



ŻYWNOŚĆ

Nauka Technologia Jakość

FOOD

Science Technology Quality

Nr 2 (87)

Kraków 2013

Rok 20

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

Sekretarz redakcji: dr Ewa Ślawska; tel. 12 662-48-30; e-mail: wnpttz@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: prof. dr hab. Jacek Kijowski (Poznań), dr Grażyna Morkis (Warszawa), dr inż. Magdalena Niewczas (Kraków), 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 Libudzisz, prof. dr Marian Naczek (Kanada), prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałużka, prof. dr hab. Jan Oszmiański, prof. dr Jan Pokorny (Czechy), prof. dr Roman Przybylski (Kanada), prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, 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 Kisza, prof. dr hab. Helena Oberman

WYDAWCA:

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI, WYDAWNICTWO NAUKOWE PTTŻ

W latach 1994 - 1999 wydawcą kwartalnika był Oddział Małopolski PTTŻ

© Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków 2013
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

ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość

Organ naukowy PTTŻ – dwumiesięcznik

Nr 2 (87)

Kraków 2013

Rok 20

SPIS TREŚCI

Od Redakcji.....	3
PAULINA PAJĄK, TERESA FORTUNA, IZABELA PRZETACZEK-ROŻNOWSKA: Opakowania jadalne na bazie białek i polisacharydów – charakterystyka i zastosowanie	5
BOGDAN JANICKI, MATEUSZ BUZAŁA: Wpływ kolagenu na jakość technologiczną mięsa.....	19
DOROTA PIETRZAK, MONIKA MICHALCZUK, JAN NIEMIEC, JAN MROCZEK, LECH ADAMCZAK, MONIKA ŁUKASIEWICZ: Porównanie wybranych wyróżników jakości mięsa kurcząt szybko i wolno rosnących.....	30
ADAM WIĘK, KATARZYNA TKACZ, RYSZARD ŻYWICA: Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w mięsnych produktach grillowanych w zależności od zawartości tłuszczu w surowcu.....	39
HALINA SIECZKOWSKA, KATARZYNA ANTOSIK, ELŻBIETA KRZĘCIO-NIECZYPORUK, ANDRZEJ ZYBERT, MARIA KOĆWIN-PODSIADŁA: Przydatność wybranych parametrów oznaczanych 45 min <i>post mortem</i> w mięśni <i>Longissimus lumborum</i> do oceny jakości wieprzowiny.....	51
URSZULA TRIL, ANNA M. SALEJDA, GRAŻYNA KRASNOWSKA: Zastosowanie hydrolizatów z białek jaj w produkcji modelowych przetworów mięsnych.....	61
JOLANTA CALIK: Zmiany cech jakościowych jaj, pochodzących od kur nieśnych Żółtonóżka kuropatwiana (Ż-33), w zależności od warunków ich przechowywania	73
BARTOSZ SOŁOWIEJ: Wpływ preparatów serwatkowych na przylegalność analogów serów topionych do różnych materiałów opakowaniowych	80
WALDEMAR GUSTAW, BARTOSZ SOŁOWIEJ, EWA JABŁOŃSKA-RYŚ, MARTA ZALEWSKA-KORONA: Wybrane właściwości reologiczne wodnych dyspersji kazeinowo-polisacharydowych.....	92
ANNA DANKOWSKA, MARIA MAŁECKA, WOJCIECH KOWALEWSKI: Zastosowanie fluorymetrii synchronicznej do wykrywania zafałszowania oliwy z oliwek wybranymi olejami z nasion.....	106
MICHALINA ADASZYŃSKA, MARIA SWARCEWICZ, AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK, DOROTA JADCZAK: Skład chemiczny i właściwości przeciwdrobnoustrojowe olejku eterycznego i ekstraktu z mięty pieprzowej odmiany 'Asia'	116
GRAŻYNA GOZDECKA, BŁAŻEJ DOMOWICZ: Charakterystyka cech akustycznych czipsów ziemniaczanych w zależności od rodzaju testu mechanicznego.....	126
HANNA ŚMIGIELSKA, JACEK LEWANDOWICZ, JOANNA LE THANH-BLICHARZ: Wpływ skrobi opornej typu RS4 na barwę i właściwości reologiczne keczupu	137
AGNIESZKA CIURZYŃSKA, ANDRZEJ LENART: Wpływ blanszowania i sposobu mrożenia na wybrane właściwości liofilizowanej dyni.....	150
GRZEGORZ ZAGUŁA, CZESŁAW PUCHALSKI: Zmiany glukozy-fruktozowe w jabłkach poddanych oddziaływaniu stałych i wolnozmiennych pól magnetycznych.....	162
PIOTR KAFEL, PAWEŁ NOWICKI, TADEUSZ SIKORA: Planowanie w integrowaniu systemów zarządzania w przedsiębiorstwach branży spożywczej	173
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interakcje składników żywności	185
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym	188
MAGDALENA NIEWCZAS: Nowe książki.....	190
Twórcy polskiej nauki o żywności.....	193
Technolog Żywności.....	196

Zamieszczone artykuły są recenzowane

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

FOOD. Science. Technology. Quality

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

No 2 (87)

Kraków 2013

Vol. 20

CONTENTS

From the Editor.....	3
PAULINA PAJAŁ, TERESA FORTUNA, IZABELA PRZETACZEK-ROŻNOWSKA: Protein- and polysaccharide-based edible packagings: profile and applications.....	5
BOGDAN JANICKI, MATEUSZ BUZAŁA: Effect of collagen on technological quality of meat.....	19
DOROTA PIETRZAK, MONIKA MICHALCZUK, JAN NIEMIEC, JAN MROCZEK, LECH ADAMCZAK, MONIKA ŁUKASIEWICZ: Comparison of selected quality attributes of meat originating from fast- and slow growing chickens.....	30
ADAM WIĘK, KATARZYNA TKACZ, RYSZARD ŻYWICA: Content of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in grilled meat products depending on fat content in raw material.....	39
HALINA SIECZKOWSKA, KATARZYNA ANTOSIK, ELŻBIETA KRZĘCIO-NIECZYPORUK, ANDRZEJ ZYBERT, MARIA KOĆWIN-PODSIADŁA: Usefulness of selected parameters determined 45 minutes post mortem in <i>Longissimus lumborum</i> muscle to evaluate pork quality.....	51
URSZULA TRIL, ANNA M. SALEJDA, GRAŻYNA KRASNOWSKA: Applying egg protein hydrolysates to production of model processed meat products.....	61
JOLANTA CALIK: Changes in quality traits of eggs from yellowleg partridge (Ż-33) laying hens depending on storage conditions of eggs.....	73
BARTOSZ SOŁOWIEJ: Effect of whey preparations on adhesiveness of processed cheese analogues to different packaging materials.....	80
WALDEMAR GUSTAW, BARTOSZ SOŁOWIEJ, EWA JABŁOŃSKA-RYŚ, MARTA ZALEWSKA-KORONA: Selected rheological properties of aqueous caseinate - polysaccharides dispersions.....	92
ANNA DANKOWSKA, MARIA MAŁECKA, WOJCIECH KOWALEWSKI: Utilization of synchronous fluorescence spectroscopy to detect adulteration of olive oil.....	106
MICHALINA ADASZYŃSKA, MARIA SWARCEWICZ, AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK, DOROTA JADCZAK: Chemical composition and antimicrobial properties of essential oil and extract from 'Asia' Peppermint cultivar.....	116
GRAŻYNA GOZDECKA, BŁAŻEJ DOMOWICZ: Profile of acoustic properties of potato chips depending on mechanical test type used.....	126
HANNA ŚMIGIELSKA, JACEK LEWANDOWICZ, JOANNA LE THANH-BLICHARZ: Effect of type 4 resistant starch on colour and rheological properties of tomato ketchup.....	137
AGNIESZKA CIURZYŃSKA, ANDRZEJ LENART: Effect of blanching and method of freezing on selected properties of freeze-dried pumpkin.....	150
GRZEGORZ ZAGUŁA, CZESŁAW PUCHALSKI: Changes in glucose and fructose in apples exposed to constant and slowly changing magnetic fields.....	162
PIOTR KAFEL, PAWEŁ NOWICKI, TADEUSZ SIKORA: Planning in integration of management systems in food sector enterprises.....	173
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interactions among food components.....	185
GRAŻYNA MORKIS: Food problems in Polish and EU legislation.....	188
MAGDALENA NIEWCZAS: Book reviews.....	190
Creators of the Polish food science.....	193
The Food Technologist.....	196

Only reviewed papers are published

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

OD REDAKCJI

Szanowni Czytelnicy,

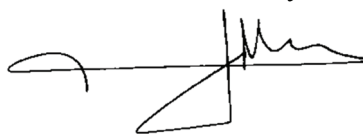
przekazujemy Państwu nr **2 (87)** naszego czasopisma, który zawiera różnorodne tematycznie artykuły naukowe, prezentujące dorobek kilku krajowych środowisk nauki o żywności. Jak zwykle w numerze stałe działy z interesującymi informacjami.

W numerze 1 (80)/2012 rozpoczęliśmy publikację cyklu pt. „Twórcy polskiej nauki o żywności”, w którym prezentujemy sylwetki wybitnych ludzi nauki o żywności w Polsce. Obecnie prezentujemy sylwetki uczonych działających w okresie po II wojnie światowej. Jeżeli uważacie Państwo, że w waszym środowisku byli uczeni, którzy wnieśli znaczący wkład do nauki o żywności, to prosimy o propozycje zamieszczenia ich biogramu.

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

Kraków, kwiecień 2013 r.

Redaktor Naczelny



Tadeusz Sikora

**Komitet Nauk o Żywności
Polskiej Akademii Nauk**

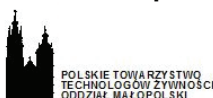


**Wydział Technologii Żywności
Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja
w Krakowie**



oraz

**Polskie Towarzystwo Technologów Żywności
Oddział Małopolski**



zapraszają na

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

Kraków, 2 - 3 lipca 2013 r.

Adres Komitetu Organizacyjnego:

Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
ul. Balicka 122, 30-149 Kraków
tel./fax (12) 662-47-46

dr inż. Dorota Gałkowska
e-mail: sesjapan@ur.krakow.pl

PAULINA PAJĄK, TERESA FORTUNA,
IZABELA PRZETACZEK-ROŻNOWSKA

OPAKOWANIA JADALNE NA BAZIE BIAŁEK I POLISACHARYDÓW – CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE

Streszczenie

Opakowania do żywności muszą spełniać wymagania mające na celu zapewnienie odpowiedniej jakości produktów spożywczych, w tym ich bezpieczeństwa zdrowotnego. Powinny zapewniać także wygodę konsumentom. Podstawową funkcją opakowań jest ochrona żywności przed zepsuciem w wyniku działania mikroflory, a także procesów chemicznych i fizycznych. Większość opakowań dostępnych na rynku to niebiodegradowalne pochodne produktów ropy naftowej. Obecnie na świecie obserwuje się trend proekologiczny mający na celu ograniczenie zużycia opakowań syntetycznych na rzecz opakowań na bazie polimerów naturalnych. Jedno z działań w tym kierunku dotyczy badań nad produkcją opakowań jadalnych. W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę najpopularniejszych jadalnych folii i błon na bazie białek i polisacharydów stosowanych do pakowania i powlekania żywności.

Słowa kluczowe: materiały opakowaniowe, folie jadalne, powłoki jadalne, polimery naturalne

Wprowadzenie

Funkcją opakowań do żywności jest m.in. ochrona produktu przed niekorzystnym działaniem czynników zewnętrznych i wewnętrznych. Opakowanie powinno chronić żywność przed działaniem światła i wilgoci, wykazywać korzystne właściwości barierowe w stosunku do lipidów, być selektywne lub odporne na migrację gazów oraz innych związków lotnych do i na zewnątrz opakowania. Materiały przeznaczone na opakowania powinny stanowić także fizyczną barierę w stosunku do szkodliwej mikroflory [29, 30, 32]. Bariery te mają służyć przedłużeniu trwałości produktu oraz zapewnieniu jego świeżości i jakości w momencie spożycia. Folia i pokryć jadalnych, pomimo że spełniają te założenia, nie stosuje się jednak samodzielnie i nie można ich uznać za pełnowartościowe opakowania, nie spełniają bowiem wszystkich funkcji w myśl

Dr inż. P. Pająk, prof. dr hab. T. Fortuna, dr inż. I. Przetaczek-Rożnowska, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

definicji opakowań. Wymagają zwykle dodatkowego opakowania chroniącego je przed zabrudzeniem, przed zniekształceniem w wyniku działania sił mechanicznych występujących podczas transportu i przechowywania, dającego się zadrukować oraz spełniającego funkcję marketingową. Zaletą pokryć i folii jadalnych jest to, że pozwalają na zmniejszenie stosowania tradycyjnych opakowań bezpośrednich np. folii z tworzyw sztucznych, ograniczając w ten sposób ilość odpadów stanowiących obciążenie dla środowiska naturalnego.

Folie i osłonki jadalne produkuje się z naturalnych polimerów ulegających biodegradacji. Biopolimery te można podzielić na trzy kategorie [7, 11, 25]:

1. Polimery otrzymane z biomasy:
 - a) polisacharydy: skrobia, celuloza, gumy (guar, mąka chleba świętojańskiego, alginiany, karagen, pektyny i inne), chitozan/chityna;
 - b) białka: zwierzęce (kazeina, serwatkowe, kolagen, żelatyna) i roślinne (zeina, sojowe, gluten);
 - c) lipidy: woski, tłuszcze, oleje.
2. Polimery zsyntetyzowane z biopochodnych monomerów:
 - a) polilaktyd (PLA);
 - b) inne poliestry.
3. Polimery pochodzenia mikrobiologicznego: celuloza bakteryjna, celuloza z alg morskich, kurdlan, ksantan, pullulan.

Opakowania jadalne są to cienkie błony tworzące powłokę na produkcie, które można stosować także jako folie oddzielające warstwy żywności. Opakowania te formuje się z polimerów naturalnych, głównie polisacharydów oraz białek roślinnych i zwierzęcych [29]. Zaletą opakowań jadalnych jest głównie to, że mogą być spożywane razem z opakowanym produktem, zatem nie wymagają zabiegów odzysku lub utylizacji i są przyjazne dla środowiska.

Udział folii jadalnych w produkcji opakowań bezpośrednio stykających się z żywnością jest dotychczas niewielki, ale zyskuje na popularności, stanowiąc obiecującą alternatywę dla niedegradowalnych folii z tworzyw sztucznych. Przykładem zastępowania folii i osłonek z tworzyw sztucznych w przemyśle spożywczym są pokrycia jadalne wyrobów przetwórstwa mięsnego, rybnego, owocowego, a także osłonki rozdzielające poszczególne partie produktu (np. plasterki sera), które można spożyć razem z produktem. Dodatkowo ważnym aspektem ekologicznym jest fakt, że do pozyskania niektórych polimerów naturalnych, np. kolagenu czy żelatyny można wykorzystać uciążliwe dla środowiska odpady lub uboczne produkty przemysłu spożywczego, m.in. skóry ryb [5, 34].

Podstawowa funkcja opakowania jadalnego polega na przedłużeniu czasu przydatności towaru do spożycia (głównie poprzez zahamowanie zmian mikrobiologicznych w produkcie), ponadto na stworzeniu bariery dla tlenu, dwutlenku węgla, wody

oraz innych związków [28]. Powłoki i folie jadalne poprzez dodatek substancji słodzących, aromatów i barwników zwiększają również atrakcyjność sensoryczną żywności, a wzbogacenie ich witaminami, związkami o charakterze przeciwutleniającym oraz składnikami mineralnymi poprawia właściwości odżywcze i zdrowotne żywności [2, 4, 7, 15].

Opakowania jadalne otrzymuje się w różny sposób, jednak najpowszechniejsza metoda polega na zmieszaniu polimeru naturalnego (lub ich mieszaniny) i ewentualnie dodatków (np. plastyfikatorów) z rozpuszczalnikiem, a następnie na ogrzaniu zawiesiny aż do uzyskania gęstego żelu. Roztwór powłokotwórczy rozprowadzany jest na podłożu (np. szalce) w postaci cienkiej warstwy, po czym następuje usunięcie rozpuszczalnika użytego do sporządzenia roztworu powłokotwórczego (m.in. poprzez jego odparowanie) [16]. Rozpuszczalnikiem może być woda, etanol, kwas octowy. Tak przygotowaną folię można użyć do odseparowania warstw żywności. Innymi metodami służącymi do powlekania produktów spożywczych są m.in. [4, 7, 37]: ekstruzja lub w celu uzyskania wielowarstwowych pokryć – koekstruzja, powlekanie poprzez rozpylanie, powlekanie strumieniowe, pokrywanie w trakcie suszenia rozpyłowego, powlekanie przez zanurzenie w zawieszinie polimeru.

Powłoki jadalne mają bezpośredni kontakt z żywnością, dlatego muszą spełniać określone wymagania prawne i funkcjonalne, m.in.: nie powinny być szkodliwe dla zdrowia, powinny mieć dobrą barierowość wobec wilgoci, związków aromatycznych, olejów i gazów, dobrze rozpuszczać się w wodzie i tłuszczach, charakteryzować się pożądaną barwą i wyglądem oraz odpowiednimi właściwościami mechanicznymi i reologicznymi. Właściwości te zależą od rodzaju polimeru naturalnego, metody modyfikacji tych folii w procesie wytwarzania (sieciowanie fizyczne, chemiczne bądź enzymatyczne) oraz od sposobu i warunków formowania folii [15, 30, 40]. W celu poprawy właściwości barierowych oraz polepszenia wytrzymałości mechanicznej folii jadalnych stosuje się ich modyfikacje. Właściwości funkcjonalne można poprawić m.in. poprzez ogrzewanie, promieniowanie UV oraz γ (sieciowanie fizyczne), sieciowanie białek przy użyciu aldehydów (mrówkowego, glutarowego i glicerowego), poliepoksydów i izocyjanianów (metoda chemiczna) oraz poprzez sieciowanie enzymatyczne. Folie białkowe modyfikuje się przy zastosowaniu transglutaminazy, ponadto białka i polisacharydy można sieciować przy użyciu laktazy i tyrozynazy. Innym czynnikiem zwiększającym wytrzymałość mechaniczną folii jadalnych jest dodatek plastyfikatora, np. glicerolu, glikolu polioksyetylenowego, glikolu propylenowego, sorbitolu i sacharozy, których zadaniem jest przede wszystkim uelastycznić folię i zwiększyć jej rozciągliwość, a ograniczyć kruchość [40].

Celem pracy była charakterystyka jadalnych folii i błon na bazie białek i polisacharydów do pakowania i powlekania żywności, przedstawienie metod ich produkcji oraz zastosowania.

Właściwości folii i pokryć jadalnych

Grubość oraz równomierność powłok jadalnych należą do parametrów, które wpływają na biologiczne właściwości i czas przydatności do spożycia pokrytej nimi żywności. Zależą one od właściwości samego roztworu (jego gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego) oraz sposobu wytwarzania filmów. Dobór grubości warstwy kryjącej jest trudny, gdyż w zależności od polarności warstwy płynnej (pokrycia) i stałej (żywności) film może przylegać do powierzchni produktu (ale można go łatwo odseparować), ewentualnie może częściowo lub całkowicie ją zwilżać, tworząc nierozdzielalną całość. Metody pomiaru grubości warstwy folii jadalnej dzielą się na kontaktowe i bezkontaktowe. Metody kontaktowe należą do najprostszych i polegają na zdjęciu warstwy pokrycia z produktu i zmierzeniu jej grubości przy użyciu mikrometru [18]. W grupie metod bezkontaktowych do pomiaru grubości warstwy folii stosuje się mikroskop optyczny lub skaningowy mikroskop elektronowy, konfokalny mikroskop ramanowski oraz powierzchniowo wzmocnioną spektroskopię ramanowską. W tych przypadkach pomiaru grubości dokonuje się bez niszczenia pokrycia [37].

Właściwości mechaniczne filmów jadalnych stanowią jedno z ważniejszych kryteriów doboru surowców do produkcji folii. Charakteryzują je następujące parametry: wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga oraz procentowe wydłużenie próbki aż do momentu zerwania. W tab. 1. przedstawiono przykładowe wartości powyższych parametrów dla różnych rodzajów polimerów zastosowanych do produkcji folii jadalnych oraz dla folii wyprodukowanych na bazie niebiodegradowalnych tworzyw sztucznych.

