie doświadczeń i dopracowaniu receptur. Solenie na sucho utrzymywało, a dodatek ziół, takich jak: pieprz, ziele angielskie, liście laurowe, kolendra oraz goździki kształtował aromat wędlin dojrzewających nawet półtora roku. Wędzenie zimnym dymem trwa od 2 do 3 tygodni, z przerwami, 3 - 4 razy na dzień. Mniejsze sztuki wędlin wędzone są przez 10 - 12 dni. Do wędzenia używa się dymu jałowcowego, olchowego i z wiórów dębowych. Większość popularnych wędlin Podlasia może występować jako produkty wędzone lub niewędzone suszone [3]. Obecnie popyt na tradycyjne surowe wyroby mięsne w Polsce sukcesywnie wzrasta. W ofercie handlowej znajdują się wędliny o nazwach: „kumpiak”, „kumpia”, „kindziuk”, które pierwotnie wytwarzane były na terenach stanowiących zlewnię rzeki Niemen – na kresach suwalsko-wileńskich.

Celem pracy było porównanie podstawowego składu chemicznego, stopnia zaawansowania przemian proteolitycznych i lipolitycznych, składu jakościowego i ilościowego mikroflory oraz jakości sensorycznej wybranych wędzonek i kielbas surowych dojrzewających produkowanych w Polsce z produktami wytwarzanymi we Włoszech i Francji.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań były wieprzowe wędzonki oraz kielbasy surowe dojrzewające, w tym wyroby tradycyjne lokalnych producentów województwa podlaskiego oraz wędliny dostępne w handlu detalicznym, produkowane przez uznanych na rynku europejskim producentów wędlin i wyrobów mięsnych (tab. 1). Badaniom poddano 3 batony każdego sortymentu.

Zakupione wędliny, przechowane w warunkach chłodniczych (4 - 6 °C), przesłano kurierem do partnerskich laboratoriów w ciągu do 24 h od momentu zakupu. Po wydzieleniu materiału do oceny sensorycznej, aseptycznie odważano 10 g każdego produktu, rozdrabniano (Stomacher 80, Seward), rozcieńczano i wykonywano posiewy mikrobiologiczne zgodnie z Polskimi Normami [16, 19]. Pozostałą część materiału rozdrabniano przy użyciu miksera kuchennego (Multiquick Professional, Braun) i przeznaczano do badań fizykochemicznych oraz biochemicznych.

W wędlinach oznaczano zawartość: wody [21], białka [15], tłuszczu [20], soli [23] oraz składników mineralnych w postaci popiołu [22]. Wykonywano pomiar aktywności wody (LabMaster- a_w , Novasina) oraz mierzono pH (pH-metr CP-411 z elektrodą PP-3, Elmetron) w wodnym homogenacie (stosunek masy 1 : 3). Zawartość wolnych grup aminowych we frakcji wodnej i frakcji rozpuszczalnej w kwasie fosfowolframowym (PTA, Fluka) oznaczano przy użyciu kwasu 2,4,6-trinitrobenzenosulfonowego (TNBS, Sigma) [5]. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych oznaczano metodą chromatografii gazowej (Agilent Technologies 6890N, detektor

Tabela 1

Wybrane wyroby surowe dojrzewające.
Selected ripening raw meat products.

Materiał / Material					
Wędzonki / Smoked products			Kielbasy / Sausages		
Product Product	Surowce mięsne Raw meat materials	Symbol	Produkt Product	Surowce mięsne Raw meat materials	Symbol
Kumpiak 1	schab / pork loin	KM 1	Kindziuk 1	schab, szynka, karkówka, boczek pork loin, pork ham, pork neck, bacon	KD 1
Kumpiak 2	szynka / pork ham	KM 2	Kindziuk 2	schab, szynka, karkówka, boczek pork loin, pork ham, pork neck, bacon	KD 2
Kumpia wieprzowa	łopatka / pork shoulder	KM 3	Kindziuk 3	schab, szynka, łopatka pork loin, pork ham, pork shoulder	KD 3
Prosciutto crudo 1	szynka / pork ham	PRC 1	Saucisson 1	wieprzowina, tłuszcz wieprzowy pork meat, pork fat	SCS 1
Prosciutto crudo 2	szynka / pork ham	PRC 2	Saucisson 2	wieprzowina, tłuszcz wieprzowy pork meat, pork fat	SCS 2

Agilent Technologies 5973), w warunkach: kolumna 60 m × 250 μm × 0,25 μm, temp. 140 °C (5 min) do 240 °C (4 °C/min), gaz nośny hel (20 cm³/s), split 100 : 1. Lotne związki zapachowe ekstrahowano z wodnego homogenatu (1 : 1 m/v), inkubowanego w temp. 50 °C techniką mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME), wykorzystując dwie fazy stacjonarne Carboxen/polidimetylosiloksan (CAR/PDMS) i Carbowax/diwinylobenzen (CW/DVB). Termiczną desorpcję analizowanych substancji prowadzono w dozowniku chromatografu gazowego, eksponując włókno mikrostrzykawki przez 3 min w temp. 240 °C. Rozdział wykonywano metodą chromatografii gazowej w następujących warunkach: kolumna 60 m × 250 μm × 0,25 μm, temp. 40 °C (5 min) do 240 °C (4 °C/min), gaz nośny hel (20 cm³/s), split 100 : 1. Identyfikację substancji wykonywano na podstawie analizy porównawczej widm masowych z komercyjną biblioteką widm NIST. Wędliny oceniano za pomocą 5-punktowej skali, przyjmując następujące poziomy jakości: 4,51 - 5,00 (bardzo dobry); 3,51 - 4,50 (dobry); 2,51 - 3,50 (dostateczny); 1,00 - 2,50 (niedostateczny). Ocenę przeprowadzał przeszkolony panel sensoryczny składający się z 10 osób. Ocenianym wyróżnikom przypisano następujące współczynniki ważkości: 0,08 (wygląd ogólny), 0,08 (barwa), 0,08 (struktura), 0,08 (związanie plastrów), 0,1 (zapach - natężenie), 0,1 (zapach - pożądalność), 0,08 (so-

czystość), 0,1 (kruchosc), 0,1 (słoność) oraz 0,1 (smak – natężenie) i 0,1 (smak – pożądalność). W badanych produktach oznaczano następujące grupy mikroorganizmów: drobnoustroje tlenowe mezofilne, pałeczki mlekowe, paciorkowce mlekowe, gronkowce koagulazo-ujemne i mikrokoki oraz *Bacillus cereus*.

Wyniki badań, jako średnie z trzech powtórzeń, opracowano statystycznie w programie Statistica 8,0, przeprowadzając jednoczynnikową analizę wariancji. Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi weryfikowano testami Scheffe’a i Duncan na poziomie istotności $p < 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Badane produkty spełniały wymagania Polskich Norm [17, 18] dotyczących surowych wędlin dojrzewających pod względem zawartości wody, białka oraz tłuszczu (tab. 2).

Wędzonki zawierały od 48,9 do 65,9 % wody, a kielbasy od 43,6 do 51,8 %. Zawartość białka badanych wyrobów w wędzoncek wynosiła od 22 do 29,8 % a w kielbasach od 28,2 do 29,6 %. W większości badanych produktów stwierdzono małą zawartość tłuszczu, tj. w szynkach poniżej 18,1%, w polędwicach poniżej 8,2 % i w kielbasach surowych poniżej 19,8 %. Wędzonki charakteryzowały się dużą zawartością soli (3,1 - 7,0 %), zbliżonymi wartościami a_w (0,89 - 0,92) oraz pH (5,2 - 5,4). W kielbasach, przy zawartości soli rzędu 3,9 - 5,9 %, a_w , utrzymywała się na poziomie 0,85 - 0,94 a pH 5,1 - 5,3. Najniższe wartości a_w oznaczono w kielbasie saucisson 2. Niska a_w była wynikiem podsuszania, dużej zawartości soli oraz przemian biochemicznych, zmieniających mikrostrukturę wyrobów [7]. Rozkład niektórych niskocząsteczkowych składników tkankowych w reakcjach enzymatycznych przy odpowiednio niskim pH mógł być dodatkowym czynnikiem obniżającym a_w [7, 14].

Największą zawartością wolnych grup aminowych rozpuszczalnych w wodzie i PTA charakteryzowały się kumpia (3467,7 i 457,0 $\mu\text{M Gly}/100\text{ g}$) w grupie wędzonek oraz kindziuki 2 i 3 (18875,7 i 239,7 $\mu\text{M Gly}/100\text{ g}$ oraz 1744,0 i 212,3 $\mu\text{M Gly}/100\text{ g}$) w grupie kielbas (tab. 3). Wolne grupy aminowe rozpuszczalne w wodzie wskazały na obecność produktów proteolizy białek mięsa. Grupy rozpuszczalne w PTA wyszczególniły frakcję niskocząsteczkową, krótkie peptydy i wolne aminokwasy [5]. Zaawansowanie przemian proteolitycznych w kumpii oraz w obu kindziukach potwierdził stosunek azotu rozpuszczalnego do ogólnego, odpowiednio: 19,6; 12,4 i 11,6 % (tab. 3).

Zawartość wybranych kwasów tłuszczowych przedstawiono w tab. 4. Najbardziej zaawansowane zmiany lipolityczne w grupie wędzonek stwierdzono w kumpii (suma wolnych kwasów tłuszczowych wyniosła 1400,0 mg/kg) oraz w prosciutto crudo 2 (883,0 mg/kg).

T a b e l a 2

Zawartość podstawowych składników oraz właściwości fizykochemiczne surowych wędlin dojrzewających.
Content of basic components in and physicochemical properties of ripening raw meat products.

Produkt Product	Właściwości fizykochemiczne / Physicochemical properties Chemical composition [%], a_w and pH									
	Woda / Water [%]		Białko / Protein [%]		Tłuszcz / Fat [%]		Sól / Salt [%]		Popiół / Ash [%]	
	$\bar{x}$ s / SD		$\bar{x}$ s / SD		$\bar{x}$ s / SD		$\bar{x}$ s / SD		$\bar{x}$ s / SD	
	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD
Wędzonki / Smoked meat products										
KM 1	61,84 ^a	0,25	22,02 ^a	0,07	8,20 ^a	0,05	6,51 ^a	0,10	8,73 ^a	0,07
KM 2	65,93 ^b	0,10	23,82 ^b	0,11	3,49 ^b	0,33	4,88 ^b	0,14	7,14 ^b	0,23
KM 3	48,91 ^c	0,16	25,34 ^c	0,28	17,55 ^c	0,38	6,86 ^c	0,13	8,87 ^a	0,14
PRC 1	46,26 ^d	0,23	29,78 ^d	0,21	15,99 ^d	0,02	6,97 ^c	0,05	8,42 ^a	0,50
PRC 2	49,48 ^e	0,25	27,54 ^e	0,15	18,13 ^e	0,05	3,08 ^d	0,08	4,99 ^c	0,01
Kiełbasy / Sausages										
KD 1	45,36 ^a	0,21	31,34 ^a	0,23	16,99 ^a	0,19	5,31 ^a	0,10	7,04 ^a	0,07
KD 2	46,76 ^b	0,20	27,40 ^b	0,65	18,88 ^b	0,13	5,87 ^b	0,08	7,72 ^b	0,11
KD 3	51,77 ^c	0,37	29,64 ^b	0,41	12,37 ^c	0,22	4,92 ^c	0,04	6,91 ^c	0,01
SCS 1	47,52 ^d	0,39	28,19 ^c	0,11	18,32 ^b	0,20	3,93 ^d	0,12	6,00 ^d	0,01
SCS 2	43,65 ^e	0,53	28,29 ^c	0,27	19,79 ^d	0,20	3,90 ^d	0,11	7,83 ^b	0,02
Objaśnienia: / Explanatory notes:										
$\bar{x}$ – wartość średnia / mean value, s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation ; n = 3;										
a, b, c – różne litery w tej samej kolumnie oznaczają statystycznie istotne różnice pomiędzy wartościami średnimi przy $p < 0,05$ w grupie wędzonek oraz w grupie kiełbas / different letters in the same column indicate statistically significant differences between means at $p < 0.05$ in the group of smoked meat products, as well as in the group of sausages.										

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x}$ – wartość średnia / mean value, s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation ; n = 3;

a, b, c – różne litery w tej samej kolumnie oznaczają statystycznie istotne różnice pomiędzy wartościami średnimi przy $p < 0,05$ w grupie wędzonek oraz w grupie kiełbas / different letters in the same column indicate statistically significant differences between means at $p < 0.05$ in the group of smoked meat products, as well as in the group of sausages.

T a b e l a 3

Wolne grupy aminowe oraz stosunek azotu rozpuszczalnego do ogólnego w surowych wędlin dojrzewających.
Free amino groups and water-soluble nitrogen/total nitrogen ratio in ripening raw meat products.

Produkt Product	Grupy aminowe rozpuszczalne w wodzie Water-soluble free amine groups [μM Gly/100 g]		Grupy aminowe rozpuszczalne w PTA PTA-soluble free amino groups [μM Gly/100 g]		N rozpuszczalny/N ogólny N solubl/N total [%]	
	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD
Wędzonki / Smoked meat products						
KM 1	602,67 ^a	1,15	-	-	5,25 ^a	0,03
KM 2	687,67 ^b	4,16	-	-	5,75 ^b	0,08
KM 3	3467,67 ^c	18,93	457,00 ^a	4,58	19,65 ^c	0,32
PRC 1	686,00 ^b	2,00	56,00 ^b	1,02	6,18 ^d	0,04
PRC 2	1345,33 ^d	1,53	199,33 ^c	1,53	10,16 ^e	0,03
Kielbasy / Sausages						
KD 1	753,33 ^a	1,53	75,33 ^a	1,53	7,57 ^a	0,04
KD 2	1875,67 ^b	3,05	239,67 ^b	3,05	12,42 ^b	0,16
KD 3	1744,00 ^c	1,00	212,33 ^c	1,53	11,57 ^c	0,38
SCS 1	945,00 ^d	3,00	123,67 ^d	1,53	9,66 ^d	0,04
SCS 2	985,33 ^e	3,05	149,33 ^e	1,53	9,97 ^e	0,04

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

(-) nie wykryto / not detected.

T a b e l a 4

Wolne kwasy tłuszczowe surowych wędlin dojrzewających.
Free fatty acids in ripening raw meat products.

Produkt Product	Wolne kwasy tłuszczowe / Free fatty acids [mg/kg]													
	C _{14:0}		C _{16:0}		C _{16:1}		C _{18:0}		C _{18:1}		C _{18:2}			
	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD
Wędzonki / Smoked meat products														
KM 1	-	-	55,67 ^a	0,58	-	-	45,33 ^a	0,58	79,00 ^a	1,00	7,00 ^a	1,00		
KM 2	-	-	39,00 ^b	1,00	-	-	38,33 ^b	1,15	61,67 ^b	1,53	9,33 ^b	1,53		
KM 3	38,33 ^a	3,51	375,67 ^c	6,11	48,67 ^a	0,58	233,33 ^c	2,08	644,67 ^c	2,52	63,33 ^c	1,15		
PRC 1	15,33 ^b	0,58	164,67 ^d	0,58	5,33 ^b	0,58	87,67 ^d	2,08	280,00 ^d	4,00	19,67 ^d	2,08		
PRC 2	28,00 ^c	2,65	190,33 ^e	1,53	11,67 ^c	1,53	112,67 ^e	1,53	484,67 ^e	2,08	55,67 ^e	1,53		
Kiełbasy / Sausages														
KD 1	6,67 ^a	0,58	212,33 ^a	1,53	5,33 ^a	0,58	105,33 ^a	0,58	427,00 ^a	2,08	29,33 ^a	1,53		
KD 2	12,67 ^b	1,53	195,30 ^b	1,53	25,33 ^b	0,58	125,30 ^b	0,58	387,67 ^b	0,11	18,33 ^b	1,53		
KD 3	22,33 ^c	1,53	237,67 ^c	1,53	11,33 ^c	0,58	165,67 ^c	3,21	410,67 ^c	1,53	32,00 ^c	1,00		
SCS 1	7,33 ^a	0,58	90,33 ^d	1,53	4,00 ^a	1,00	72,33 ^d	1,53	105,00 ^d	1,00	28,33 ^a	1,53		
SCS 2	8,33 ^a	0,58	128,00 ^e	2,65	4,00 ^a	0,58	63,00 ^e	1,00	178,00 ^e	2,65	38,67 ^d	2,08		

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

(-) nie wykryto / not detected.

Najwięcej wolnych kwasów tłuszczowych oznaczono w kindziuku 3 (879,7 mg/kg), a w pozostałych kindziukach od 764,0 do 786,0 mg/kg. We wszystkich wędlinach dominowały kwasy: oleinowy, palmitynowy, stearynowy, następnie linolowy, mirystynowy i palmitooleinowy. Kwasów o krótszych $C < 6$ oraz dłuższych $C > 20$ łańcuchach nie stwierdzono. Podobną tendencję opisali Patrignani i wsp. [14] oraz Martín-Sánchez i wsp. [7]. Według Ansorena i wsp. [1] oraz Lücke [6] obecne w wędlinach kwasy o dłuższych łańcuchach (C14 - C18) stają się prekursorami lotnych związków zapachowych w czasie dojrzewania. Korzystając z opracowań Meynier i wsp. [9], Olivares i wsp. [13] Schmidt i wsp. [24] oraz Spazziani i wsp. [25], oznaczone lotne związki zapachowe pogrupowano zgodnie z ich prawdopodobnym źródłem pochodzenia. Produktami degradacji, a następnie utlenienia kwasów tłuszczowych badanych wędlin dojrzewających były: aldehydy (pentanal, 2-pentanal, heksanal, oktanal), ketony (2-butanon, 2-pentanon, 2-heptanon) oraz kwas butanowy, który mógł powstać również w procesach katabolizmu sacharydów (tab. 5). Produktami degradacji aminokwasów były przede wszystkim alkohole, m.in. 3-metylo-1-butanol oraz 2-metylo-1-butanol. Octan metylu, octan etylu, 3-hydroksy-2-butanon to produkty fermentacji sacharydów, które wraz z kwasem octowym i butanowym potwierdziły aktywność metaboliczną drobnoustrojów. Estry mogły powstać w reakcji przekształcania alkoholi w aldehydy, a następnie w kwasy. Stahnke [26] oraz Montel i wsp. [12] dowiedli, że obecność 1-propanolu, 3-metylobutanalu oraz 1-butanolu kształtuje charakterystyczny aromat wędlin fermentowanych. Wymienione 3 związki występowały tylko w kumpii.

Opinii na temat dynamiki powstawania lotnych związków zapachowych w czasie dojrzewania wędlin jest wiele. Ansorena i wsp. [1], Mateo i wsp. [8], Misharina i wsp. [10] oraz Sunesen i wsp. [27] udowodnili, że stężenie większości lotnych związków zwiększa się w czasie dojrzewania sukcesywnie, a ich skład, szczególnie związków powstałych z przekształcenia aminokwasów rozgałęzionych (leucyny, izoleucyny, waliny), jest zależny od metody produkcji. Olivares i wsp. [13] wykazali jednak, że związki, takie jak: 3-metylobutanal, 2-metylobutanal, oktanal oraz diacetyl powstają w początkowej fazie dojrzewania. Natomiast propanal, pentanal, heksanal, nonanal, kwas 3-metylobutanowy oraz 2-metylopropanowy są identyfikowane dopiero pod koniec produkcji. Węsierska i wsp. [29] wykazali, że większość wymienionych powyżej związków powstaje po pierwszych 4 tygodniach tradycyjnego dojrzewania kumpii, a ich udział procentowy w puli związków identyfikowanych zwiększa się do 12. tygodnia, czyli do momentu zakończenia produkcji.

Wyniki oceny sensorycznej potwierdziły wysoki udział lotnych związków w kształtowaniu smaku i zapachu kumpii (tab. 6).

Tabela 5

Lotne związki zapachowe surowych wędlin dojrzewających (n = 1).

Volatile aromatic compounds in ripening raw meat products (n = 1).

Związki lotne Volatile compounds	Produkt / Product									
	KM 1	KM 2	KM 3	PRC 1	PRC 2	KD 1	KD 2	KD 3	SCS 1	SCS 2
Aldehydy / Aldehydes										
propanal / propanal	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+
3-metylobutanal 3-methylbutanal	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+
pentanal / pentanal	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-
2-pentanal / 2-pentanal	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
hexanal / hexanal	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
octanal / octanal	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
nonanal / nonanal	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
Ketony / Ketones										
2-butanon / 2-butanone	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
2-pentanon / 2-pentanone	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
3-hydroksy-2-butanon 3-hydroxy-2-butanone	-	-	+	-	+	+	-	-	-	+
2-heptanon / 2-heptanone	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
2-nonanon / 2-nonanone	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
Alkohole / Alcohols										
1-propanol / 1-propanol	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
2-butanol / 2-butanol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
1-butanol / 1-butanol	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+
1-penten-3-ol / 1-penten-	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+
2-pentanol / 2-pentanol	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+
3-metylobutanol-1 3-methyl-3-buten-1-ol	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
3-metylobutanol-1 3-methyl-1-butanol	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
2-metylobutanol-1 2-methyl-1-butanol	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+
2-metylo-2-buten-1-ol 2-methyl-2-buten-1-ol	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-
1,3-butanodiol / 1,3-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+
Kwasy / Acids										
kwas octowy / acetic acid	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+
kwas butanowy / butanoic	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+
Estry / Esters										
octan metylu / methyl ace-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+
octan etylu / ethyl acetate	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+

Objaśnienie: / Explanatory note: (-) nie wykryto / not detected.

Tabela 6

Jakość sensoryczna surowych wędlin dojrzewających.
Sensory quality of ripening raw meat products.