Podane właściwości mechaniczne zależą od rodzaju i stężenia komponentów stosowanych do produkcji filmów jadalnych (polimerów, plastyfikatorów, substancji hydrofobowych i innych dodatków funkcjonalnych), a także od wilgotności względnej otoczenia, sposobu produkcji pokrycia i jego aplikacji na produkt spożywczy.

Skuteczność folii jadalnych w zabezpieczeniu żywności przed zepsuciem zależy od ich właściwości barierowych w stosunku do gazów: O₂, CO₂ czy N₂, pary wodnej, związków aromatycznych oraz tłuszczów. W celu polepszenia ich działania często w trakcie produkcji pokryć wprowadza się do ich składu dodatki funkcjonalne: m.in. substancje przeciwdrobnoustrojowe, związki przeciwutleniające, witaminy, barwniki. Folie na bazie polimerów hydrofilowych, takich jak: skrobia, chitozan, pektyny i białka są bardzo wrażliwe na działanie wody i wykazują nadmierną przepuszczalność pary wodnej. Właściwości barierowe w stosunku do wody można poprawić, stosując w produkcji folii dodatek substancji hydrofobowych. Suyatma i wsp. [39] w celu zmniejszenia wrażliwości pokryć jadalnych na działanie wody i pary wodnej w trakcie wytwarzania folii chitozanowych dodawali polilaktyd (PLA) w ilości 10, 20 i 30 %.

Tabela 1

Właściwości mechaniczne wybranych folii jadalnych oraz folii z tworzyw sztucznych.
Mechanical properties of selected edible and synthetic films.

Polimer Polymer		Wytrzymałość na rozciąganie [MPa] Tensile strength [MPa]	Moduł Young'e'a [MPa] Young's modulus [MPa]	Wydłużenie próbki aż do momentu zerwania [%] Elongation at break [%]	Źródło Source
Białko Protein	zeina zein	-	800	-	[13]
		20-20,4	-	4,3-7,4	[33]
	serwatkowe whey	-	80	-	[13]
		0,6-12,1	2,0-421,3	4,4-118,5	[24]
wyzolowane z otrąb ryżowych isolated from rice bran	0,72-0,94	-	12,35-25,54	[35]	
Chitozan Chitosan		8,7-64,3 82,4	- 534	11,9-48,7 5,2	[42] [39]
Chitozan/PLA (polilaktyd) Chitosan/PLA (polylactide)		54,5-72,7	406-470	4,1-4,9	[39]
Agar / Agar		42,11	-	6,51	[26]
Skrobia Starch	pszenna of wheat	4,57-12,52	6,03-12,84	82,17-103,47	[16]
	maniokowa of cassava	35,17	-	2,64	[26]
	bananowa of banana	25	1,6	40	[31]
Arabinoksylany Arabinoxylans		22,30	-	5,46	[26]
Clean Wrap™ (folia LDPE) Clean Wrap™ (LDPE film)		20,4	-	67,8	[42]
M Wrap™ (folia PVC) M Wrap™ (PVC film)		22,0	-	62,2	[42]
Cellophane™ 300P (folia celofanowa) Cellophane™ 300P (cellophane film)		55-124	-	16-60	[26]
Riblene® FF30 (folia LDPE) Riblene® FF30 (LDPE film)		9-17	-	500	[26]
Folia OPP/LLDPE OPP/LLDPE film		176,5	-	32	[33]

Objaśnienia: / Explanatory notes:

- LDPE – Low-Density Polyethylene / polietylen małej gęstości; PVC – Polyvinyl Chloride / polichlorek winylu; OPP/LLDPE / orientowany polipropylen/liniowy polietylen małej gęstości / Oriented Polypropylene / Linear Low-Density Polyethylene.

Autorzy stwierdzili znaczne zmniejszenie przepuszczalności pary wodnej wraz ze wzrostem dodatku PLA. Folie jadalne powinny charakteryzować się również dobrymi właściwościami barierowymi w stosunku do tlenu. Utlenianie jest niepożądanym procesem powodującym niekorzystne zmiany barwy, smaku i zapachu produktu, ponadto straty substancji odżywczych oraz psucie się żywności. Ze względu na hydrofilowy charakter białek i polisacharydów, folie z nich otrzymane charakteryzują się przeważnie dobrymi właściwościami barierowymi w stosunku do tlenu, związków zapachowych oraz lipidów. Przykładowo folie otrzymane z mączki bananowej oraz glicerolu (30 % m/m) odznaczały się dobrą barierowością wobec tlenu. W zależności od dodatku mączki bananowej (4, 6 i 8 % m/m) przepuszczalność tlenu (liczona jako ilość tlenu w cm^3 przepuszczona przez powierzchnię folii w m^2 w ciągu 24 h trwania testu, pomnożona przez grubość folii w μm i podzielona przez wartość różnicy ciśnień w kPa) wynosiła od około 23 do 38 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{kPa})$ [38]. W celu uwydatnienia tych wyjątkowych właściwości folii polisacharydowych wystarczy podać przykład folii polietylenowych, których przepuszczalność tlenu wynosi aż 427 i 1870 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{kPa})$ (odpowiednio folie HDPE i LDPE) [38]. Dobrymi właściwościami barierowymi ($15,9 \times 10^{10} (\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$) charakteryzowały się także folie wytworzone na bazie skrobi kukurydzianej badane przez Viña i wsp. [43]. Autorzy stwierdzili, że wraz z dodatkiem różnych substancji uplastyczniających (glicerolu, sorbitolu i mieszaniny glicerol/olej słonecznikowy) przepuszczalność tlenu malała co najmniej trzykrotnie (w przypadku dodania do skrobi sorbitolu ponad sześciokrotnie). Autorzy podają, że pomimo zastosowania wspomnianych dodatków funkcjonalnych folie jadalne nie uzyskały właściwości barierowych zbliżonych do właściwości folii z polichlorku winylu, gdyż przepuszczalność tlenu tych ostatnich wynosiła zaledwie $0,1924 \times 10^{10} (\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$.

Odpowiednia barierowość w stosunku do gazów jest bardzo istotna w przypadku owoców i warzyw, w których w trakcie przechowywania zachodzi wiele często sprzężonych ze sobą procesów biochemicznych, jak oddychanie oraz fizycznych i mikrobiologicznych powodujących ich psucie. Powłoki jadalne mają w tym przypadku na celu kontrolę wymiany gazowej surowców między produktem a otoczeniem. Umożliwia to zmniejszenie ubytków wody i modyfikację składu wewnętrznej atmosfery gazowej produktu. Wszystkie te procesy sprzyjają spowolnieniu procesów metabolicznych i wydłużeniu trwałości pozbiorecznej produktów roślinnych [21]. Kowalczyk i Pikula [21] w badaniach dotyczących wpływu jadalnej powłoki białkowo-woskowej (skład: handlowy preparat białka grochu, sorbitol oraz воск kandelila) na jakość przechowywanych winogron stwierdzili, że zastosowanie wspomnianych powłok spowodowało

znaczące ograniczenie ubytku masy, kwasu askorbinowego i cukrów redukujących w winogronach powlekanych w stosunku do próby kontrolnej (bez powłoki jadalnej). Powłokę białkowo-woskową Kowalczyk [19] zastosował także do pokrycia główek kapusty brukselskiej. Na podstawie badań autor stwierdził około 1,5-krotnie wolniejszy ubytek masy kapusty w porównaniu z próbą kontrolną. Powlekanie ograniczyło także straty witaminy C oraz polifenoli, a także spowolniło utratę twardości główek brukselki w trakcie przechowywania.

Wybrane polimery stosowane do produkcji folii jadalnych

Z uwagi na różnorodność polimerów stosowanych do produkcji jadalnych folii i błon poniżej scharakteryzowano najpopularniejsze.

Białka zwierzęce i roślinne

Folie białkowe otrzymywane są przede wszystkim z kolagenu, żelatyny, kazeiny, keratyny, owoalbuminy, białek soi i orzechów ziemnych, zein kukurydzy, glutenu pszenicy [4, 25].

Kolagen jest to główne białko tkanki łącznej kręgowców i bezkręgowców. Występuje w ścięgnach, tkance łącznej kości, chrząstkach stawowych, błonach łącznotkankowych i naczyniach krwionośnych [4]. W zależności od miejsca występowania i warunków życia zwierzęcia spełnia różne funkcje. Folie kolagenowe można wyprodukować następującą metodą: zmielony kolagen miesza się z wodnym roztworem kwasu mlekowego (2-hydroksypropanowego) i aldehydu glicerynowego (2,3-dihydroksypropanalu) i ogrzewa do temperatury 75 °C, zobojętnia oraz powleka nim produkty mięsne, np. hamburgery [11]. Niekiedy do otrzymywania osłonek stosuje się także mieszaninę kolagenu z nanocelulozą [12]. Folie kolagenowe stosowane są głównie do powlekania mięsa i jego przetworów, służą także jako osłonki na wędliny (w tej postaci kolagen jest nierozpuszczalny i zwykle się go nie spożywa, mimo że jest jadalny) oraz do rozdzielania plastrów wędlin [11].

Powłoki kolagenowe w handlu występują w postaci folii lub rękawów. Produkty te podczas obróbki spajają się z mięsem, tworząc atrakcyjną powierzchnię, poza tym zapobiegają wyciekowi soku mięsnego, zmniejszając straty podczas ogrzewania. Stosując specjalne formy, wyrobom wędliniarskim można nadać atrakcyjny wygląd. Powłoki kolagenowe znajdują zastosowanie na wyrobach peklowanych i parzonych w siatce, ułatwiając jej zdejmowanie z produktu bez zniszczenia powierzchni mięsa [11].

Żelatyna otrzymywana jest w wyniku kontrolowanej hydrolizy nierozpuszczanej frakcji białek włóknistych - kolagenu. Żelatyna charakteryzuje się dużą zawartością aminokwasów: glicyny, proliny i hydroksyproliny. W temp. około 40 °C wodny roztwór żelatyny tworzy żół, który następnie w wyniku ochładzania tworzy fizyczny, ter-

moodwracalny żel. Powłoki żelatynowe otrzymuje się np. w wyniku zmieszania 20 - 30 % żelatyny, 10 - 30 % plastyfikatora (glicerol lub sorbitol) i 40 - 70 % wody oraz wysuszenia powstałego żelu. Folie żelatynowe służą głównie do mikrokapsułkowania aromatów spożywczych i pokrywania leków. Ponadto żelatyną powleka się mięso w celu ograniczenia parowania z niego wody, rozwoju mikroflory bakteryjnej, migracji substancji tłuszczowych oraz utleniania składników mięsa, a także dla zmniejszenia wchłaniania tłuszczu podczas smażenia mięsa [4, 32].

Białka mleka (kazeinę oraz białka serwatki) zalicza się do najpowszechniejszych i najtańszych surowców stosowanych do otrzymywania folii jadalnych. Są elastyczne, bezwonne i bez smaku, a w zależności od czystości białek i ich składu mogą charakteryzować się różną przezroczystością [29]. Jedną z prostszych metod laboratoryjnych otrzymywania powłok serwatkowych jest sporządzenie wodnych roztworów białka (7 - 10 %) i glicerolu (40 % względem ilości białka), a następnie ich 10-minutowe mieszanie z prędkością 700 obr./min. Roztwory powłokotwórcze ogrzewa się w temp. 80 °C przez 30 min, pH doprowadza do ok. 7, a po wystudzeniu do temp. 20 - 25 °C roztwory filtruje się. Po wysuszeniu na szalkach Petriego w temp. 25 °C w ciągu 16 h powłoki mogą służyć do pokrywania żywności [10].

W celu zwiększenia odporności folii na działanie wody, do białek mlecznych dodaje się substancje tłuszczowe. Przykładem takiego pokrycia są folie sporządzone na bazie roztworu białek serwatkowych z plastyfikatorami (sorbitolem lub glicerolem) oraz wodą destylowaną. Po doprowadzeniu całości do pH 8 przy użyciu NaOH, roztwór ogrzewa się do 90 °C i dodaje do niego воск kandelila lub tłuszcz mleczny. Po zhomogenizowaniu i przefiltrowaniu roztwór wylewa się na płyty teflonowe i suszy [18]. Białka mleczne charakteryzują się nie tylko dobrymi właściwościami mechanicznymi i barierowymi oraz dobrą rozpuszczalnością w wodzie, ale przyczyniają się także do poprawy wartości odżywczej żywności. Folie białkowe stosuje się do pokrywania owoców i warzyw, przetworów mlecznych, przetworów mięsnych, ryb, smażonych chipsów i orzeszków [7, 11, 32, 44].

Białka roślinne, pochodzące z soi, pszenicy i kukurydzy mogą służyć do produkcji jadalnych błon stosowanych do powlekania świeżych owoców. Atres i wsp. [1] badali wpływ powłok z białek soi i pszenicy z dodatkiem tymolu (terpenoid o działaniu aseptycznym) i chlorku wapnia na jakość truskawek. Stwierdzono, że błony te w znacznym stopniu ograniczały ubytek masy oraz utratę jędrności owoców podczas przechowywania i przyczyniały się do zahamowania zmian barwy truskawek. Ponadto dodatek tymolu oraz chlorku wapnia wykazywały inhibitujące działanie na rozwój mikroflory patogennej w produkcji. Z kolei Kowalczyk i Gustaw [20] z powodzeniem stosowali roztwory powłokotwórcze sporządzone m.in. na bazie izolatu białka grochu oraz białka sojowego do powlekania frytek w celu ograniczenia absorpcji tłuszczu podczas ich smażenia.

Do wytwarzania jadalnych folii i błon na skalę przemysłową stosuje się także zeinę wyizolowaną z kukurydzy wysokoamylozowej. Zeina kukurydziana jest prolaminą rozpuszczalną w 70 - 80 % w alkoholu etylowym. Wykazuje doskonałe właściwości błonotwórcze i barierowe, jest także termozgrzewalna [4]. Wadą folii i błon na bazie zeiny i plastyfikatorów (pomimo względnie hydrofobowego charakteru zeiny) jest ich mała odporność na działanie wody i pary wodnej. Wymagają one dodatku lipidów zwiększających ich hydrofobowy charakter. Najprostszym sposobem wytworzenia błon na bazie zeiny jest wysuszenie alkoholowego roztworu zeiny z dodatkiem substancji plastyfikującej [4]. Folie na bazie tego białka stosuje się do odseparowywania warstw żywności, np. plasterków sera, a także do powlekania wielu produktów m.in. owoców i warzyw, orzechów, gotowanego mięsa i słodczy. Ponadto folie zeinowe wykorzystywane są do pokrywania żywności smażonej w głębokim tłuszczu (w celu redukcji wchłaniania tłuszczu przez produkt), mają także za zadanie kontrolować uwalnianie aktywnych składników z leków i maskować ich gorycz [2, 33].

Polisacharydy jako substraty do wytwarzania folii jadalnych

Do produkcji jadalnych folii polisacharydowych stosuje się głównie skrobię i niektóre jej pochodne, chitozan, pektyny oraz alginiany i karageny [3, 23, 26, 30, 31, 33, 43].

Skrobia jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie substancji naturalnych wytwarzanych przez rośliny. Zbudowana jest z dwóch frakcji – amylozy i amylopektyny [36, 41]. Głównym, światowym surowcem do produkcji skrobi (ok. 90 %) jest kukurydza, następnie pszenica, maniok i ziemniaki. Na skalę przemysłową produkuje się również skrobię z ryżu, sago, batatów, owsa i jęczmienia [14, 17, 36, 41]. W przemyśle spożywczym oprócz skrobi naturalnej stosuje się także hydrolizaty skrobiowe i dekstryny [14, 41]. Skrobia stanowi dobrą bazę do wytwarzania jadalnych folii i błon. Charakteryzują się one odpowiednią trwałością, siłą kohezji oraz przepuszczalnością dla gazów (dwutlenku węgla, tlenu) i dobrymi właściwościami mechanicznymi [3, 11]. Wadą powłok skrobiowych jest duża przepuszczalność pary wodnej i wrażliwość na działanie wilgoci. Dlatego często w fazie produkcji folii dodaje się składniki o właściwościach hydrofobowych, np. kwas oleinowy, glikol polietylenowy [33]. Do produkcji jadalnych filmów stosuje się przede wszystkim skrobię wysokoamylozową (o zawartości amylozy powyżej 70 %,) np. wysokoamylozową skrobię kukurydzianą zawierającą 85 % amylozy [4, 33]. Z tej frakcji skrobi otrzymuje się bowiem spójne, mocne i sztywne folie, natomiast amylopektyna sprawia, że folie są kruche i łatwo ulegają zerwaniu [11]. W latach 60. XX w. opakowania jadalne produkowano na bazie ekstrudowanej wysokoamylozowej skrobi hydroksypropylowanej pod nazwą handlową Ediflex®. Powłoki te stosowano głównie do pakowania mrożonego mięsa, drobiu i ryb. Charakteryzowały się dobrą elastycznością i przezroczystością,

były nieprzepuszczalne dla tlenu, odporne na działanie olejów i tłuszczu, rozpuszczalne w ciepłej i zimnej wodzie, a ponadto dawały się zadrukować [9, 11].

Filmy jadalne produkuje się różnymi sposobami. Pod względem wielkości partii nadal jednak przeważa skala laboratoryjna. Jednym z przykładów jest metoda opisana przez Javanmarda i wsp. [16]. Autorzy wytworzyli błony na bazie skrobi pszennej z dodatkiem plastyfikatorów, glikolu i glicerolu. Otrzymane zawiesiny ogrzewali do temp. 95 °C, wlewali na szalki Petriego i suszyli w temp. otoczenia. W folie pakowali obłuszczone orzeszki pistacjowe. Dodatek środków zmiękczejących przyczynił się do zwiększenia elastyczności i wytrzymałości mechanicznej powstałych folii oraz zmniejszył ich podatność na pęknięcie. Autorzy stwierdzili, że wyprodukowane przez nich filmy skrobiowe przyczyniły się do zmniejszenia parowania wody z orzeszków i ograniczyły proces jęlczenia lipidów. Powłoki jadalne wyprodukować można również na bazie mąki z amarantusa (*Amaranthus cruentus* o zawartości skrobi 48 - 62 %), z dodatkiem kwasu stearynowego i glicerolu. Błony te zastosowano do pokrywania świeżych truskawek [6].

Opakowania jadalne na bazie skrobi wykazują zdolność do wiązania dużych ilości wody z produktu (powstałej np. na skutek wycieku z przechowywanego mięsa), obniżają przy tym aktywność wody w żywności, co przyczynia się do ograniczania rozwoju mikroorganizmów chorobotwórczych [7]. Opakowania na bazie skrobi stosuje się głównie do pokrywania produktów piekarniczych w celu przedłużenia ich świeżości, do powlekania mięsa, drobiu i ryb, a także owoców i warzyw przechowywanych w stanie zamrożenia [30, 32, 43].

Chityna jest naturalnym polimerem pochodzenia zwierzęcego, otrzymuje się ją z pancerzy skorupiaków (krabów, krewetek, homarów, ostryg) i owadów. Można ją także otrzymać ze ścian komórkowych grzybów [32, 39]. Jest to polisacharyd złożony z reszt glukozyaminy i jej pochodnych połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi o stopniu polimeryzacji rzędu 10^4 [4]. **Chitozan** jest pochodną chityny, produkowaną w procesie chemicznej deacetylacji chityny. Jest nietoksyczny i jadalny [39].

Chityna i chitozan, ze względu na spełniane funkcje opakowań, charakteryzują się wieloma cennymi cechami m.in. [32, 39]:

- są całkowicie lub częściowo rozpuszczalne w wodzie,
- wykazują zdolność do tworzenia błon bez konieczności użycia innych dodatków, ponadto są odporne na ogrzewanie,
- charakteryzują się dobrą przepuszczalnością dla tlenu i dwutlenku węgla, ale mniejszą niż syntetyczne folie polietylenowe,
- wykazują bardzo dobre właściwości mechaniczne,
- są biodegradowalne, a więc nieuciążliwe dla środowiska.

Z kolei wadą opakowań z chitozanu jest ich słaba odporność na działanie wilgoci. Błony chitozanowe stosuje się do powlekania świeżych owoców, zwłaszcza truskawek,

jagód i winogron. Poprzez dodatek nizinny, wyciągu z czosnku, sorbinianu potasu, lizozymu i wielu innych związków o charakterze przeciwutleniaczy i konserwantów, pozwalają one na dłuższe przechowywanie produktów bez rozwoju bakterii i grzybów [27, 28, 30].

Pektyny to polisacharydy roślinne składające się z polimerów kwasu D-galakturonowego o różnym stopniu estryfikacji metylowej [8]. Błony pektynowe wytwarza się przez odparowanie wody z żelu pektynowego. Służą przede wszystkim do pakowania żywności o małej zawartości wody z uwagi na to, że w wodzie łatwo ulegają rozpuszczeniu [7, 8]. Istnieją doniesienia o zastosowaniu żelu sporządzonego na bazie pektynianu wapnia do pokrywania plastrów wołowiny przed procesem zamrażania. Zabieg ten ma na celu zapobieżenie skurczowi mięsa i zahamowanie rozwoju bakterii [7]. Najczęściej jednak pektyna jest stosowana w połączeniu z innymi polimerami (np. skrobią, białkami sojowymi, żelatyną, alginianem), wykazuje wtedy dużo lepsze właściwości mechaniczne i barierowe niż stosowana samodzielnie [8, 22, 38].

Karagen to polisacharyd wyprodukowany przez chrząstnicę kędzierzawą, krasnorost określane potocznie jako mech irlandzki (*Chondrus crispus*) [11].

Błony wytworzone na bazie karagenu służą głównie do pakowania mięsa, drobiu i tłustych ryb. Według wyników licznych badań, dodanie w czasie ich produkcji związków o charakterze przeciwutleniającym (kwasu galusowego, kwasu askorbinoowego), lecytyny i antybiotyków powodowało znaczącą poprawę jakości zapakowanego mięsa oraz przyczyniło się do ograniczenia rozwoju bakterii, drożdży i grzybów [7, 11, 32]. Istnieją doniesienia świadczące o tym, iż karagen może być stosowany do powlekania świeżych owoców, np. truskawek [30]. Błony sporządzone na bazie karagenu z dodatkiem kwasu cytrynowego, glicerolu i chlorku wapnia, charakteryzowały się mniejszą przepuszczalnością dla tlenu i niższą mętnością w porównaniu do błon na bazie skrobi czy chitozanu. Ponadto truskawki powleczone karagenem charakteryzowały się znaczną jędrnością i niewielkim ubytkiem masy podczas przechowywania [30].

Podsumowanie

Folie i powłoki jadalne mogą być stosowane do przedłużenia trwałości i świeżości owoców, warzyw, mięsa i jego przetworów, ryb i owoców morza. Ich dodatkową zaletą jest możliwość spożycia wraz z opakowanym produktem. Pomimo wielu doniesień na temat cennych właściwości folii i powłok jadalnych wciąż nie są one stosowane na szeroką, przemysłową skalę. Nadal potrzebne są badania dotyczące opracowania efektywnych metod wytwarzania folii jadalnych oraz ich potencjalnego zastosowania. Proekologiczny trend, łatwa dostępność surowców i ich niska cena mogą stanowić dodatkową zachętę dla naukowców i producentów do rozwijania opakowań jadalnych na bazie białek i polisacharydów.

Literatura

- [1] Atress A.S.H., El-Mogy M.M., Aboul-Anean H.E., Alsanus B.W.: Improving strawberry fruit storability by edible coating as a carrier of thymol or calcium chloride. *J. Hortic. Sci. Ornamental Plants*, 2010, **2** (3), 88-97.
- [2] Baysal T., Bilek S.E., Apaydin E.: The effect of corn zein edible film coating on intermediate moisture apricot (*Prunus Armenica* L.) quality. *GIDA*, 2010, **35** (4), 245-249.
- [3] Bertuzzi M.A., Vidaurre E.F.C., Armada M., Gottifredi J.C.: Water vapor permeability of edible starch based films. *J. Food Eng.*, 2007, **80**, 972-978.
- [4] Bourtoom T.: Edible films and coatings: characteristics and properties. *Int. Food Res. J.*, 2008, **15** (3), 237-248.
- [5] Bower C.K., Avena-Bustillos R.J., Olsen C.W., McHugh T.H., Bechtel P.J.: Characterization of fish-skin gelatin gels and films containing the antimicrobial enzyme lysozyme. *J. Food Sci.*, 2006, **71** (5), 141-145.
- [6] Colla E., Sobral P.J.A., Menegalli F.C.: Effect of composite edible coating from *Amaranthus cruentus* flour and stearic acid refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Lat. Am. Appl. Res.*, 2006, **36**, 249-254.
- [7] Cutter C.N.: Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. *Meat Sci.*, 2006, **74**, 131-142.
- [8] Da Silva M.A., Bierhalz A.C.K., Kieckbusch T.G.: Alginate and pectin composite films cross-linked with Ca^{2+} ions: Effect of the plasticizer concentration. *Carbohydr. Polym.*, 2009, **77**, 736-742.
- [9] Embuscado M.E., Huber K.C.: Edible films and coatings for food applications. Springer Science+Business Media. LLC, New York, USA, 2009.
- [10] Galus S., Lenart A.: Wpływ stężenia białka na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki otrzymywane na bazie izolatu białek serwatkowych. *Zywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **3** (76), 66-73.
- [11] Gennadios A., Hanna M.A., Kurth L.B.: Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: a review. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 1997, **30**, 337-350.
- [12] George J., Siddaramaiah: High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 2031-2037.
- [13] Ghanbarzadeh B., Oromiehi A.R.: Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2008, **43**, 209-215.
- [14] Golachowski A.: Stosowanie skrobi i jej przetworów w przemyśle spożywczym. *Zesz. Nauk. AR. w Krakowie*, 1998, **328**, 117-124.
- [15] Guilbert S., Gontard N., Gorris L.G.M.: Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 1996, **29**, 10-17.
- [16] Javanmard M., Ahangari R., Tavakkolipour H.: Effects of wheat starch edible films on rancidity and moisture uptake of pistachio kernels as a new package. *J. Food Process Eng.*, 2011, **34**, 1156-1171.
- [17] Jobling S.: Improving starch for food and industrial applications. *Curr. Opin. Plant. Biol.*, 2004, **7**, 210-218.
- [18] Kim S-J., Ustunol Z.: Thermal properties, heat sealability and seal attributes of whey protein isolate/lipid emulsion edible films. *Food Eng. Phys. Prop.*, 2001, **66** (7), 985-990.
- [19] Kowalczyk D.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na trwałość pozbiorną kapusty brukselskiej przechowywanej w symulowanych warunkach obrotu towarowego. *Zywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **6** (79), 177-191.


- [20] Kowalczyk D., Gustaw W.: Wpływ powłok hydrokoloidowych na cechy jakościowe frytek ziemniaczanych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **6 (67)**, 72-80.
- [21] Kowalczyk D., Piłkuła E.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na jakość przechowalniczą winogron (*Vitis vinifera* L.). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5 (72)**, 67-76.
- [22] Mariniello L., Di Piero P., Esposito C., Sorrentino A., Masi P., Porta R.: Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. *J. Biotechnol.*, 2003, **102**, 191-198.
- [23] Olivas G.I., Barbosa-Cánovas G.V.: Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 2002, **35**, 680-686.
- [24] Osés J., Fernández-Pan I., Mendoza M., Maté J.I.: Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 125-131.
- [25] Pająk P.: Polimery naturalne w produkcji biodegradowalnych opakowań. *Laboratorium*, 2011, **5-6**, 51-54.
- [26] Phan The D., Debeaufort F., Voilley A., Luu D.: Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. *J. Food Eng.*, 2009, **90**, 548-558.
- [27] Pranoto Y., Rakshit S.K., Salokhe V.M.: Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 2005, **38**, 859-865.
- [28] Quintavalla S., Vicini L.: Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Sci.*, 2002, **62**, 373-380.
- [29] Regalado C., Pérez- Pérez C., Lara-Cortés E., García-Almendarez B.: Whey protein based edible food packaging films and coatings. *Adv. Agr. Food Biotechnol.*, Eds. Research Signpost. Kerala, India, 2006, pp. 237-262.
- [30] Ribeiro C., Vicente A.A., Teixeira J.A., Miranda C.: Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biol. Tec.*, 2007, **44**, 63-70.
- [31] Romero-Bastida C.A., Bello-Pérez L.A., García M.A., Martino M.N., Solorza-Feria J., Zaritzky N.E.: Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydr. Polym.*, 2005, **60**, 235-244.
- [32] Ruban S.W.: Biobased packaging-application in meat industry. *Vet World*, 2009, **2 (2)**, 79-82.
- [33] Ryu S.Y., Rhim J.W., Roh H.J., Kim S.S.: Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 2002, **35**, 680-686.
- [34] Shakila R.J., Jeevithan E., Varatharajakumar A., Jeyasekaran G., Sukumar D.: Comparison of the properties of multi-composite fish gelatin films with that of mammalian gelatin films. *Food Chem.*, 2012, **135**, 2260-2267.
- [35] Shin Y.J., Sung-Ae J., Song K.B.: Preparation and mechanical properties of rice bran protein composite films containing gelatin or red algae. *Food Sci. Biotechnol.*, 2011, **20 (3)**, 703-707.
- [36] Singh J., Kaur L., McCarthy O.J.: Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 1-22.
- [37] Skurtys O., Acevedo C., Pedreschi F., Enrione J., Osorio F., Aguilera J.M.: *Food Hydrocolloid edible films and coatings*. Nova Science Publishers Inc. New York, USA, 2010.
- [38] Sothornvit R., Pitak N.: Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Res. Int.*, 2007, **40**, 365-370.
- [39] Suyatna N.E., Copinet A., Tighzert L., Coma V.: Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. *J. Polym. Environ.*, 2004, **12 (1)**, 1-6.

- [40] Sztuka K, Kołodziejska I.: Jadalne folie oraz powłoki powierzchniowe z polimerów naturalnych stosowane do opakowań żywności. Cz. II. Modyfikacje. *Polimery*, 2008, **53 (10)**, 725-729.
- [41] Tegge G.: Skrobia i jej pochodne. Wyd. Oddział Małopolski PTTŻ, Kraków 2010.
- [42] Thakhiew W., Devahastin S., Soponronnarit S.: Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films. *J. Food Eng.*, 2010, **99**, 216-224.
- [43] Viña S.Z., Mugridge A., García M.A., Ferreyra R.M., Martino M.N., Chaves A.R., Zaritzky N.E.: Effects of polyvinylchloride films and edible starch coatings on quality aspects of refrigerated Brussels sprouts. *Food Chem.*, 2007, **103**, 701-709.
- [44] Vu K.D., Hollingsworth R.G., Salmieri S., Takala P.N., Lacroix M.: Development of bioactive coatings based on γ -irradiated proteins to preserve strawberries. *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 1211-1214.

PROTEIN- AND POLYSACCHARIDE-BASED EDIBLE PACKAGINGS: PROFILE AND APPLICATIONS

S u m m a r y

Food packagings must meet some requirements in order to ensure adequate quality of food products including health safety thereof. They should also provide the convenience to consumers. The basic function of packagings is to protect food from microbial spoilage and, also, from physical and chemical processes. The majority of packagings available in the market are petroleum-based, non-biodegradable products. Presently, in the world, there is a pro-ecological trend that aims at cutting back on the utilization of synthetic packagings and at supporting natural polymers-based packagings. One of the activities towards this goal is the research into the production of edible packagings. In this paper, there are presented profiles of the most popular edible films and coatings based on proteins and polysaccharides used to pack and coat food products.

Key words: packaging materials, edible films, edible coatings, natural polymers 

BOGDAN JANICKI, MATEUSZ BUZAŁA

WPLYW KOLAGENU NA JAKOŚĆ TECHNOLOGICZNĄ MIĘSA

Streszczenie

Kolagen stanowi 20 - 30 % białek w organizmie ssaków oraz ptaków i jest podstawowym składnikiem śródmięśniowej tkanki łącznej. Głównym magazynem kolagenu w mięśniach jest omięsna zewnętrzna (*epimysium*) i wewnętrzna (*perimysium*) oraz śródmięsna (*endomysium*). Wśród ponad 20 typów genetycznych kolagenu w mięśniach szkieletowych znaczną część stanowi kolagen typu I i III. Morfologia, skład i ilość tkanki łącznej w mięśniach zależy w głównej mierze od ich typu oraz gatunku, rasy i wieku zwierzęcia. Różnice w metodach oznaczania kolagenu sprawiają, że zawartość tego białka w poszczególnych mięśniach może być zróżnicowana. Duża zawartość tego niepełnowartościowego białka w tkance łącznej mięśni ma znaczący wpływ na kruchość mięsa, obniżając jego jakość. Zwiększające się wraz z wiekiem zwierzęcia usieciowanie kolagenu w mięśniach o wysokiej aktywności za życia sprawia, że mięso staje się twarde. Mniejszą zawartość kolagenu stwierdzono w mięśniach o dłuższych sarkomerach oraz w mięsie ze zwierząt późno dojrzewających i wykastrowanych.

Słowa kluczowe: kolagen, kruchość, mięso

Wprowadzenie

Kolagen (gr. *colla* – klej, *gennao* – rodić) został opisany po raz pierwszy w XIX wieku [21, 52]. Stanowi on 20 - 30 % wszystkich białek organizmu ssaków i ptaków [14, 23, 32]. Kolagen jest głównym składnikiem śródmięśniowej tkanki łącznej, która stanowi 2 - 6 % całkowitej zawartości białek w mięsie [10]. Udział białek kolagenowych poniżej 5 % całkowitej masy białkowej to cecha typowa dla mięsa uznawanego za surowiec niskokolagenowy, który charakteryzuje się delikatną strukturą [22]. Kolagen uznawany jest za białko niepełnowartościowe ze względu na brak tryptofanu oraz małą zawartość aminokwasów siarkowych i aromatycznych, co wpływa na obniżenie wartości odżywczej mięsa [20, 22]. Pomimo że w tkance mięśniowej jest niewiele kolagenu, ma on istotny wpływ na jakość mięsa, w tym szczególnie na jego kruchość – cechę pożądaną przez konsumenta [20].

Prof. dr hab. B. Janicki, mgr inż. M. Buzala, Zakład Biochemii i Toksykologii Środowiska, Wydz. Hodowli i Biologii Zwierząt, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Mazowiecka 28, 85-084 Bydgoszcz

Celem pracy była charakterystyka kolagenu oraz omówienie jego wpływu na jakość technologiczną mięsa.

Biosynteza kolagenu

Biosynteza kolagenu rozpoczyna się w jądrze komórkowym fibroblastu [16, 21]. Aktywność transkrypcyjna dotycząca kolagenu zależy od typu komórek oraz może być kontrolowana przez liczne czynniki wzrostu i cytokiny [16]. Powstający łańcuch polipeptydowy, zawierający około 300 sekwencji Gly-X-Y, zakończony jest po obu stronach przez kuliste domeny terminale (C- i N-propeptydy), gdzie reszty oznaczone jako X i Y są często reprezentowane odpowiednio przez aminokwasy prolinę i hydroksyprolinę [40]. Największy udział stanowi glicyna (34 %), następnie prolina (12 %) i hydroksyprolina (10 %) [14, 24]. Charakterystyczną cechą tego białka jest także obecność hydroksylizyny oraz brak tryptofanu i niewielkie ilości aminokwasów siarkowych i aromatycznych [21].

Powstały w jądrze komórkowym łańcuch polipeptydowy, w postaci mRNA, jest transportowany do cytoplazmy i ulega translacji na szorstkim retikulum endoplazmatycznym [16]. W błonach siateczki szorstkiej w wyniku hydroksylacji reszt prolinowych katalizowanych przez prolilozę 3- i 4-hydroksylazę powstaje odpowiednio 3- i 4-hydroksyprolina. We włóknach tworzących kolagen około połowę reszt prolinowych stanowi 4-hydroksyprolina. Jej obecność jest niezbędna do utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, a tym samym przyczynia się do stabilności termicznej domeny potrójnej helisy oraz integralności monomeru i włókien kolagenowych. Funkcja 3-hydroksyproliny nie została dotychczas dostatecznie poznana. Dodatkowo, w wyniku hydroksylacji reszt lizynowych przez lizynohydroksylazę powstaje hydroksylizyna. Reszty hydroksylizyny są zdolne do tworzenia stabilnych, międzycząsteczkowych wiązań poprzecznych pomiędzy włóknkami kolagenu, a dodatkowo stanowią miejsca do przyłączania cukrów. Te trzy enzymy biorące udział w procesie hydroksylacji wymagają obecności jonów żelaza(II), tlenu, 2-oksoglutaranu oraz kwasu askorbinowego jako kofaktorów. Następnie dochodzi do procesu glikozylacji hydroksylizyny. Po dostarczeniu do niektórych grup hydroksylowych hydroksylizyny cząsteczek galaktozy przez enzym hydroksylizylogalaktozylotransferazę powstają reszty glukozydowe. Następnie dostarczane są cząsteczki glukozy przez enzym galaktozylohydroksylizyloglukozylotransferazę, tworząc reszty galaktozydowe w cząsteczce α -łańcucha [16, 19].

Na obu końcach α -łańcucha znajdujące się N- i C-propeptydy pełnią istotną funkcję w zespoleniu trzech α -łańcuchów do cząsteczki prokolagenu. Tworzenie potrójnej helisy jest poprzedzone równoległym ułożeniem domen C-końca trzech α -łańcuchów, w wyniku czego następuje rozpoczęcie tworzenia potrójnej helisy przebiegającej w kierunku N-końca. W procesie tym dołączają się białka opiekuńcze z rodziny HSP₄₇

o masie cząsteczkowej $47 \cdot 10^3$ Da, które kontynuują wiązanie całego prokolagenu [6, 16]. W momencie utworzenia potrójnej helisy prokolagenu białka z rodziny Hsp₄₇ odłączają się i są transportowane do aparatu Golgiego [5, 6]. Dodatkowo, enzym izomeryzy disiaczkowej białek, uczestnicząc w tworzeniu wewnątrz- i zewnątrzłańcuchowych wiązań disiaczkowych, łączy trzy α -łańcuchy w cząsteczkę prokolagenu [16, 19]. Tworzenie potrójnej helisy kolagenu wymaga, aby każde wiązanie peptydowe cis przy reszcie prolinowej zostało przekształcone w formę trans przez enzym izomeryzę peptydylo-prolinową cis-trans. Zmiana konformacji wiązania peptydowego umożliwia specyficzne zgięcie łańcucha polipeptydowego, które jest pomocne w jego przejściu do miejsca przeznaczenia [5]. Powstała cząsteczka prokolagenu jest następnie pakowana w aparacie Golgiego do pęcherzyków wydzielniczych i uwalniana do przestrzeni pozakomórkowej [16].

Po wydzielaniu poprzez egzocytozę do przestrzeni pozakomórkowej prokolagenu, dwie specyficzne metaloproteiny (proteiny prokolagenu) zależne od jonów Zn^{2+} odczepiają z obu końców prokolagenu N- i C-propeptydy, w wyniku czego powstaje tropokolagen [16]. Po usunięciu propeptydów, tropokolagen staje się wysoce reaktywną cząsteczką, która bardzo łatwo ulega spontanicznej fibrylogenezie, w wyniku czego dochodzi do powstania włókien kolagenowych [40]. Proces fibrylogenezy kolagenu reguluje dekorina należąca do proteoglikanów. Wiąże się ona z kolagenem typu I, II i III poprzez jego rdzeń białkowy, prowadząc do powstania macierzy pozakomórkowej, a tym samym chroni go przed proteolizą [18, 32].

Utworzona z trzech α -łańcuchów prawoskrętna superhelisa tropokolagenu o masie cząsteczkowej około $300 \cdot 10^3$ Da może tworzyć homo- lub heterotrimer [21]. Przykładowo, kolagen typu I występujący głównie w tkance łącznej tworzy heterotrimer zbudowany z dwóch łańcuchów $\alpha_1(I)$ i jednego łańcucha $\alpha_2(I)$ o średnicy włókien około 50 nm. Występujący w znacznej ilości w chrząstce kolagen typu II stanowi homotrimer zbudowany z trzech identycznych łańcuchów $\alpha_1(II)$ o średnicy poniżej 80 nm. Kolagen typu III zbudowany również z trzech takich samych łańcuchów $\alpha_1(III)$ tworzy włókna o średnicy od 30 - 130 nm. Łańcuchy różnych typów kolagenów nie mogą łączyć się ze sobą, gdyż są składnikami odmiennych białek [19, 38]. Dotychczas wyizolowano i zidentyfikowano ponad 20 różnych typów genetycznych kolagenu. Białka kolagenowe ze względu na strukturę przestrzenną dzielą się na włókienkowe (typ I, II, III, V, XI) oraz niewłókienkowe, do których należą między innymi: kolagen typu IV, VIII, X (tworzące błony podstawne), kolagen FACIT (*fibryl-associated collagen with interrupted triple helices*) typu IX, XII, XIV, XVI, XIX oraz kolagen mikrofibrylarny (VI) i tworzący włókna kotwiczące (VII) [38, 40].