Wyróżniki Distinguishing features		Produkt / Product																													
		Wędzonki / Smoked meat products									Kiełbasy / Sausages																				
		KM 1			KM 2			KM 3			PRC 1			PRC 2			KD 1			KD 2			KD 3			SCS 1			SCS 2		
		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD		$\bar{x}$	SD	
Wygląd ogólny Overall appearance	4,30 ^a	0,35		4,70 ^b	0,35		3,60 ^c	0,66		3,90 ^d	0,57		3,70 ^e	0,48		3,95 ^a	0,37		3,45 ^b	0,44		3,75 ^c	0,26		3,65 ^d	0,41		4,00 ^e	0,62		
	4,40 ^a	0,46		4,20 ^b	0,35		3,50 ^c	0,41		3,95 ^d	0,37		3,85 ^e	0,41		4,00 ^a	0,33		3,50 ^b	0,41		3,75 ^c	0,26		3,85 ^d	0,24		3,85 ^d	0,24		
Barwa na przekroju Cross-section colour	4,00 ^a	0,53		4,35 ^b	0,58		3,55 ^c	0,50		4,08 ^a	0,49		4,20 ^d	0,48		3,85 ^a	0,47		3,60 ^b	0,46		3,50 ^c	0,41		3,65 ^d	0,41		3,50 ^c	0,41		
Struktura na przekroju Cross-section structure	4,45 ^a	0,44		4,50 ^b	0,41		4,00 ^c	0,53		3,60 ^d	0,66		3,70 ^e	0,75		4,20 ^a	0,48		4,30 ^b	0,48		4,15 ^c	0,34		3,60 ^d	0,66		3,70 ^e	0,75		
Związanie / Binding	Intensywność Intensity	3,65 ^a	0,412		3,25 ^b	0,35		4,40 ^c	0,32		4,20 ^d	0,35		3,90 ^e	0,32		3,75 ^a	0,26		4,30 ^b	0,35		3,90 ^c	0,46		4,10 ^d	0,46		4,45 ^e	0,44	
	Pożądalność Desirability	4,65 ^a	0,41		3,70 ^b	0,59		3,85 ^c	0,24		3,75 ^d	0,26		3,85 ^e	0,24		4,50 ^a	0,41		4,35 ^b	0,34		4,35 ^b	0,34		4,25 ^c	0,35		2,60 ^d	0,46	
Soczystość / Juiciness	4,20 ^a	0,35		4,60 ^b	0,32		3,80 ^c	0,48		3,65 ^d	0,41		3,80 ^e	0,48		4,30 ^a	0,35		4,30 ^a	0,35		4,35 ^b	0,34		4,35 ^b	0,34		3,35 ^c	0,34		
Kruchość / Tenderness	4,35 ^a	0,34		4,25 ^b	0,35		3,60 ^c	0,57		3,70 ^d	0,48		3,85 ^e	0,24		3,90 ^a	0,46		3,80 ^b	0,48		4,40 ^c	0,32		4,30 ^d	0,35		3,25 ^e	0,35		
Słoność / Saltiness	2,75 ^a	0,26		3,70 ^b	0,59		2,10 ^c	0,46		3,60 ^d	0,32		3,70 ^e	0,35		3,85 ^a	0,24		3,45 ^b	0,44		4,00 ^c	0,53		4,20 ^d	0,48		2,90 ^e	0,46		
Smak Flavour	Intensywność Intensity	3,30 ^a	0,35		3,30 ^a	0,35		4,00 ^b	0,41		3,50 ^c	0,63		3,30 ^a	0,35		4,35 ^a	9,55		4,85 ^b	0,24		4,05 ^c	0,44		3,90 ^d	0,46		4,80 ^e	0,35	
	Pożądalność Desirability	3,20 ^a	0,35		3,30 ^b	0,35		4,15 ^c	0,34		3,90 ^d	0,66		3,65 ^e	0,41		4,70 ^a	0,35		4,50 ^b	0,41		4,75 ^c	0,26		4,15 ^d	0,34		3,25 ^e	0,35	
Ocena ogólna / Overall evaluation	3,90			3,94			3,34			3,80			3,76			4,13			4,06			4,10			4,02			3,55			

Objaśnienia jak pod tab. 2. / Explanatory notes as in Tab. 2. n = 10.

W grupie wędzonek kumpia była produktem o najintensywniejszym zapachu (4,4 pkt) oraz smaku (4,0 pkt). Równie wysoko oceniona została kielbasa saucisson 2, odpowiednio 4,4 i 4,8 pkt. Pożądalność zapachu obu wędlin oraz pożądalność smaku kielbasy saucisson 2 oceniono nisko, prawdopodobnie ze względu na swoisty zapach kultur drożdży obecnych na powierzchni wyrobów. Ciemna barwa, intensywny zapach, a także duża słoność kumpii oraz kielbasy saucisson 2 obniżyły ocenę ogólną obu wędlin, odpowiednio do wartości 3,3 pkt oraz 3,5 pkt. Najwyższe oceny w grupie wędzonek przyznano kumpiakowi (3,9 pkt), a w grupie kielbas kindziukom (4,1 pkt).

Tabela 7

Liczba drobnoustrojów surowych wędlin dojrzewających.
Count of microflora in ripening raw meat products.

Produkt Product	Skład mikroflory / Composition of microflora [log cfu/g]											
	Ogólna liczba drobnoustrojów Total count of bacteria		Drożdże Yeasts		Pałeczki kwasu mlekowego Lactic acid rod-shaped bacteria		Paciorkowce mlekowe Lactic acid cocci		Gronkowce koagulazo-ujemne Coagulase-negative staphylococci		<i>Bacillus cereus</i>	
	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD
Wędzonki / Smoked meat products												
KM 1	7,70 ^a	0,09	2,97 ^a	0,11	2,66 ^a	0,06	6,79 ^a	0,12	4,25 ^a	0,10	<100	<100
KM 2	7,68 ^a	0,13	2,07 ^b	0,12	1,34 ^b	0,19	6,61 ^a	0,09	1,76 ^b	0,06	<100	<100
KM 3	7,89 ^b	0,10	3,00 ^a	0,08	5,61 ^c	0,10	7,28 ^b	0,24	4,27 ^a	0,14	<100	<100
PRC 1	7,60 ^c	0,12	2,36 ^c	0,05	5,28 ^d	0,06	7,17 ^b	0,18	3,66 ^c	0,06	2,48 ^a	0,08
PRC 2	8,14 ^d	0,07	1,26 ^d	0,23	5,83 ^e	0,19	7,84 ^c	0,22	5,63 ^d	0,12	3,85 ^b	0,06
Kielbasy / Sausages												
KD 1	8,60 ^a	0,11	<10	<10	5,13 ^a	0,09	6,91 ^a	0,07	2,06 ^a	0,09	2,71 ^a	0,03
KD 2	8,77 ^b	0,06	<10	<10	5,02 ^b	0,12	7,04 ^a	0,15	5,47 ^b	0,06	2,82 ^a	0,02
KD 3	8,93 ^c	0,11	<10	<10	5,91 ^c	0,13	7,94 ^b	0,16	<100	<100	2,11	0,01
SCS 1	6,81 ^d	0,09	<10	<10	3,95 ^d	0,05	7,15 ^c	0,04	3,24 ^c	0,09	<100	<100
SCS 2	8,76 ^b	0,06	4,82	0,17	4,25 ^e	0,10	6,94 ^a	0,34	5,05 ^d	0,08	5,61 ^b	0,11

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

Wyniki analizy mikrobiologicznej przedstawiono w tab. 7. Najliczniejszą populację bakterii mezofilnych, w tym pałeczek i ziarniaków mlekowych oraz gronkowców koagulazo-ujemnych, oznaczono w kindziuku 3 (odpowiednio: 8,9; 5,9 i 7,9 log jtk/g). Największą liczbę drożdży określono w kielbasie saucisson 2 (4,8 log jtk/g). Obecność

tlenowych laseczek przetrwalnikujących stwierdzono w długo dojrzewających szynkach prosciutto crudo (2,5 i 3,8 log jtk/g) oraz w kindziukach (od 2,1 do 2,8 log jtk/g). W pozostałych produktach, za wyjątkiem saucisson 2, liczbę *Bacillus cereus* oznaczono na poziomie mniej niż 100 jtk/g.

Rozwój bakterii kwasu mlekowego oraz kumulacja wolnych kwasów tłuszczowych w czasie dojrzewania wpłynęły na obniżenie pH badanych wyrobów. Prosciutto crudo 2 i kumpia charakteryzowały się najliczniejszymi populacjami pałeczek mlekowych (odpowiednio: 5,8 i 5,6 log jtk/g) i ziarniaków mlekowych (odpowiednio: 7,8 i 7,3 log jtk/g), jak również największą liczbą wolnych kwasów tłuszczowych (odpowiednio: 1400,0 i 883,0 mg/kg). Na skutek dynamicznie postępującej proteolizy i nagromadzenia produktów o charakterze zasadowym pH kumpii było wyższe niż pH prosciutto crudo 2. Podobne zależności zaobserwowano w grupie kielbas. W kindziukach 2 i 3 oznaczono liczniejsze populacje pałeczek mlekowych (odpowiednio: 5,2 i 5,9 log jtk/g) i ziarniaków mlekowych (odpowiednio: 7,0 i 7,9 log jtk/g) oraz większą liczbę wolnych kwasów tłuszczowych (odpowiednio: 764,6 i 879,7 mg/kg). Liczba wolnych grup aminowych była też ponad 2-krotnie większa w kindziukach 2 i 3 w porównaniu z pozostałymi kielbasami, co ostatecznie mogło wpływać na wartości pH obu wyrobów (tab. 2). Według Lücke [6] moment przerwania tendencji spadkowej pH i rozpoczęcie jego wzrostu jest zależny od surowca, technologii oraz dynamiki rozwoju mikroorganizmów. Spaziani i wsp. [25] dowiedli, że fermentacja po pierwszych tygodniach dojrzewania wędlin w niskich temperaturach jest hamowana i na dalszych etapach pH może zmienić się jedynie o około 0,2 - 0,4 jednostki. Mikroorganizmy aktywnie uczestniczą w obu fazach zmian pH. Toldrá [28] oraz Hughes i wsp. [4] podkreślili szczególną rolę enzymów pochodzenia mikrobiologicznego w dalszej degradacji krótkołańcuchowych peptydów i uwalnianiu wolnych aminokwasów. Molly i wsp. [11] udowodnili istotny udział gronkowców koagulazo-ujemnych w procesach degradacji białek oraz aminokwasów rozgałęzionych do aldehydów, alkoholi i kwasów na przykładzie kielbas typu saucisson oraz salami.

Skład chemiczny, a_w oraz pH polskich wędlin były typowe dla fermentowanych suszonych wyrobów mięsnych i na pewno znalazłyby uznanie u zachodnioeuropejskich nabywców. Konsumenci krajów basenu Morza Śródziemnego nie akceptują bowiem wędlin o zbyt kwaśnym posmaku (pH 4,6 - 5,2), związanym ze średnio- lub krótkoterminowym dojrzewaniem. Poszukują wędlin tradycyjnych, dojrzewających przez minimum 6 - 8 tygodni, o końcowym pH wyższym od 5,3. Za wyjątkiem kumpii, o zaawansowanych zmianach proteolitycznych i lipolitycznych, wszystkie pozostałe miały zbliżoną jakość, która kształtowała się na poziomie dobrym. Zaniżoną średnią ocenę ogólną można tłumaczyć brakiem akceptacji u polskich konsumentów zapachu kultur drożdży obecnych na powierzchni wyrobów, wysokim udziałem tłuszczu podle-

gającego oksydacji w czasie dojrzewania, dużej zawartości soli, dominacji pieprzu w zestawie przypraw oraz wyczuwalności kwasu mlekowego i octowego.

Wnioski

1. Wędliny surowo dojrzewające odpowiadały wymaganiom PN-A-82007:1996/Az1:1998 pod względem zawartości wody, białka oraz tłuszczu. Zawartość soli kuchennej w polskich produktach przekraczała poziom określony normą średnio o 2 %.
2. Produkty degradacji kwasów tłuszczowych stanowiły największą grupę lotnych związków zapachowych surowych wędlin dojrzewających.
3. Lotne związki zapachowe będące produktami fermentacji sacharydów (octan metylu, octan etylu) oraz aktywności metabolicznej komórek (kwas octowy, kwas butanowy) wskazują na dużą aktywność enzymatyczną mikroorganizmów w procesie dojrzewania kumpii, kindziuków oraz kiełbas typu saucisson.

Praca badawcza finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu nr N N312305740.

Literatura

- [1] Ansorena D., Astiasarán I., Bello J.: Changes in volatile compounds during ripening of chorizo de Pamplona elaborated with *Lactobacillus plantarum* and *Staphylococcus carnosus*. *Food Sci. Technol. Int.*, 2000, **6**, 439-447.
- [2] Produkty regionalne i tradycyjne. [online]. MRiRW [dostęp: 10.02.2012.]. Dostępna w Internecie: <http://www.minrol.gov.pl/pol/Jakosc-zywnosci/Produkty-regionalne-i-tradycyjne>
- [3] Fiedoruk A.: *Kuchnia podlaska*. Zysk i S-ka Wyd., Poznań 2006, ss. 25-30.
- [4] Hughes M.C., Kerry J.P., Arendt E.K., Kenneally P.M., Mc Sweeney P.L.H., O'Neill E.E.: Characterization of proteolysis during the ripening of semi-dry fermented sausages. *Meat Sci.*, 2002, **62**, 205-216.
- [5] Kuchroo C.V., Ramilly I.P., Fox P.F.: Assessment of proteolysis in cheese by reaction with trinitrobenzenesulphonic acid. *J. Food Technol.*, 1983, **7**, 129-133.
- [6] Lücke F.K.: Utilization of microbes to process and preserve meat (Review). *Meat Sci.*, 2000, **56**, 105-115.
- [7] Martín-Sánchez A.M., Chaves-López C., Sendra E., Sayas E., Fernández-López J., Pérez-Álvarez J.A.: Lipolysis, proteolysis and sensory characteristics of a Spanish fermented dry-cured meat product (salchichón) with oregano essential oil used as surface mold inhibitor. *Meat Sci.*, 2011, **89**, 35-44.
- [8] Mateo J., Zumalacárregui J.M.: Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening. *Meat Sci.*, 1996, **44**, 255-273.
- [9] Meynier A., Novelli E., Chizzolini R., Zanardi E., Gandemer E.: Volatile compounds of commercial Milano salami. *Meat Sci.*, 1999, **51**, 175-183.
- [10] Misharina T.A., Andreenkov V.A., Vashchuk E.A.: Changes in the composition of volatile compounds during aging of dry-cured sausages. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2001, **37**, 413-418.

- [11] Molly K., Demeyer D., Johansson G., Raemaekers M., Ghistelinck M., Geenen I.: The importance of meat enzymes in ripening and flavour generation in dry fermented sausages. First results of European project. Food Chem., 1997, **59** (4), 539-545.
- [12] Montel M.C., Reitz J., Talon R., Berdague J.L., Rousset-Akrim S.: Biochemical activities of Micrococcaceae and their effects on the aromatic profiles and odours of a dry sausage model. Food Microbiol., 1996, **13**, 489-499.
- [13] Olivares A., Navarro J.L., Flores M.: Establishment of the contribution of volatile compounds to the aroma of fermented sausages at different stages of processing and storage. Food Chem., 2009, **115**, 1464-1472.
- [14] Patrignani F., Lucci L., Vallicelli M., Guerzoni M.E., Gardini F., Lanciotti R.: Role of surface-inoculated *Debaryomyces hansenii* and *Yarrowia lipolytica* strains in dried fermented sausage manufacture. Part 1: Evaluation of their effects on microbial evolution, lipolytic and proteolytic patterns. Meat Sci., 2007, **75**, 676-686.
- [15] PN-75-A-04018/Az3:2002. Oznaczenie azotu metodą Kjeldahla i przeliczenie na białko.
- [16] PN-A-82055-6,16,17:1994. Mięso i przetwory mięsne. Badania mikrobiologiczne.
- [17] PN-A-82007:1996/Az1:1998. Przetwory mięsne. Wędliny.
- [18] PN-A-82031:2005. Wędliny. Połędwica wędzona.
- [19] PN-EN ISO 6888:2001/A1:2004. Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby gronkowców koagulazo-dodatnich (*Staphylococcus aureus* i innych gatunków). Część 1: Metoda z zastosowaniem pożywki agarowej Baird-Parkera.
- [20] PN ISO 1444:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczenie zawartości tłuszczu wolnego.
- [21] PN ISO 1442:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczenie zawartości wody.
- [22] PN ISO 396:2000 Mięso i przetwory mięsne. Oznaczenie popiołu całkowitego.
- [23] PN ISO 1841-1:2002. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczenie zawartości soli kuchennej.
- [24] Schmidt S., Berger R.G.: Aroma compounds in fermented sausages of different origins. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 1998, **31**, 559-567.
- [25] Spaziani M., Del Torre M., Stecchini M.L.: Changes of physicochemical, microbiological, and textural properties during ripening of Italian low-acid sausages. Proteolysis, sensory and volatile profiles. Meat Sci., 2009, **81**, 77-85.
- [26] Stahnke L.H.: Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels-Part II. Volatile compounds. Meat Sci., 1995, **41**, 193-209.
- [27] Sunesen L.O., Dorigoni V., Zanardi E. and Stahnke L.: Volatile compounds released during ripening in Italian dried sausage. Meat Sci., 2001, **58**, 93-97.
- [28] Toldrá F.: The enzymology of dry-curing of meat products. In: New technologies for meat and meat products. Eds. F.J.M. Smulders, F. Toldrá, J. Flores, M. Prieto. ECCEAMST, Utrecht 1992, pp. 209-231.
- [29] Węsierska E., Szoltyś M., Palka K., Lipczyńska A, Lipczyńska-Szlaur E.: Physico-chemical, biochemical and microbiological changes of "Kumpia wieprzowa" during ripening. Br. Food J. 2012, w druku.

COMPARISON OF PROPERTIES OF SELECTED RIPENING RAW MEAT PRODUCTS

S u m m a r y

The objective of the study was to compare the basic chemical composition, the proteolytic and lipolytic transformations progress level, the qualitative and quantitative composition of microflora, as well as the sensory quality of selected ripening raw meat products. Based on the differences in the contents of free

amino groups and free fatty acids, and on the diverse profiles of volatile aromatic compounds, it was found that the meat products analyzed highly varied. The effect of the development of lactic acid bacteria and the accumulation of free fatty acids caused the pH value of the meat products to decrease. In the group of smoked meat products, prosciutto crudo and kumpia contained the highest counts of lactobacilli (5.8 and 5.6 log cfu/g, respectively), lactococci (7.8 and 7.3 log cfu/g, respectively), as well as the highest quantity of free fatty acids (883 and 1400 mg/kg, respectively). Owing to the dynamically progressing proteolysis, the pH value of pork kumpia (5.3) was higher than that of prosciutto crudo (5.2). In the group of sausages, the kindziuk meat products were characterized by the lowest pH (from 5.14 to 5.26), the highest counts of lactobacilli (from 5.00 to 5.90 log cfu/g) and lactococci (from 6.90 to 7.90 log cfu/g), as well as the most abundant free fatty acids (from 760 to 880 mg/kg). The volatile aromatic compounds, saccharide fermentation (methyl acetate, ethyl acetate) and cell metabolism transformations products (acetic acid, butanoic acid), confirmed a high enzymatic activity of microorganisms during the ripening process of the meat products under study.

Key words: meat products, ripening, proteolysis, lipolysis, volatile aromatic compounds, sensory quality, microflora 

JAKUB KOBYLIŃSKI, TOMASZ FLOROWSKI

WPLYW DODATKU FOSFORANÓW I WĘGLANU SODU NA JAKOŚĆ SZYNEK RESTRUKTURYZOWANYCH WYPRODUKOWANYCH Z MROŻONEGO MIĘSA PSE

Streszczenie

Przeprowadzono badania, których celem było określenie wpływu dodatku fosforanów i węglanu sodu na jakość szyniek restrukturyzowanych (wędzonych-parzonych) wyprodukowanych z mrożonego mięsa PSE. Produkowano cztery warianty wyrobów: wariant kontrolny z mięsa o prawidłowej jakości bez dodatków funkcjonalnych, wariant kontrolny z mięsa obarczonego wadą jakości typu PSE bez dodatków funkcjonalnych, wariant z mięsa PSE z dodatkiem preparatu fosforanowego oraz wariant z mięsa PSE z dodatkiem preparatu zawierającego węglan sodu. Każdy z powyższych wariantów wyrobów był produkowany z dwoma różnymi dodatkami solanki: 10 i 35 %. Dokonano oznaczeń ilości strat po obróbce termicznej, ilości wycieku przechowalniczego, parametrów tekstury, parametrów barwy (L^* , a^* , b^*) oraz jakości sensorycznej. Stwierdzono, że preparat fosforanowy powodował zmniejszenie ilości wycieku przechowalniczego, jednak tylko przy 10 % dodatku solanki. Jego dodatek powodował ponadto wzrost twardości, żujności i siły penetracji wyrobów wyprodukowanych z mięsa PSE oraz obniżenie wartości parametru barwy L^* . Przeprowadzona ocena sensoryczna wykazała wpływ dodatku preparatu fosforanowego na zmniejszenie wilgotności powierzchni wyrobów wyprodukowanych z mięsa PSE. Zastosowanie preparatu zawierającego węglan sodu wpłynęło z kolei na zwiększenie ocenianej sensorycznie soczystości. Do produkcji szyniek restrukturyzowanych wytworzonych z mięsa o obniżonej jakości technologicznej (PSE) bardziej zasadne jest zastosowanie preparatu fosforanowego niż preparatu zawierającego węglan sodu ze względu na szersze spektrum jego działania.

Słowa kluczowe: mięso wieprzowe, PSE, fosforany, węglan sodu, jakość

Wprowadzenie

Istotnym problemem polskiego przemysłu mięsnego jest duża częstość występowania mięsa wieprzowego obarczonego wadą jakości typu PSE (ang. *pale, soft, exudative*; mięso blade, miękkie, ciekące). Według badań Strzeleckiego i wsp. [19], w 2007 r. ilość mięsa PSE (PSE ekstremalne, PSE i częściowo PSE) w Polsce kształ-

towała się na poziomie od około 32 do 52 % ogólnej produkcji. Występowanie mięsa wieprzowego obarczonego wadami jakości powoduje znaczne straty ekonomiczne w produkcji mięsa kulinarnego i przetworów [21]. Szczególnie podatne na wystąpienie wady jakości typu PSE są najwartościowsze mięśnie tuszy wieprzowej, takie jak: najdłuższy grzbietu (*m. longissimus dorsi*), dwugłowy uda (*m. biceps femoris*), półbłoniasty (*m. semimembranosus*), półścięgnisty (*m. semitendinosus*) i pośladkowy średni (*m. gluteus medius*). Są one wykorzystywane do produkcji mięsa kulinarnego i szlachetnych przetworów mięsnych. Mięso obarczone wadą jakości typu PSE cechuje się zmniejszoną wodochłonnością i zwiększoną ilością wycieku soku mięsnego [2, 14]. Ma ono również zbyt jasną barwę, często o zróżnicowanym nasyceniu, a także gorsze cechy sensoryczne, w tym szczególnie małą soczystość i kruchość w porównaniu z mięsem o prawidłowej jakości [2, 16, 20, 23]. Z tych powodów mięsa obarczonego wadą jakości typu PSE nie można przeznaczać do produkcji wieprzowiny kulinarnej. Cechy te powodują również zmniejszenie przydatności takiego surowca do przetwórstwa, dlatego też zastosowanie mięsa PSE w przemyśle mięsnym jest w znacznym stopniu utrudnione [15, 22]. Zastosowanie takiego surowca do produkcji wędzonek, oprócz obniżonej wydajności produkcji, może prowadzić do powstania licznych defektów jakościowych, takich jak: puste przestrzenie oraz pory i rysy na przekroju wędzonki. Wytworzone produkty mogą mieć niewłaściwą barwę oraz nadmiernie wilgotną powierzchnię [18]. Produkty wytworzone z mięsa obarczonego wadą jakości typu PSE mogą charakteryzować się również gorszą smakowitością [10]. Wynika stąd konieczność uzdatniania mięsa typu PSE do przetwórstwa za pomocą odpowiednich dodatków funkcjonalnych. Taką grupą dodatków, mogącą mieć zastosowanie w przetwórstwie mięsa typu PSE, są fosforany lub dodatki zawierające węglany i cytryniany [5, 6, 9, 13]. Powodują one bowiem zmniejszenie wielkości ubytków po obróbce termicznej, utrwalenie barwy, pozytywnie oddziałują na jakość sensoryczną oraz teksturę produktu.