Włókna kolagenu są początkowo stabilizowane tylko przez wiązania niekowalencyjne tj. oddziaływania hydrofobowe i elektrostatyczne oraz wiązania wodorowe. Dopiero w trakcie dojrzewania kolagenu są one stabilizowane kowalencyjnymi wiąza-

niami poprzecznymi [21, 40]. Tworzenie wiązań poprzecznych (sieciowanie) między cząsteczkami tropokolagenu następuje w wyniku działania enzymu lizylooksydazy zależnego od jonów miedzi. Enzym ten uczestniczy w reakcji deaminacji oksydacyjnej, przekształcając reszty lizyny do reszt allizyny, a reszty hydroksylizyny do reszt hydroksyalizyny tego białka. Reszty te mogą łączyć się z podjednostkami sąsiadujących reszt lizyny i hydroksylizyny, tworząc wiązania poprzeczne o charakterze międzycząsteczkowym, jak i wewnątrzcząsteczkowe wiązania poprzeczne w obrębie jednej cząsteczki kolagenu, zapewniając stabilizację włókien kolagenowych oraz wytrzymałość tkanek na rozciąganie [5, 32].

Lokalizacja kolagenu w mięśniach

Mięśnie szkieletowe otoczone są grubą, wytrzymałą i oporną na rozciąganie oraz rozpuszczanie tkanką łączną zewnętrzną noszącą nazwę omięsnej zewnętrznej (*epimysium*) [32, 54]. Poszczególne pęczki włókien mięśniowych, które zawierają wewnątrzmięśniowe złoża lipidów w postaci dużych komórek o średnicy 150 - 200 μm oraz naczynia krwionośne, są otoczone przez omięsną wewnętrzną (*perimysium*) [35, 45]. Małe pęczki (wiązki) włókien mięśniowych otoczone przez omięsną wewnętrzną pierwotną są skupione w większe pęczki wtórne otoczone przez grubszą omięsną wewnętrzną wtórną [46]. Omięsna wewnętrzna stanowi około 90 % śródmięśniowej tkanki łącznej, przez co odgrywa ważną rolę w teksturze mięsa [26, 32]. Grubość warstw omięsnej wewnętrznej zależy od rodzaju mięśni, gatunku i wieku zwierząt [25]. W mięśniu piersiowym brojlerów grubość omięsnej wewnętrznej wynosiła 28,49 μm , natomiast u kur rasy white leghorn w 6. tygodniu życia stanowiła 14,25 μm i wzrosła do 39,56 μm w 18. tygodniu życia [2]. Z kolei pojedyncze włókna mięśniowe są otoczone przez jeszcze cieńszą warstwę tkanki łącznej zwaną śródmięsną (*endomysium*) [45]. Rola śródmięsnej w teksturze mięsa jest mniej poznana [32].

Omięsne będące magazynem kolagenu w mięśniach, tworzą sieć włókien kolagenu i elastyny osadzonych w macierzy proteoglikanów [2, 32]. Te trzy struktury (*epi-, peri-, endomysium*) różniące się składem i strukturą tworzą śródmięśniową tkankę łączną, która odgrywa istotną rolę w kształtowaniu tekstury mięsa [12, 47]. Morfologia, skład i ilość śródmięśniowej tkanki łącznej zależy w głównej mierze od typu mięśnia, gatunku, rasy oraz wieku zwierzęcia [45]. Czynniki te mogą wpływać na różną zawartość kolagenu w tych samych mięśniach jednego gatunku zwierząt [57]. Rozrzut wyników całkowitej zawartości kolagenu przedstawianych w literaturze może wynikać także z niedoszacowania zawartości hydroksyproliny, kiedy próbki zostały przygotowane przez zamrożenie lub przeszacowania, gdy próbki zostały przygotowane inną metodą [51]. Ponadto używany jest różny mnożnik przy przeliczeniu aminokwasu hydroksyproliny na zawartość kolagenu [28, 34, 42] (tab. 1).

Tabela 1

Zawartość kolagenu ogólnego w mięśniach różnych gatunków zwierząt.
Content of total collagen in muscles of various animal species.

Gatunek / Species	Zawartość kolagenu ogólnego [%] Content of total collagen [%]	Źródło Source
Bydło / Cattle	1,0-15,0	[10, 45, 48]
Owca / Sheep	0,26-0,52	[27, 31, 55]
Koza / Goat	0,27-0,45	[29]
Sarna / Roe-deer	0,36	[8]
Daniel / Fallow-deer	0,26-0,31	[53]
Jeleń / Deer	1,5-2,0	[22]
Świnia / Pig	0,26-0,71	[35, 39, 56]
Kurczę brojler / Broiler chicken	0,60-1,15	[15]
Indyk / Turkey	0,14	[41]
Struś / Ostrich	0,14-1,90	[1, 41]
Przepiórka / Quail	0,17-0,19	[28]
Gęś / Goose	0,39-0,73	[4]
Królik / Rabbit	0,68-5,59	[42, 49]
Ryba / Fish	0,34-2,19	[11, 13]

Wśród różnych typów genetycznych kolagenu znaczną jego część w mięśniach stanowi typ I i III [25, 35]. Typ I stanowi 70 - 80 % całkowitego kolagenu w mięśniach szkieletowych, natomiast 10 - 20 % to kolagen typu III [39]. W omięsnej zewnętrznej jest obecny głównie kolagen typu I, w omięsnej wewnętrznej kolagen typu I i III, natomiast w śródmięsnej przeważa kolagen typu III, IV, V [3, 50]. Kolagen typu V znajdujący się w śródmięsnej ssaków stanowi niewielką część tej tkanki łącznej, natomiast znacznie większą zawartość stwierdzono w mięśniach ryb [45, 47]. W śródmięśniowej tkance łącznej karpia dominuje głównie kolagen typu I i V, natomiast nie stwierdzono kolagenu typu III [13]. Kolagen w omięsnej wewnętrznej mięśnia najdłuższego klatki piersiowej (*m. longissimus thoracis*) świń składa się w 25,4 % z kolagenu typu I i w 37,6 % z kolagenu typu III, natomiast w mięśniu piersiowym powierzchownym (*m. pectoralis profundus*) stwierdzono go odpowiednio: 45,7 i 54,5 % [35]. Natomiast w mięśniu najdłuższym grzbietu (*m. longissimus dorsi*) tryków kolagen typu III stanowił 24,18 %, a w przypadku skopów 20,43 % [30]. Z kolei w omięsnej wewnętrznej mięśni bydła udział kolagenu stanowi od 0,43 do 4,6 %, natomiast w śródmięsnej tych samych mięśni waha się od 0,47 do 1,2 % suchej masy [46]. W skórze kurcząt stwier-

dzono około 3 % kolagenu. Spośród różnych typów kolagenu zawiera ona 75 % kolagen typu I i 15 % kolagen typu III [7].

Wpływ kolagenu na kruchość mięsa

Kruchość mięsa jest uzależniona od zawartości, składu oraz struktury śródmięśniowej tkanki łącznej, a także od stopnia poubojowej degradacji białek miofibryli i cytoszkieletowych włókien mięśniowych [20].

Podczas endogennej proteolizy białek mięśniowych w okresie poubojowego dojrzewania mięsa wzrasta jego kruchość [20]. Im metabolizm włókien mięśniowych jest szybszy za życia, tym szybsze zmiany obserwuje się w białkach odpowiedzialnych za kruszenie tkanki mięśniowej po uboju. W mięśniach zawierających włókna białe (szybko kurczące się) szybciej postępują procesy kruszenia niż we włóknach czerwonych (wolno kurczliwe), choć różnice są niewielkie [37, 43]. Najszybszy metabolizm mięśni, a tym samym polepszenie kruchości mięsa, stwierdza się u drobiu, potem świń, a najwolniejszy metabolizm mięśni i dojrzewanie mięsa obserwuje się u bydła. Wynika to z różnicy w budowie strukturalnej włókien mięśniowych, a także ze zróżnicowanej podatności na proteolizę [43]. Objawem proteolizy tkanki łącznej w okresie poubojowym jest zwiększająca się rozpuszczalność kolagenu, zmiany właściwości mechanicznych omięsnej wewnętrznej oraz zmiany w składzie proteoglikanów. Zmiany strukturalne tkanki łącznej zachodzą prawdopodobnie w wyniku aktywności enzymów katepsynowych uwalnianych z lizosomów [20]. Podwyższony przyrost masy mięśnia u hipertroficznym owiec rasy callpyge czy bydła rasy belgijskiej błękitno-białej może powodować zmniejszenie stopnia degradacji białek związanych ze spadkiem aktywności kalpain, który z kolei łączy się z podwyższonym poziomem kalpastatyny, wpływając na polepszenie kruchości mięsa [37, 43].

Zawartość tkanki łącznej w mięsie może być związana również z dietą zwierzęcia [51]. Żywienie mieszankami, szczególnie krótko przed ubojem, może przyspieszyć wzrost zwierzęcia, prowadząc do pojawienia się mniej usieciowanego kolagenu, a tym samym polepszenia kruchości mięsa poprzez zwiększenie jego rozpuszczalności [34, 43]. Ponadto stwierdzono, że mięso uzyskane z młodego bydła (< 16 miesięcy) karmionego paszą z dużym udziałem ziarna charakteryzowało się około 50 % większą zawartością kolagenu rozpuszczalnego niż karmione kiszonką z kukurydzy [51]. Wzrost wiązań krzyżowych, jak i zawartości kolagenu przyczynia się do zwiększenia twardości mięsa, a tym samym do zmniejszenia jego kruchości. Usieciowanie tkanki łącznej zwiększa się wraz z wiekiem zwierząt, a zawartość kolagenu zależy od aktywności mięśni za życia. Mięśnie pochodzące z młodych zwierząt, o niskiej aktywności w okresie życia, zawierają małe ilości kolagenu [10, 20, 43]. Mięśnie piersiowe kurcząt brojlerów żywionych zróżnicowanymi mieszankami paszowymi zawierały o 0,35 - 0,50 % mniej kolagenu w stosunku do mięśni udowych [17]. W badaniach prowadzo-

nych na indorach ciężkich trzech różnych grup genetycznych w 22. tygodniu odchowu stwierdzono, że ilość kolagenu w mięśniach udowych była 1,8 razy większa niż w mięśniach piersiowych [44]. Z reguły większą kruchością odznacza się mięso pochodzące od osobników żeńskich, ponieważ zawiera mniej kolagenu w porównaniu z męskimi [43]. Mięśnie piersiowe (0,68 - 0,80 %) i udowe (0,92 - 1,15 %) samców kurcząt brojlerów zawierały więcej kolagenu niż mięśnie piersiowe (0,60 - 0,65 %) i udowe (0,70 - 0,85 %) samic [15]. Mięso drobiowe ze względu na bardzo krótki okres tuczu zawiera niewielką ilość usieciowanego kolagenu, przez co ma delikatniejszą strukturę [36].

Na różnice zawartości kolagenu w mięsie może mieć również wpływ rasa zwierząt. Najmniej całkowitego i nierozpuszczalnego kolagenu zawierało mięso z bydła rasy blonde d'aquitaine, następnie limousin, old brown swiss i holsztyńskiej, które zawierały więcej całkowitego kolagenu. Rasy wcześniej dojrzewające mają tendencję do odkładania większej ilości kolagenu z większą częścią kolagenu nierozpuszczalnego. Mięso z bydła rasy old brown swiss wykazywało najmniejszą rozpuszczalność kolagenu (33,91 %), co jest związane z różnicą w dojrzałości między rasami. Większą rozpuszczalność kolagenu stwierdzono w mięsie bydła limousin (41,87 %) i blonde d'aquitaine (44,14 %), ponieważ są to rasy późno dojrzewające z dużym tempem wzrostu w okresie opasu [34].

Dodatkowo na zawartość kolagenu w mięsie oraz jego kruchość może mieć wpływ kastracja zwierząt. Większą zawartość kolagenu w mięśniach miały samce niewykastrowane w porównaniu z osobnikami wykastrowanymi [9, 30]. Ponadto opóźnienie wieku kastracji bydła prowadzi do wzrostu zawartości kolagenu w mięśniach [33]. Wolce rasy piemontese wykastrowane w wieku 5 miesięcy zawierały mniej hydroksyproliny w mięśniach niż osobniki wykastrowane w wieku 13 miesięcy. Na zawartość tego aminokwasu w mięśniach niewątpliwie wpływ może mieć działanie testosteronu, który może wpływać na syntezę kolagenu i jego rozpuszczalność [9].

Wpływ tkanki łącznej na kruchość może być również związany z długością sarkomerów. Włókna mięśniowe o długich sarkomerach (powyżej 2 μm) są bardziej kruche, gdyż oddziaływanie tkanki łącznej jest niewielkie [43]. Przykładem mogą być mięśnie lędźwiowe większe (*m. psoas major*) bydła, które przy największej długości sarkomerów (3,42 μm) miały największą kruchość. Ponadto mięśnie te zawierały najmniej kolagenu całkowitego i nierozpuszczalnego [51]. W związku z tym stosowanie różnych zabiegów technologicznych po uboju może poprawić kruchość mięsa poprzez zmianę długości sarkomerów [43].

Podsumowanie

Kolagen będący głównym składnikiem śródmięśniowej tkanki łącznej istotnie wpływa na jakość mięsa. Duża zawartość tego białka w tkance mięśniowej przyczynia

się do obniżenia strawności, a tym samym wpływa na mniejszą kruchość oraz niższą wartość odżywczą mięsa. Ponadto kolagen jest białkiem niepełnowartościowym ze względu na brak tryptofanu oraz małą zawartość aminokwasów siarkowych i aromatycznych. Największa ilość tego białka występuje z reguły w mięsie wołowym oraz w mięśniach najbardziej aktywnych za życia zwierząt.

Literatura

- [1] Adamczak L., Mulawka A., Florowski T.: Wpływ rodzaju mięśnia na jakość kulinarną mięsa strusiego. *Rocz. Inst. Przem. Mięś. i Tł.*, 2007, **XLV** (1), 61-66.
- [2] An J.Y., Zheng J.X., Li J.Y., Zeng D., Qu L.J., Xu G.Y., Yang N.: Effect of myofiber characteristics and thickness of perimysium and endomysium on meat tenderness of chickens. *Poult. Sci.*, 2010, **89**, 1750-1754.
- [3] Avery N.C., Sims T.J., Warkup C., Bailey A.J.: Collagen cross-linking in porcine *m. longissimus lumborum*: absence of a relationship with variation in texture at pork weight. *Meat Sci.*, 1996, **42**, 355-369.
- [4] Belkot Z., Pyz-Lukasik R.: Wpływ wieku gęsi na cechy chemiczne i organoleptyczne tuszyczki. *Med. Wet.*, 2011, **67** (12), 843-846.
- [5] Canty E.G., Kadler K.E.: Collagen fibril biosynthesis in tendon: a review and recent insights. *Comp. Biochem. Physiol. A*, 2001, **133**, 979-985.
- [6] Cechowska-Pasko M.: Białka opiekuńcze siateczki śródplazmatycznej. *Postępy Biochemii*, 2009, **55** (4), 416-424.
- [7] Cliche S., Amiot J., Avezard C., Gariépy C.: Extraction and characterization of collagen with or without telopeptides from chicken skin. *Poult. Sci.*, 2003, **82**, 503-509.
- [8] Daszkiewicz T., Kubiak D., Winarski R., Koba-Kowalczyk M.: The effect of gender on the quality of roe deer (*Capreolus capreolus* L.) meat. *Small Rumin. Res.*, 2012, **103**, 2, 169-175.
- [9] Destefanis G., Brugiapaglia A., Barge M.T., Lazzaroni C.: Effect of castration on meat quality in Piemontese cattle. *Meat Sci.*, 2003, **64**, 215-218.
- [10] Domaradzki P., Skąlecki P., Florek M., Litwińczuk Z.: Związek kolagenu z wybranymi parametrami technologicznymi mięsa cielęcego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **4** (71), 50-62.
- [11] Eckhoff K.M., Aidos I., Hemre G.I., Lie O.: Collagen content in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) and subsequent changes in solubility during storage on ice. *Food Chem.*, 1998, **62** (2), 197-200.
- [12] Fang S.H., Nishimura T., Takahashi K.: Relationship between development of intramuscular connective tissue and toughness of pork during growth of pigs. *J. Anim. Sci.*, 1999, **77**, 120-130.
- [13] Fauconneau B., Alami-Durante H., Laroche M., Marcel J., Vallot D.: Growth and meat quality relations in carp. *Aquaculture*, 1995, **129**, 265-297.
- [14] Friess W.: Collagen-biomaterial for drug delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 1998, **45** (2), 113-136.
- [15] Gawęcki W., Gornowicz E.: Ocena podstawowego składu chemicznego mięśni kurcząt brojlerów pochodzących z różnych hodowli zagranicznych. *Gosp. Mięś.*, 2000, **7**, 42-44.
- [16] Gelse K., Poschl E., Aigner T.: Collagens - structure, function, and biosynthesis. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2003, **55**, 1531-1546.
- [17] Gornowicz E.: Ocena podstawowego składu chemicznego mięśni kurcząt brojlerów. *Gosp. Mięś.*, 2001, **4**, 42-43.
- [18] Kalamajski S., Oldberg A.: The role of small leucine-rich proteoglycans in collagen fibrillogenesis. *Matrix Biol.*, 2010, **29**, 248-253.