Celem pracy było określenie wpływu dodatku fosforanów i preparatu zawierającego węglan sodu na jakość szynki restrukturyzowanych (wędzonych – parzonych) wyprodukowanych z mrożonego mięsa PSE.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiło 18 próbek mięśnia szynki (zrazowej górnej) obarczonego wadą jakości typu PSE (wartość przewodności elektrycznej >10 mS) i 6 próbek mięsa wolnego od wad jakości, określanego jako RFN (wartość przewodności elektrycznej <8 mS). Wyroby były produkowane z mięsa po jego zamrażalniczym przechowywaniu (przez 4 tygodnie, w temp. -22 °C, zapakowane próżniowo), ponieważ w warunkach przemysłowych częstość występowania mięsa wodnistego jest trudna do przewidzenia i w zależności od okresu (np. pory roku) może być go różna ilość.

W przypadku małej ilości takiego surowca, celem zebrania odpowiednio dużej szarży produkcyjnej, prawdopodobnie konieczne byłoby jego mrożenie i przechowywanie w mroźni do czasu zebrania odpowiednio dużej partii produkcyjnej. Produkcję wyrobów prowadzono w trzech powtórzeniach. W każdej serii produkowano cztery warianty wyrobów tj. szynkę restrukturyzowanych wędzonych – parzonych:

- W1 – szynka z mięsa RFN (wariant kontrolny, bez dodatków funkcjonalnych),
- W2 – szynka z mięsa PSE (wariant kontrolny, bez dodatków funkcjonalnych),
- W3 – szynka z mięsa PSE wyprodukowana z dodatkiem fosforanów,
- W4 – szynka z mięsa PSE wyprodukowana z dodatkiem preparatu zawierającego węglan sodu.

Każdy z powyższych wariantów wyrobów był produkowany z dwoma różnymi dodatkami solanki tj. 10 i 35 %.

Podczas przygotowywania farszu część surowca mięsnego (10 %) rozdrabniano w wilku z wykorzystaniem siatki o średnicy oczek równej 3 mm, pozostałą część (90 %) rozdrabniano w wilku z wykorzystaniem szarpaka. Do tak przygotowanego farszu dodawano solankę zawierającą wodę (w ilości 10 i 35 %), peklosól (2 %), aromat (0,5 %) oraz izoaskorbinian sodu (0,05 % – oprócz wariantu z dodatkiem preparatu zawierającego węglan sodu). W przypadku wariantu z preparatem fosforanowym dodawano fosforany w ilości 0,35 % (w przeliczeniu na P_2O_5 : 1,78 g czystego fosforanu). Dodatek preparatu zawierającego węglan sodu wynosił 0,5 % (w skład preparatu wchodziły: laktoza, sól kuchenna, węglan sodu, kwas octowy, izoaskorbinian sodu, glutaminian sodu). Następnie farsz mieszano w mieszalnikach przez 20 min w temp. 4 - 6 °C, a później umieszczano w chłodni (4 - 6 °C) na około 16 h. Po tym czasie formowano batony o średnicy około 7 cm i masie około 600 g, stosując jako osłonkę folię kolagenową i siatkę ze sznurka. Folię kolagenową nakłuwano, aby nie zbierał się pod nią wyciek termiczny, a później ważono batony. Następnie batony poddawano obróbce wędzarniczo-parzelniczej. Batony wędzono w temp. 50 °C przez 40 min, parzono początkowo w temp. 75 °C przez 30 min, a później w temp. 85 °C, do uzyskania w centrum geometrycznym batonu temp. 72 °C. Po parzeniu produkty studzono wodą o temp. 15 °C przez 15 min, a następnie umieszczano w chłodni (temp. 4 - 6 °C) na około 15 h.

Po tym czasie obliczano ilość ubytków powstałych podczas obróbki wędzarniczo-parzelniczej na podstawie różnicy masy batonu przed i po obróbce termicznej. Ilość wycieku przechowalniczego obliczano na podstawie różnicy mas wyrobów zapakowanych próżniowo w woreczki foliowe przed i po przechowywaniu w chłodni w temp. około 4 °C przez 2 tygodnie.

Parametry tekstury szynki restrukturyzowanych mierzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej ZWICK, typ 1120. Wykonywano następujące pomiary: test podwójnego ściskania, pomiar siły cięcia i siły penetracji. Test podwójnego ściskania

wykonywano na próbkach produktu o kształcie sześcianu, o boku 20 mm, które poddawano dwukrotnemu ścisnieniu pomiędzy dwoma równoległymi płytkami, do 50 % ich wysokości. W ten sposób wyznaczano spoistość, sprężystość, twardość i żujność produktu. Pomiaru siły cięcia dokonywano na próbkach produktu w kształcie prostopadłościanu o wymiarach $10 \times 50 \times 40$ mm, z wykorzystaniem przystawki Warnera-Bratzlera z nożem płaskim. Wynik stanowiła maksymalna siła potrzebna do przecięcia próbki. Pomiar siły penetracji wykonywano na próbkach produktu o wymiarach 40×50 mm i o grubości 20 mm, przez wbijanie trzpienia o średnicy 14 mm na głębokość 10 mm, czyli 50 % grubości próbki.

Parametry barwy (L^* , a^* , b^*) wędzonek mierzono metodą odbiciową, przy użyciu kolorymetru odbiciowego Minolta CR-200 [7, 8].

Ocenę sensoryczną gotowych produktów wykonywano z wykorzystaniem nieustrukturywanej skali graficznej intensywności wrażeń sensorycznych z odpowiednimi określeniami brzegowymi [1].

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, przeprowadzając jednoczynnikową analizę wariancji (test Tukey'a) za pomocą programu Statgraphics 5,0 Plus.

Wyniki i dyskusja

W przetwórstwie mięsa wodnistego ważnym problemem jest jego niska wodochłonność, skutkująca obniżoną wydajnością podczas obróbki termicznej oraz dużymi stratami podczas przechowywania chłodniczego (wyciek przechowalniczy) produktów. Jest to ważny wyróżnik dla przemysłu mięsnego, ponieważ wydajność przekłada się na opłacalność produkcji. Średnie wielkości ubytków w czasie obróbki termicznej oraz wycieku przechowalniczego produktów przedstawiono w tab. 1. Stwierdzono, że zastosowanie dodatków funkcjonalnych czy też rodzaj użytego surowca nie miały istotnego wpływu na wielkość ubytków masy powstałych w trakcie obróbki termicznej. Na odmienne tendencje w tym zakresie wskazywali O'Neill i wsp. [14]. Autorzy stwierdzili, że szynki parzone wytworzone z mięsa dobrej jakości cechowały się o ponad 12 % mniejszymi ubytkami masy niż szynki wytworzone z mięsa PSE. Różnice we wpływie jakości surowca na wielkość ubytków masy mogły być wynikiem innej technologii produkcji. W cytowanym eksperymencie produkowane były bowiem wyroby z całego mięśnia, a nie restrukturyzowane. Obserwowany w niniejszej pracy brak wpływu obarczenia mięsa wadą PSE na wielkość ubytków powstających w trakcie obróbki termicznej produktu mógł być zatem efektem rozdrabniania i masowania (mieszania) mięsa. W przetwórstwie mięsa, aby ograniczyć straty powstające podczas obróbki termicznej stosuje się dodatki funkcjonalne. Jak wskazują Cegiełka i wsp. [4], duże znaczenie mają w tym przypadku fosforany, a szczególnie polifosforany. Zawadzka i Kłossowska [24] stwierdziły, że fosforany (dwufosforany oraz w większym stopniu polifosforany) powodowały znaczące zmniejszenie ilości wycieku cieplnego

już przy dawce 3 g/kg produktu. Jak podają Makała i wsp. [12], fosforany, obok oddziaływania na pH surowca mięsnego, mają również zdolność otwierania struktury białek. Takie „otwarte” białka mięśniowe mają wyraźnie większą zdolność wiązania wody, co tłumaczy lepsze zatrzymywanie wody w trakcie obróbki termicznej. Ponadto jak podaje Lesiów [11], zastosowanie fosforanów wpływa na zmniejszenie się kurczliwości mięśni podczas obróbki termicznej, co również ma korzystny wpływ na wydajność procesu. Wykazany w niniejszym eksperymencie brak wpływu fosforanów czy też węglanów na zmniejszenie wielkości wycieku w trakcie obróbki wędzarniczo-parzelniczej mógł wynikać z dużych ubytków masy z mięsa PSE już na etapie jego przechowywania chłodniczego i z ubytków rozmrażalniczych, zatem próbka poddawana obróbce termicznej miała mniej wody, która mogłaby wyciec podczas tej obróbki. Wskazuje na to również brak różnic pod względem wielkości ubytków po obróbce termicznej pomiędzy wariantami kontrolnymi szynki wyprodukowanych z mięsa typu PSE i RFN.

Bardziej wyraźny efekt działania fosforanów stwierdzono w przypadku ilości wycieku przechowywanego. Stwierdzono, że zastosowanie fosforanów w przetworach wyprodukowanych z mięsa PSE z 10 % dodatkiem solanki wpłynęło na statystycznie istotne ($p > 0,05$) zmniejszenie ilości wycieku po 2 tygodniach przechowywania chłodniczego (tab. 1). Fosforany okazały się na tyle skuteczne, że ilość wycieku przechowywanego była nawet mniejsza niż w przypadku wyrobów wariantu kontrolnego, wyprodukowanych z mięsa typu RFN.

Uśrednione wartości poszczególnych parametrów tekstury wyrobów przedstawiono w tab. 2. Nie stwierdzono statystycznie istotnych ($p > 0,05$) różnic pomiędzy poszczególnymi wariantami wyrobów podczas analizy takich wyróżników, jak spoiistość i sprężystość. W przypadku twardości wyrobów wyprodukowanych z 10 % dodatkiem solanki statystycznie istotne różnice ($p > 0,05$) obserwowano pomiędzy wyrobem kontrolnym z mięsa PSE i wyrobem z mięsa o cechach PSE z dodatkiem fosforanów. Świadczy to o tym, że fosforany wpłynęły na znaczne zwiększenie twardości wyrobu wyprodukowanego z surowca obciążonego wadą PSE. Natomiast wprowadzenie węglanów przy 35 % dodatku solanki spowodowało zbliżenie wyróżników jakości wyrobów wyprodukowanych z mięsa obciążonego wadą typu PSE do wyrobów wyprodukowanych z mięsa typu RFN. Dodatek fosforanów przy zwiększonej wydajności spowodował, że wyrób z ich udziałem był twardszy nawet od tego wyprodukowanego z mięsa RFN. Wskazuje to na znaczny wpływ fosforanów na twardość parzonej szynki restrukturyzowanej. Słowiński i Jastrzębska [17], w badaniach nad wpływem dodatku fosforanów na parametry tekstury szynki parzonych wyprodukowanych z mięsa PSE, również stwierdzili podobną zależność.

T a b e l a 1

Ilość ubytków powstałych w trakcie obróbki wędzarniczo-parzelniczej i przechowywania chłodniczego restrukturyzowanych szynek parzonych.

Amounts of cook loss and drip loss occurring during smoking-cooking treatment and cool storage of re-structured cooked hams.

Wyróżniki Characteristics	Warianty / Variants							
	Dodatek solanki / Brine addition 10 %				Dodatek solanki / Brine addition 35 %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Ilość ubytków po obróbce wędzarniczo parzelniczej Cook loss amount after smoking-cooking treatment [%]	11,0 ^a ± 2,4	11,3 ^a ± 1,0	10,8 ^a ± 0,9	11,3 ^a ± 0,5	16,7 ^A ± 3,1	18,1 ^A ± 1,3	17,5 ^A ± 0,6	17,1 ^A ± 1,5
Ilość wycieku po przechowywaniu chłodniczym Drip loss amount after cool storage [%]	3,4 ^a ± 0,3	3,0 ^a ± 0,0	1,4 ^b ± 0,3	2,9 ^a ± 0,1	4,6 ^A ± 0,9	4,4 ^A ± 0,2	3,5 ^A ± 0,4	4,0 ^A ± 0,3

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Oznaczenia wariantów zgodne z opisem w metodyce / Denotations of variants according to the description in the Chapter 'Materials and Research Methods'; wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation

Wartości średnie oznaczone takimi samymi symbolami literowymi nie różnią się statystycznie istotnie ($p > 0,05$; $n = 3$) / Mean values denoted by the same letter symbols do not differ statistically significantly ($p > 0.05$; $n = 3$).

W przypadku żujności wykazano, że zarówno przy 10, jak i 35 % dodatku solanki zastosowanie fosforanów spowodowało, że wyroby wyprodukowane z ich udziałem cechowały się istotnie wyższymi ($p > 0,05$) wartościami żujności niż wyrób kontrolny z mięsa PSE. Węglany oddziaływały słabiej niż fosforany i w zasadzie nie powodowały istotnego wzrostu żujności wyrobów wyprodukowanych z ich udziałem. Ponadto zaobserwowano, że różnice w żujności wyrobów bez dodatków zwiększających wiązanie wody pomiędzy wędzonką z mięsa RFN a PSE były obecne tylko przy większym, tj. 35 % dodatku solanki. Świadczy to o tym, że przy mniejszym dodatku solanki zastosowanie surowca o niższej jakości (PSE) nie pogarszało żujności wędzonek. Przy 10 % dodatku solanki wyroby te miały wyższe wartości żujności, zaś przy zwiększonej ilości solanki wartości te były mniejsze. Największe zmniejszenie żujności w wyniku dodatku większej ilości solanki wystąpiło w przypadku wyrobu kontrolnego wyprodukowanego z mięsa PSE.

Wykazano statystycznie istotne ($p > 0,05$) różnice pod względem wartości siły potrzebnej do przecięcia badanej próbki pomiędzy wariantem kontrolnym szynki wyprodukowanej z mięsa PSE a pozostałymi wariantami szynki z 35 % dodatkiem solanki. Wyrób kontrolny z mięsa PSE charakteryzował się najwyższymi wartościami tej siły. Zastosowanie dodatków funkcjonalnych spowodowało obniżenie wartości siły cięcia do poziomu obserwowanego w wyrobie kontrolnym z mięsa RFN.

Tabela 2

Parametry tekstury restrukturyzowanych szynki parzonych.
Texture parameters of restructured cooked hams.

Wyróżniki Characteristics	Warianty Variants							
	Dodatek solanki Brine addition 10 %				Dodatek solanki Brine addition 35 %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Spoistość Cohesion	0,5 ^a ± 0,05	0,4 ^a ± 0,04	0,4 ^a ± 0,0	0,4 ^a ± 0,0	0,4 ^A ± 0,0	0,3 ^A ± 0,04	0,4 ^A ± 0,0	0,4 ^A ± 0,04
Sprężystość Springiness	0,7 ^a ± 0,0	0,7 ^a ± 0,0	0,7 ^a ± 0,0	0,7 ^a ± 0,0	0,7 ^A ± 0,04	0,6 ^A ± 0,0	0,7 ^A ± 0,0	0,6 ^A ± 0,05
Twardość Hardness [N]	59,2 ^a ± 9,5	59,6 ^a ± 16,4	88,8 ^b ± 5,6	61,2 ^a ± 5,6	42,7 ^A ± 4,3	31,0 ^B ± 5,8	68,1 ^C ± 1,4	37,6 ^A ± 0,7
Żujność Chewiness [N]	22,8 ^a ± 0,5	18,2 ^a ± 5,1	32,4 ^b ± 4,3	19,7 ^a ± 2,6	13,7 ^A ± 0,4	8,2 ^B ± 0,8	25,2 ^C ± 1,4	10,9 ^B ± 1,2
Siła cięcia Shear force [N]	47,0 ^a ± 8,3	43,0 ^a ± 13,6	43,2 ^a ± 4,6	43,9 ^a ± 9,3	30,8 ^A ± 3,7	42,2 ^B ± 4,8	34,6 ^A ± 2,6	31,2 ^A ± 2,9
Siła penetracji Penetration force [N]	29,3 ^a ± 1,3	31,1 ^a ± 0,7	36,9 ^b ± 0,8	29,7 ^a ± 1,5	18,7 ^A ± 0,6	18,0 ^A ± 0,2	25,2 ^B ± 0,3	18,8 ^A ± 0,6

Objaśnienia: jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

W wyniku analizy siły penetracji stwierdzono, że dodatek preparatu zawierającego węglan sodu do mięsa typu PSE nie miał istotnego wpływu na badany wyróżnik. Natomiast zastosowanie dodatku fosforanów spowodowało istotne zwiększenie siły penetracji. Zależności te były obserwowane przy obu poziomach dodatku solanki.

Dokonano również oceny wpływu dodatku fosforanów i preparatu zawierającego węglan sodu na parametry barwy L^* , a^* , b^* wędzonek. Uśrednione wartości przedstawiono w tab. 3.

Barwa wędzonek jest bardzo ważnym wyróżnikiem, gdyż konsument dokonując wyboru danego produktu w pierwszej kolejności kieruje się jego wyglądem zewnętrznym [14]. Szczególnie dużym problemem może być jasność barwy, gdyż mięso typu PSE jest wyraźnie jaśniejsze niż mięso typu RFN.

Tabela 3

Wartości parametrów barwy L^* , a^* , b^* restrukturyzowanych szynek parzonych.
Colour values of restructured cooked hams.

Parametry barwy Colour values	Warianty / Variants							
	Dodatek solanki / Brine addition 10 %				Dodatek solanki / Brine addition 35 %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
L^*	61,52 ^a ± 3,04	68,08 ^b ± 1,13	65,08 ^a ± 1,60	66,42 ^b ± 0,58	64,64 ^A ± 2,79	69,53 ^A ± 1,03	67,98 ^A ± 2,22	68,78 ^A ± 1,17
a^*	14,73 ^a ± 1,00	12,81 ^b ± 0,62	12,59 ^b ± 0,52	13,33 ^a ± 0,53	13,38 ^A ± 1,00	12,12 ^A ± 0,53	11,59 ^A ± 0,85	11,69 ^A ± 0,75
b^*	2,94 ^a ± 0,91	4,94 ^a ± 0,30	3,22 ^a ± 0,29	4,34 ^a ± 0,17	3,21 ^A ± 1,10	4,95 ^A ± 0,22	3,21 ^A ± 0,28	4,33 ^A ± 0,03

Objaśnienia: jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

Wartość parametru barwy L^* , określającego jasność wędzonki, była wyższa w wariancie kontrolnym szynki z mięsa PSE z 10 % dodatkiem solanki niż w wariancie kontrolnym z mięsa RFN. Zastosowanie dodatku fosforanów skutkowało tym, że wyroby z ich udziałem były ciemniejsze nawet od wariantu kontrolnego z mięsa RFN. Podobne tendencje obserwowwały też Zawadzka i Kłossowska [24] w badaniach, których materiałem doświadczalnym była homogenizowana, wysoko wydajna konserwa wieprzowo-wołowa z mięsa PSE. Autorki stwierdziły zmniejszenie wartości parametru barwy L^* na skutek dodatku polifosforanów. W badaniach nad wpływem mięsa typu PSE na jakość szynki parzonej, autorstwa O'Neill i wsp. [14], zaobserwowano, podobnie jak w niniejszej pracy, że wyroby z mięsa RFN cechowały się niższą wartością parametru barwy L^* niż te wyprodukowane z mięsa PSE. Autorzy stwierdzili, że szynki wyprodukowane z mięsa RFN miały średnie wartości parametru barwy L^* wynoszące 41,0, podczas gdy w przypadku szynki z mięsa PSE wartość tego parametru barwy wynosiła 44,7.

Stwierdzono tendencję do nieznacznie wyższych wartości parametru a^* wyrobów wyprodukowanych z mięsa RFN niż wyrobów z mięsa PSE. Różnice te były istotne

tylko w przypadku wyrobów z mniejszym, tj. 10 % dodatkiem solanki, pomiędzy wyrobem kontrolnym z mięsa RFN a wyrobem kontrolnym z mięsa PSE i wyrobem z mięsa PSE z dodatkiem fosforanów. Nie wykazano statystycznie istotnych ($p > 0,05$) różnic w średnich wartościach parametru barwy a^* pomiędzy wyrobem kontrolnym z mięsa RFN a wyrobem wyprodukowanym z mięsa PSE z dodatkiem preparatu zawierającego węglany (przy 10 % dodatku solanki).

W przypadku parametru barwy b^* nie wystąpiły statystycznie istotne ($p > 0,05$) różnice pomiędzy poszczególnymi wyrobami. Zaobserwowano jedynie tendencje, zarówno w szynkach z 10 %, jak i 35 % dodatkiem solanki, do nieznacznych różnic pomiędzy wyrobem wyprodukowanym z mięsa o prawidłowej jakości a wyrobem z surowca o obniżonej jakości (PSE). Wyższymi wartościami parametru b^* charakteryzował się wyrób kontrolny z mięsa typu PSE. Także Bozkurt i Belibagi [3] stwierdzili, że wartość parametru barwy b^* szynki była istotnie wyższa w przypadku, gdy wyprodukowano je z mięsa PSE niż RFN.

Uśrednione wartości oceny sensorycznej przedstawiono w tab. 4. Na podstawie analizy statystycznej nie stwierdzono, aby rodzaj zastosowanego surowca mięsnego czy też dodatek fosforanów lub węglanu sodu miał wpływ na obecność zapachów obcych, nietypowych dla wyrobu typu szynki restrukturyzowana. W literaturze dostępne są informacje na temat porównania jakości sensorycznej wyrobów wyprodukowanych z udziałem fosforanów i węglanów. Z informacji tych wynika, że wyroby (kielbasa parzona) wyprodukowane z tymi dodatkami nie różnią się pod względem zapachu [9]. Podobne tendencje zaobserwowano również w niniejszej pracy.

Nie wykazano też statystycznie istotnych ($p > 0,05$) różnic podczas ocenianej sensorycznie obecności posmaków obcych, pomiędzy wyrobami wyprodukowanymi z mięsa PSE (z dodatkiem substancji funkcjonalnych, jak i bez dodatku tych substancji) a wyrobami wyprodukowanymi z mięsa RFN. Na podobne zależności wskazuje, cytowany przez Jankiewicza i Słowińskiego [9] eksperyment, gdzie badano wpływ dodatku węglanów i fosforanów na jakość kielbas parzonych, kutrowanych. Autorzy badań nie stwierdzili obecności posmaku mydlanego, którego można było się spodziewać w wyrobach z węglanem.