- [19] Kolacna L., Bakesova J., Varga F., Kostakova E., Planka L., Necas A., Lukas D., Amler E., Pelouch V.: Biochemical and biophysical aspects of collagen nanostructure in the extracellular matrix. *Physiol. Res. (Suppl. 1)*, 2007, **56**, 51-60.
- [20] Kołczak T.: Jakość wołowiny. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **1 (56)**, 5-22.
- [21] Krasnowska G.: Charakterystyka i wykorzystanie białek kolagenowych. *Med. Wet.*, 2005, **61 (3)**, 271-274.
- [22] Kwiatkowska A., Żmijewski T., Cierach M.: Utility value of carcass of European deer (*Cervus elaphus*) and its meat evaluation. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2009, **59 (2)**, 151-156.
- [23] Lee C.H., Singla A., Lee Y.: Biomedical applications of collagen. *Int. J. Pharm.*, 2001, **221 (1-2)**, 1-22.
- [24] Leitinger B., Hohenester E.: Mammalian collagen receptors. *Matrix Biol.*, 2007, **26**, 146-155.
- [25] Lepetit J.: A theoretical approach of the relationships between collagen content, collagen cross-links and meat tenderness. *Meat Sci.*, 2007, **76**, 147-159.
- [26] Lepetit J.: Collagen contribution to meat toughness: theoretical aspects. *Meat Sci.*, 2008, **80**, 960-967.
- [27] Maiorano G., Ciarlariello A., Cianciullo D., Roychoudhury S., Manchisi A.: Effect of suckling management on productive performance, carcass traits and meat quality of Comisana lambs. *Meat Sci.*, 2009, **83**, 577-583.
- [28] Maiorano G., Elminowska-Wenda G., Mika A., Rutkowski A., Bednarczyk M.: Effects of selection for yolk cholesterol on growth and meat quality in Japanese quail (*Coturnix coturnix japonica*). *Ital. J. Anim. Sci.*, 2009, **8**, 457-466.
- [29] Maiorano G., Filetti F., Salvatori G., Gambacorta M., Bellitti A., Oriani G.: Growth, slaughter and intra-muscular collagen characteristics in Garganica kids. *Small Rumin. Res.*, 2001, **39**, 289-294.
- [30] Maiorano G., McCormick R.J., Field R.A., Snowden G.: Intramuscular collagen characteristics of ram, wether, and zeranol-implanted ram lambs. *J. Anim. Sci.*, 1993, **71**, 1817-1822.
- [31] Martinez-Cerezo S., Sanudo C., Panea B., Medel I., Delfa R., Sierra I., Beltran J.A., Cepero R., Olleta J.L.: Breed, slaughter weight and ageing time effects on physico-chemical characteristics of lamb meat. *Meat Sci.*, 2005, **69**, 325-333.
- [32] McCormick R.J.: Extracellular modifications to muscle collagen: implications for meat quality. *Poult. Sci.*, 1999, **78**, 785-791.
- [33] Micol D., Oury M.P., Picard B., Hocquette J.F., Briand M., Dumont R., Egal D., Jailler R., Dubroeuq H., Agabriel J.: Effect of age at castration on animal performance, muscle characteristics and meat quality traits in 26-month-old Charolais steers. *Livest. Sci.*, 2009, **120**, 116-126.
- [34] Monson F., Sanudo C., Sierra I.: Influence of cattle breed and ageing time on textural meat quality. *Meat Sci.*, 2004, **68**, 595-602.
- [35] Nakamura Y.N., Iwamoto H., Ono Y., Shiba N., Nishimura S., Tabata S.: Relationship among collagen amount, distribution and architecture in the *m. longissimus thoracis* and *m. pectoralis profundus* from pigs. *Meat Sci.*, 2003, **64**, 43-50.
- [36] Nowak M., Trziszka T.: Zachowania konsumentów na rynku mięsa drobiowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **1 (68)**, 114-120.
- [37] Nowak M.: Rola kalpalin w procesie kruszenia mięsa. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **1 (42)**, 5-17.
- [38] Olsen D., Yang Ch., Bodo M., Chang R., Leigh S., Baez J., Carmichael D., Perala M., Hamalainen E.R., Jarvinen M., Polarek J.: Recombinant collagen and gelatin for drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2003, **55 (12)**, 1547-1567.
- [39] Oshima I., Iwamoto H., Nakamura Y.N., Takayama K., Ono Y., Murakami T., Shiba N., Tabata S., Nishimura S.: Comparative study of the histochemical properties, collagen content and architecture

- of the skeletal muscles of wild boar crossbred pigs and commercial hybrid pigs. *Meat Sci.*, 2009, **81**, 382-390.
- [40] Ottani V., Martini D., Franchi M., Ruggeri A., Raspanti M.: Hierarchical structures in fibrillar collagens. *Micron*, 2002, **33**, 587-596.
- [41] Paleari M.A., Camisasca S., Beretta G., Renon P., Corsico P., Bertolo G., Crivelli G.: Ostrich meat: physico-chemical characteristics and comparison with turkey and bovine meat. *Meat Sci.*, 1998, **48**, 205-210.
- [42] Pascual M., Pla M.: Changes in collagen, texture and sensory properties of meat when selecting rabbits for growth rate. *Meat Sci.*, 2008, **78**, 375-380.
- [43] Pospiech E., Iwańska E., Grześ B.: Kruchość mięsa kulinarnego i możliwości jej poubojowego kształtowania. *Rocz. Inst. Przem. Mięś. i Tł.*, 2003, **XL**, 61-66.
- [44] Puchajda H., Faruga A., Kłosowska D., Batura J., Elminowska-Wenda G.: Charakterystyka jakości mięsa indorów rzeźnych trzech różnych grup genetycznych. *Rocz. Nauk. Zoot.*, 2000, **8**, 166-170.
- [45] Purslow P.P.: Intramuscular connective tissue and its role in meat quality. *Meat Sci.*, 2005, **70**, 435-447.
- [46] Purslow P.P.: Muscle fascia and force transmission. *J. Bodywork Mov. Ther.*, 2010, **14**, 411-417.
- [47] Purslow P.P.: The structure and functional significance of variations in the connective tissue within muscle. *Comp. Biochem. Physiol. A*, 2002, **133**, 947-966.
- [48] Sami A.S., Augustini C., Schwarz F.J.: Effects of feeding intensity and time on feed on performance, carcass characteristics and meat quality of Simmental bulls. *Meat Sci.*, 2004, **67**, 195-201.
- [49] Szkucik K., Libelt K.: Wartość odżywcza mięsa królików. *Med. Wet.*, 2006, **62 (1)**, 108-110.
- [50] Tornberg E.: Biophysical aspects of meat tenderness. *Meat Sci.*, 1996, **43**, 175-191.
- [51] Torrescano G., Sanchez-Escalante A., Gimenez B., Roncales P., Beltran J.A.: Shear values of raw samples of 14 bovine muscles and their relation to muscle collagen characteristics. *Meat Sci.*, 2003, **64**, 85-91.
- [52] Van der Rest M., Garrone R.: Collagen family of proteins. *FASEB J.*, 1991, **5**, 2814-2823.
- [53] Volpelli L.A., Valusso R., Morgante M., Pittia P., Piasentier E.: Meat quality in male fallow deer (*Dama dama*): effects of age and supplementary feeding. *Meat Sci.*, 2003, **65**, 555-562.
- [54] Weston A.R., Rogers R.W., Althen T.G.: Review: the role of collagen in meat tenderness. *The Prof. Anim. Sci.*, 2002, **18**, 107-111.
- [55] Węglarzy K., Skrzyżala I., Pellar A.: Meat rusing of sheeps in organic farm conditions. *J. Res. Appl. Agric. Eng.*, 2011, **56 (4)**, 193-197.
- [56] Wheeler T.L., Shackelford S.D., Koohmaraie M.: Variation in proteolysis, sarcomere length, collagen content and tenderness among major pork muscles. *J. Anim. Sci.*, 2000, **78**, 958-965.
- [57] Zając M., Midura A., Palka K., Węsierska E., Krzysztoforski K.: Skład chemiczny, rozpuszczalność kolagenu śródmięśniowego i tekstura wybranych mięśni wołowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **4 (77)**, 103-116.

EFFECT OF COLLAGEN ON TECHNOLOGICAL QUALITY OF MEAT

Summary

Collagen constitutes 20 - 30 % of proteins in the organism of mammals and birds, and it is a major component of the intramuscular connective tissue. In the muscles, collagen is mainly stored in epimysium, perimysium, and endomysium. There are more than 20 genetic types of collagen in the skeletal muscles and, among them, collagen type I and type III are a significant portion. The morphology, composition, and quantity of the connective tissue in the muscles depend predominantly on their type, as well as on the

species, breed, and age of the animal. Owing to differences in the methods of determining collagen, the content of this protein can differ in individual muscles. A high content of this incomplete protein in the connective tissue of the muscles has a significant impact on the tenderness of meat and decreases its quality. The cross-linking of collagen in the muscles that are highly active in live animals increases with age of animals and causes the meat to become hard. A lower content of collagen was found in the muscles with longer sarcomeres and in the meat from late maturing and castrated animals.

Key words: collagen, tenderness, meat ✕

DOROTA PIETRZAK, MONIKA MICHALCZUK, JAN NIEMIEC,
JAN MROCZEK, LECH ADAMCZAK, MONIKA ŁUKASIEWICZ

PORÓWNANIE WYBRANYCH WYRÓŹNIKÓW JAKOŚCI MIĘSA KURCZĄT SZYBKO I WOLNO ROSNĄCYCH

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu genotypu na wybrane wyróżniki jakości mięsa kurcząt. Porównano podstawowy skład chemiczny oraz właściwości technologiczne mięśni piersiowych kurcząt szybko rosnących (Hubbard Flex) i wolno rosnących (Hubbard JA 957). Mięśnie do badań pobrano 24 h po uboju od 6 kur i 6 kogutów z każdej grupy. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mięśnie piersiowe kurcząt wolno rosnących zawierały istotnie więcej białka, a mniej tłuszczu i cholesterolu niż mięśnie kurcząt szybko rosnących, co jest korzystne pod względem żywieniowym. Ponadto charakteryzowały się one wyższą zdolnością utrzymywania wody własnej oraz mniejszą ilością wycieku podczas obróbki termicznej, co ma istotne znaczenie dla producentów przetworów drobiowych.

Słowa kluczowe: kurczęta szybko rosnące, kurczęta wolno rosnące, mięśnie piersiowe, jakość mięsa

Wprowadzenie

Dzięki wprowadzeniu nowych genotypów i racjonalnemu żywieniu skrócono czas odchowu kurcząt brojlerów do 35 - 42 dni. Intensywna selekcja drobiu ukierunkowana na poprawę wyników produkcyjnych, tj. tempo wzrostu, wykorzystanie paszy, umięśnienie może jednak powodować nadmierne otłuszczenie ptaków. Wywołuje także niepożądane skutki fizjologiczne i immunologiczne, a w konsekwencji może pogarszać ich zdrowotność, szczególnie z powodu stresu oraz zaburzeń w układzie pokarmowym. Obniżenie wieku ubojowego kurcząt brojlerów nie pozostaje również bez wpływu na skład chemiczny mięsa i jego walory smakowe [4, 12, 14, 15, 16, 28].

Dr inż. D. Pietrzak, prof. dr hab. J. Mroczek, dr inż. L. Adamczak, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa; dr inż. M. Michalczuk, prof. dr hab. J. Niemiec, dr inż. M. Łukasiewicz, Katedra Szczegółowej Hodowli Zwierząt, Wydz. Nauk o Zwierzętach, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa

Wymienione wyżej zjawiska i coraz większe zainteresowanie konsumentów produktami drobiowymi pozyskiwanymi od ptaków z hodowli ekologicznych były impulsem do podejmowania badań poświęconych alternatywnym, mniej intensywnym systemom chowu drobiu. Wykorzystuje się do tego celu kurczęta wolno rosnące, które są żywione *ad libitum* paszami składającymi się wyłącznie z komponentów roślinnych. Ptaki przebywają na większej powierzchni, z dostępem do wybiegu [3, 5, 6, 18, 21]. W tym przypadku ważniejsza od ilości produkowanego surowca jest jego jakość – zarówno wartość odżywcza, jak również właściwości technologiczne i teksturalne mięsa, które decydują o odpowiednich cechach sensorycznych, istotnych dla konsumentów mięsa drobiowego [5, 7]. W Niemczech i we Francji mięso kurcząt wolno rosnących stanowi od 10 do 40 % rynku mięsa drobiowego. Panuje pogląd, że smak mięsa drobiu z chowu ekstensywnego bardziej odpowiada konsumentom niż z chowu intensywnego. Nowak i Trziszka [20] wykazali, że smak, obok wartości odżywczej oraz krótkiego czasu przygotowania do spożycia, to główne czynniki decydujące o zakupie mięsa i przetworów drobiowych.

W Polsce, w handlu detalicznym, dostępne jest mięso kurcząt objętych specjalnym programem hodowlanym pod nazwą „Kurczak zagrodowy z Podlasia”. Wyższa cena takiego mięsa, wynikająca z dłuższego okresu odchowu ptaków, może stanowić barierę dla konsumentów. Z badań przeprowadzonych przez firmę badawczą Gemius, na zlecenie On Board PR Ecco Network, wynika jednak, że 71 % Polaków zwraca uwagę na skład i jakość kupowanej żywności, a 64 % jest gotowych zapłacić więcej za produkty spożywcze lepszej jakości [32]. Dlatego producenci powinni na etykiecie zamieszczać informacje o walorach sensorycznych oraz o wartości zdrowotnej mięsa kurcząt wolno rosnących, chcąc w istotny sposób odróżnić się od konkurencji, ale także uzasadnić wyższą cenę takiego mięsa.

Do czynników, które w największym stopniu wpływają na jakość mięsa drobiowego zalicza się genotyp i sposób żywienia, jak również: płeć, wiek, system utrzymania oraz sposób pozyskiwania mięsa. Dla producentów drobiu rzeźnego duże znaczenie w wyborze piskląt towarowych mają wyniki testów, w których porównuje się materiał pochodzący z różnych hodowli. Testy kończące się wyłącznie oceną przyżyciową ptaków, określające różnice w tempie wzrostu, wykorzystaniu paszy i przeżywalności, mogą być niewystarczające. Powinny one obejmować również wydajność poubojową i dysekcyjną ptaków oraz ocenę technologiczną i sensoryczną mięsa. Te ostatnie wskaźniki są szczególnie ważne dla producentów przetworów drobiowych i konsumentów. Często to one decydują o powodzeniu produktu na rynku [7, 10].

We wcześniejszej publikacji [17] porównano wyniki produkcyjne kurcząt szybko rosnących i wolno rosnących. Celem niniejszych badań było natomiast określenie wpływu genotypu na wybrane wyróżniki jakości mięsa kurcząt.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły kurczęta szybko rosnące (FG) Hubbard Flex i wolno rosnące (SG) Hubbard JA 957 (po 160 szt. w każdej grupie). Doświadczenie prowadzono w Rolniczym Zakładzie Doświadczalnym SGGW w Warszawie (RZD Wilanów-Obory) wiosną (maj - czerwiec) 2011 roku. Kurczęta umieszczono w 8 boksach, po 4 boksy dla każdej grupy, w każdym po 40 sztuk, przy wielkości obsady wynoszącej 11,4 szt./m². Były one odchowywane na ściółce w standardowych warunkach środowiskowych. Żywienie w okresie tuczu oraz warunki utrzymania były podobne dla wszystkich ptaków. Kurczęta Hubbard Flex odchowywano do 42. dnia życia (stosując trójfazowy program żywienia: starter, grower I, finisz), natomiast kurczęta Hubbard JA 957 do 63. dnia (stosując czterofazowy program żywienia: starter, grower I, grower II, finisz), zgodnie z zaleceniami firmy Hubbard. Mieszanki paszowe charakteryzowały się następującą wartością odżywczą:

- starter (od 1. do 14. dnia) – 21 - 22 % białka ogólnego, 1,17 % lizyny, 0,98 % met + cys i 11,90 MJ EM;
- grower I (od 15. do 35. dnia) – 20 % białka ogólnego, 1,02 % lizyny, 0,88 % met + cys i 12,13 MJ EM;
- grower II (od 36. do 56. dnia, tylko dla kurcząt SG) – 19 % białka ogólnego, 0,98 % lizyny, 0,80 % met + cys i 12,34 MJ EM;
- finisz (od 36. do 42. dnia dla kurcząt FG oraz od 57. do 63. dnia dla SG) – 18 % białka ogólnego, 0,90 % lizyny, 0,78 % met + cys i 12,40 MJ EM.

Do uboju wybrano z każdej grupy po 6 kogutów i 6 kur o masie zbliżonej do średniej dla danej płci. Ubój kurcząt i obróbkę poubojową tuszek prowadzono metodą przemysłową, zgodnie z wymaganiami techniczno-sanitarnymi obowiązującymi w przemyśle drobiarskim. Tuszki kurcząt wychładzano metodą owiewową w temp. 4 °C przez 24 h. Po wykrojeniu z tuszek mięśni piersiowych przygotowywano z nich próbki do analizy składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych. Polegało to na dwukrotnym rozdrobieniu połowy mięśnia piersiowego w wilku laboratoryjnym z zastosowaniem siatki o średnicy otworów 3 mm i dokładnym wymieszaniu próbki. W tak przygotowanych próbkach oznaczano: pH₂₄ [26] za pomocą pH-metru CP-411 z elektrodą szklano-kalomelową (Elmetron, Polska), zdolność utrzymywania wody własnej (WHC) zmodyfikowaną metodą bibulową [19], a także podstawowy skład chemiczny: zawartość wody metodą suszenia wg PN ISO 1442:2000 [23], białka metodą Kjeldahla wg PN 75/A-04018 [22], tłuszczu metodą Soxhleta wg PN ISO 1444:2000 [24] i związków mineralnych w postaci popiołu wg PN-ISO 936:2000 [25]. Dokonano pomiaru parametrów barwy w systemie CIE L*a*b* przy użyciu kolorymetru Minolta CM-2600d – źródło światła D₆₅, obserwator 10° (Konica Minolta, Japonia).

Bezwzględna różnicę barwy (między barwą mięśni piersiowych kurcząt FG i SG) obliczano z równania [1]:

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{*1} - L^*_{*2})^2 + (a^*_{*1} - a^*_{*2})^2 + (b^*_{*1} - b^*_{*2})^2},$$

gdzie:

ΔE – bezwzględna różnica barw,

L^*_{*1} , a^*_{*1} , b^*_{*1} – parametry barwy mięśni piersiowych kurcząt FG,

L^*_{*2} , a^*_{*2} , b^*_{*2} – parametry barwy mięśni piersiowych kurcząt SG.

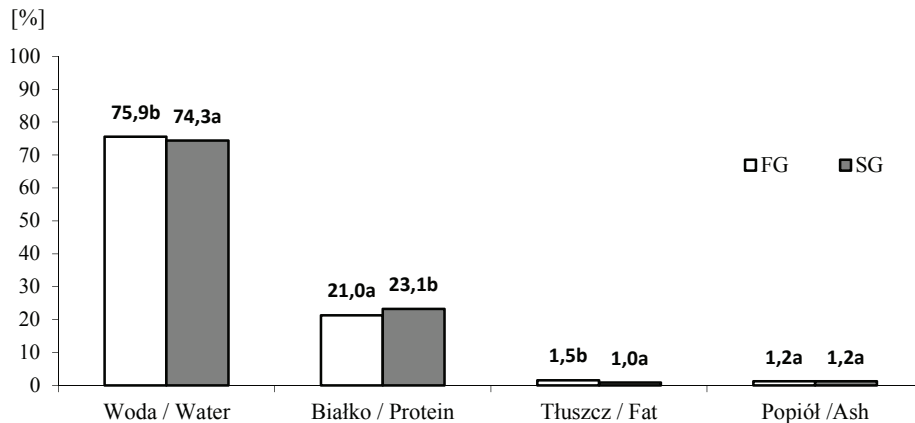
W wyekstrahowanym z mięśni piersiowych kurcząt tłuszczu oznaczano zawartość cholesterolu [29]. W celu określenia ubytków podczas obróbki termicznej drugą część mięśnia piersiowego kurcząt ogrzewano w łaźni wodnej (temp. 90 °C, przez ok. 30 min – do uzyskania w centrum geometrycznym temp. 75 ± 2 °C). Pomiaru temperatury mięsa dokonywano przy użyciu termometru bagnetowego HI 98804 (Hanna Instruments, USA). Mięśnie piersiowe studzono w powietrzu (temp. 18 - 22 °C), a następnie umieszczano w chłodni (temp. 4 ± 2 °C). Po 24 h z każdego mięśnia wycinano 5 próbek (1 × 1 × 5 cm), wzdłuż włókien mięśniowych. Posłużyły one do pomiaru siły cięcia za pomocą urządzenia do badań wytrzymałościowych Wick, typ 1120 (Zwick, Niemcy), wyposażonego w element tnący Warnera-Bratzlera. Za wynik oznaczenia przyjmowano wartość średnią z 5 pomiarów.

W opracowaniu statystycznym wyników uwzględniono średnie arytmetyczne (\bar{x}) i odchylenia standardowe (s). Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi oznaczanych parametrów w grupach weryfikowano za pomocą testu Studenta, przy użyciu programu Statgraphics 4.1 Plus 6.

Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono średnią zawartość podstawowych składników chemicznych w mięśniach piersiowych kurcząt. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że mięśnie piersiowe kurcząt wolno rosnących (SG) zawierały statystycznie istotnie więcej ($p \leq 0,05$) białka oraz mniej tłuszczu i wody w porównaniu z mięśniami kurcząt szybko rosnących (FG), co jest korzystne pod względem żywieniowym.

Skład chemiczny mięsa drobiowego zależy w dużym stopniu od warunków zoohigienicznych, żywienia, a przede wszystkim od czynników genetycznych [8, 9, 14, 27]. Mięso kurcząt wolno rosnących charakteryzuje się z reguły większą zawartością białka, a mniejszą wody i tłuszczu niż mięso kurcząt szybko rosnących [2, 6, 18, 21]. Szkucik i wsp. [28] wykazali, że czynnikiem, który w istotny sposób wpływa na podstawowy skład chemiczny mięsa jest również wiek ubojowy ptaków. Wydłużenie okresu odchowu kurcząt Cobb (z 32 do 44 dni) przyczyniło się do zwiększenia w mięsie zawartości białka, ale, niestety, również tłuszczu.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / mean values denoted different letters differ statistically significantly at $p \leq 0.05$.

Rys. 1. Skład chemiczny mięśni piersiowych kurcząt wolno (SG) i szybko (FG) rosnących.

Fig. 1. Chemical composition of breast muscles of slow growing (SG) and fast growing (FG) chickens.