W wyniku oceny sensorycznej nie wykazano istotnych różnic pod względem wilgotności powierzchni poszczególnych wariantów wyrobów wyprodukowanych z 10 % dodatkiem solanki. Niewielkie różnice obserwowano natomiast w przypadku szynki z większą ilością dodatku solanki (35 %), gdzie jako najbardziej wilgotny został oceniony wyrób kontrolny z mięsa RFN. Najmniejszą wilgotnością, zdaniem oceniających, cechował się wyrób z mięsa PSE z dodatkiem fosforanów.

Dodatek preparatu zawierającego węglan sodu do wyrobu z mięsa typu PSE, przy 10 % dodatku solanki, spowodował zwiększenie wysokości not przyznawanych

w ocenie soczystości do poziomu obserwowanego w wyrobie kontrolnym z mięsa RFN.

Nie wykazano statystycznie istotnych ($p > 0,05$) różnic pod względem wysokości not za pożądalność wyrobów, przyznawanych w ocenie ogólnej. Zaobserwowano jedynie tendencję, że w przypadku szynek z 10 % dodatkiem solanki oceniający jako najbardziej pożądanego wskazywali produkt z dodatkiem węglanu sodu, natomiast przy 35 % udziale solanki – wariant szynki restrukturyzowanych z dodatkiem fosforanów.

Tabela 4

Wyniki oceny sensorycznej restrukturyzowanych szynki parzonych.
Sensory evaluation scores of restructured cooked hams.

Wyróżniki Characteristics	Warianty Variants							
	Dodatek solanki Brine addition 10 %				Dodatek solanki Brine addition 35 %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Zapach obcy (0 pkt, brak – 10 pkt, wyczuwalny) Off-odour (0 pts; none – 10 pts; noticeable)	0,3 ^a ± 0,3	0,5 ^a ± 0,5	0,8 ^a ± 0,9	0,6 ^a ± 0,7	0,5 ^A ± 0,5	0,4 ^A ± 0,4	0,4 ^A ± 0,5	0,4 ^A ± 0,4
Posmak obcy (0 pkt, brak – 10 pkt, wyczuwalny) Off-flavour (0 pts; none – 10 pts; noticeable)	0,5 ^a ± 0,8	0,4 ^a ± 0,2	1,1 ^a ± 0,7	0,2 ^a ± 0,3	0,4 ^A ± 0,6	0,9 ^A ± 0,9	0,5 ^A ± 0,5	0,4 ^A ± 0,5
Wilgotność powierzchni (0 pkt, sucha – 10 pkt, wilgotna) Surface moisture (0 pts; dry – 10 pts; moist)	3,8 ^a ± 0,4	2,6 ^a ± 0,6	2,0 ^a ± 0,7	2,9 ^a ± 1,3	7,1 ^A ± 0,7	5,7 ^B ± 1,5	3,7 ^C ± 1,0	5,2 ^B ± 1,4
Soczystość (0 pkt, mała – 10 pkt, duża) Juiciness (0 pts; small – 10 pts; large)	4,4 ^a ± 0,6	2,0 ^b ± 0,4	2,6 ^b ± 0,4	3,5 ^a ± 0,7	6,6 ^A ± 0,8	5,9 ^A ± 1,9	4,3 ^A ± 1,0	5,6 ^A ± 1,4
Ogólna pożądalność, (0 pkt, pożądana – 10 pkt, niepożądana) Overall desirability (0 pts; desira- ble – 10 pts; undesirable)	3,0 ^a ± 0,6	3,2 ^a ± 1,5	3,4 ^a ± 0,7	1,9 ^a ± 1,2	3,2 ^A ± 1,1	5,1 ^A ± 0,7	2,6 ^A 0,9	3,4 ^A ± 1,6

Objaśnienia: jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

Wnioski

1. Dodatek fosforanów lub preparatu zawierającego węglan sodu nie miał istotnego wpływu na wielkość wycieku powstającego podczas obróbki termicznej z szynki restrukturyzowanej, wyprodukowanej z mrożonego mięsa PSE.
2. Dodatek fosforanów wpłynął na zmniejszenie wielkości wycieku przechowalniczego z szynki restrukturyzowanej, jednak tylko przy 10 % dodatku solanki.
3. Zastosowanie fosforanów do produkcji restrukturyzowanych szynk parzonych z mięsa PSE skutkowało zwiększeniem siły penetracji oraz ich twardości i żuźności. Takiego efektu nie obserwowano w przypadku zastosowania preparatu zawierającego węglan sodu. Do kształtowania tekstury wyrobów typu szynka restrukturyzowana, wytworzonych z mrożonego mięsa PSE, szczególnie zasadne jest zatem stosowanie fosforanów.
4. Zastosowanie fosforanów do produkcji restrukturyzowanych szynk wyprodukowanych z mrożonego mięsa PSE spowodowało obniżenie wartości parametru barwy L^* , a w przypadku węglanu sodu podwyższenie wartości parametru barwy a^* do poziomu typowego dla wyrobów wyprodukowanych z mięsa RFN. Dodatki te mogą być zatem używane do zmniejszania niekorzystnego wpływu mięsa PSE na barwę wyrobów.
5. Zastosowanie fosforanów do produkcji szynk restrukturyzowanych z mrożonego mięsa PSE, przy większym, tj. 35 % dodatku solanki, spowodowało zmniejszenie ocenianej sensorycznie wilgotności powierzchni wyrobów. Natomiast zastosowanie preparatu zawierającego węglan sodu w wyrobach wyprodukowanych z 10 % dodatkiem solanki spowodowało zwiększenie ich soczystości, ocenianej sensorycznie. Takie korzystne oddziaływanie wskazuje na celowość stosowania tych dodatków w produkcji restrukturyzowanych szynk parzonych z mięsa PSE.

Literatura

- [1] Analiza żywności. Red. M. Klepacka. Wyd. SGGW, Warszawa 2005, ss. 10-11.
- [2] Borzuta K., Strzelecki J., Grześkowiak E.: Szybka przemysłowa metoda selekcji jakościowej półtuszy wieprzowych. *Gosp. Mięs.*, 2002, **1** (54), 16-18.
- [3] Bozkurt H., Belibagli K.B.: Changes in physical and chemical attributes of a cooked meat product (kavurma). *Fleischwirtschaft*, 2009, (1), 86-90.
- [4] Cegiełka A., Płaczowska A., Mroczek J.: Wpływ wielkości dodatku polifosforanów na jakość parzonej szynki drobiowej. *Gosp. Mięs.*, 2001, **10** (53), 28-31.
- [5] Dolata Z.J., Piotrowska E., Krzywdzińska M.: The effect of carbonate preparations on the rheological properties of meat batter and on sausage quality. *EJPAU*, 1999, (2), 33-45.
- [6] Duda Z.: Dodatki funkcjonalne w przetwórstwie mięsa. Część II. *Gosp. Mięs.*, 1998, **5** (50), 40-50.
- [7] Fortuna T.: Podstawy analizy żywności. Wyd. AR, Kraków 2001, ss. 33-41.
- [8] Hunt M.C., Marcini R.A.: Guidelines for measuring pork color. *Proceedings of the Third Pork Quality Improvement Symp.*, East Lansing, USA 2002, August 01, pp. 1-10.

- [9] Jankiewicz L., Słowiński M.: Kielbasy parzone kutrowane. Technologia produkcji wędlin. PWF, Warszawa 2004, ss. 54-62.
- [10] Kołczak T.: Retencja wody w mięsie. Gosp. Mięs., 2007, **10 (59)**, 30-34.
- [11] Lesiów T. Stosowanie fosforanów w przetwórstwie mięsa – aspekty technologiczne i zdrowotne. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2003, **1 (34) Supl.**, 84-95.
- [12] Makala H., Cichy B., Folek S.: Fosforany w żywności. Przem. Spoż., 2007, **12 (61)**, 18-23.
- [13] Muller W.D., Eber M.: Einfluss verschiedener Phosphat-Dosierungen auf technologische Parameter und sensorische Eigenschaften von Kochschinken. Fleischwirtschaft, 2000, **(1)**, 99-102.
- [14] O'Neill D.J., Lynch P.B., Troy D.J., Buckley D.J., Kerry J.P.: Effects of PSE on the quality of cooked hams. Meat Sci., 2003, **2 (64)**, 113-118.
- [15] Postępy genetyki molekularnej bydła i trzody chlewnej. Red. M. Świtoński. Wyd. AR w Poznaniu, 2004, ss. 280-292.
- [16] Schilling M.W., Mink L.E., Gochenour P.S., Marriott N.G., Alvarado C.Z.: Utilization of pork collagen for functionality improvement of boneless cured ham manufactured from PSE pork meat. Meat Sci., 2002, **10 (65)**, 547-553.
- [17] Słowiński M., Jastrzębska K.: Wpływ wielkości dodatku fosforanów o różnym pH ich roztworu na wybrane wyróżniki jakości wyrobu blokowego z mięsa wieprzowego obciążonego wadą PSE. Roczn. Inst. Przem. Mięs. Tłuszcz., 2006, **(64)**, 199-205.
- [18] Sobina I., Kondratowicz J.: Technologiczne sposoby poprawy jakości wadliwego mięsa wieprzowego. Chłodnictwo, 2000, **(9)**, 80-82.
- [19] Strzelecki J., Lisiak D., Borzuta K., Winiarski R., Borys A., Wajda S., Kondratowicz J., Janiszewski P., Chwastowska I., Burczyk E.: Stan jakościowy mięsa tusz wieprzowych z pogłowia masowego ocenianego w 2007 roku. Roczn. Inst. Przem. Mięs. Tłuszcz., 2008, **1 (46)**, 105-111.
- [20] Strzelecki J.: Rozkład mięsa bladego (PSE) w mięśniach szkieletowych tuszy wieprzowej. Gosp. Mięs., 2006, **2 (58)**, 20-26.
- [21] Strzelecki J., Borzuta K.: Objawy PSE w tuszy wieprzowej oraz przemysłowa metoda selekcji jakościowej mięsa. Gosp. Mięs., 2002, **12 (54)**, 26-28.
- [22] Surowce zwierzęce – ocena i wykorzystanie. Red. A. Litwińczuk. PWRiL, 2004, ss. 218-224.
- [23] Torley P.J., D'Arcy B.R., Trout G.R.: The effect of ionic strength, polyphosphates type, pH, cooking temperature and preblending on the functional properties of normal and pale, soft, exudative (PSE) pork. Meat Sci., 2000, **4 (55)**, 451-462.
- [24] Zawadzka K., Kłossowska B.: Wpływ dodatku preparatów fosforanowych na związanie bloku modelowego produktu mięsnego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2002, **4 (33)**, 41-51.

EFFECT OF PHOSPHATE AND SODIUM CARBONATE ADDITIVES ON QUALITY OF RESTRUCTURED HAMS MANUFACTURED FROM FROZEN PSE MEAT

S u m m a r y

A research study was performed in order to determine the effect of phosphates and sodium carbonate additives on the quality of restructured hams (smoked and cooked) produced from the frozen PSE meat.

Four variants of products were manufactured: a control variant from standard quality meat without functional additives, a control variant from low quality PSE meat without functional additives, a variant from PSE meat with phosphate preparation added, and a variant from PSE meat with the added preparation containing sodium carbonate. Each variant from the above named product variants was manufactured with two different brine additives: 10 and 35 %. There were determined the amount of cook loss, the amount of drip loss after storage, texture parameters, colour values L^* , a^* , b^* , and sensory quality. It was

found that the phosphate preparation caused the drip loss after storage to decrease, however, only when the addition of brine was 10 %. Additionally, the addition of phosphate preparation caused the hardness, chewiness, and the penetration force of the products manufactured from PSE meat to decrease, and their lightness (L^*) to decrease. The sensory analysis performed proved the phosphate preparation added impacted the surface moisture of the products manufactured from PSE meat and caused it to decrease. Then, the addition of the preparation containing sodium carbonate had the effect on the sensorily evaluated juiciness and caused it to increase. When manufacturing restructured hams from low PSE meat of a reduced technological quality, it is more appropriate to apply the phosphate preparation than the preparation containing carbonate sodium on grounds of its wide-spectrum effects.

Key words: pork, PSE, phosphates, sodium carbonate, quality 

JOANNA TKACZEWSKA, WŁADYSŁAW MIGDAŁ

**PORÓWNANIE WYDAJNOŚCI RZEŻNEJ, ZAWARTOŚCI
PODSTAWOWYCH SKŁADNIKÓW ODŻYWCZYCH ORAZ
POZIOMU METALI CIĘŻKICH W MIĘŚNIACH KARPI (*CYPRINUS
CARPIO* L.) POCHODZĄCYCH Z RÓŻNYCH REJONÓW POLSKI**

Streszczenie

Przedmiotem badań były mięśnie karpia pochodzących z dwóch województw północnej i trzech południowej Polski. Analizowano wpływ miejsca i sposobu hodowli na skład chemiczny i jakość zdrowotną oraz przydatność technologiczną ryb. Zakres badań obejmował określenie wydajności rzeźnej ryb, zawartości: wody, białka, tłuszczu, związków mineralnych w postaci popiołu oraz określenie poziomu arsenu, ołowiu, rtęci i kadmu w tkankach karpia. Wydajność rzeźna ryb oraz zawartość białka i składników mineralnych w ich tkankach były zbliżone we wszystkich badanych gospodarstwach hodowlanych. Najwięcej tłuszczu i suchej masy zawierały mięśnie ryb pochodzących z hodowli usytuowanej na terenie województwa małopolskiego i świętokrzyskiego, co było związane z ich sposobem żywienia. W żadnej z badanych prób mięśni karpia z różnych hodowli nie stwierdzono przekroczeń maksymalnych poziomów metali ciężkich określonych w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006. Nie stwierdzono również, aby sposób żywienia oraz poziom uprzemysłowienia regionu, w którym hodowano ryby miał wpływ na zanieczyszczenie metalami ciężkimi tkanek tych ryb.

Słowa kluczowe: karp (*Cyprinus carpio* L.), wydajność rzeźna, podstawowy skład chemiczny, metale ciężkie

Wprowadzenie

Ryby charakteryzuje wysoka wartość odżywcza, dlatego są szczególnie polecanym składnikiem diety. Ich mięso jest ważnym źródłem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, a białko ryb cechuje bardzo korzystny skład aminokwasowy. Mięso tych zwierząt jest dobrym źródłem witamin z grupy B oraz witaminy A i D [12]. Skład chemiczny tkanek ryb może być modyfikowany przez wiele czynników, takich jak: rodzaj skarmianej paszy, miejsce chowu, sezon odłowu czy cechy osobnicze [11, 23].

Mgr inż. J. Tkaczewska, prof. dr hab. inż. W. Migdał, Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

Polska jest jednym z największych producentów karpia (*Cyprinus carpio* L.) na świecie. Rocznie odławia się 15,5 – 17,0 tys. ton tych ryb [15]. Według Lirskiego [14] produkcja karpia jednak się zmniejsza. W 2011 roku podaż wyniosła jeszcze 17 413 ton, ale już tylko 77 % stanowiła produkcja krajowa.

Przeważająca część produkowanego w Polsce karpia sprzedawana jest w postaci żywej ryby przed świętami Bożego Narodzenia. Z tego powodu zainteresowanie producentów takimi cechami, jak wydajność rzeźna i wartość odżywcza mięsa dotychczas było niewielkie. Stopniowo zmieniają się jednak wymagania rynku, coraz więcej młodych konsumentów, szczególnie mieszkających w miastach, nie chce uśmiercać i patroszyć ryb w warunkach domowych. Przypuszcza się, że udział karpia sprzedawanego w postaci żywej będzie malał, natomiast ryba przynajmniej wstępnie przetworzona, będzie bardziej preferowana przez konsumentów [21]. W tym kontekście nowego znaczenia nabiera wydajność rzeźna, czyli udział części jadalnych w masie karpia żywego.

Konieczne jest więc podejmowanie działań hodowlanych i prac badawczych, które umożliwiłyby zaspokojenie zmieniających się potrzeb rynku, a równocześnie pozwoliłyby gospodarstwu rybackim na osiągnięcie zadowalających dochodów.

Celem pracy było określenie podstawowego składu chemicznego, zawartości metali ciężkich oraz wydajności rzeźnej karpi pochodzących z hodowli różniących się położeniem geograficznym (z pięciu województw na terenie Polski), sposobem żywienia oraz warunkami środowiskowymi (głębokość stawu).

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły surowe mięśnie karpi (*Cyprinus carpio* L.) pochodzących z hodowli usytuowanych na terenie pięciu województw (po 7 sztuk z każdej hodowli). Do badań wybrano ryby w trzecim roku życia, a ich rozmiar był zróżnicowany w zależności od miejsca chowu i wynosił od 800 do 2000 g. Karpie nabywano bezpośrednio od producentów. Różnice w prowadzeniu chowu wynikały ze zróżnicowanego położenia geograficznego gospodarstw, z zastosowanego sposobu żywienia ryb oraz warunków środowiskowych (głębokość stawu). Sposób prowadzenia hodowli był następujący:

1. Hodowla „W-M” – gospodarstwo położone w południowo-zachodniej części województwa warmińsko-mazurskiego, na Pojezierzu Iławskim. Obszar hodowlany stanowił 135 ha stawów o średniej głębokości 1,2 m. Ryby były żywione paszą uzupełniającą niezawierającą białka zwierzęcego. Składnikami paszy był makuch rzepakowy oraz zmielone ziarno pszenicy. Pasza zawierała 24 % białka, 6,7 % tłuszczu, 55 % węglowodanów i 4,5 % popiołu.
2. Hodowla „K-P” – gospodarstwo położone w zachodniej części województwa kujawsko-pomorskiego. Karpie, w odróżnieniu od pozostałych gospodarstw rybacz-

- kich, hodowano w jeziorze (Jezioro Rudno) o głębokości 4 m. Ryby były żywione zbożami tj. pszenicą i kukurydzą.
3. Hodowla „Św” – gospodarstwo położone w zachodniej części województwa świętokrzyskiego. Obiekty stawowe zasilane są wodami rzek Biała Nida, a także źródłami. Średnia głębokość zbiorników wynosiła 1,5 m. Ryby były żywione paszą uzupełniającą o zawartości: 24 % białka, 6,7 % tłuszczu, 55 % węglowodanów, 4,5 % popiołu, niezawierającą białka pochodzenia zwierzęcego, składającą się ze zbóż (głównie pszenicy). Karp z tych rejonów został wpisany na listę produktów tradycyjnych Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi (Karp z Oksy). Karp ten jest krzyżówką miejscowego materiału z karpiami linii francuskiej i węgierskiej.
 4. Hodowla „M” – gospodarstwo położone w województwie małopolskim w obszarze zwanym „Doliną Karpią” na terenie gminy Zator. Ryby żywione były naturalnymi paszami zbożowymi wytworzonymi na terenach gminy Zator (głównie pszenicą, jęczmieniem, kukurydzą). Do produkcji ryb w gospodarstwie nie wykorzystywano żadnych suplementów paszowych. Stawy mają głębokość 1,7 - 2 m i znajdują się w dorzeczu Wisły. Karp z tego rejonu wpisany został na listę produktów tradycyjnych Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi (Karp Zatorski). Karp oferowany do sprzedaży jest krzyżówką czystej linii karpia zatorskiego z liniami: węgierską, jugosłowiańską, gołyską oraz izraelską.
 5. Hodowla „Śl” – gospodarstwo położone na terenie województwa śląskiego przy ujściu rzeki Biała. Hodowla prowadzona jest w sposób ekologiczny, bez dokarmiania ryb. Karpie cały cykl produkcyjny żywią się jedynie pokarmem naturalnym. Głębokość stawów wynosi 2,5 m.

Metody badań

W celu określenia wydajności rzeźnej rybę ogłuszano i ważono w całości, a po dekapitacji oraz wypatroszeniu ważono masę tuszy. Wydajność rzeźną ryby definiowano jako stosunek masy tuszy do całkowitej masy ryby.

Oznaczenia zawartości podstawowych składników chemicznych wykonywano według procedur podanych w AOAC [1]. Określenie 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. Używano 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). Oznaczenie zawartości rtęci

wykonywano metodą FIA - Flow Iniection Analysis, z detekcją spektrofotometryczną (LFGB L 00.00-19 (KI)).

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą pakietu statystycznego Statistica for Windows 10.0. Kształt rozkładu analizowano testem Szapiro-Wilka. Istotność różnic między wartościami średnimi wyników badań mięśni ryb, determinowanych hodowlą, weryfikowano testem t-Studenta oraz nieparametrycznym testem U Manna-Whitney'a. Testowanie prowadzono na poziomie istotności $p < 0,05$ oraz $p < 0,01$. Wszystkie przeprowadzone analizy wykonano w dwóch powtórzeniach.

Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono wydajność rzeźną oraz podstawowy skład chemiczny mięśni karpi pochodzących z różnych hodowli w Polsce.

Tabela 1

Wydajność rzeźna oraz podstawowy skład chemiczny mięśni karpi pochodzących z różnych hodowli w Polsce.

Slaughter yield and basic chemical composition of tissues of carp originating from various farms in Poland.

Hodowla Farm	Wydajność rzeźna [%] Slaughter yield [%]	Woda [%] Water [%]	Białko [%] Protein [%]	Tłuszcz [%] Fat [%]	Popiół [%] Ash [%]
Hodowla „W-M” „W-M” Farm	52,50 ^a	80,10 ^a	17,82 ^a	1,95 ^a	1,07 ^a
Hodowla „K-P” „K-P” Farm	59,40 ^b	73,89 ^b	17,50 ^a	4,92 ^b	1,12 ^a
Hodowla „Św” „Św” Farm	51,20 ^a	76,45 ^c	17,59 ^a	3,90 ^{cb}	0,74 ^b
Hodowla „M” „M” Farm	55,00 ^{ab}	77,82 ^c	18,28 ^a	4,84 ^b	1,17 ^a
Hodowla „Śl” „Śl” Farm	57,30 ^b	80,35 ^a	17,65 ^a	2,75 ^c	1,06 ^a

a, b, c – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0,01$ / mean values denoted by different letters vary statistically significantly among themselves ($p \leq 0.01$).

Wydajność rzeźna badanych ryb była zróżnicowana. Największą wydajnością rzeźną charakteryzowały się karpie pochodzące z województwa kujawsko-pomorskiego (59,4 %), natomiast najmniejszą wartość użytkową miały ryby pochodzące z województwa świętokrzyskiego (51,2 %). Białowas [3] uzyskał większe wartości wydajności rzeźnej karpi (65 %), natomiast Bykowski i Dutkiewicz [5] podają przedział wydajności karpia wypatroszonego bez głowy na poziomie 55 - 61 %. Zróżnico-

wanie wydajności rzeźnej może wynikać głównie z różnej wielkości ryb, ale także z odmiennego sposobu obróbki (ręczna dekapitacja oraz patroszenie).

Pod względem zawartości wody w tkankach karpia pochodzących z różnych hodowli stwierdzono jej zróżnicowanie w zależności od sposobu i miejsca hodowli. Największą zawartością wody charakteryzowały się mięśnie ryb pochodzących z województwa warmińsko-mazurskiego oraz śląskiego (odpowiednio 80,10 oraz 80,35 %), natomiast najwięcej suchej masy zawierały tkanki karpia pochodzącego z województwa kujawsko-pomorskiego (73,89 % wody w mięśniach). Dwoma skrajnymi zawartościami wody (minimalną i maksymalną) charakteryzowały się mięśnie ryb pochodzących z województw północnych (Hodowla „W-M”, oraz Hodowla „K-P”), dlatego też można przypuszczać, że położenie geograficzne hodowli ryb nie wpływa na zawartość suchej masy w ich mięsie. Według Friedrich i Stepankowskiej [7] zawartość wody w mięsie karpia hodowanego kształtuje się na poziomie 72 - 73 %, w innych publikacjach te same autorki [8] podają przedział 69 - 70 %. Z kolei Memon i wsp. [15] oznaczyli zawartość wody w mięśniach różnych linii karpia na poziomie 72 - 76 %. Grela i wsp. [10], analizując mięśnie karpia z województwa lubelskiego odławianych w różnych terminach (od września do października), stwierdzili zawartość wody na poziomie 77,79 - 78,76 %. Wyniki własne są zbliżone do tych, które uzyskali Grela i wsp. [10]. Woda zawarta w mięsie ryb występuje w postaci roztworu wielu organicznych i nieorganicznych składników tkanek, uczestniczy w procesach biochemicznych zachodzących w organizmie ryby, współdziała w tworzeniu charakterystycznych właściwości reologicznych mięsa, ale nie jest źródłem cennych składników odżywczych [18].

Największą zawartością suchej masy cechowały się ryby pochodzące z województwa kujawsko-pomorskiego (26,11 %). Mniejsza zawartość wody w karpniu z tej hodowli może wynikać głównie z dużej zawartości tłuszczu w mięśniach tych ryb. Tłuszcz podczas suszenia nie zmienia swojej masy. Stąd też próbki zawierające więcej tłuszczu charakteryzują się większym poziomem suchej masy [18].

Białka są materiałem budulcowym badanych mięśni, pełnią funkcje katalityczne w reakcjach biochemicznych zachodzących w organizmie ryb, stanowią o biologicznej i żywieniowej wartości produktów rybnych i uczestniczą w wytwarzaniu wielu sensorycznych cech tych produktów [18]. Poziom białka w mięśniach badanych ryb był znacznie mniej zróżnicowany. Różnica między wartością minimalną (karp z Hodowli „K-P”) i maksymalną (karp z Hodowli „M”) wynosiła jedynie 0,78 %. Zawartość białka w tkankach badanych ryb z pozostałych hodowli kształtowała się na poziomie 17,59 - 17,82 %. Według Memnon i wsp. [15] zawartość białka w tuszkach karpia wynosi 20 - 23,57 %, Czerwińska [6] podaje średnio 17 - 18 % (co jest zgodne z otrzymanymi wynikami), natomiast Friedrich i Stepankowska [7] oznaczyły w kroczkach karpia jedynie 12 % białka. Grela i wsp. [10] stwierdzili 17,69 - 17,95 % białka w mięśniach karpia. Chociaż różnice były statystycznie nieistotne, to wyższy poziom białka stwier-

dzono w mięśniach karpia odławianych we wrześniu w porównaniu z karpami odławianymi w listopadzie [10]. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że miejsce i sposób hodowli nie wpływa na poziom białka w mięśniach karpia.

Zawartość tłuszczu w mięśniach ryb jest bardzo zmienna i zależy nie tylko od gatunku, ale także od wieku, płci, warunków geograficznych (klimat, temperatura wody), a przede wszystkim od dostępności i rodzaju pokarmu [12]. Zawartość lipidów w mięśniach karpia była bardzo zróżnicowana w zależności od sposobu i miejsca chowu. Mięśnie karpia z hodowli „K-P” zawierały 4,92 % tłuszczu, natomiast karp z hodowli „W-M” 1,98 %. Różnica zawartości tłuszczu wynika głównie ze zróżnicowanej zawartości wody w mięsie badanych ryb. Próbkę zawierającą więcej tłuszczu charakteryzują się większą zawartością suchej masy [18]. Różnica zawartości tłuszczu w tkankach może być spowodowana zróżnicowanym sposobem dokarmiania ryb. Karpie z hodowli „K-P” oraz z hodowli „M” cechowały się największą zawartością tłuszczu wśród badanych ryb (odpowiednio 4,92 oraz 4,84 %). W obu wymienionych hodowlach ryby były dokarmiane zbożami, szczególnie kukurydzą i pszenicą. Kukurydza zawiera znacznie więcej węglowodanów i tłuszczu, a dużo mniej białka niż inne pasze. Dlatego jest paszą bardziej energetyczną w przeliczeniu na jednostkę masy. Z tego powodu proces trawienia i metabolizm substancji pokarmowych pochodzących z kukurydzy może prowadzić do szybszego odkładania się tłuszczu w tkankach karpia niż w przypadku stosowania innych bardziej białkowych pasz [18]. Tkanki ryb z pozostałych hodowli zawierały mniej tłuszczu, gdyż ryby były karmione paszami przemysłowymi (których podstawą był makuch rzepakowy, zawierający mniej węglowodanów, a więcej białka w porównaniu z ziarnami kukurydzy) lub jedynie pokarmem naturalnym. Friedrich i Stepankowska [7] oraz Czerwińska [6] podają, że zawartość tłuszczu w mięśniach karpia kształtuje się na poziomie 4,2 - 17 %. Z kolei Memon i wsp. [15] twierdzą, że średni poziom lipidów w tkankach tych ryb wynosi 2,82 - 3,10 %. Grela i wsp. [10] oznaczyli 1,88 - 2,93 % tłuszczu w mięśniach karpia i podobnie, jak w przypadku białka, poziom tłuszczu w mięśniach karpia odławianych we wrześniu był wyższy w porównaniu z karpami odławianymi w listopadzie. Mogło to być spowodowane mniejszą dostępnością pokarmu w miesiącach jesiennych lub innym zapotrzebowaniem energetycznym ryb. Minimalna zawartość tłuszczu (1,95 %) w mięśniach karpia z hodowli „W-M” w nieznacznym stopniu odbiegała od danych literaturowych. Jednak pozostałe wartości były zgodne z przedstawionymi przez innych autorów.

Poziom składników mineralnych w mięśniach karpia nie był zróżnicowany w zależności od miejsca i sposobu hodowli. Zawartość składników mineralnych oznaczonych w postaci popiołu w mięśniach badanych ryb wynosiła od 1,06 % (hodowla z województwa śląskiego) do 1,17 % (hodowla z województwa małopolskiego). Jedynie mięśnie karpia z województwa świętokrzyskiego zawierały mniej składników mineralnych (0,74 %). Grela i wsp. [10] stwierdzili 1,16 - 1,22 % popiołu w mięśniach

karpi. Hosain [11] wskazuje na prawie dwukrotnie większe ilości składników mineralnych w tkankach karpia (2,6 %) niż otrzymane w badaniach własnych. Natomiast według Geri i wsp. [10] w tkankach karpia znajduje się 1,12 - 1,13 % składników mineralnych. Podobną zawartość popiołu (1,12 - 1,21 %) podają Memon i wsp. [15], co potwierdzono wynikami własnymi.

Metale ciężkie, głównie arsen, ołów, kadm, oraz rtęć należą do zanieczyszczeń środowiskowych i technicznych występujących w żywności. Zawartość metali ciężkich w mięśniach karpia pochodzących z różnych hodowli w Polsce przedstawiono w tab. 2.

T a b e l a 2

Zawartość metali ciężkich w mięśniach karpia pochodzących z różnych hodowli w Polsce.
Content of heavy metals in muscles of carp originating from various 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 „W-M” „W-M” Farm	< 0,1	< 0,010	< 0,050	< 0,02
Hodowla „K-P” „K-P” Farm	< 0,1	< 0,010	0,056	< 0,02
Hodowla „Św” „Św” Farm	< 0,1	< 0,010	< 0,050	< 0,02
Hodowla „M” „M” Farm	< 0,1	< 0,010	< 0,050	< 0,02
Hodowla „Śl” „Śl” Farm	< 0,1	0,011	< 0,050	< 0,02

W żadnej z badanych prób mięśni karpia z różnych hodowli nie stwierdzono przekroczeń maksymalnych poziomów metali ciężkich określonych w rozporządzeniu Komisji (WE) nr1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. [19].

Zawartość arsenu w tkankach ryb pochodzących ze wszystkich badanych hodowli była mniejsza niż 0,1 mg/kg, natomiast zawartość rtęci była mniejsza niż 0,02 mg/kg. Ilość ołowiu w tkankach ryb pochodzących z hodowli „K-P” wynosiła 0,056 mg/kg, natomiast w pozostałych hodowlach była mniejsza niż 0,05 mg/kg. Mięśnie ryb z hodowli „Śl” zawierały 0,011 mg/kg kadmu, natomiast próby pochodzące z pozostałych badanych hodowli cechowały się zawartością tego pierwiastka mniejszą niż 0,01 mg/kg. W literaturze podaje się większą zawartość metali ciężkich w mięśniach karpia niż oznaczona w badaniach własnych. Castro-Gonzalez i Mendez-Armenta [5] podają, że tkanka analizowanego przez nich karpia zawierała: 0,016 mg/kg kadmu, 0,11 - 0,28 mg/kg rtęci, 0,21 - 0,43 mg/kg ołowiu, 0,16 - 0,17 mg/kg arsenu. Grela i wsp. [10] stwierdzili w mięśniach karpia z województwa lubelskiego 0,001 mg/kg Cd,

0,05 mg/kg Pb, 1,06 mg/kg Cu, 3,8 mg/kg Fe oraz 7,91 mg/kg Zn, nie stwierdzając statystycznie istotnego wpływu terminu odłowu na zawartość tych pierwiastków. Brucka-Jastrzębska i Protasowicki [5] analizowali poziom: makroelementów (Mg), mikroelementów (Ni, Fe, Cu, Zn), a także metali ciężkich (Cd) w tkankach i narządach karpia hodowanych w wodach województwa zachodniopomorskiego, ze szczególnym uwzględnieniem rzeki Odry. W mięśniach 5-miesięcznych karpia, w przeliczeniu na świeżą masę, stwierdzili: $0,004 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ Cd, $2,79 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ Fe, $0,042 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ Ni, $4,89 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ Zn, $0,24 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ Cu, $245,9 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ Mg. Autorzy ci stwierdzili, że zawartość badanych pierwiastków mieściła się w granicach norm fizjologicznych określonych dla ryb karpiowatych. Są jednak badania, na podstawie których ostrzega się przed konsumpcją ryb z uwagi na podwyższone stężenie metali ciężkich w ich tkankach [20, 22]. Przeprowadzone analizy nie potwierdzają, aby mięso karpia mogło być przyczyną dużego pobrania metali ciężkich. Badane karpie cechują się wysoką jakością zdrowotną.

Związki metali łatwo ulegają rozpuszczeniu w wodzie deszczowej, zasilając systemy wodne oraz gleby [16] i w końcowym efekcie zawsze trafiają do środowiska wodnego [17]. Metale kumulują się również w osadach dennych, gdzie bytują liczne bezkręgowce dno, stanowiące podstawowy pokarm ryb spokojnego żeru, do jakich należy karp. Dlatego też zakładano, że mięśnie karpia pochodzących z hodowli, w których nie dokarmiano ryb paszami, a ich jedynym pożywieniem był pokarm naturalny, będą zawierały większe ilości metali ciężkich. Nie potwierdzono tego zjawiska, gdyż zgodnie z wynikami przeprowadzonych badań sposób odżywiania ryb nie miał wpływu na zawartość metali ciężkich w ich mięśniach. Karp w czasie swojego życia (3-letni okres produkcyjny) nie akumuluje dużo metali ciężkich, a pasze, którymi jest dokarmiany są badane pod względem zawartości tych pierwiastków.

Zanieczyszczenie środowiska jest ściśle związane ze stopniem uprzemysłowienia określonego rejonu geograficznego. Dlatego zakładano, że ryby hodowane na terenach uprzemysłowionych (np. województwo śląskie) będą zawierały więcej metali ciężkich niż ryby hodowane w innych rejonach Polski. I w tym przypadku nie stwierdzono zwiększonej zawartości metali w tkankach karpia z hodowli usytuowanej na terenie województwa śląskiego w porównaniu z karpiami z innych hodowli.

Uzyskane wyniki są dowodem na niską pozostałość zanieczyszczeń środowiskowych w mięśniach karpia hodowlanych. Może to być wynikiem kontroli zarówno jakości pasz stosowanych w hodowli zwierząt, jak również warunków środowiskowych bytowania ryb oraz stosunkowo krótkim cyklem produkcji karpia.

Wnioski

1. Zawartość białka i związków mineralnych w postaci popiołu w mięsie karpia pochodzących z różnych hodowli na terenie Polski nie zależy od miejsca i sposobu prowadzenia hodowli.
2. Zawartość suchej masy i tłuszczu w mięśniach karpia jest ściśle związana z miejscem oraz sposobem prowadzenia hodowli ryb.
3. Zawartość metali ciężkich w mięsie karpia pochodzących z różnych hodowli nie przekraczała obowiązujących wartości normatywnych.
4. Odżywianie ryb wyłącznie pokarmem naturalnym oraz stopień uprzemysłowienia rejonu, w którym karpie są hodowlane, nie wpływają na zwiększenie kumulacji metali ciężkich w tkankach tych ryb.

Badania finansowane z dotacji celowej Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie BM-470/WTZ/2011.

Literatura

- [1] AOAC: Official Methods of Analysis. International, 17th Ed., AOAC Inter., Gaithersburg, MD, USA 2000.
- [2] Białowas H.: Analiza czynników wpływających na parametry jakościowe i technologiczne mięsa karpia – Materiały szkolenia organizowanego przez Związek Producentów Ryb, Sieraków Wlkp. 11 - 13.09.2007, Poznań, ss. 116-134.
- [3] Brucka-Jastrzębska E., Protasowicki M.: Levels of selected metals in tissues and organs of 5-month-old carp (*Cyprinus carpio* L.). Acta Sci Pol. Pisc., 2006, **5** (2), 3-16.
- [4] Bykowski P., Dutkiewicz D.: Freshwater fish processing and equipment in small plants. FAO Fisheries Circular, Rome 1996, p. 905.
- [5] Castro-Gonzalez M.I., Mendez-Armenta M.: Heavy metals: Implications associated to fish consumption. Environ. Toxicol. Pharmacol., 2008, **26**, 263-271.
- [6] Czerwińska D. Pora na karpia. Przegl. Gastr., 2010, **12/10**, 23-26.
- [7] Friedrich M., Stepankowska K.: Effect of starvation on nutritive value of carp (*Cyprinus carpio* L.) and selected biochemical components of its blood. Acta Ichthyol. Piscat., 2001, **31** (2), 29-36.
- [8] Friedrich M., Stepankowska K.: Effect of diet composition on the levels of glucose, lipids, and lipoproteins of the blood and on the chemical composition of two-year-old carp (*Cyprinus carpio* L.) reared in cooling waters. Acta Ichthyol. Piscat., 1999. XXIX, **1**, 13-23.
- [9] Geri G., Poli B.M., Gualtieri M., Lupi P., Parisi G.: Body traits and chemical composition of muscle in the common carp (*Cyprinus carpio* L.) as influenced by age and rearing environment. Aquaculture, 1995, **125**, 329-333.
- [10] Grela E.R., Pisarski R.K., Kowalczyk-Vasilev E., Rudnicka A.: Zawartość składników odżywczych, mineralnych i profil kwasów tłuszczowych w mięsie wybranych gatunków ryb w zależności od terminu odłowu. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, **4** (71), 63-72.
- [11] Hossain M.A., Focken U., Becker K.: Evaluation of an unconventional legume seed, *Sesbania aculeata*, as a dietary protein source for common carp, *Cyprinus carpio* L. Aquaculture. 2001, **198**, 129-140.

- [12] Kołakowska A., Kołakowska E.: Wartość żywieniowa ryb. Mat. 31. Sesji Naukowej KTiChŻ PAN, Poznań 14-15 wrzesień 2000, ss. 119-129.
- [13] Kościński J.: Przyszłość polskiego karpia. Porad. Rol., 2010, **52**, 4.
- [14] Lirski A.: Wycena pozaprodukcyjnych wartości stawów karpowych i analiza sprzedaży karpia w 2011 roku. Mat. Wiosennej Konferencji Karpowej, Łosiów, 30 marzec 2012.
- [15] Memon N.N., Talampur F.N., Bahanger M. I., Balouch A.: Changes in fatty acid composition in muscle of three farmed carp fish species (*Labeo rohita*, *Cirrhinus mrigala*, *Catla catla*) raised under the same conditions. Food Chem. 2011, **126**, 405-410.
- [16] Popek W., Sionkowski J., Drag-Koza 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, **21** (1) suppl., 301-309.
- [18] Puchała R., Pilarczyk M.: Wpływ żywienia na skład chemiczny mięsa karpia. Inż. Rol., 2007, **5** (93), 363-368.
- [19] Rozporządzenie Komisji (WE) nr1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Dz. Urz. UE, 20.12.2006, L 364/5.
- [20] Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B., Murray M.W.: Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. Ambio., 2007, **36**, 12-80.
- [21] Szarek J., Skibiniewska K., Guziur J.: Technologia produkcji rybackiej a jakość karpia. Prac. Wyd. ElSet, Olsztyn 2008.
- [22] Vieira C., Morais S., Ramos S., Delerue-Matos C., Oliveira M.B.P.P.: Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. Food Chem. Toxicol., 2011, **49**, 923-932.
- [23] Żmijewski T., Kujawa R., Jankowska B., Kwiatkowska A., Mamcarz A.: Slaughter yield, proximate and fatty acid composition and sensory properties of rapfen (*Aspius aspius* L.) with tissue of bream (*Abramis brama* L.) and pike (*Esox lucius* L.). J. Food Com. Anal., 2006, **19**, 176-181.

COMPARISON OF SLAUGHTER YIELD, CONTENTS OF BASIC NUTRIENTS, AND HEAVY METALS LEVELS IN MUSCLES OF CARP (*CYPRINUS CARPIOL.*) FARMED IN VARIOUS REGIONS IN POLAND

S u m m a r y

The subject of the study were muscles of carp originating from two provinces (voivodships) in North Poland and three in South Poland. The effect was analyzed of the farming location and type on the chemical composition, health quality, and technological usefulness of this fish. The research scope included the determination of the slaughter yield of fish, the contents of water, protein, fat, and mineral compounds in the form of ash, and the levels of arsenic, lead, mercury and cadmium in the carp tissues. The slaughter yield of fish and the content of protein and mineral compounds in the fish tissues were similar in all the farms studied. The muscles of the fish from the farms located in the Malopolska and Świętokrzyskie contained the highest amounts of fat and dry weight; this was attributed to the method of feeding the fish. It was found that the maximum levels of heavy metals as set in the Regulation of the European Commission No. 1881/2006 were not exceeded in any of the analyzed muscle samples of the fish from various farms. Neither the feeding method nor the level of industrialization of the region where the fish were bred were confirmed to impact the heavy metal contamination in the tissues of the fish studied.

Key words: carp (*Cyprinus carpio* L.), slaughter yield, basic composition, heavy metals 

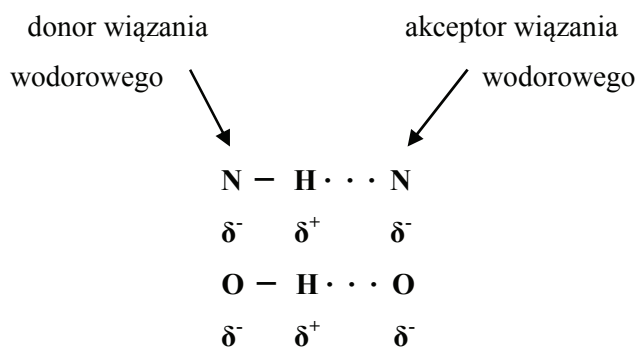
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA

INTERAKCJE SKŁADNIKÓW ŻYWNOSCI

Prezentujemy 12. część cyklu nt.: „Interakcje składników żywności”. Druk materiałów z tego cyklu rozpoczęliśmy w Żywności nr 1 (74), 2011.

Pytanie: Jakie są strukturalne konsekwencje wiązań wodorowych?

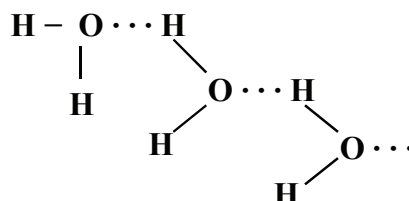
Wiązanie wodorowe jest wynikiem oddziaływania na wodór dwóch elektroujemnych atomów, np. F, O, N. Klasyczne wiązanie wodorowe powstaje, gdy atom wodoru jest połączony wiązaniem kowalencyjnym z wymienionymi atomami o dużej elektroujemności. Oddziaływanie to powoduje osłabienie pierwotnego, kowalencyjnego wiązania wodoru – inny atom, czego konsekwencją jest powstanie słabego wiązania pomiędzy wodorem i innym elektroujemnym atomem. Natury tego wiązania nie można wytłumaczyć wyłącznie za pomocą oddziaływań elektrostatycznych, ponieważ zachodzi tu również przeniesienie ładunku z akceptora (pierwiastka elektroujemnego) na atom wodoru i związane z nim atomy. Procesowi temu towarzyszy polaryzacja chmury elektronowej zarówno akceptora, jak i donora wiązania wodorowego (rys. 1).



Rys. 1. Wiązanie wodorowe łączące atomy azotu i tlenu.

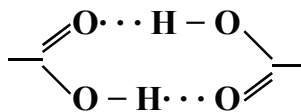
Prof. dr hab. H. Kostyra, Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN, Oddział Nauki o Żywności, 10-747 Olsztyn, ul. Tuwima 10, prof. dr hab. E. Kostyra, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-957 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 7

W przypadku składników żywności donorami protonu w wiązaniach wodorowych są grupy $-OH$ i $-SH$. W wiązaniu wodorowym wodór nie znajduje pośrodku między pierwiastkami elektroujemnymi O i N, a bliżej tego z którym związany jest kowalennie (rys. 2).

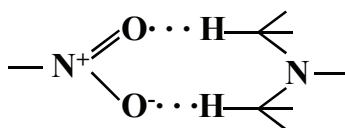


Rys. 2. Wiązania wodorowe w cząsteczce wody.

Wiązania wodorowe są znacznie słabsze od wiązań kowalencyjnych i dzieli się je na słabe, silne i bardzo silne. Granica między słabszymi i silniejszymi wiązaniami wodorowymi jest dość umowna. Przyjmuje się, że silne wiązanie wodorowe to takie, które ma energię powyżej 4 kcal/mol (16,8 kJ/mol) (rys. 3).