Mięso drobiowe jest dobrym źródłem pełnowartościowego białka zwierzęcego. W porównaniu z mięsem wieprzowym czy wołowym zawiera więcej białka ogólnego, a mniej tkanki łącznej (zwłaszcza kolagenu u młodych ptaków) oraz ma mniejszą wartość energetyczną, gdyż zawiera mniej tłuszczu, a ponadto tłuszcz ten jest bogaty w nienasycone kwasy tłuszczowe [10, 11, 13]. Według danych literaturowych, zawartość białka w mięśniach piersiowych kurcząt mieści się w przedziale: 22,3 - 25,4 %, wody: 73,0 - 75,6 %, tłuszczu: 0,3 - 2,9 %, a popiołu: 0,9 - 1,2 % [2, 11, 16, 18, 21, 27].

Zawartość cholesterolu w tłuszczu mięśni piersiowych kurcząt SG była istotnie mniejsza w porównaniu z kurczętami FG (tab. 1). We wcześniejszych badaniach własnych [21] nie stwierdzono natomiast różnic pod względem zawartości cholesterolu w tłuszczu śródmięśniowym oraz sadelkowym kurcząt szybko i wolno rosnących. Uzyskane wyniki są zbliżone do danych literaturowych, według których zawartość cholesterolu w mięśniach piersiowych kurcząt wynosi 50 - 70 mg/100 g [13, 21].

Wyniki oznaczeń właściwości fizykochemicznych mięśni piersiowych kurcząt przedstawiono w tab. 1. Kryterium informującym o jakości technologicznej mięsa jest zdolność utrzymywania wody własnej (WHC), określana jako wyciek wymuszony soku mięsnego. Przeprowadzone badania wykazały, że mięśnie piersiowe kurcząt SG charakteryzowały się istotnie ($p \leq 0,05$) większą zdolnością utrzymywania wody własnej, a jednocześnie mniejszymi ubytkami termicznymi w porównaniu z kurczętami FG. Dzięki temu mogą one stanowić dobry surowiec nie tylko do celów kulinarnych,

ale szczególnie do przetwórstwa. Na podstawie wyników pomiaru siły penetracji nie stwierdzono natomiast istotnych ($p \leq 0,05$) różnic pod względem tekstury mięśni piersiowych kurcząt SG i FG (tab. 1).

Tabela 1

Wybrane wyróżniki jakości mięśni piersiowych kurcząt.
Selected quality characteristics of chicken breast muscles.

Wyszczególnienie / Specification	Kurczęta / Chickens			
	FG		SG	
	\bar{x}	s / SD	\bar{x}	s / SD
Cholesterol [mg/100 g]	69,5 ^b	2,83	54,3 ^a	5,16
pH ₂₄	5,74 ^a	0,1	5,80 ^b	0,1
WHC [cm ² /g]	13,2 ^b	1,4	6,8 ^a	1,1
Ubytki termiczne / Cooking losses [%]	21,2 ^b	1,4	16,1 ^a	0,9
Siła cięcia / Shear force [N]	33,2 ^a	5,9	30,2 ^a	3,9
Parametry barwy / Colour parameters:				
L*	51,3 ^a	1,4	52,7 ^b	1,7
a*	1,4 ^b	0,5	0,7 ^a	0,4
b*	8,5 ^a	0,5	8,1 ^a	0,7

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

Uzyskane wyniki są sprzeczne z doniesieniami innych autorów [2, 6, 21], według których mięśnie piersiowe kurcząt wolno rosnących charakteryzowały się mniejszą wodochłonnością oraz większym wyciekaniem podczas obróbki termicznej niż mięśnie kurcząt szybko rosnących. Może to wynikać z faktu, że w niniejszej pracy pH mięśni piersiowych kurcząt SG było istotnie ($p \leq 0,05$) wyższe niż kurcząt FG (tab. 1), natomiast w przytoczonych powyżej badaniach stwierdzono odwrotną zależność. Powodem tego mogły być odmienne warunki panujące przed ubojem (transport, temperatura otoczenia, czynniki stresogenne) oraz różnice w odporności ptaków na działanie tych czynników. Na pH mięśni kurcząt duży wpływ ma zarówno genotyp, jak i system chowu ptaków. Od kwasowości mięsa w dużym stopniu zależą takie jego właściwości, jak: wodochłonność, kruchość, czy barwa. Liczne badania [2, 9, 18, 27] wskazują, że średnie pH₂₄ mięśni piersiowych kurcząt wynosi od 5,6 do 6,1. Przy niższym pH₂₄ (< 5,7) mięso wykazuje z reguły mniejszą zdolność wiązania wody i utrzymywania jej podczas obróbki termicznej [6]. Ubytki termiczne są wysoce niepożądane ze względu na straty rozpuszczalnych składników mięsa, zmniejszenie jego soczystości oraz straty ekonomiczne.

Barwa jest jednym z ważniejszych wyróżników jakości mięsa drobiowego, mającym duże znaczenie dla konsumentów. Jest również istotnym wskaźnikiem określającym przydatność technologiczną mięsa jako surowca, który może być skierowany bez-

pośrednio do sprzedaży lub do dalszego przerobu [5, 30, 31]. Na podstawie uzyskanych wyników (tab. 1) można stwierdzić, że mięśnie piersiowe kurcząt FG charakteryzowały się ciemniejszą barwą niż kurcząt SG, o czym świadczą istotnie ($p \leq 0,05$) niższe wartości składowej barwy L^* i wyższe składowej a^* . Obliczona bezwzględna różnica barwy wynosiła $\Delta E = 1,6$. Tak niska wartość wskazuje, że różnica ta może być zauważona jedynie przez doświadczonego obserwatora [1]. Badania prowadzone w różnych krajach Europy wykazały duży rozrzut wartości parametrów barwy mięśni piersiowych kurcząt, szczególnie parametru L^* – od 41 do 67 [2, 6, 17, 26, 30]. Wpływ na to mogło mieć wiele czynników, m.in. różny genotyp i wiek ptaków oraz stopień wykrwawienia [7, 10].

Wnioski

1. Wykazano istotny wpływ genotypu na skład chemiczny oraz właściwości fizykochemiczne mięśni piersiowych kurcząt, dlatego przy wdrażaniu nowych genotypów niezbędne jest prowadzenie badań informujących o cechach jakościowych mięsa.
2. Mięśnie piersiowe kurcząt wolno rosnących (SG) charakteryzowały się wyższą wartością żywieniową niż mięśnie piersiowe kurcząt szybko rosnących (FG), o czym świadczy większa zawartość białka, a mniejsza tłuszczu i cholesterolu.
3. Mięśnie piersiowe kurcząt wolno rosnących (SG) wykazywały wyższą zdolność utrzymywania wody własnej oraz mniejszą ilość wycieku podczas obróbki termicznej, co może mieć szczególne znaczenie technologiczne.

Praca finansowana z grantu nr N N311 405239 MNiSzW w latach 2010-2012.

Literatura

- [1] Anonim: Barwa i jakość. Heidelberg Druckmaschinen AG, Kurfursten-Anlage, 1999, pp. 52-60.
- [2] Berri C., Le Bihan-Duval E., Baéza E., Chartrin P., Picgirard L., Jehl N., Quentin M., Picard M., Duclos J.: Further processing characteristics of breast and leg meat from fast-, medium- and slow-growing commercial chickens. *Anim. Res.*, 2005, **54** (2), 123-134.
- [3] Castellini C., Berri C., Le Bihan-Duval E., Martino G.: Qualitative attributes and consumer perception of organic and free range poultry meat. *World's Poultry Sci. J.*, 2008, **64** (4), 500-512.
- [4] Debut M., Berri C., Arnould C., Guemené D., Santé-Lhoutellier V., Sellier N, Baéza E., Jehl N., Jégo Y, Beaumont C., Le Bihan-Duval E.: Behavioural and physiological responses of three chicken breeds to pre-slaughter shackling and acute heat stress. *Br. Poultry Sci.*, 2007, **46** (5), 527-535.
- [5] Fanatico A.C., Cavitt L.C., Pillai P.B., Emmert J.L., Owens C.M.: Evaluation of slower-growing broiler genotypes grown with and without outdoor access: meat quality. *Poultry Sci.*, 2005, **84** (11), 1785-1790.
- [6] Fanatico A.C., Pillai P.B., Emmert J.L., Owens C.M.: Meat quality of slow- and fast-growing chicken genotypes fed low-nutrient or standard diets and raised indoors or with outdoor access. *Poultry Sci.*, 2007, **86** (10), 2245-2255.

- [7] Fletcher D.L.: Poultry meat quality. *World's Poultry Sci. J.*, 2002, **58** (6), 131-145.
- [8] Fortomaris P., Arsenos G., Tserveni-Gousi A., Yannakopoulos A.: Performance and behaviour of broiler chickens as affected by the housing system. *Arch. Geflügelkd.*, 2007, **71** (3), 97-104.
- [9] Gornowicz E., Pietrzak M.: Wpływ pochodzenia kurcząt brojlerów na cechy rzeźne i jakość mięśni piersiowych. *Rocz. Inst. Przem. Mięś. i Tł.*, 2008, **46** (1), 95-104.
- [10] Grabowski T., Kijowski J. (Red.): Mięso i przetwory drobiowe. WNT, Warszawa 2004.
- [11] Grześkowiak E., Fabian M., Lisiak D.: Ocena zawartości fosforu oraz jakości mięsa i przetworów mięsnych dostępnych na rynku krajowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **2** (75), 160-170.
- [12] Hahn G.: Aktuelles aus der internationalen Fleischforschung: Erzeugung, Gewinnung, Produktionskosten von Geflügelfleisch. *Fleischwirtschaft*, 2003, **83** (4), 92-94.
- [13] Kijowski J.: Wartość żywieniowa mięsa drobiowego. *Przem. Spoż.*, 2000, **55** (3), 10-11.
- [14] Le Bihan-Duval E., Millet N., Réminon H.: Broiler meat quality: effect of selection for increased carcass quality and estimates of genetic parameters. *Poultry Sci.*, 1999, **78** (6), 822-826.
- [15] Le Bihan-Duval E.: Genetic variability of poultry meat. *Proc. 52nd Annual National Breeders Roundtable*, Saint Louis, MO, 2003, pp. 11-20.
- [16] Lipiński K., Tywończuk J., Siwicki A.: Wpływ mannanoligosacharydów na status zdrowotny i jakość mięsa kurcząt brojlerów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **4** (65), 26-33.
- [17] Michalczuk M., Łukasiewicz M., Niemiec J., Pietrzak D., Walas E.: Effect of genetic stock on production results and growth rate of chicks. *Ann. Warsaw Univ. Life Sc. SGGW, Anim. Sci.*, 2012, **51**, 81-88.
- [18] Mikulski D., Celej J., Jankowski J., Majewska T., Mikulska M.: Growth performance, carcass traits and meat quality of flower-growing and Fast-growing chickens raised with and without outdoor Access. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.*, **24** (10), 1407-1416.
- [19] Mitek M., Słowiński M. (red.): Wybrane zagadnienia z technologii żywności. *Technologia mięsa i jaj*. Wyd. SGGW, Warszawa 2006, ss. 269-286.
- [20] Nowak M., Trziszka T.: Zachowania konsumentów na rynku mięsa drobiowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **1** (68), 114-120.
- [21] Pietrzak D., Mroczek J., Leśnik E., Świerczewska E.: Porównanie jakości mięsa i tłuszczu kurcząt trzech linii hodowlanych żywionych paszą bez lub z dodatkiem antybiotykowego stymulatora wzrostu. *Med. Wet.*, 2006, **62** (8), 917-921.
- [22] PN-A-04018:1975. Produkty rolniczo-spożywcze. Oznaczanie azotu i przeliczenie na białko.
- [23] PN-ISO 1442:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości wody (metoda odwoławcza).
- [24] PN-ISO 1444:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu wolnego.
- [25] PN-ISO 936:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie popiołu całkowitego.
- [26] PN-ISO 2917: 2001. Mięso i przetwory mięsne. Pomiar pH.
- [27] Rycielska J., Jarosiewicz K., Słowiński M.: Wpływ wybranych czynników przyżyciowych na jakość mięsa kurcząt. *Med. Wet.*, 2010, **66** (11), 770-773.
- [28] Szkucik K., Pisarski R.K., Nastaj B., Pijarska I., Malec H.: Wpływ wieku ubojowego kurcząt na cechy rzeźne oraz jakość tkanki mięśniowej. *Med. Wet.*, 2007, **63** (11), 1353-1356.
- [29] Thompson R.T., Merola G.V.: A simplified alternative to the AOAC official method for cholesterol in multicomponent food. *J. AOAC Int.* 1993, **76**, 1057-1068.
- [30] Werner C., Wicke M.: Farbvariabilität und -stabilität von Hähnchenbrust in Schutzgasverpackung. *Fleischwirtschaft*, 2008, **88** (9), 130-132.
- [31] Żywica R., Charzyńska D.G., Banach J.K.: Wpływ procesu oształamiania elektrycznego kurcząt za pomocą urządzenia własnej konstrukcji na barwę mięsa. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1** (74), 52-67.

- [32] Żywność funkcjonalna 2012 – czyli co ma Polak na talerzu? [online] Raport On Board PR Ecco Network [dostęp: 26.01.2012]. Dostępny w Internecie: http://www.onboard.pl/data/file/pdf/zwnosc_funkcjonalna_-_czyli_co_polak_ma_na_talerzu.pdf.

COMPARISON OF SELECTED QUALITY ATTRIBUTES OF MEAT ORIGINATING FROM FAST- AND SLOW GROWING CHICKENS

S u m m a r y

The objective of this study was to determine the effect of genotype on the selected quality attributes of chicken meat. The proximate chemical composition and technological properties of breast muscles originating from fast growing (Hubbard Flex) and slow growing (Hubbard JA 957) chickens were compared. The muscles for analyses were cut 24 h after slaughter from 6 cocks and 6 hens in each group. Based on the analyses performed, it was confirmed that the breast muscles of the slow growing chickens contained significantly more protein and less fat and cholesterol than the muscles of the fast growing chickens; this is favourable as regards the nutritional aspect. Moreover, they were characterized by a higher water holding capacity and a decreased cooking loss, and this fact is of a significant importance for the manufacturers of the processed poultry meat.

Key words: slow growing chickens, fast growing chickens, breast muscles, meat quality ☒

ADAM WIĘK, KATARZYNA TKACZ, RYSZARD ŻYWICA

ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA) W MIĘSNYCH PRODUKTACH GRILLOWANYCH W ZALEŻNOŚCI OD ZAWARTOŚCI TŁUSZCZU W SUROWCU

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie zawartości wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w grillowanych produktach mięsnych. Materiał badawczy stanowiły: boczek, karkówka oraz filet indyczy o zawartości tłuszczu odpowiednio: 45, 20,5 i 2,5 %. Surowiec grillowano na grillu węglowym w temperaturze ok. 250 °C. Zawartość WWA w grillowanych produktach oznaczono metodą HPLC/FLD.

Największą zawartość analizowanych WWA oznaczono w grillowanym boczku – 85,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$. W pozostałych produktach poziom tych samych związków był o ok. 40 % niższy i wynosił w karkówce i filecie indyczym odpowiednio: 49,8 i 48,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Stwierdzono, że boczek, jako surowiec o bardzo dużej zawartości tłuszczu, poddany procesowi grillowania stanowi niebezpieczne źródło związków z grupy WWA. Produkt taki, według wytycznych nowego rozporządzenia Komisji (WE) nr 835/2011, nie powinien być spożywany przez człowieka ze względu na zawartość benzo[*a*]pirenu wynoszącą 5,34 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Pomimo dużej różnicy zawartości tłuszczu w filecie indyczym i w karkówce poziom związków z grupy WWA w produktach grillowanych nie różnił się statystycznie istotnie.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzo[*a*]piren, grillowanie, filet indyczy, karkówka, boczek

Wprowadzenie

Grillowanie definiowane jest jako złożony proces obróbki cieplnej, polegający na ogrzewaniu surowców mięsnych bez dodatku tłuszczu. Proces ten jest często przyrównywany do procesów pieczenia, smażenia oraz wędzenia. Ze względu na sposób ogrzewania surowca rozróżnia się grillowanie za pomocą płyt grzejnych oraz rusztu. Ogrzewanie za pomocą płyt grzejnych dzieli się na kontaktowe otwarte lub zamknięte

Mgr inż. A. Więk, dr inż. K. Tkacz, prof. dr hab. inż. R. Żywica, Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego, Podstaw Techniki oraz Gospodarki Energią, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Pl. Cieszyński 1, 10-726 Olsztyn

[16, 17]. Podczas ogrzewania kontaktowego otwartego ogrzewany surowiec ma jednopłaszczyznowy kontakt z płytą, natomiast podczas ogrzewania zamkniętego ogrzewana jest zarówno powierzchnia górna, jak i dolna surowca. Podczas grillowania kontaktowego, charakterystycznego dla urządzeń elektrycznych, wymiana energii cieplnej odbywa się głównie na zasadzie przenikania i przewodzenia ciepła. W wyniku zastosowania grilla gazowego lub węglowego, gdzie surowiec poddawany jest obróbce cieplnej na ruszcie, wymiana ciepła odbywa się głównie poprzez konwekcję i promieniowanie. Źródłem energii cieplnej w procesie grillowania jest energia elektryczna bądź energia uwalniana w wyniku reakcji spalania: gazu, drewna, węgla drzewnego lub brykietu węgla drzewnego [16, 17]. Zakres temperatur stosowany podczas procesu grillowania zależy od zastosowanej metody grillowania i użytego surowca, najczęściej wynosi od 150 do 320 °C [4, 6, 26].

Wśród surowców stosowanych podczas grillowania dominującą grupę stanowią: mięso i produkty mięsne. W wyniku ogrzewania tych surowców w wysokiej temperaturze następuje szereg zmian fizykochemicznych. Charakterystyczną cechą mięsnych produktów grillowanych jest silna denaturacja białek warstwy powierzchniowej oraz obecność związków Maillarda. Związki te w dużym stopniu kształtują pożądane cechy sensoryczne potraw, takie jak: barwa, zapach, smak, soczystość [15, 28, 29]. Z drugiej zaś strony obniżają wartość odżywczą białek w wyniku zmniejszenia ilości przyswajalnych aminokwasów, tworzących związki Maillarda. Mięsne produkty grillowane są również źródłem związków o działaniu kancerogennym lub potencjalnie kancerogennym, spośród których najczęściej wymieniane są: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), heterocykliczne aminy aromatyczne (HCA) oraz akrylamid [14, 24]. Większość związków uzyskuje właściwości kancerogenne dopiero w wyniku przemian metabolicznych. Powstałe w ten sposób pochodne w różny sposób oddziałują na organizm człowieka [11, 14, 15].

WWA, w wyniku przemian metabolicznych, ulegają epoksydacji, uzyskując tym samym zdolność tworzenia wiązań kowalencyjnych z makrocząsteczkami. Efektem tego mogą być błędy w replikacji DNA oraz mutacje, będące inicjatorami zmian nowotworowych [2, 18]. Istnieją różnice w postrzeganiu potencjału rakotwórczego i toksycznego WWA. Efektem tego są różne zalecenia dotyczące monitorowania poziomu związków tej grupy w żywności. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US – EPA) wskazuje listę 16 WWA uznawanych za szczególnie niebezpieczne [29, 31]. Komitet Naukowy ds. Żywności Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa Żywności Unii Europejskiej (SCF – EFSA) wskazał listę 15 związków z grupy WWA w znacznym stopniu różniącą się od tej wskazywanej przez US – EPA. Połączony Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) dodał do listy podanej przez SCF-EFSA szesnasty analit - 7H-benzo[*c*]fluoren [7]. Obowiązujące obecnie zalecenie Komisji UE z 4 lutego 2005 roku wskazuje na konieczność analizy 15 WWA, wskaza-

nych przez SCF-EFSA, w wybranych grupach produktów spożywczych, traktując benzo[*a*]piren (BaP) jako wskaźnik całej grupy WWA [7, 19, 20]. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 835/2011 z 19 sierpnia 2011 r. zmienia obowiązujące dotychczas rozporządzenie nr 1881/2006. Od 1 września 2012 roku określone zostają najwyższe dopuszczalne poziomy WWA w grillowanym mięsie i produktach mięsnych. W produktach przeznaczonych do sprzedaży zawartość BaP nie powinna przekraczać poziomu $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ i jednocześnie suma benzo[*a*]pirenu, benz[*a*]antracenu, benzo[*b*]fluorantenu oraz chryzenu, nie powinna przekraczać wartości $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ [21].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stanowią bardzo liczną grupę związków zawierających dwa skondensowane pierścienie aromatyczne lub więcej. Dotychczas zidentyfikowano ponad 100 związków zaliczanych do tej grupy. Powstają one podczas procesów spalania oraz niepełnej pirolizy materii organicznej, tworząc złożone mieszaniny kilkunastu lub kilkadziesiątu związków [6, 18]. Poziom WWA w mięsnych produktach grillowanych zależy od temperatury oraz czasu ogrzewania, odległości rusztu od paleniska, zawartości tłuszczu w surowcu oraz od metod obróbki wstępnej [6, 10, 14, 18, 26, 28]. Szczególnie duże znaczenie w tworzeniu tych związków przypisuje się zawartości tłuszczu w surowcu i związanym z tym jego wyciekiem podczas grillowania. W wyniku pirolizy tłuszczu kapiącego na rozgrzany brykiet węgla drzewnego bądź węgiel drzewny powstają WWA, które osadzają się na powierzchni grillowanego produktu [6, 10, 18, 26].