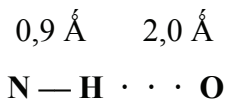
Mocne wiązanie wodorowe



Słabe wiązanie wodorowe

Rys. 3. Przykłady mocnych i słabych wiązań wodorowych.

Silne wiązanie wodorowe ma długość ok. 1,5 Å, słabsze mogą mieć długość nawet do 3,0 Å (rys. 4).



Rys. 4. Przykładowe długości wiązań.

Wiązania wodorowe decydują nie tylko o właściwościach wody jako rozpuszczalnika, w którym zachodzi większość reakcji biochemicznych, ale także ma ona zasadnicze znaczenie w tworzeniu struktur makrocząsteczek. Te zagadnienia będą treścią następnych odcinków.

Opracowanie graficzne rysunków: mgr Mirosław Obrębski 

GRAŻYNA MORKIS

PROBLEMATYKA ŻYWNOSCIOWA W USTAWODAWSTWIE POLSKIM I UNIJNYM

Publikujemy kolejny przegląd aktów prawnych, które ukazały się w Dzienniku Ustaw RP i Dzienniku Urzędowym UE. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko omawianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 30 listopada 2012 r.

Polskie akty prawne

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 19 listopada 2012 r. w sprawie minimalnej zawartości alkoholu w wyciekach i osadzie drożdżowym (Dz. U. 2012 r., poz. 1336).
Minimalna zawartość alkoholu w wyciekach i osadzie drożdżowym, uzyskanych podczas wyrobu wina z winogron zebranych z krzewów winorośli uprawianych na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, powinna wynosić nie mniej niż 0,4 % objętościowych.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 19 listopada 2012 r. w sprawie sposobu i miejsca pobierania próbek winogron, moszczu winogronowego i wina w trakcie fermentacji oraz ustalania naturalnej zawartości alkoholu w tych produktach (Dz. U. 2012 r., poz. 1337).
Próbkę winogron wynoszącą 1 kg pobiera się z co najmniej trzech różnych miejsc partii winogron przeznaczonych do sporządzenia każdego nastawu na wino. Próbkę winogron, moszczu winogronowego, moszczu winogronowego w trakcie fermentacji i wina w trakcie fermentacji pobiera się w miejscu przeprowadzania wzbogacania wskazanym w zgłoszeniu.
Naturalną zawartość alkoholu w winogronach oraz w moszczu winogronowym ustala się w sposób określony w załączniku do niniejszego rozporządzenia oraz w miejscu przeprowadzania wzbogacania wskazanym w zgłoszeniu.

Naturalną zawartość alkoholu w winie w trakcie fermentacji oraz w moszczu winogronowym w trakcie fermentacji ustala się przez oznaczenie zawartości alkoholu, cukrów redukujących oraz sacharozy z zastosowaniem metod analiz opublikowanych przez Komisję Europejską oraz przez zsumowanie: zawartości alkoholu, ilości alkoholu, którą można uzyskać z cukrów redukujących, ilości alkoholu, którą można uzyskać z sacharozy.

W laboratoriach Głównego Inspektoratu Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych ustala się naturalną zawartość alkoholu w winie w trakcie fermentacji oraz w moszczu winogronowym w trakcie fermentacji.

Unijne akty prawne

1. Rozporządzenie Komisji (UE) NR 1049/2012 z dn. 8 listopada 2012 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do stosowania syropu poliglucitolowego w kilku kategoriach żywności (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 310, s. 41). Zatwierdzono stosowanie syropu poliglucitolowego w żywności oraz przypisano temu dodatkowi do żywności numer E 964. W załączniku II do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 wprowadzono zmiany zgodnie z załącznikiem do niniejszego rozporządzenia, a zawierające wykaz produktów spożywczych, które mogą zawierać syrop poliglucitolowy (E 964).
Niniejsze rozporządzenie wiąże w całości i jest bezpośrednio stosowane we wszystkich państwach członkowskich.
2. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 1065/2012 z dn. 13 listopada 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie preparatów *Lactobacillus plantarum* (DSM 23375, CNCM I-3235, DSM 19457, DSM 16565, DSM 16568, LMG 21295, CNCM MA 18/5U, NCIMB 30094, VTT E-78076, ATCC PTSA-6139, DSM 18112, DSM 18113, DSM 18114, ATCC 55943 i ATCC 55944) jako dodatków paszowych dla wszystkich gatunków zwierząt (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 314, s. 15).
Zezwolono na stosowanie preparatów *Lactobacillus plantarum* (DSM 23375, CNCM I-3235, DSM 19457, DSM 16565, DSM 16568, LMG 21295, CNCM MA 18/5U, NCIMB 30094, VTT E-78076, ATCC PTSA-6139, DSM 18112, DSM 18113, DSM 18114, ATCC 55943 i ATCC 55944) jako dodatków paszowych w żywieniu wszystkich gatunków zwierząt.
Niniejsze rozporządzenie wiąże w całości i jest bezpośrednio stosowane we wszystkich państwach członkowskich.
3. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 1119/2012 z dn. 29 listopada 2012 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie preparatów *Pediococcus acidilactici* CNCM MA 18/5M DSM 11673, *Pediococcus pentosaceus* DSM 23376, NCIMB

12455 i NCIMB 30168, *Lactobacillus plantarum* DSM 3676 i DSM 3677 i *Lactobacillus buchneri* DSM 13573 jako dodatków paszowych dla wszystkich gatunków zwierząt (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 330, s. 14).

Zezwolono na stosowanie preparatów *Pediococcus acidilactici* CNCM MA 18/5M DSM 11673, *Pediococcus pentosaceus* DSM 23376, NCIMB 12455 i NCIMB 30168, *Lactobacillus plantarum* DSM 3676 i DSM 3677 i *Lactobacillus buchneri* DSM 13573 jako dodatków paszowych w żywieniu wszystkich gatunków zwierząt. Niniejsze rozporządzenie wiąże w całości i jest bezpośrednio stosowane we wszystkich państwach członkowskich.

4. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 1019/2012 z dn. 6 listopada 2012 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1096/2009 w odniesieniu do minimalnej zawartości endo-1,4-beta-ksylanazy wytwarzanej przez *Aspergillus niger* (CBS 109.713) jako dodatku paszowego dla kurcząt rzeźnych i kaczek (posiadacz zezwolenia: BASF SE) (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 307, s. 60).

Na okres 10 lat zostało dopuszczone stosowanie enzymu endo-1,4-beta-ksylanazy wytwarzanej przez *Aspergillus niger* (CBS 109.713) jako dodatku paszowego należącego do kategorii dodatków „dodatki zootechniczne” w żywieniu kurcząt rzeźnych i kaczek.

Niniejsze rozporządzenie wiąże w całości i jest bezpośrednio stosowane we wszystkich państwach członkowskich.

5. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) NR 1021/2012 z dn. 6 listopada 2012 r. dotyczące zezwoleń na stosowanie endo-1,4-beta-ksylanazy wytwarzanej przez *Trichoderma reesei* (ATCC PTA 5588) jako dodatku paszowego dla podrzędnych gatunków drobiu innych niż kaczki (posiadacz zezwolenia: Danisco Animal Nutrition) (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. 2012 r., Nr 307, s. 68). Enzym 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 podrzędnych gatunków drobiu innych niż kaczki.

Niniejsze rozporządzenie wiąże w całości i jest bezpośrednio stosowane we wszystkich państwach członkowskich. ☒

NOWE KSIĄŻKI

Żywnienie. Atlas i podręcznik

Biesalski H.K., Grimm P.

Wydawnictwo: Elsevier Urban & Partner, Wrocław 2012, ISBN 978-83-760-9653-7, stron 350, cena 110,70 zł.

Zamówienia: www.medisquad.pl

Książka zawiera aktualne zagadnienia związane z podstawami wiedzy o żywieniu człowieka. Składa się z trzech rozdziałów. W rozdziale pierwszym przedstawiono podstawowe informacje z zakresu żywienia człowieka. Rozdział drugi poświęcono omówieniu składników pokarmowych. Natomiast w rozdziale trzecim przedstawiono zagadnienia medyczne związane z żywieniem.

Publikacja stanowi poradnik encyklopedyczny, który może być pomocny dla studentów wydziałów nauk o żywieniu człowieka, dietetyków klinicznych, specjalistów w zakresie żywienia człowieka oraz wszystkich zainteresowanych tymi zagadnieniami.

Komercjalizacja produktów żywnościowych

Sojkin B. (red.)

Wydawnictwo: PWE, Warszawa 2012, ISBN 978-83-208-2026-3, stron 230, cena 56,91 zł.

Zamówienia: www.ksiegarnia-ue.pl

We współczesnych gospodarkach obserwuje się procesy komercjalizacji różnych produktów, w tym produktów żywnościowych. Autorzy przedstawili: pojęcie i elementy komercjalizacji produktów (w tym produktów żywnościowych), uwarunkowania komercjalizacji produktów żywnościowych w przedsiębiorstwie, procesy komercjalizacji produktów żywnościowych w polskich przedsiębiorstwach, zachowania konsumenta wobec innowacji produktowych na rynku żywności, modelowanie procesu komercjalizacji produktów żywnościowych w Polsce.

Książka przeznaczona jest dla pracowników naukowych badających zachowania konsumentów, a także studentów ekonomii, zarządzania, marketingu.

Tajemnice mleka

Szulc T.

Wydawnictwo: Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2012, ISBN 978-83-7717-097-7, stron 220, cena 32,00 zł.

Zamówienia: www.larix.lublin.pl

Mleko i jego przetwory stanowią w diecie człowieka ważną część spożywanych produktów. W skład mleka wchodzi około 700 składników, w tym ponad 400 kwasów tłuszczowych oraz znaczna liczba białek, laktoza, sole mineralne, witaminy, enzymy, hormony i inne. Właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne decydują o technologicznych możliwościach wytwarzania różnorodnych produktów mleczarskich.

Książka składa się z 22 rozdziałów. Przedstawiono w niej szczegółową charakterystykę mleka, jego właściwości fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne, proces produkcji mleka, metody oceny laboratoryjnej, aspekty dotyczące higieny zakładów przetwórstwa mleka oraz pracowników, jak również zarządzanie jakością w procesie produkcji i przetwórstwa.

Książka adresowana jest głównie do studentów i absolwentów kierunków: technologii i towaroznawstwa żywności, uniwersytetów/akademii rolniczych i ekonomicznych. Będzie ona również przydatna dla technologów, towaroznawców i producentów żywności pracujących w zakładach zajmujących się przetwórstwem mleka.

Wybrane zagadnienia z toksykologii żywności

Orzeł D., Biernat J. (red.)

Wydawnictwo: Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2012, ISBN 978-83-7717-087-8, stron 257, cena 32,00 zł.

Zamówienia: www.larix.lublin.pl

Podręcznik łączy wiedzę teoretyczną z zagadnieniami praktycznymi. Usystematyzowana treść pozwala czytelnikowi zapoznać się z zagadnieniami toksykologii żywności oraz aktualnym ustawodawstwem krajowym i europejskim. W podręczniku omówiono toksyczne substancje występujące naturalnie w produktach spożywczych i powstające w czasie przetwarzania oraz przechowywania żywności. Przedstawiono także wybrane zagadnienia z ekotoksykologii.

Test do sprawdzania i oceny wiedzy żywieniowej Garota

Gawęcki J., Czarnocińska J., Kulczak M.

Wydawnictwo: Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań 2012, ISBN 978-83-7160-656-4, stron 81, cena 20,90 zł.

Zamówienia: www.czytam.pl

Książka stanowi pierwszą w Polsce publikację zawierającą test, który umożliwia w obiektywny sposób sprawdzenie poziomu wiedzy z zakresu żywienia w różnych grupach osób. Autorzy stworzyli zbiór 420 pytań, wykorzystując doświadczenie nabyte podczas nauczania przedmiotów żywieniowych na różnych kierunkach studiów, a także układania zadań dla uczestników Olimpiady Wiedzy o Żywieniu i Żywności. Zbiór obejmuje pytania różnego typu (wyboru, prawda/fałsz i przyporządkowania) podzielone na 14 bloków tematycznych. W każdym bloku pytania są sklasyfikowane według stopnia trudności zweryfikowanego w badaniach z udziałem nauczycieli, studentów i uczniów.

Opracowała: *Anna Florek-Paszkowska (dawniej Gręda)*

Sprostowanie

W numerze 4(83)/2012 w cyklu: „TWÓRCY POLSKIEJ NAUKI O ŻYWNOŚCI” tytuł odcinka powinien brzmieć:

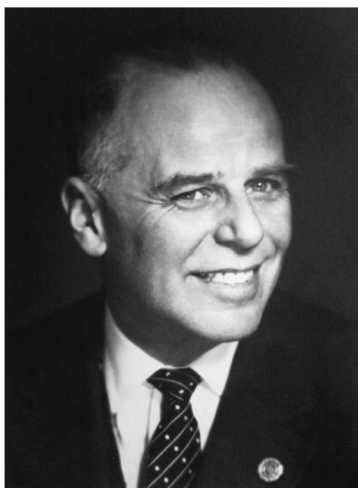
**POLSCY UCZENI PO II WOJNIE ŚWIATOWEJ
PROF. DR H.C. EUGENIUSZ PIJANOWSKI (1906 – 1974)**

Za zaistniały błąd serdecznie przepraszamy Autora biogramu Pana Prof. dr hab. Stanisława Zmarlickiego i Czytelników.

Redakcja

TWÓRCY POLSKIEJ NAUKI O ŻYWNOSCI

POLSCY UCZENI PO II WOJNIE ŚWIATOWEJ PROF. DR INŻ. STANISŁAW ZAGRODZKI (1906 - 1980)



Stanisław Makary Zagrodzki urodził się 21 marca 1906 r. w Żydówku, w powiecie Gniezno. Średnią szkołę ukończył w Gimnazjum Wojciecha Górskiego w Warszawie, a studia chemiczne w 1928 r. na Politechnice Warszawskiej. Wychowany w patriotycznej atmosferze okresu międzywojennego i obdarzony licznymi talentami, młody absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej rozpoczął pracę w roku 1928 w Cukrowni Chełmża, wówczas jednej z największych w Europie. W toku pracy zawodowej na stanowisku naczelnego inżyniera zrealizował wiele tematów z dziedziny mechaniki, chemii i gospodarki cieplnej. Jego pierwsze prace naukowe dotyczyły badania sprężarek oraz niektórych zagadnień procesu produkcji cukru. Działalność tę przerwał wybuch wojny. Po wojnie został pełnomocnikiem rządu w powiecie toruńskim i organizatorem Okręgowego Zrzeszenia Cukrowni w Toruniu oraz jego pierwszym dyrektorem, a jednocześnie dyrektorem Cukrowni Chełmża. Dzięki Jego inicjatywie, pomysłom i projektom cukrownia została przekształcona w nowoczesny kombinat z wzorowym wykorzystaniem surowców i produktów ubocznych. Kombinat składał się z Wytwórni Alkoholu Bezwodnego, Rafinerii Soli Potasowych i Wytwórni Suchego Lodu. Jako dyrektor Kombinatu w Chełmży, niezależnie od działalności inwestycyjnej, rozwinął pracę badawczą, której wyniki w postaci patentów i wdrożeń były wykorzystane w przemyśle oraz publikowane. Sukcesy zawodowe młodego inżyniera sprawiły, że w 1948 r. został zaproszony na Politechnikę Łódzką do prowadzenia wykładów z zakresu cukrownictwa na Wydziale Chemicznym. Tu w roku 1949 otrzymał stopień dra nauk technicznych na podstawie rozprawy „Podział niecukrów nieorganicznych i organicznych wywaru melasowego”. Promotorem pracy doktorskiej był znany fizykochemik prof. Wojciech Świętosławski. W 1950 roku, już jako profesor

nadzwyczajny PŁ, został powołany na stanowisko kierownika Katedry Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych oraz organizatora i dziekana Wydziału Chemii Spożywczej. W tamtych latach o wyborze Politechniki Łódzkiej do kształcenia specjalistów, dla odradzającego się i rozwijającego przemysłu spożywczego, zdecydowały: dostateczna baza lokalowa, centralne położenie i bliskość odbudowującej się Warszawy oraz możliwość zatrudnienia pracowników naukowych i absolwentów Politechniki Warszawskiej, Lwowskiej i Gdańskiej, w których przed wojną kształcono inżynierów w specjalnościach technologicznych. Z ogromnym wkładem pracy Prof. Stanisława Zagrodzkiego, wykorzystując wzory kształcenia specjalistów z okresu międzywojennego, opracowano programy studiów sześciu katedr wchodzących początkowo w skład Wydziału. W kierowanej przez siebie Katedrze Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych, przekształconej w roku 1970 w Instytut Chemicznej Technologii Żywności, Profesor prowadził wykłady i zajęcia laboratoryjne z technologii ogólnej środków spożywczych, cukrownictwa i gospodarki cieplnej oraz analizy żywności.

Tytuł profesora nadzwyczajnego uzyskał w roku 1955, a profesora zwyczajnego w 1962. Jego zainteresowania naukowe obejmowały prawie wszystkie działy cukrownictwa i wiele zagadnień z technologii i analizy żywności. Był autorem i współautorem 220 publikacji naukowych, 40 patentów i ponad 50 artykułów technicznych i popularyzatorskich. Do najważniejszych osiągnięć naukowych Profesora należą: opracowanie kryteriów oceny wartości technologicznej buraków, opracowanie sposobu oczyszczania soku surowego z wielokrotną karbonatacją wstępną, zainicjowanie w Polsce badań nad wykorzystaniem jonitów do oczyszczania soków i kwasu cytrynowego oraz rozdzielaniem melasu na składniki, opracowanie modelu matematycznego procesu krystalizacji, opracowanie podstaw gospodarki cieplnej i energetycznej w klasycznym procesie produkcji cukru. Dorobek swych badań i doświadczeń w zakresie techniki cieplnej Profesor podsumował w unikalnej monografii poświęconej gospodarce cieplnej cukrowni, wiążącej sprawy technologii z problemami energetycznymi. Książka ta ukazała się najpierw w USA, w języku angielskim.

W okresie 30 lat pracy, w tym 26 lat kierowania Katedrą i Instytutem, Profesor wyszkolił blisko 460 magistrów i inżynierów cukrownictwa. Nadto kilkudziesięciu pracowników przemysłu ukończyło Podyplomowe Studium Cukrownictwa, utworzone i początkowo prowadzone przez Profesora. Podczas działalności akademickiej Prof. Zagrodzki wypromował 21 doktorów, z których pięcioro ukończyło przewody habilitacyjne i otrzymało nominacje na profesorów. Listę doktorów wypromowanych przez Profesora rozpoczynają: Helena Zaorska, Jan Dobrzycki i Zygmunt Niedzielski. Prof. Helena Zaorska i Prof. Jan Dobrzycki byli bliskimi współpracownikami Profesora Zagrodzkiego i kontynuatorami badań dotyczących usprawniania i kontroli procesów oczyszczania soków cukrowniczych. Profesor Zygmunt Niedzielski, specjalizując się w zakresie technologii i aparatury przemysłu spożywczego, zorganizował pierwszą

w kraju specjalizację technologii chłodnictwa żywności, która w ramach Zakładu o tej samej nazwie funkcjonuje nadal. Spośród wychowanków Profesora tytuły naukowe profesora uzyskali również: Jan Grabka – cukrownik, specjalizujący się w procesach nukleacji kryształów sacharozy oraz Bogusław Król – technolog i analityk żywności pochodzenia roślinnego. Do wybitnych wychowanków i kontynuatorów cukrowniczej działalności Profesora należą docenci: Edmund Waleriańczyk i Witold Stankiewicz, wieloletni zasłużeni pracownicy Instytutu Cukrowniczego w Warszawie. W tym kontekście należy zauważyć, że jeszcze trzy inne osoby związane z Instytutem Cukrownictwa w Warszawie były doktorantami Prof. Zagrodzkiego, w tym wieloletni dyrektor dr inż. Wiktor Fornalek.

Dzięki swej aktywności zawodowej i organizatorskiej Profesor niestrudzenie popularyzował naukę o żywności, Politechnikę Łódzką i Wydział Chemii Spożywczej. Był współzałożycielem i wiceprzewodniczącym Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN oraz przewodniczył organizacji III Sesji tego Komitetu w Łodzi w dniach 25 - 27 stycznia 1972 r. Do osobistych zasług Profesora należy zaliczyć zorganizowanie w Łodzi w roku 1966 i 1973 I oraz II Konferencji Chemii i Technologii Cukrownictwa. Ich celem była wymiana doświadczeń cukrowników Wschodu i Zachodu i przyspieszenie postępu technologicznego. Profesor Stanisław Zagrodzki należał do licznych doradczych kolegów rządowych i organizacji naukowych. Przez 10 lat przewodniczył Radzie Naukowej ds. Techniki i Ekonomiki przy Ministrze Przemysłu Spożywczego i był wieloletnim przewodniczącym Rady Naukowej Instytutu Przemysłu Spożywczego. Był aktywnym członkiem Komitetu Wykonawczego międzynarodowych organizacji cukrowniczych ICUMSA i CITS. Profesor był recenzentem wielu prac doktorskich i rozpraw habilitacyjnych.

Za całokształt działalności został odznaczony Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski i Orderem Sztandaru Pracy II klasy. Otrzymał Złoty Krzyż Zasługi oraz został laureatem indywidualnej Nagrody Państwowej, a potem dwukrotnie nagród naukowych Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki. Otrzymał Złoty Medal Francuskiego Stowarzyszenia Cukrowniczego, a także członkostwo honorowe polskiego i włoskiego Stowarzyszenia Cukrowniczego.

Profesor był twórcą Szkoły Naukowej Cukrownictwa w Politechnice Łódzkiej, która uzyskała renomę w skali krajowej i międzynarodowej. Był serdeczny i opiekuńczy dla studentów i współpracowników. Cieszył się ich szacunkiem. Uczony światowej sławy, o najwyższym autorytecie w zakresie cukrownictwa w kraju, był znawcą i wielkim miłośnikiem malarstwa, interesował się muzyką i sztuką teatralną, miał bogatą i interesującą kolekcję minerałów przywożonych z całego świata. Kochał góry, podróże i ludzi.

Bogusław Król

TECHNOLOG ŻYWNOŚCI

INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI

Rok 22 Nr 6

grudzień 2012

DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

Zarząd Główny

W dniu 14 grudnia 2012 r. odbyło się w Warszawie Walne Zebranie Delegatów PTTŻ, na którym przedstawiono sprawozdania: merytoryczne z działalności Towarzystwa w kończącej się kadencji (prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska – prezes Towarzystwa) i finansowe (dr Małgorzata Wroniak – skarbnik Towarzystwa), Głównej Komisji Rewizyjnej (prof. dr hab. Henryk Kostyra) i Sądu Koleżeńskiego (prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałucka). Delegaci na Walne Zebranie udzielili absolutorium ustępującemu Zarządowi.

W wyniku przeprowadzonych wyborów prezesem Towarzystwa został wybrany prof. dr hab. Edward Pospiech z Oddziału Wielkopolskiego.

Delegaci wybrali Zarząd Główny Towarzystwa w następującym składzie: prof. Grażyna Jaworska (Oddział Małopolski), dr hab. Lesław Juszcak (Oddział Małopolski), dr Stanisław Kalisz (Oddział Warszawski), prof. Agnieszka Kita (Oddział Wrocławski), prof. Joanna Leszczyńska (Oddział Łódzki), dr Dorota Nowak (Oddział Warszawski), prof. Dorota Piasecka-Kwiatkowska (Oddział Wielkopolski), dr Janusz Pomianowski (Oddział Olsztyński), prof. Tadeusz Sikora (Oddział Małopolski), dr Joanna Stadnik (Oddział Lubelski), dr Tomasz Szablewski (Oddział Wielkopolski), prof. Maria Śmiechowska (Oddział Gdański), dr Małgorzata Wroniak Oddział Warszawski, dr Arkadiusz Żych (Oddział Szczeciński).

Prezydium Zarządu Głównego ukonstytuowało się w następującym składzie: prezes Towarzystwa: prof. Edward Pospiech, wiceprezesi: prof. Danuta Kołożyn-Krajewska i prof. Agnieszka Kita, sekretarz: prof. Dorota Piasecka-Kwiatkowska, zastępca sekretarza: dr Stanisław Kalisz, skarbnik: dr Tomasz Szablewski, z-ca skarbnika: dr Małgorzata Wroniak.

Główna Komisja Rewizyjna została wybrana w następującym składzie: dr hab. Joanna Kawa-Rygielska, prof. Lucjan Krala, prof. Kazimierz Lachowicz, prof. Krzysztof Surówka, dr Aleksandra Wilczyńska.

Skład Sądu Koleżeńskiego jest następujący: prof. Barbara Baraniak, prof. Janusz Czapski, prof. Henryk Kostyra, prof. Grażyna Krasnowska, prof. Andrzej Lenart, dr Małgorzata Krzywonos.

Wybrane władze Towarzystwa rozpoczynają działalność od 1 stycznia 2013 r.

Rozstrzygnięto konkurs na najlepsze publikacje w 2011 r. w czasopiśmie Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. Jury przyznało wyróżnienia w dwóch kategoriach:

1. W kategorii prac przeglądowych wyróżniono:
 - Marta Słowianek, Joanna Leszczyńska: Alergeny przypraw. ŻNTJ, 2011, 3 (76), 15-28.
2. W kategorii prac oryginalnych wyróżniono:
 - Antoni Miecznikowski, Andrzej Lenart: Charakterystyka preparatów bakterii fermentacji mlekowej utrwalonych metodą suszenia fluidyzacyjnego. ŻNTJ, 2011, 1 (74), 152-164.

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
e-mail: kontakt@smkn2013.eu

- 22 – 24 OLSZTYN = Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt.: „Towaroznawstwo XXI wieku podstawą innowacji, jakości oraz satysfakcji konsumentów”.**
Organizatorzy: Wydział Nauki o Żywności Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie oraz Komisja Nauk Towaroznawczych – Nauk o Jakości, Oddział PAN w Poznaniu
Informacje: www.uwm.edu.pl/tow2013
e-mail: tow2013@uwm.edu.pl

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

CZŁONKOWIE WSPIERAJĄCY POLSKIEGO TOWARZYSTWA
TECHNOLOGÓW ŻYWNOSTCI

Przy Zarządzie Głównym: **TCHIBO – WARSZAWA Sp. z o.o. Marki, BUNGE POLSKA Sp. z o.o. Karczew, HORTIMEX Plus Spółka komandytowa Konin.**
Przy Oddziale Małopolskim: **ZAKŁADY PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO BIELMAR Sp. z o.o., Bielsko-Biała.**

Materiał zawarty w Nr 6 (85)/2012 Biuletynu podano według stanu informacji do 15 grudnia 2012 r. Materiały do Nr 1 (86)/2013 prosimy nadsyłać do 1 lutego 2013 r. na adres Redakcji Czasopisma.

KOMUNIKAT

Informujemy P.T. Autorów, że aktualne *Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne* publikujemy na stronie **www.pttz.org**

SPIS TREŚCI
CZASOPISMA „ŻYWNOSĆ”
NR 80–85

Wykaz opublikowanych materiałów

Nr 80

Od Redakcji	3
<i>Henryk Zieliński, Bohdan Achremowicz, Małgorzata Przygodzka</i> : Przeciwtleniacze ziarniaków zbóż	5
<i>Agnieszka Obiedzińska, Bożena Waszkiewicz-Robak</i> : Oleje tłoczone na zimno jako żywność funkcjonalna	27
<i>Marta H. Mikš-Krajnik</i> : Rola paciorkowców mlekowych i pałeczek propionowych w procesie dojrzewania sera typu szwajcarsko-holenderskiego	45
<i>Bartosz Sołowiej</i> : Ocena właściwości reologicznych analogów serów topionych o zmniejszonej zawartości tłuszczu	60
<i>Krzysztof Lipiński, Małgorzata Stasiewicz, Ryszard Rafałowski, Joanna Kaliniewicz, Cezary Purwin</i> : Wpływ sezonu produkcji mleka na profil kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego	72
<i>Barbara Felkner-Poźniakowska, Renata Pietrzak-Fiećko, Michalina Kotlarska, Sylwia Kacprzak</i> : Skład kwasów tłuszczowych tłuszczu mleka krów z chowu alkiezowego w okresie letnim i zimowym	81
<i>Krzysztof Mlynek, Alicja Dzido, Izabela Janiuk</i> : Właściwości fizykochemiczne wołowiny i mikrostruktura mięśni w zależności od występowania włókien olbrzymich	93
<i>Wiesław Sobotka, Janusz F. Pomianowski, Anna Wójcik</i> : Wpływ zastosowania genetycznie zmodyfikowanej poekstrakcyjnej śruty sojowej oraz poekstrakcyjnej śruty rzepakowej „00” na efekty tuczu, właściwości technologiczne i sensoryczne mięsa świń	106
<i>Wiesław Przybylski, Danuta Jaworska, Kinga Borsuszevska, Magdalena Borejko, Wojciech Podsiadły</i> : Jakość technologiczna i sensoryczna wadliwego mięsa wieprzowego	116
<i>Magdalena Olszak, Małgorzata Jałosińska, Danuta Jaworska, Zbigniew Dolatowski</i> : Wpływ dodatku przetworów z nasion gryki na jakość pasztetów podczas przechowywania	128
<i>Dorota Maj, Józef Bieniek, Zofia Bekas</i> : Wpływ wieku i płci królików na wskaźniki jakości ich mięsa	142
<i>Józef Bieniek, Dorota Maj, Olga Derewicka, Zbigniew Bonczar</i> : Wskaźniki użytkowości mięsnej królików burgundzkich i ich mieszańców z białymi nowozelandzkimi	154
<i>Anna Wójcik, Janusz F. Pomianowski, Elżbieta Tońska, Janina Sowińska, Tomasz Mituniewicz, Dorota Witkowska, Łukasz Chorąży, Joanna Piotrowska, Agnieszka Kwiatkowska-Stenzel, Zbigniew Rudnicki, Daria Murawska, Sebastian Mielcarek</i> : Zawartość wybranych pierwiastków w mięsie kurcząt brojlerów poddanych różnym wariantom obrotu przedubojowego	164

<i>Magdalena Michalczyk</i> : Wpływ naparów herbaty czarnej i zielonej na zanieczyszczenie mikrobiologiczne oraz wzrost kielków rzodkiewki.....	175
<i>Ewa Jabłońska-Ryś</i> : Wpływ sposobu parzenia różnych rodzajów herbat na zawartość w nich szczawianów rozpuszczalnych.....	187
<i>Sebastian Wawszczak, Maria Śmiechowska, Radosław Sterczyński</i> : Próba identyfikacji czynników wpływających na preferencje młodych kobiet wobec piw ciemnych produkowanych metodą tradycyjną.....	196
<i>Robert Gajda, Marzena Jeżewska-Zychowicz</i> : System HACCP w gastronomii – wiedza pracowników o implementacji jego zasad na przykładzie regionu świętokrzyskiego.....	206
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności.....	218
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	220
<i>Anna Florek-Paszkowska</i> : Nowe książki.....	221
<i>Antoni Rutkowski</i> : Twórcy polskiej nauki o żywności.....	224
Z żałobnej karty: Profesor ing. Alexander Dandar, Drsc. 1937 - 2011.....	229
Z żałobnej karty: Profesor dr hab. inż. Łucja Fornal 1939 - 2011.....	231
Z żałobnej karty: Prof. dr hab. Piotr P. Lewicki 1937 - 2011.....	233
Technolog Żywności.....	236

Nr 81

Od Redakcji.....	3
<i>Elżbieta Klewicka</i> : Betacyjaniny – biodostępność i biologiczna aktywność.....	5
<i>Artur Wiktor, Dorota Witrowa-Rajchert</i> : Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego do wspomaganie procesów usuwania wody z tkanek roślinnych.....	22
<i>Izabela Przetaczek-Rożnowska, Jacek Rożnowski, Teresa Fortuna, Kamila Szubelak-Iżyk</i> : Wpływ jonów miedzi na wybrane właściwości fizykochemiczne skrobi różnego pochodzenia botanicznego.....	33
<i>Wioletta Biel, Robert Maciorowski</i> : Ocena wartości odżywczej ziarna wybranych odmian pszenicy.....	45
<i>Małgorzata Wronkowska, Maria Soral-Śmietana, Lidia Zander, Zygmunt Zander, Monika Jadacka</i> : Kształtowanie cech technologicznych i jakości chleba poprzez udział przemysłowego koncentratu serwatki potwarogowej.....	56
<i>Patrycja Komolka, Danuta Górecka</i> : Wpływ obróbki termicznej warzyw kapustnych na zawartość błonnika pokarmowego.....	68
<i>Marta Zalewska-Korona, Ewa Jabłońska-Ryś</i> : Ocena przydatności do przetwórstwa owoców wybranych odmian pomidora gruntowego.....	77
<i>Milena A. Stachelska, Antoni Jakubczak, Bogusława Więtczak, Sylwia Tyl</i> : Ocena wrażliwości <i>Yersinia enterocolitica</i> na wybrane sole kwasów fenolowych.....	88
<i>Agata Górńska, Karolina Szulc, Ewa Ostrowska-Ligeza, Magdalena Wirkowska</i> : Wykorzystanie właściwości β-laktoglobuliny do wiązania cholekalcyferolu.....	99
<i>Bartosz Sołowiej</i> : Wpływ κ-karagenu na właściwości fizykochemiczne analogów serów topionych.....	107
<i>Tomasz Szablewski, Renata Cegielska-Radziejewska, Anna Kaczmarek, Jacek Kijowski</i> : Konkurencyjne oddziaływania mikroorganizmów na powierzchni skorup jaj konsumpcyjnych.....	119
<i>Grzegorz Leśniewski, Robert Borowiak</i> : Zastosowanie rezorcyny jako środka ochronnego lizozymu podczas jego wysokotemperaturowej modyfikacji.....	131

<i>Justyna Górecka, Tadeusz Szymański, Natalia Hyla, Małgorzata Juszcak</i> : Porównanie struktury mięsa dzików i świń domowych, przechowywanego w temperaturze bliskiej krioskopowej i w stanie zamrożonym.....	143
<i>Ryszard Żywica, Joanna K. Banach, Dorota G. Charzyńska, Bogusław Staniewski</i> : Wpływ dodatku oleju słonecznikowego na właściwości przewodnościowe miksów tłuszczowych.....	161
<i>Anna Żbikowska, Małgorzata Kowalska, Jarosława Rutkowska</i> : Zawartość fazy stałej a jakość i przydatność technologiczna szorteningów do produkcji ciast kruchych	173
<i>Krzysztof Durkalec-Michalski, Joanna Suliburska, Zbigniew Krejpcio, Jan Jeszka, Paweł Bogdański</i> : Analiza zależności pomiędzy spożyciem wybranych składników mineralnych a ich zawartością we włosach w wybranej grupie pacjentów z pierwotnym nadciśnieniem tętniczym	186
<i>Paweł Nowicki, Tadeusz Sikora</i> : Opinie klientów sieci barów bistro na temat higieny i jakości serwowanych potraw	198
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności	215
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	217
<i>Anna Florek-Paszkowska</i> : Nowe książki.....	221
Twórcy polskiej nauki o żywności. Polscy uczeni w okresie zaborów i Polski odrodzonej	224
Z żałobnej karty: Profesor dr hab. inż. Zbigniew Śmietana 1942 - 2012.....	231
Technolog Żywności	233

Nr 82

Od Redakcji	3
<i>Sylwia Żakowska-Biemans</i> : Żywność tradycyjna z perspektywy konsumentów	5
<i>Greta Adamczyk, Marek Sikora, Magdalena Krystyan</i> : Metody pomiaru właściwości tiksotropowych produktów żywnościowych.....	19
<i>Józef Krzyżewski, Nina Strzałkowska, Emilia Bagnicka, Artur Jóźwik, Jarosław O. Horbańczuk</i> : Wpływ antyoksydantów zawartych w tłuszczu pasz objętościowych na jakość mleka krów	35
<i>Magdalena Wirkowska, Joanna Bryś, Agata Górka, Ewa Ostrowska-Ligęza, Katarzyna Tarnowska</i> : Próba wzbogacania tłuszczu mlecznego kwasami EPA i DHA	46
<i>Agnieszka Wikiera, Magdalena Mika</i> : Wpływ metyloksantyn na emulgację i biodostępność lipidów masła szacowaną <i>in vitro</i>	55
<i>Dorota Derewiaka, Mieczysław Obiedziński</i> : Wpływ obróbki termicznej na zawartość steroli w oleju rzepakowym oraz w mieszaninach na bazie oleju rzepakowego.....	64
<i>Grzegorz Leśniewski, Robert Borowiak</i> : Wpływ warunków środowiskowych na zmianę właściwości lizozymu w białku jaj kurzych.....	77
<i>Aneta Cegielka</i> : Zastosowanie olejów roślinnych i preparatów błonnikowych do produkcji burgerów z mięsa kurcząt.....	88
<i>Piotr Zapletal, Katarzyna Tomczyk, Władysław Migdał, Henryk Pustkowiak, Andrzej Węglarz</i> : Wpływ etapów produkcji marynat zimnych ze śledzia atlantyckiego (<i>Clupea harengus</i>) na profil kwasów tłuszczowych tłuszczu rybnego	101
<i>Kamila Goderska, Tomasz Rychlik, Ewa Andrzejewska, Andrzej Szkaradkiewicz, Zbigniew Czarnecki</i> : Antagonistyczny wpływ <i>Lactobacillus acidophilus</i> DSM 20079 i DSM 20242 na bakterie patogenne izolowane od ludzi.....	114
<i>Piotr Patelski, Urszula Dziekońska</i> : Wpływ selenianu(IV) sodu na wzrost i aktywność fermentacyjną drożdży piekarskich.....	132

<i>Izabela Przetaczek-Rożnowska, Teresa Fortuna, Karolina Pycia: Wpływ ogrzewania polem mikrofalowym na wybrane właściwości fizykochemiczne skrobi i maltodekstryn kukurydźnianych o różnym stopniu depolimeryzacji</i>	143
<i>Dorota Pastuszka, Halina Gambuś, Marek Sikora: Wartość odżywcza i dietetyczna pieczywa bezglutenowego z dodatkiem nasion lnu oleistego</i>	155
<i>Agnieszka Nawirska-Olszańska, Anita Biesiada, Alicja Z. Kucharska, Anna Sokół-Lętowska: Wpływ sposobu przygotowania i warunków przechowywania przetworów z owoców dyni olbrzymiej z dodatkiem owoców pigwowca i derenia na ich właściwości fizykochemiczne</i>	168
<i>Lubosława Nowaczyk: Ocena jakości i przydatności technologicznej papryki (<i>Capsicum spp.</i>) linii miękkościowej (soft-flesh)</i>	179
<i>Sylvia Skąpska, Barbara Sokołowska, Monika Fonberg-Broczek, Jolanta Niezgoda, Marta Chotkiewicz, Agnieszka Dekowska: Zastosowanie pasteryzacji wysokociśnieniowej do inaktywacji przetrwalników <i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i> w soku jabłkowym</i>	187
<i>Marzena Jeżewska-Zychowicz, Maria Jeznach, Małgorzata Kosicka-Gębska: Zainteresowanie konsumentów słodzcami funkcjonalnymi a ich preferencje</i>	197
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra: Interakcje składników żywności</i>	207
<i>Grażyna Morkis: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym</i>	210
<i>Anna Florek-Paszkowska: Nowe książki</i>	212
<i>Twórcy polskiej nauki o żywności. Polscy uczeni w okresie zaborów i Polski odrodzonej</i>	216
<i>Wacław Leszczyński: XXXV lat działalności Wydziału Nauk o Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu</i>	219
<i>Prof. dr hab. Jan Gawęcki – Doktorem Honoris Causa Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu</i>	224
<i>Technolog Żywności</i>	226

Nr 83

<i>Od Redakcji</i>	3
<i>Jolanta Krzyczkowska, Ewa Bialecka-Florjańczyk: Biotechnologiczna synteza związków powierzchniowo czynnych i przykłady ich praktycznego zastosowania</i>	5
<i>Andrzej Cendrowski, Stanisław Kalisz, Marta Mitek: Właściwości i zastosowanie owoców róży w przetwórstwie spożywczym</i>	24
<i>Jarosława Rutkowska, Agata Adamska, Magdalena Pielat, Małgorzata Bialek: Porównanie składu i właściwości owoców dzikiej róży <i>Rosa rugosa</i> utrwalanych metodami liofilizacji i suszenia konwencjonalnego</i>	32
<i>Barbara Sokołowska, Jolanta Niezgoda, Marta Chotkiewicz: Wpływ nizyny i lizozymu na wzrost szczepów <i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i> oraz możliwość zastosowania tych związków jako biokonserwantów w soku jabłkowym</i>	44
<i>Tomasz Tarko, Aleksandra Duda-Chodak, Anna Bebak: Aktywność biologiczna wybranych wytlóków owocowych oraz warzywnych</i>	55
<i>Magdalena Michalczyk, Daniel Kuczewski: Zmiany zawartości składników o charakterze prozdrowotnym w przechowywanych sorbetach z owoców jagodowych</i>	66
<i>Urszula Złotek, Wiesław Wójcik: Wpływ powlekania chitozanem korzeni pietruszki (<i>Petroselinum hortense</i>) na wybrane ich cechy podczas przechowywania</i>	75
<i>Dorota Zielińska, Danuta Kołożyn-Krajewska, Anastasia V. Sidarenka, Galina I. Novik: Wzrost i przeżywalność bakterii z rodzaju <i>Bifidobacterium</i> w napoju sojowym</i>	86

<i>Hanna Boruckowska, Tomasz Boruckowski, Wacław Leszczyński, Ewa Tomaszewska-Ciosk, Joanna Miedzianka, Wioletta Drożdż, Piotr Regiec</i> : Otrzymywanie estru skrobi i kwasu oleinowego oraz jego właściwości	98
<i>Zofia Karolini-Skaradzińska, Anna Czubaszek, Małgorzata Stanisławska, Paweł Szewców</i> : Zmiany właściwości wypiekowych mąki pszennej pod wpływem dodatku maltodekstryn	108
<i>Joanna Barłowska, Witold Chabuz, Jolanta Król, Magdalena Sz wajkowska, Zygmunt Litwińczuk</i> : Wartość odżywcza i przydatność technologiczna mleka produkowanego w systemie intensywnym i tradycyjnym w trzech rejonach wschodniej Polski	122
<i>Jan Miciński, Janina Pogorzelska, Anna Kalicka, Ireneusz M. Kowalski, Józef Szarek</i> : Zawartość kwasów tłuszczowych w mleku krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyskiej z uwzględnieniem ich wieku i fazy laktacji	136
<i>Małgorzata Darewicz, Piotr Minkiewicz, Marta Dziuba, Tomasz Panfil</i> : Zastosowanie drugich i czwartych pochodnych widm UV do identyfikacji niskocząsteczkowej frakcji produktów hydrolizy kazeiny- β przez plazminę	151
<i>Aneta Brodziak</i> : Właściwości żelujące i tekstura żeli otrzymanych z białek serwatkowych pochodzących z mleka krów różnych ras	161
<i>Zygmunt Litwińczuk, Tomasz Grodzicki, Joanna Barłowska, Mariusz Florek</i> : Wpływ genotypu i rodzaju mięśnia na profil kwasów tłuszczowych i zawartość cholesterolu w mięsie młodego bydła rzeźnego	175
<i>Zofia Sokolowicz, Józefa Krawczyk, Eugeniusz Herbut</i> : Jakość jaj z chowu ekologicznego w pierwszym i drugim roku użytkowania niosek	185
<i>Mariola Friedrich, Magdalena Kuchlewska</i> : Ocena wpływu wybranej mieszaniny dodatków do żywności na wskaźniki przemian węglowodanowo-lipidowych	195
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności	211
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym	214
<i>Anna Florek-Paszkowska</i> : Nowe książki	216
Twórcy polskiej nauki o żywności	220
Z żałobnej karty: Prof. dr hab. inż. Jerzy Warchalewski 1940 - 2012	225
Technolog Żywności	228

Nr 84

Od Redakcji	3
<i>Anna Piotrowska, Katarzyna Świąder, Bożena Waszkiewicz-Robak, Franciszek Świdorski</i> : Możliwości uzyskania mięsa i przetworów z mięsa wieprzowego o podwyższonej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych n-3	5
<i>Ewa Czarniecka-Skubina, Dorota Nowak</i> : System śledzenia ruchu i pochodzenia żywności jako narzędzie zapewnienia bezpieczeństwa konsumentów	20
<i>Mirosława Teleszko, Aneta Wojdyło, Jan Oszmiański</i> : Zawartość kwasu elagowego i spolimeryzowanych proantocyjanidyn w pseudoowocach wybranych gatunków róż	37
<i>Andrzej Cendrowski, Marta Mitek, Inga Siestrzewitowska</i> : Wpływ procesu technologicznego na zawartość antocyjanów i barwę konfitur z płatków róży pomarszczonej (<i>Rosa rugosa</i>)	47
<i>Małgorzata Nowacka, Grzegorz Janiak, Marcin Kidoń, Janusz Czapski, Dorota Witrowa-Rajchert</i> : Zastosowanie modeli matematycznych do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej suszonej marchwi purpurowej i pomarańczowej	60