Ze względu na to, że zawartość tłuszczu w surowcu wskazywana jest jako istotny element decydujący o poziomie WWA w mięsnych produktach grillowanych, celem pracy było określenie wpływu zawartości tłuszczu w surowcu mięsnym na zawartość związków z grupy WWA w produktach mięsnych uzyskanych w wyniku procesu grillowania.

Material i metody badań

Przedmiotem badań był surowiec mięsny dostępny w handlu detalicznym: boczki, karkówka wieprzowa i filet indyjski o zawartości tłuszczu odpowiednio: 45, 20,5 i 2,5 %. Zawartość tłuszczu określano metodą Soxhleta. Z karkówki oraz fileta indyjskiego wycinano plastry w poprzek włókiem mięśniowych o zbliżonym kształcie i masie ok. 180 g oraz grubości ok. 3 cm. Z boczku wycinano próbki w kształcie zbliżonym do prostopadłościanu o masie ok. 150 g. Analizowanych prób nie marynowano. Z każdego surowca przygotowano po trzy próbki, które poddawano grillowaniu.

Grillowanie prowadzono na grillu węglowym (OUTDOOR 83521T). Wysokość rusztu nad paleniskiem wynosiła 0,2 m, średnica rusztu 0,5 m. Czynnikiem grzewczym stanowił brykiet węgla drzewnego o masie 3,5 kg. Ilość czynnika grzewczego określono na podstawie wyników badań Sundarajana i wsp. [25] oraz badań własnych. Średnią wartość temperatury na powierzchni rusztu określano na podstawie wyników pomia-

rów w siedmiu punktach. Surowce ogrzewano do uzyskania temp. 80 °C w centrum geometrycznym próby. Czas niezbędny do uzyskania założonego stopnia wypieczenia wyznaczono eksperymentalnie dla każdego surowca (n = 3). Określony czas grillowania poszczególnych surowców wykorzystano w dalszej części doświadczenia. Pomiar temperatury wykonywano termometrem Hanna Instrument HI 92804 C, z wykorzystaniem sond pomiarowych HI 766 B oraz HI 762 PWL. Czas mierzono stoperem elektronicznym Spokey Plunder 3.

Po upływie 10 min od zakończenia grillowania próby ważono przy użyciu wagi laboratoryjnej RADWAG typ WPT5 w celu określenia ubytków masy według zależności:

$$X = \frac{m_p - m_u}{m_p} \times 100 \quad [\%]$$

gdzie:

X – ubytek masy [%],

m_p – masa początkowa [g],

m_u – masa ubytku [g].

Oznaczenie WWA przeprowadzano metodą wzorca wewnętrznego przy użyciu techniki HPLC/FLD, z wykorzystaniem chromatografii preparatywnej wykluczenia sterycznego (SEC). Próbkę mięsa homogenizowano, następnie poddawano ekstrakcji z wprowadzeniem wzorca wewnętrznego. Do 1 g zhomogenizowanej próbki dodawano 100 µl wzorca wewnętrznego (benzo[b]chryzenu) o stężeniu 50 ng/ml. Próbkę ekstrahowano kolejno metanolem, chloroformem oraz przemywano wodą. Całość wytrząsano i odwirowywano. Chloroformową frakcję lipidową zawierającą WWA sączone i poddawano ponownej ekstrakcji chloroformem, następnie odwirowywano. Frakcje chloroformowe łączono i odparowywano w łaźni wodnej w temp. 40 °C. Pozostałość rozpuszczano w dichlorometanie. Próby oczyszczano przy użyciu chromatografii preparatywnej wykluczenia sterycznego (SEC). Fazę ruchomą stanowił dichlorometan o przepływie 1 ml/min. Detektor UV – długość fali 254 nm. Zbierano eluent zawierający WWA o czasie retencji 18 - 24 min, a następnie odparowywano do sucha w łaźni wodnej w strumieniu azotu (temp. 40 °C). Suchą pozostałość rozpuszczano w acetonitrylu. Przygotowane próbki nanoszono na szczyt kolumny HPLC/FLD. Fazę ruchomą stanowił roztwór woda/acetonitryl (50 : 50). Przepływ fazy ruchomej wynosił 0,8 ml/min. Stężenie acetonitrylu od 20 do 35 min wzrastało do 100 %. Objętość nanoszonej próbki to 20 µl. Na podstawie czasów retencji ustalano optymalne długości fal dla stanu wzbudzenia i stanu emisji [3, 30].

Oznaczano związki, których obecność w produktach grillowanych Dyremark i wsp. [6] przypisują pirolizie wycieku powstającego podczas tej obróbki termicznej surowca. Grupę analizowanych związków stanowiły: fluoranten, piren, ben-

zo[*a*]antracen (BaA), chryzen (CHR), benzo[*b*]fluoranten (BbF), benzo[*k*]fluoranten (BkF), benzo[*a*]piren (BaP), dibenz[*a,h*]antracen (DhA), benzo[*g,h,i*]perylene (BghiP). Określano wartości wykrywalności (LOD – [$\mu\text{g kg}^{-1}$]), oznaczalności (LOQ - [$\mu\text{g kg}^{-1}$]) oraz odzysk metody [%]) przy użyciu standardowych roztworów badanych WWA w acetonitrylu, nanoszonych bezpośrednio na szczyt kolumny HPLC. Wartości LOD, LOQ oraz odzysk metody wynosiły odpowiednio dla: fluorantenu – 0,2/0,4/102, pirenu – 0,2/0,4/96, BaA – 0,2/0,4/101, CHR – 0,1/0,3/78, BbF – 0,1/0,3/98, BkF – 0,1/0,2/104, DBaH – 0,1/0,3/90, BghiP – 0,1/0,3/76, BaP – 0,1/0,2/102.

Uzyskane wyniki zawartości BaP oraz suma oznaczanych WWA ($n = 3$), stanowiły podstawę analizy porównawczej.

Wszystkie wartości wyrażano jako średnie \pm odchylenie standardowe, które obliczano za pomocą arkusza kalkulacyjnego (Excel®). W celu określenia istotności różnic między średnimi WWA zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. Wnioskowanie prowadzono na poziomie $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań mających na celu określenie parametrów charakteryzujących zastosowaną metodę analityczną wykazały, że wartości LOD, LOQ i odzysku metody są zgodne z wymogami Rozporządzenia Komisji (WE) NR 333/2007 z dnia 28 marca 2007 [19].

W tab. 1. przedstawiono wyniki zawartości tłuszczu w surowcu, wyciek termiczny oraz czas niezbędny do uzyskania temp. 80 °C w centrum geometrycznym próbek. Określony doświadczalnie czas obróbki termicznej karkówki oraz boczku był podobny i wynosił 11,7 min. Tę samą temperaturę w grillowanym filecie indyczym uzyskiwano po 10 min obróbki termicznej w danych warunkach. Największy wyciek termiczny (32 %) wystąpił w grillowanym boczku. Natomiast w pozostałych produktach grillowanych wynosił: w karkówce – 26 %, a w filecie indyczym – 14 % (tab. 1). Wartości te wskazują na zależność ubytków związanych z wyciekiem termicznym od zawartości tłuszczu w surowcu.

Największą zawartość dziewięciu związków z grupy WWA stwierdzono w grillowanym boczku – 85,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (tab. 2). Zawartość tych związków w pozostałych badanych próbkach nie różniła się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) i wynosiła odpowiednio w grillowanej karkówce i filecie indyczym: 49,8 i 48,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Dominujący udział w sumarycznej zawartości analizowanych WWA, we wszystkich badanych próbkach, stanowiły: piren i fluoranten, odpowiednio: 67,3 % w boczku, 75,7 % w karkówce i 77,5 % w filecie indyczym. Natomiast zawartość dibenz[*a,h*]antracenu we wszystkich badanych produktach grillowanych była mniejsza od wartości określonej jako granica oznaczalności tego związku, tj. 0,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Zawartość benzo[*a*]pirenu, będącego wskaźnikiem związków z grupy WWA, różniła się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) we

Tabela 1

Zawartość tłuszczu w surowcu, wyciek termiczny oraz czas niezbędny do uzyskania temp. 80 °C w centrum geometrycznym próbek, przy średniej temperaturze na powierzchni rusztu wynoszącej 250 °C. Fat content in raw material, thermal weight loss, and time indispensable for obtaining internal temperature of 80 °C in the geometric centre of samples, at 250 °C average temperature on the surface of grate.

Materiał badawczy Research material	Zawartość tłuszczu Fat content [%]	Wyciek termiczny Thermal weight loss [%]		Czas obróbki termicznej Time of thermal processing [min]	
		\bar{x}	s SD	\bar{x}	s SD
Filet indyczy Turkey fillet	2,5	14	1,8	10,3	0,6
Karkówka wieprzowa Pork neck	20,5	26	2,0	11,7	0,6
Boczek Bacon	45,0	32	3,0	11,7	1,5

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} - wartość średnia / mean value; s / SD – odchylenie standardowe / standard deviation (n = 3).

wszystkich badanych próbach (tab. 2). W tabeli tej podano również wartości alternatywnego wskaźnika związków z grupy WWA, wskazywanego w dokumentach Unii Europejskiej, czyli sumę czterech związków z grupy WWA: benz[*a*]antracen, benzo[*a*]piren, chryzen i benzo[*b*]fluoranten. Wartość tego wskaźnika określona w grillowanym boczku różniła się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) od wartości oznaczonych w pozostałych próbkach. Między wartościami tego wskaźnika karkówki i filetu indyczego nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic ($p \leq 0,05$).

Podczas grillowania surowce są poddawane działaniu wysokiej temperatury. Efektem tego jest wyciek termiczny, który stanowią głównie tłuszcz i woda. Sheard i wsp. [22] określili, że głównymi składnikami wycieku termicznego powstającego podczas grillowania siekanych kotletów schabowych są: woda (48 %), tłuszcz (34 %) oraz białka (2 %) [22]. Wielkość wycieku zależna jest od czynników decydujących o jakości mięsa oraz jego przydatności kulinarnej, wśród których wymienia się rasę zwierzęcia, płęć, sposób żywienia oraz masę ubojową [1, 8]. Aaslyng i wsp. [1] wykazali jednak, że podczas intensywnej obróbki termicznej, w wyniku której mięso jest ogrzewane do temp. 80 °C, czynniki osobnicze nie różnicują wielkości wycieku termicznego [1]. Gibis i Weiss [12] dowiedli, że czynnikiem decydującym o wielkości wycieku termicznego jest czas obróbki cieplnej [12]. Smith i wsp. [23] wskazują również na możliwość redukcji wycieku termicznego poprzez zastosowanie marynat, na etapie obróbki wstępnej surowca [23].

Tabela 2

Zawartość WWA oraz benzo[*a*]pirenu w grillowanych produktach w zależności od rodzaju surowca mięsnego.

Content of PAHs and of benzo[*a*] pyrene in grilled products depending on type of raw meat material.

WWA PAHs	Materiał badawczy Research material							
	Surowe mięso Raw meat		Karkówka wieprzowa Pork neck		Filet indyczy Turkey fillet		Boczek Bacon	
	µg kg ⁻¹	s / SD	µg kg ⁻¹	s / SD	µg kg ⁻¹	s / SD	µg kg ⁻¹	s / SD
fluoranten fluoranthene	blm	-	18,7 ^A	0,7	19,0 ^A	2,9	27,1 ^B	0,4
piren pyrene	blm	-	19,0 ^A	0,4	18,2 ^A	1,8	30,7 ^B	0,8
benz[<i>a</i>]antracen benz[<i>a</i>]anthracene	blm	-	2,45 ^A	0,09	2,11 ^A	0,11	4,97 ^B	0,11
chryzen chrysene	blm	-	2,9 ^A	0,01	3,0 ^A	0,4	5,17 ^B	0,05
benzo[<i>b</i>]fluoranten benzo[<i>b</i>]fluoranthene	blm	-	2,63 ^A	0,03	2,4 ^A	0,15	6,3 ^B	0,17
benzo[<i>k</i>]fluoranten benzo[<i>k</i>]fluoranthene	blm	-	0,79 ^A	0,02	0,8 ^A	0,11	2,33 ^B	0,16
benzo[<i>a</i>]piren benzo[<i>a</i>]pyrene	blm	-	1,74 ^A	0,05	1,03 ^B	0,12	5,34 ^C	0,09
dibenz[<i>a,h</i>]antracen dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	blm	-	blm	-	blm	-	blm	-
benzo[<i>g,h,i</i>]perylene benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	blm	-	1,53 ^A	0,05	1,4 ^A	0,08	4,07 ^B	0,09
Σ 4 PAHs	blm	-	9,7 ^A	0,2	8,5 ^A	0,8	17,9 ^B	0,4
Σ PAHs	blm	-	49,8 ^A	1,3	48,0 ^A	2,1	85,9 ^B	1,9

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartości w wierszach oznaczone różnymi literami w indeksie górnym różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / Means in the rows designated by different superscript letters differ statistically significantly at $p \leq 0,05$;

s / SD – odchylenie standardowe / standard deviation (n = 3);

blm – poniżej poziomu oznaczalności metody / below quantification limit of method

Σ PAHs – suma: fluorantenu, pirenu, benz[*a*]antracenu, chryzenu, benzo[*b*]fluorantenu, benzo[*k*]fluorantenu, benzo[*a*]pirenu, dibenz[*a,h*]antracenu, benzo[*g,h,i*]perylenu / the sum of: fluoranthene, pyrene, benz[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, dibenz[*a,h*]anthracene, benzo[*g,h,i*]perylene;

Σ 4 PAHs – suma: benz[*a*]antracenu, benzo[*a*]pirenu, chryzenu i benzo[*b*]fluorantenu / the sum of: benz[*a*]anthracene, benzo[*a*]pyrene, chrysene and benzo[*b*]fluoranthene.

W badaniach własnych stwierdzono, że im większa była zawartość tłuszczu w surowcu, tym większy występował wyciek termiczny, wynikający z procesu grillowania. Wielkość wycieku termicznego ma zasadnicze znaczenie w tworzeniu się wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podczas grillowania surowców mięsnych.

Powstawanie WWA w mięsnych produktach grillowanych przypisuje się głównie degradacji termicznej materii organicznej, zwłaszcza tłuszczów i aminokwasów [5, 13, 14, 18]. Składniki wycieku termicznego w wyniku bezpośredniego kontaktu z rozgrzanym paliwem ulegają pirolizie, której efektem jest zwiększony poziom WWA w powstającym dymie [4, 5, 6, 13, 14, 18]. Jako główny składnik odpowiedzialny za zwiększoną pirolizę w procesie grillowania badacze wskazują tłuszcz zawarty w surowcu [4, 5, 6, 26]. Doremire i wsp. [5] wykazali ściśle zależność między zawartością tłuszczu w surowcu a poziomem BaP w produktach grillowanych [5].

Wyniki badań własnych wskazują na zróżnicowany wpływ zawartości tłuszczu w surowcu na poziom WWA w mięsnych produktach grillowanych. Grillowanie boczku o 45-procentowej zawartości tłuszczu skutkowało uzyskaniem produktu o najwyższej zawartości WWA – $85,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ (tab. 2). W przypadku karkówki i fileta indyczego nie uzyskano już jednoznacznych zależności. Pomimo różnicy zawartości tłuszczu w surowcach sięgającej 18 % nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pod względem zawartości analizowanych WWA w produktach grillowanych (filet indyczy – $48,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, karkówka – $49,8 \mu\text{g kg}^{-1}$) (tab. 2). Dyremark i wsp. [6] wskazali dwa źródła WWA w mięsnych produktach grillowanych. Jednym ze źródeł jest piroliza wynikająca z wycieku tłuszczu, drugim natomiast proces spalania zastosowanego paliwa [6]. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy wskazują, że piroliza tłuszczu miała zasadnicze znaczenie w tworzeniu WWA tylko w odniesieniu do surowców o bardzo dużej zawartości tłuszczu. W grillowanych produktach zwierzęcych o mniejszej zawartości tłuszczu udział pirolizy tłuszczu ma mniejsze znaczenie w końcowym zanieczyszczeniu mięsnych produktów grillowanych WWA, a za główne źródło tych związków należy uznać proces niepełnego spalania użytych paliw.

Wyniki badań innych autorów wskazują na zróżnicowany poziom WWA w mięsnych produktach grillowanych. Reinik i wsp. [18] analizowali zawartość 12 WWA w wieprzowinie i w mięsie z kurcząt. W próbach po grillowaniu oznaczyli ich odpowiednio 20 oraz $13 \mu\text{g kg}^{-1}$ [18]. Wyniki badań własnych dowodzą większej zawartości analizowanych WWA w grillowanych produktach wieprzowych; średnia zawartość WWA w boczku oraz karkówce wynosiła $67,9 \mu\text{g kg}^{-1}$. Różnice te wynikają prawdopodobnie z różnych parametrów procesu grillowania. Reinik i wsp. [18] określili tylko przedział temperaturowy prowadzonego procesu ($180 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$) oraz analizowali grille różnej konstrukcji, ale nie wyznaczyli czasu obróbki termicznej poszczególnych produktów [18]. Takie parametry, jak: temperatura obróbki cieplnej, czas i odległość rusztu od paleniska są wskazywane jako czynniki kluczowe, kształtujące poziom WWA

w produktach grillowanych [3, 6, 7, 10]. Badania zawartości WWA w grillowanych produktach drobiowych (filet kurczący, udziec kurczący) podjęli się m.in. Farhadian i wsp. [9]. Wykazali oni, że zawartość fluorantenu, benzo[*a*]pirenu, benzo[*b*]fluorantenu w tej grupie produktów grillowanych może wynosić nawet $177 \mu\text{g kg}^{-1}$, przy czym zawartość BaP wynosiła $2,44 \mu\text{g kg}^{-1}$ [9]. Należy przypuszczać, że poziom wymienionych związków w grillowanym filecie kurczącym jest niższy od wskazanej wartości grupy drobiowych produktów grillowanych. Przypuszczenia te potwierdzają wyniki badań Ciemniaka [4], który w grillowanym, mocno wysmażonym filecie kurczącym oznaczył $1,79 \mu\text{g kg}^{-1}$ BaP. Z kolei w mięsie i skórze udźca kurczącego po grillowaniu, analizowanych oddzielnie, Ciemniak [4] oznaczył, odpowiednio, $138 \mu\text{g kg}^{-1}$ i zaledwie $0,73 \mu\text{g kg}^{-1}$ BaP. Wyniki badań własnych i innych badaczy wskazują, że poszczególne produkty grillowane w danej grupie (drobiowe, wieprzowe) różniły się między sobą znacząco pod względem zawartości WWA. Ma to duże znaczenie przy wskazywaniu produktów zwyczajowo spożywanych, stanowiących niebezpieczne źródło WWA, w celu minimalizacji narażenia konsumentów na związki tej grupy poprzez dobór surowca oraz modyfikację stosowanych technologii grillowania.