<i>Katarzyna Kędzierska, Zbigniew Palacha</i> : Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne liofilizowanej marchwi.....	73
<i>Marzena A. Przybyś, Elżbieta Dłużewska, Michał Korszeń</i> : Wpływ rodzaju nośnika na trwałość przechowalniczą naturalnego β -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego	84
<i>Dariusz Kowalczyk, Barbara Baraniak</i> : Wpływ wybranych polisacharydów na właściwości fizykochemiczne filmów jadalnych otrzymanych na bazie białek grochu	99
<i>Maciej Nastaj</i> : Wpływ chlorku sodu na właściwości reologiczne pian otrzymanych z albuminy wysoko pienistej	113
<i>Robert Borowiak, Grzegorz Leśniewski</i> : Próba zwiększenia funkcjonalności preparatów otrzymanych metodą wysokotemperaturowej modyfikacji lizozymu	124
<i>Jarosława Rutkowska, Izabela Sinkiewicz, Agata Adamska</i> : Profil kwasów tłuszczowych mleka pochodzącego od krów żywionych w systemie TMR.....	135
<i>Agata Adamska, Jarosława Rutkowska</i> : Sezonowe zmiany składu triacylogliceroli w tłuszczu mleka krów rasy simentalskiej z regionu mazowieckiego	145
<i>Katarzyna Skrzypczak, Waldemar Gustaw</i> : Wpływ dodatku prebiotyków i białek serwatkowych na właściwości fizykochemiczne biojogurtów	155
<i>Pavol Bajzik, Josef Golian, Radoslav Židek, Martin Krall, Maria Walczycka, Joanna Tkaczewska</i> : Identyfikacja gatunku karp zwyczajny (<i>Cyprinus carpio</i>) przy użyciu real-time PCR	166
<i>Joanna Tkaczewska, Władysław Migdał</i> : 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
<i>Krystyna Gutkowska, Marta Sajdakowska, Sylwia Żakowska-Biemans, Iwona Kowalczyk, Anna Kozłowska, Anna Olewnik-Mikołajewska</i> : Poziom akceptacji zmian na rynku żywności pochodzenia zwierzęcego w opinii konsumentów	187
<i>Grażyna Morkis</i> : Zakres wdrożenia obligatoryjnych systemów zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego i zarządzania jakością w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego w Polsce	203
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności	215
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	219
<i>Anna Florek-Paszkowska</i> : Nowe książki.....	223
Twórcy polskiej nauki o żywności.....	227
XVII Sesja Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ PT. „Oblicza żywności”	233
Technolog Żywności	236

Nr 85

Od Redakcji	3
<i>Małgorzata Nowacka, Magdalena Śledź, Artur Wiktor, Dorota Witrowa-Rajchert</i> : Fizyczne i chemiczne właściwości produktów spożywczych suszonych z wykorzystaniem mikrofal	5
<i>Małgorzata Bialek, Jarosława Rutkowska, Ewelina Hallmann</i> : Aronia czarnoowocowa (<i>Aronia melanocarpa</i>) jako potencjalny składnik żywności funkcjonalnej.....	21
<i>Bożena Borycka</i> : Frakcje włókna pokarmowego z wyłoków aroniowych w relacjach z jonami Pb i Cd oraz Ca i Mg.....	31
<i>Kamil Sierżant, Katarzyna Pyrkosz-Biardzka, Janina Gabrielska</i> : Właściwości przeciwutleniające naturalnych ekstraktów polifenolowych z wybranych roślin w układach modelowych.....	41

<i>Sławomir Pietrzyk, Teresa Fortuna, Olga Wojtanowska</i> : Wpływ stopnia utlenienia skrobi ziemniaczanej na jej acetylację i właściwości fizykochemiczne.....	54
<i>Piotr Zarzycki, Aldona Sobota, Żaneta Ciesielska</i> : Wpływ czasu składowania na liczbę opadania oraz lepkość pozorną kleików mąk pszennych.....	66
<i>Małgorzata Wroniak</i> : Wartość żywieniowa olejów rzepakowych tłoczonych na zimno.....	79
<i>Karol Mińkowski, Stanisław Grześkiewicz, Anna Krupska</i> : Zastosowanie metody HS-SPME_GC/FID do wykrywania wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego.....	93
<i>Bartłomiej Dziuba</i> : Identyfikacja wybranych gatunków i podgatunków bakterii z rodzaju <i>Lactococcus</i> z zastosowaniem spektroskopii FTIR i sztucznych sieci neuronowych.....	103
<i>Renata Stanisławczyk</i> : Przebieg zmian glikolitycznych w mięsie końskim po chłodniczym i zamrażalniczym przechowywaniu w zależności od wieku zwierząt.....	118
<i>Dorota Cygan-Szczegielniak, Bogdan Janicki</i> : Wpływ wieku i płci saren na kruchość oraz inne cechy jakości mięśnia <i>Longissimus lumborum</i>	127
<i>Anna Okoń, Zbigniew J. Dolatowski</i> : Proteoliza białek w wędlinach surowo dojrzewających z udziałem szczepu probiotycznego <i>Lactobacillus casei</i> Łock 0900.....	138
<i>Ewelina Węsierska, Marek Szoltyś, Małgorzata Bączkiewicz, Aneta Parys, Anna Wróblewska</i> : Porównanie właściwości wybranych surowych wędlin dojrzewających.....	152
<i>Jakub Kobyliński, Tomasz Florowski</i> : Wpływ dodatku fosforanów i węglanu sodu na jakość szynek restrukturyzowanych wyprodukowanych z mrożonego mięsa PSE.....	167
<i>Joanna Tkaczewska, Władysław Migdał</i> : Porównanie wydajności rzeźnej, zawartości podstawowych składników odżywczych oraz poziomu metali ciężkich w mięśniach karpia (<i>Cyprinus carpio</i> L.) pochodzących z różnych rejonów Polski.....	180
<i>Henryk Kostyra, Elżbieta Kostyra</i> : Interakcje składników żywności.....	190
<i>Grażyna Morkis</i> : Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	193
<i>Anna Florek-Paszkowska</i> : Nowe książki.....	196
Twórcy polskiej nauki o żywności.....	199
Technolog Żywności.....	202
Spis treści czasopisma „Żywność” Nr 80–85.....	205
Wykaz nazwisk Autorów w 2012 roku.....	212
Wykaz nazwisk Recenzentów w 2012 roku.....	216

WYKAZ NAZWISK AUTORÓW W 2012 ROKU

- Achremowicz B.* 80/5
Adamczyk G. 82/19
Adamska A. 83/32, 84/135, 84/145
Andrzejewska E. 82/114
Bagnicka E. 82/35
Bajzik P. 84/166
Banach J.K. 81/161
Baraniak B. 84/99
Barłowska J. 83/122, 83/175
Bączkiewicz M. 85/152
Bebak A. 83/55
Bekas Z. 80/142
Bialecka-Florjańczyk E. 83/5
Bialek M. 83/32, 85/21
Biel W. 81/45
Bieniek J. 80/142, 80/154
Biesiada A. 82/168
Bogdański P. 81/186
Bonczar Z. 80/154
Borejko M. 80/116
Borowiak R. 81/131, 82/77, 84/124
Boruckowska H. 83/98
Boruckowski T. 83/98
Boruszewska K. 80/116
Borycka B. 85/31
Brodziak A. 83/161
Bryś J. 82/46
Cegielska-Radziejewska R. 81/119
Cegielka A. 82/88
Cendrowski A. 83/24, 84/47
Chabuz W. 83/122
Charzyńska D.G. 81/161
Chorąży Ł. 80/164
Chotkiewicz M. 82/187, 83/44
Ciesielska Ż. 85/66
Cygan-Szczegielniak D. 85/127
Czapski J. 84/60
Czarnecki Z. 82/114
Czarniecka-Skubina E. 84/20
Czubaszek A. 83/108
Darewicz M. 83/151
Dekowska A. 82/187
Derewiaka D. 82/64
Derewicka O. 80/154
Dłużewska E. 84/84
Dolatowski Z. 80/128, 85/138
Drożdż W. 83/98
Duda-Chodak A. 83/55
Durkalec-Michalski K. 81/186
Dzido A. 80/93
Dziekońska U. 82/132
Dziuba B. 85/103
Dziuba M. 83/151
Felkner-Poźniakowska B. 80/81
Florek M. 83/175
Florek-Paszkowska A. 80/221, 81/221, 82/212, 83/216, 84/223, 85/196
Florowski T. 85/167
Fonberg-Broczek M. 82/187
Fortuna T. 81/33, 82/143, 85/54
Friedrich M. 83/195
Gabrielska J. 85/41
Gajda R. 80/206
Gambuś H. 82/155
Goderska K. 82/114
Golian J. 84/166
Górecka D. 81/68
Górecka J. 81/143
Górska A. 81/99, 82/46
Grodzicki T. 83/175
Gustaw W. 84/155
Gutkowska K. 84/187
Hallmann E. 85/21
Herbut E. 83/185

- Horbańczuk J.O. 82/35
Hyla N. 81/143
Jabłońska-Ryś E. 80/187, 81/77
Jadacka M. 81/56
Jakubczak A. 81/88
Jalosińska M. 80/128
Janiak G. 84/60
Janicki B. 85/127
Janiuk I. 80/93
Jaworska D. 80/116, 80/128
Jeszka J. 81/186
Jeznach M. 82/197
Jeżewska-Zychowicz M. 80/206, 82/197
Jóźwik A. 82/35
Juszczak M. 81/143
Kacprzak S. 80/81
Kaczmarek A. 81/119
Kalicka A. 83/136
Kaliniewicz J. 80/72
Kalisz S. 83/24
Karolini-Skaradzińska Z. 83/108
Kędzierska K. 84/73
Kidoń M. 84/60
Kijowski J. 81/119
Klewicka E. 81/5
Kobyliński J. 85/167
Kołóżyn-Krajewska D. 83/86
Komolka P. 81/68
Korszeń M. 84/84
Kosicka-Gębska M. 82/197
Kostyra E. 80/218, 81/215, 82/207, 83/211, 84/215, 85/190
Kostyra H. 80/218, 81/215, 82/207, 83/211, 84/215, 85/190
Kotlarska M. 80/81
Kowalczuk I. 84/187
Kowalczyk D. 84/99
Kowalska M. 81/173
Kowalski I.M. 83/136
Kozłowska A. 84/187
Krall M. 84/166
Krawczyk J. 83/185
Krejpcio Z. 81/186
Król J. 83/122
Krystyjan M. 82/19
Krzyczkowska J. 83/5
Krzyżewski J. 82/35
Kucharska A.Z. 82/168
Kuchlewska M. 83/195
Kuczewski D. 83/66
Kwiatkowska-Stenzel A. 80/164
Leszczyński W. 82/219, 83/98
Leśnierowski G. 81/131, 82/77, 84/124
Lipiński K. 80/72
Litwińczuk Z. 83/122, 83/175
Maciorowski R. 81/45
Maj D. 80/142, 80/154
Michalczyk M. 80/175, 83/66
Miciński J. 83/136
Miedzianka J. 83/98
Mielcarek S. 80/164
Migdał W. 82/101, 84/177, 85/180
Mika M. 82/55
Mikš-Krajnik M.H. 80/45
Minkiewicz P. 83/151
Mitek M. 83/24, 84/47
Mituniewicz T. 80/164
Młynek K. 80/93
Morkis G. 80/220, 81/217, 82/210, 83/214, 84/203, 84/219, 85/193
Murawska D. 80/164
Nastaj M. 84/113
Nawirska-Olszańska A. 82/168
Niezgoda J. 82/187, 83/44
Novik G.I. 83/86
Nowacka M. 84/60, 85/5
Nowaczyk L. 82/179
Nowak D. 84/20
Nowicki P. 81/198
Obiedzińska A. 80/27
Obiedziński M. 82/64
Okoń A. 85/138
Olewnik-Mikołajewska A. 84/187
Olszak M. 80/128

- Ostrowska-Ligęza E.* 81/99, 82/46
Oszmianiński J. 84/37
Palacha Z. 84/73
Panfil T. 83/151
Parys A. 85/152
Pastuszka D. 82/155
Patelski P. 82/132
Pielat M. 83/32
Pietrzak-Fiećko R. 80/81
Pietrzyk S. 85/54
Piotrowska A. 84/5
Piotrowska J. 80/164
Podsiadły W. 80/116
Pogorzelska J. 83/136
Pomianowski J.F. 80/106, 80/164
Przetaczek-Rożnowska I. 81/33, 82/143
Przybylski W. 80/116
Przybysz M.A. 84/84
Przygodzka M. 80/5
Purwin C. 80/72
Pustkowiak H. 82/101
Pycia K. 82/143
Pyrkosz-Biardzka K. 85/41
Rafałowski R. 80/72
Regiec P. 83/98
Rożnowski J. 81/33
Rudnicki Z. 80/164
Rutkowska J. 81/173, 83/32, 84/135, 84/145, 85/21
Rutkowski A. 80/224
Rychlik T. 82/114
Sajdakowska M. 84/187
Sidarenka A.V. 83/86
Sierżant K. 85/41
Siostrzewitowska I. 84/47
Sikora M. 82/19, 82/155
Sikora T. 81/198
Sinkiewicz I. 84/135
Skąpska S. 82/187
Skrzypczak K. 84/155
Sobota A. 85/66
Sobotka W. 80/106
Sokołowicz Z. 83/185
Sokołowska B. 82/187, 83/44
Sokół-Lętowska A. 82/168
Sołowiej B. 80/60, 81/107
Soral-Śmietana M. 81/56
Sowińska J. 80/164
Stachelska M.A. 81/88
Staniewski B. 81/161
Stanisławczyk R. 85/118
Stanisławska M. 83/108
Stasiewicz M. 80/72
Sterczyński R. 80/196
Strzałkowska N. 82/35
Suliburska J. 81/186
Szarek J. 83/136
Szewców P. 83/108
Szkaradkiewicz A. 82/114
Szmańko T. 81/143
Szołtysik M. 85/152
Szubelak-Iżyk K. 81/33
Szulc K. 81/99
Szablewski T. 81/119
Szwajkowska M. 83/122
Śledź M. 85/5
Śmiechowska M. 80/196
Świąder K. 84/5
Świderski F. 84/5
Tarko T. 83/55
Tarnowska K. 82/46
Teleszko M. 84/37
Tkaczewska J. 84/166, 84/177, 85/180
Tomaszewska-Ciosk E. 83/98
Tomczyk K. 82/101
Tońska E. 80/164
Tyl S. 81/88
Walczycka M. 84/166
Waszkiewicz-Robak B. 80/27, 84/5
Wawszczak S. 80/196
Węglarz A. 82/101
Węsierska E. 85/152
Więtczak B. 81/88
Wikiera A. 82/55

<i>Wiktor A.</i> 81/22, 85/5	<i>Zander L.</i> 81/56
<i>Wirkowska M.</i> 81/99, 82/46	<i>Zander Z.</i> 81/56
<i>Witkowska D.</i> 80/164	<i>Zapletal P.</i> 82/101
<i>Witrowa-Rajchert D.</i> 81/22, 84/60, 85/5	<i>Zarzycki P.</i> 85/66
<i>Wojdyło A.</i> 84/37	<i>Židek R.</i> 84/166
<i>Wojtanowska O.</i> 85/54	<i>Zielińska D.</i> 83/86
<i>Wójcik A.</i> 80/106, 80/164	<i>Zieliński H.</i> 80/5
<i>Wójcik W.</i> 83/75	<i>Złotek U.</i> 83/75
<i>Wroniak M.</i> 85/93	<i>Żakowska-Biemans S.</i> 82/5, 84/187
<i>Wronkowska M.</i> 81/56	<i>Żbikowska A.</i> 81/173
<i>Wróblewska A.</i> 85/152	<i>Żywica R.</i> 81/161
<i>Zalewska-Korona M.</i> 81/77	

WYKAZ NAZWISK RECENZENTÓW W 2012 ROKU

Zamykamy 19. rok wydawania czasopisma „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”. Redakcja przekazuje wyrazy wdzięczności PT Recenzentom za opiniotwórczą i społeczną pracę na rzecz naszego dwumiesięcznika Dziękujemy Państwu za wspieranie naszych wysiłków nad doskonaleniem poziomu naukowego publikowanych artykułów.

Prof. dr hab. Ewa Babicz-Zielińska
Prof. dr hab. Jerzy Balejko
Prof. dr hab. Barbara Baraniak
Dr hab. Joanna Barłowska
Prof. dr hab. Nina Barylko-Pikielna
Prof. dr hab. Henryk Bem
Prof. dr hab. Józef Błażewicz
Prof. dr hab. Eulalia J. Borowska
Prof. dr hab. Karol Borzuta
Prof. dr hab. Andrzej Borys
Prof. dr hab. Piotr Bykowski
Prof. dr hab. Alicja Ceglińska
Dr inż. Artur Ciemniak
Prof. dr hab. Grażyna Cichosz
Prof. dr hab. Marek Cierach
Prof. dr hab. Ewa Cieślak
Prof. dr hab. Katarzyna Czaczyk
Prof. dr hab. Janusz Czapski
Dr hab. inż. Eugenia Czernyszewicz
Dr hab. inż. Anna Czubaszek
Prof. dr hab. Tomasz Daszkiewicz
Dr inż. Anna Diowks
Prof. dr hab. Zbigniew J. Dolatowski
Prof. dr hab. Jacek Domagała
Dr hab. Ewa Domian
Dr Robert Duliński
Dr inż. Paweł Filipkowski
Prof. dr hab. Teresa Fortuna
Prof. dr hab. Małgorzata Gniewosz
Dr Maja Grabacka
Prof. dr hab. Jan Grajewski
Prof. dr hab. Eugenia Grześkowiak
Prof. dr hab. Elżbieta Gujska
Prof. dr hab. Tomasz Jankowski
Prof. dr hab. Andrzej Jarmoluk

Prof. dr hab. Grażyna Jaworska
Dr hab. inż. Lesław Juszcak
Dr inż. Stanisław Kalisz
Dr inż. Magdalena Karamać
Prof. dr hab. Alicja Kawka
Prof. dr hab. Jacek Kijowski
Prof. dr hab. Agnieszka Kita
Prof. dr hab. Barbara Kołodziej
Prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska
Prof. dr hab. Jacek Kondratowicz
Prof. dr hab. Henryk Kostyra
Prof. dr hab. Grażyna Krasnowska
Prof. dr hab. Bogusław Król
Prof. dr hab. Krzysztof Krygier
Prof. dr hab. Kazimierz Lachowicz
Prof. dr hab. Tomasz Lesiów
Dr hab. inż. Grzegorz Leśnierowicz
Prof. dr hab. Teresa Leszczyńska
Prof. dr hab. Grażyna Lewandowicz
Prof. dr hab. Zdzisława Libudzisz
Prof. dr hab. Zofia Lisiewska
Prof. dr hab. Anna Litwińczuk
Prof. dr hab. Zygmunt Litwińczuk
Prof. dr hab. Łucja Łaniewska-Trokenheim
Dr inż. Marcin Łukasiewicz
Dr inż. Ireneusz Maciejaszek
Dr hab. inż. Ryszard Macura
Prof. dr hab. Teresa Majewska
Prof. dr hab. Alicja Maleszka
Prof. dr hab. Jan Miciński
Dr inż. Magdalena Michalczyk
Prof. dr hab. Władysław Migdał
Prof. dr hab. Stanisław Mleko
Dr inż. Dorota Najgebauer-Lejko
Dr inż. Agnieszka Nawirska-Olszańska

Dr inż. Joanna Niewczas
Prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałucka
Prof. dr hab. Mieczysław Obiedziński
Prof. dr hab. Wiktor Obuchowski
Prof. dr hab. Jan Oszmiański
Prof. dr hab. Krystyna Palka
Prof. dr hab. Helena Panfil-Kuncewicz
Prof. dr hab. Anna Pęksa
Prof. dr hab. Andrzej Pisula
Prof. dr hab. Edward Pospiech
Prof. dr hab. Daniela Rotkiewicz
Doc. dr hab. Helena Rybak-Chmielewska
Dr hab. inż. Paweł Satora
Prof. dr hab. Marek Sikora
Prof. dr hab. Tadeusz Sikora
Dr hab. Małgorzata Sobczak
Prof. dr hab. Bogdan Sojkin
Prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana
Prof. dr hab. Bogusław Staniewski
Prof. dr hab. Krzysztof Surówka
Prof. dr hab. Tadeusz Szymańko
Prof. dr hab. Jerzy Szpendowski

Prof. dr hab. Maria Śmiechowska
Dr Iwona Tesarowicz
Prof. dr hab. Tadeusz Trziszka
Dr hab. inż. Andrzej Tyburcy
Prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz
Dr inż. Maria Walczycka
Prof. dr hab. Lidia M. Wądołowska
Prof. dr hab. Erwin Wąsowicz
Dr inż. Ewelina Węsierska
Prof. dr hab. Danuta Witkowska
Dr hab. Monika Wszolek
Prof. dr hab. Lidia Zander
Prof. dr hab. Zygmunt Zander
Prof. dr hab. Renata Zawirska-Wojtasiak
Dr inż. Agnieszka Zawiślak
Prof. dr hab. Kazimiera Zgórska
Prof. dr hab. Stefan Ziajka
Dr hab. inż. Małgorzata Ziarno
Prof. dr hab. Henryk Zieliński
Dr Henryk Żegota
Prof. dr hab. Krzysztof Żyła
Prof. dr hab. Ryszard Żywica

**Adresy Zarządu Głównego, Oddziałów i Sekcji
Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności**

PREZES / ODDZIAŁ	ADRES
Prof. dr hab. Edward Pospiech Prezes PTTŻ	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 61 848 72 60; e-mail: pospiech@up.poznan.pl
Prof. dr hab. Dorota Piasecka-Kwiatkowska Sekretarz PTTŻ	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ e-mail: dorotapk@up.poznan.pl
Dr hab. Maria Śmiechowska, prof. nadz. Oddział Gdański	AM, ul. Morska 81-87, 81-225 GDYNIA Tel.: 58 690 15 62; e-mail: smiemari@am.gdynia.pl
Dr inż. Joanna Stadnik Oddział Lubelski	UP, ul. Skromna 8, 20-704 LUBLIN Tel.: 81 462 33 41; e-mail: joanna.stadnik@up.lublin.pl
Prof. 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. 12 662 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.: 91 449 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.: 22 593 75 62; e-mail: dorota_nowak@sggw.pl
Prof. dr hab. 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. Chelmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 50 38; e-mail: agnieszka.kita@wnoz.up.wroc.pl
SEKCJE	
Doc. dr hab. Renata Jędrzejczak Analizy i Oceny Żywności	IBPRS, ul. Rakowiecka 36, 02-532 WARSZAWA Tel. 22 849 02 24; 606 38 76; Fax: 22 849 04 26
Dr Karol Krajewski Ekonomiczna	WSliZ, ul. Rakowiecka 32, 02-532 WARSZAWA Tel.: 22 646 20 60; e-mail: krajewski@wsiiz.pl
Prof. dr hab. Edward Pospiech Technologii Mięsa	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 61 848 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.: 22 847 58 17; e-mail: krzysztof_krygier@sggw.pl
Prof. dr hab. Wacław Leszczyński Technologii Węglowodanów	UP, ul. Chelmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 52 21; Fax: 71 320 52 21
Dr hab. inż. Piotr Gębczyński Technologii Prod. Poch. Roślinnego	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.pl