Wyniki, wymienionych w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 835/2011, wskaźników BaP i $\Sigma 4\text{WWA}$ badanych próbek przedstawiono w tab. 2. Wynika z nich, że grillowanie boczku skutkowało uzyskaniem produktu, w którym zawartość benzo[*a*]pirenu przekroczyła dopuszczalną wartość $5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Produkt taki może stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumenta. Wartości drugiego wskaźnika związków z grupy WWA ($\Sigma 4\text{WWA}$) nie przekroczyły dopuszczalnej wartości $30 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US – EPA) zalicza do grupy 16 WWA, szczególnie niebezpiecznych dla człowieka, fluoranten i piren [29, 31]. Badane produkty grillowane były źródłem znacznych ilości tych związków. Udział fluorantenu oraz pirenu w sumarycznej zawartości analizowanych WWA w badanych próbach grillowanych wynosił od 67 % do 77 %. Wydaje się więc zasadne dalsze badanie potencjalnego narażenia zdrowotnego wynikającego ze spożywania produktów o tak wysokim poziomie związków uznawanych za niebezpieczne dla człowieka.

Wnioski

1. W wyniku grillowania boczku – surowca o największej zawartości tłuszczu – uzyskano produkt, w którym zawartość benzo[*a*]pirenu przekroczyła dopuszczalny w prawie żywnościowym Unii Europejskiej poziom $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ dla mięsnych produktów grillowanych. Produkt taki nie powinien być spożywany przez konsumenta, a więc nie powinien być kierowany do sprzedaży.
2. Brak statystycznie istotnych różnic między zawartością związków z grupy WWA w grillowanej karkówce i filecie indyczym wskazuje, że zróżnicowanie zawartości

tluszczu w surowcu w zakresie od 2 do 20 % nie wpłynęło jednoznacznie na zawartość związków z grupy WWA w grillowanych produktach.

3. Wykazano większą przydatność, rekomendowanego przez EFSA, wskaźnika związków z grupy WWA ($\Sigma 4\text{WWA}$) do oceny zanieczyszczenia tymi węglowodorami produktów grillowanych w porównaniu z dotychczas stosowanym wskaźnikiem benzo[a]pirenu.
4. Indywidualne określanie poziomu związków z grupy WWA w surowcach zwyczajowo wykorzystywanych do grillowania oraz w produktach poddanych temu procesowi może przyczynić się do wskazania tych, które należy eliminować z asortymentu przeznaczonego do grillowania z uwagi na zagrożenie zdrowia szkodliwymi związkami.

Badania zrealizowane ze środków tematu badawczego: „Optymalizacja procesów produkcyjnych w aspekcie jakości towarów oraz ich energochłonności”, Badania statutowe Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, nr tematu: 0714.808

Literatura

- [1] Aaslyng M. D., Bejerholm C., Ertbjerg P., Bertram H.C., Andersen H.J.: Cooking loss and juiciness of pork in relation to raw meat quality and cooking procedure. *Food Qual. Pref.*, 2003, **14** (4), 277-288.
- [2] Angerer J., Wilhelm M., Brüning T., Jacob J., Pesch B.: New biomarkers of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Toxicol. Environ. Health, Pt A*, 2008, **71**, 734-745.
- [3] Ciecierska M., Obiedziński M.: Influence of smoking process on polycyclic aromatic hydrocarbons content in meat products. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2007, **6** (4), 17-28.
- [4] Ciemniak A.: Porównanie wpływu metody grillowania na zawartość benzo(a)pirenu w mięsie kurcząt. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **3** (52), 54-61.
- [5] Doremire M., Harmon G., Pratt D.: 3,4-benzopyrene in charcoal grilled meats. *J. Food Sci.*, 1979, **44** (2), 662-663.
- [6] Dyremark A., Westerholm R., Övervik E., Gustavsson J.: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from charcoal grilling. *Atmos. Environ.*, 1995, **29** (13), 1553-1558.
- [7] EFSA: Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. *The EFSA J.*, 2008, **724**, 1-114.
- [8] Ellis M., Webb A.J., Avery P.J., Brown I.: The influence of terminal sire genotype, sex, slaughter weight, feeding regime and slaughter-house on growth performance and carcass and meat quality in pigs and on the organoleptic properties of fresh pork. *Animal Sci.*, 1996, **62**, 521-530.
- [9] Farhadian A., Jinap S., Hanifah H.N., Zaidul I.S.: Effects of meat preheating and wrapping on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal-grilled meat. *Food Chem.*, 2011, **124**, 141-146.
- [10] Farhadian A., Jinap S., Abas F., Sakar Z.I.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat. *Food Control*, 2010, **21**, 606-610.
- [11] Felton J., Knize M.G.: Food mutagens: the role of cooked food in genetic changes. *Technol. Rev.*, 1995, **7**, 6-25.

- [12] Gibis M., Weiss J.: Inhibitory effect of marinades with hibiscus extract on formation of heterocyclic aromatic amines and sensory quality of fried beef patties. *Meat Sci.*, 2010, **85**, 735-742.
- [13] Janoszka B.: HPLC-fluorescence analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pork meat and its gravy fried without additives and in the presence of onion and garlic. *Food Chem.*, 2011, **126**, 1344-1353.
- [14] Jägerstad M., Skog K.: Genotoxicity of heat - processed foods. *Mutation Research*, 2005, **574**, 156-172.
- [15] Kazerouni N., Sinha R., Che-Han H., Greenberg A., Rothman N.: Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem. Toxicol.*, 2001, **39**, 423-436.
- [16] Pan Z., Singh R.P.: Heating surface temperature and contact-heat transfer coefficient of a clam-shell grill. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 2002, **35**, 348-354.
- [17] Pan Z., Singh R.P., Rumsey T.R.: Predictive modeling of contact-heating process for cooking a hamburger patty. *J. Food Eng.*, 2000, **46**, 9-19.
- [18] Reinik M., Tamme T., Roasto M., Juhkam K., Tenno T., Kiis A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in meat products and estimated PAH intake by children and the general population in Estonia. *Food Addit. Contam.*, 2007, **24 (4)**, 429-437.
- [19] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 333/2007 z dnia 28 marca 2007 r. ustanawiające metody pobierania próbek i metody analiz do celów urzędowej kontroli poziomów ołowiu, kadmu, rtęci, cyny nieorganicznej, 3-MCPD i benzo[a]pirenu w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE L 88*, s. 29-38, z 29.03.2007.
- [20] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE L 364*, s. 5-24, z 20.12.2006.
- [21] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 835/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 odnośnie do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE L 215*, s. 4-8, z 20.08.2011.
- [22] Sheard P.R., Wood J.D., Nute G.R., Ball R.C.: Effects of grilling to 80°C on the chemical composition of pork loin chops and some observation on the UK national food survey estimate of fat consumption. *Meat Sci.*, 1998, **49(2)**, 193-204.
- [23] Smith J.S., Ameri F., Gadgil P.: Effect of marinades on the formation of heterocyclic amines in grilled beef steaks. *J. Food Sci.*, 2008, **73(6)**, 100-105.
- [24] Stratil P., Kubáň V.: Exogenni karcinogeny v potravínách a karcinogeny vznikající při jejich technologickém zpracování. *Chem. Lett.*, 2005, **99**, 3-12.
- [25] Sundarajan N., Nidfe M., Basel R., Green S.: Comparison of sensory properties of hamburgers cooked by conventional and carcinogen reducing "safe grill" equipment. *Meat Sci.*, 1999, **51**, 289-295.
- [26] Šimko P.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *J. Chromatogr. B*, 2002, **770**, 3-18.
- [27] Tkacz K., Troszyńska A., Lamparski G.: Effect of grill type on sensory quality of meat steaks. *Pol. J. Nat. Sci.*, 2007, **22 (3)**, 525-533.
- [28] Tkacz K., Więk A., Kubiak M.S.: Influence of marinades on the level of PAHs in grilled meat products. *Ital. J. Food Sci.*, 2012, **24 (3)**, 270-278.
- [29] U.S. EPA: Health Effects Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1984, EPA/540/1-86/013.
- [30] Węgrzyn E., Grześkiewicz S., Popławska W., Głód B.K.: Modified analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons, using sec for sample preparation and RP-HPLC with fluorescence detection. Application to different food samples. *Acta. Chromatogr.*, 2005, **17**, 233-249.

- [31] Wenzl T., Rupert S., Kleiner J., Anklam E.: Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends Anal. Chem.*, 2006, **25** (7), 716-725.

CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN GRILLED MEAT PRODUCTS DEPENDING ON FAT CONTENT IN RAW MATERIAL

S u m m a r y

In the paper, the results were presented of the research study focused on the determination of the content of some selected compounds from the group of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled meat products. The research material constituted: turkey fillet, pork neck and bacon; the fat content therein was, respectively: 2.5 %, 20.5 %, and 45 %. The raw material was grilled on a charcoal grill at 250 °C. The content of PAHs in the grilled products was determined by a HPLC/FLD method.

The highest content of PAHs analyzed was found in the grilled bacon: 85.9 $\mu\text{g kg}^{-1}$. In other products, the level of the same compounds was about 40 % lower and it amounted in the pork neck and turkey fillet to 49.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and 48.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectively.

It was found that the bacon, a raw material with a very high fat content, when undergoing a process of grilling, could be a dangerous source of PAHs. According to the guidelines of the new Commission Regulation (EC) No. 835/2011, such a product should not be consumed by people owing to the content of benzo[*a*]pyrene therein that amounts to 5.34 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Despite the large difference in the fat content in the turkey fillet and the pork neck, the levels of the compounds from the PAHs group in the grilled products did not significantly differ ($p \leq 0.05$).

Key words: PAHs, benzo[*a*]pyrene, grilling, turkey fillet, pork neck, bacon ☒

HALINA SIECZKOWSKA, KATARZYNA ANTOSIK,
ELŻBIETA KRZĘCIO-NIECZYPORUK, ANDRZEJ ZYBERT,
MARIA KOĆWIN- PODSIADŁA

PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH PARAMETRÓW OZNACZANYCH 45 MIN POST MORTEM W MIĘŚNIU *LONGISSIMUS LUMBORUM* DO OCENY JAKOŚCI WIEPRZOWINY

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie przydatności takich parametrów, jak: zawartość kwasu mlekowego i glikogenu, pH₄₅ oraz przewodność elektryczna (EC₂) w mięśniu *Longissimus lumborum* (LL) do oceny jakości wieprzowiny. Wymienione parametry oznaczano 45 min *post mortem*, a dodatkowo przewodność elektryczną mierzono po 2, 3 i 24 h po uboju. Wykazano większą przydatność oznaczania zawartości kwasu mlekowego i EC₂ w mięśniu LL do oceny jakości wieprzowiny. Potwierdzeniem są statystycznie istotne zależności tych parametrów od większości cech fizykochemicznych mięśnia LL. Statystycznie istotna ($p \leq 0,01$) ujemna zależność pomiędzy zawartością kwasu mlekowego oznaczonego 45 min *post mortem* a pH₄₅ mięśnia LL ($r = -0,72^{**}$) wskazuje na przydatność wykorzystania tych pomiarów do oceny jakości wieprzowiny. Wzrost zawartości kwasu mlekowego (45 min *post mortem*) o 10 $\mu\text{mol/g}$ tkanki mięśniowej przyczynia się do obniżenia pH₄₅ mięśnia LL aż o 0,1 jednostki.

Słowa kluczowe: tuczniki, glikogen, kwas mlekowy, pH, przewodność elektryczna, korelacje

Wprowadzenie

Zmienność jakości wieprzowiny determinowana jest głównie intensywnością oraz zasięgiem przemian glikolitycznych i proteolitycznych zachodzących *post portem* oraz poziomem glikogenu mięśniowego (a tym samym wartością potencjału glikolitycznego) w momencie uboju zwierzęcia [7]. Wzrost potencjału glikolitycznego w tkance mięśniowej przyczynia się do obniżenia pH końcowego, zmniejszenia zdolności utrzymywania wody własnej, wzrostu wycieku naturalnego oraz pojaśnienia mięsa [20]. Zarówno wyciek naturalny, jak i zdolność utrzymania wody przez mięso mogą

Dr inż. H. Sieczkowska, dr inż. K. Antosik, dr hab. E. Krzęcio-Nieczyporuk, dr inż. A. Zybert, prof. dr hab. M. Koćwin-Podsiadła, Katedra Hodowli Trzody Chlewnej i Oceny Mięsa, Wydz. Przyrodniczy, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce

być diagnozowane dzięki niektórym właściwościom elektrycznym mięśni zwierząt, takim jak przewodność czy pojemność [22]. Wraz ze wzrostem wymagań konsumenta wzrasta również zapotrzebowanie na szybką ocenę cech jakościowych mięsa. Wykorzystywane w przemyśle mięsnym metody obejmują przede wszystkim pomiar pH po 45 - 60 min oraz po 24 h od uboju, a także oznaczenie parametrów glikolityczno-energetycznych. Wymienione metody polegają na inwazyjnym bezpośrednim (tzw. *online*) badaniu mięśni po uboju zwierząt lub laboratoryjnie w pobranych próbkach. Przemysł mięsny poszukuje metod szybkich, tanich, precyzyjnych, a przede wszystkim nieinwazyjnych oraz wykonywanych w krótkim czasie *post mortem*. Alternatywą inwazyjnego badania jakości mięsa i określania w nim przemian glikolityczno-energetycznych jest wykorzystanie metod spektroskopii absorpcyjnej i spektroskopii Ramana [21].

Celem niniejszej pracy było określenie przydatności takich parametrów, jak: zawartość kwasu mlekowego i glikogenu, pH_{45} i przewodność elektryczna (EC_2) w mięśni *Longissimus lumborum* (LL) do oceny jakości wieprzowiny.

Material i metody badań

Badania przeprowadzono w sezonie wiosenno-letnim 2008 r. na materiale 80 tuczników trzech grup rasowych (landrance \times yorkshire) \times duroc - (L \times Y) \times D; (landrance \times yorkshire) \times hampshire - (L \times Y) \times H; (landrance \times yorkshire) \times (duroc \times pietrain) - (L \times Y) \times (D \times P), z równym udziałem płci w każdej z grup rasowych.

Tucznikom zapewniano jednakowe warunki utrzymania i żywienia (mieszanek pełnoporcjowe stosownie do wieku). Uboju zwierząt dokonywano w sezonie wiosennym 2 - 4 h po przebytych transporcie (300 km) z wykorzystaniem oształamiania elektrycznego (system INARCO) i wykrwawianiem w pozycji leżącej. Zwierzęta do doświadczenia były wybierane losowo. Masę tuszy ciepłej (mtc) ustalano z dokładnością do 0,1 kg 35 min po uboju na kolejkowej wadze elektronicznej. Zawartość mięsa w tuszy szacowano za pomocą aparatu ultradźwiękowego ULTRA-FOM 300 duńskiej firmy SFK Technology. Oceniany materiał przebadano pod względem obciążenia allelem T genu *RYRI*, z zastosowaniem metody PCR/RFLP [10]. Wśród przebadanych zwierząt w zakresie genu *RYRI* wszystkie osobniki były wolne od allelu T.

Oceny jakości mięśnia *Longissimus lumborum* (LL), po uboju zwierząt, dokonywano na podstawie następujących parametrów: potencjał glikolityczny (PG) i jego składowe tj. zawartość glikogenu i kwasu mlekowego, stopień zakwaszenia tkanki mięśniowej (pH), przewodność elektryczna (EC), tempo rozkładu ATP wyrażone wskaźnikiem $R_1 = \text{IMP}/\text{ATP}$, jasność barwy (L^*), wyciek naturalny (WN) oraz zdolność utrzymywania wody własnej przez mięso (WHC).

Potencjał glikolityczny i jego składowe określano w próbach pobranych z mięśnia LL 45 min *post mortem*. Wyliczano go z równania opracowanego przez Monina i Sel-

liera [11]. Zawartość glikogenu oznaczano metodą Dalrymple'a i Hamma [3], a kwasu mlekowego według Bergmeyera [2]. Pomiaru pH dokonywano bezpośrednio w tkance mięśnia LL 45 min, 2, 3, 24, 48, 96 i 144 h *post mortem*, stosując pH-metr MASTER firmy Dramiński. Przewodność elektryczną mierzono konduktometrem LF-Star firmy Matthäus po 2, 3 i 24 h po uboju. Jasność barwy (L^*) tkanki mięśniowej określano przy użyciu aparatu Minolta CR 310 24 h po uboju. Wartość wskaźnika R_1 określano 45 min *post mortem* metodą Honikela i Fischer [6]. WHC oznaczano 24 h *post mortem* metodą Graua-Hamma [5] w modyfikacji Pohji i Niniivaary [17], a wyciek naturalny – według Prange i wsp. [18] 8, 96 i 144 h *post mortem*. Ponadto w próbkach pobranych z mięśnia LL określano skład podstawowy: zawartość wody i suchej masy według PN-ISO 1442:2000 [14], białka ogólnego metodą Kjeldahla zgodnie z PN-75/A-04018 [15] i tłuszczu śródmięśniowego (IMF) metodą Soxhletha zgodnie z PN-ISO 1444:2000 [16].

Przydatność oznaczania zawartości kwasu mlekowego i glikogenu oraz pomiarów EC_2 i pH_{45} mięśnia LL w ocenie jakości wieprzowiny oszacowano metodą regresji i korelacji prostoliniowej. Obliczenia wykonano w programie Statistica PL 6.0. Charakterystykę materiału badawczego przedstawiono w tab. 1., w postaci wartości średnich (\bar{x}) i odchyłeń standardowych (s).

Wyniki i dyskusja

Oceniany materiał rzeźny charakteryzował się zawartością mięsa w tuszy na poziomie ok. 58 %, przy masie tuszy ciepłej 85 kg. Należy zaznaczyć, że zarówno zawartość mięsa w tuszy, jak i masa tuszy ciepłej charakteryzowały się małą zmiennością wyrażoną w postaci odchylenia standardowego tj. odpowiednio: 2,85 % i 2,55 kg. Analizowany materiał doświadczalny odznaczał się dobrą jakością mięsa, zarówno pod względem cech fizykochemicznych, jak i przydatności kulinarnej (tab. 1).

W niniejszych badaniach wyliczono współczynniki korelacji fenotypowej prostej i współczynniki regresji dla zależności pomiędzy zawartością glikogenu, kwasu mlekowego oznaczonych 45 min *post mortem*, zakwaszeniem tkanki mięśnia *Longissimus lumborum* pH_{45} oraz przewodnością elektryczną 2 h po uboju (EC_2) a szeregiem cech jakości mięsa celem oszacowania stopnia przydatności powyższych pomiarów w ocenie jakości mięsa wieprzowego (tab. 2).

Stwierdzone ($p \leq 0,01$) ujemne zależności pomiędzy zawartością glikogenu a zakwaszeniem tkanki mięśniowej od 24 do 144 h *post mortem* (odp. $pH_{24} - r = -0,49$, $pH_{48} - r = -0,55$, $pH_{96} - r = -0,46$ oraz $pH_{144} - r = -0,47$) mogą decydować o przydatności tych pomiarów do wyodrębnienia mięsa kwaśnego. Odnosząc się do powyższego, wskazane jest zastąpienie pomiaru zawartości glikogenu oznaczonego 45 min po uboju pomiarem pH_{24} lub pH_{48} mięśnia LL. Z kolei uzyskane istotne (przy $p \leq 0,01$) zależności korelacyjne pomiędzy zawartością glikogenu w tkance mięśnia LL a wyciekiem naturalnym 96 i 144 h *post mortem* (odp. $r = 0,34^{**}$ i $r = 0,38^{**}$) oraz

istotne zależności z WHC ($r = 0,29^*$) wskazują na możliwość wykorzystania parametru zawartości glikogenu 45 min *post mortem* przy wyodrębnianiu mięsa ciekącego (tab. 2).

Tabela 1

Charakterystyka mięśnia *Longissimus lumborum* badanych świń.
Profile of *Longissimus lumborum* muscle in pigs studied.

Cecha / Trait	$\bar{x} \pm s / SD$
Masa tuszy ciepłej / Hot carcass weight [kg]	85,13 \pm 2,55
Zawartość mięsa w tuszy / Meat content in carcass [%]	57,64 \pm 2,85
Potencjał glikolityczny / Glycolytic potential [$\mu\text{mol/g}$]	138,71 \pm 34,60
Glikogen - Glycogen [$\mu\text{mol/g}$]	47,30 \pm 16,97
Kwas mlekowy - Lactic acid [$\mu\text{mol/g}$]	44,11 \pm 4,88
Zawartość wody - Water content [%]	74,07 \pm 1,20
Zawartość suchej masy - Dry matter content [%]	25,69 \pm 1,69
Zawartość białka ogólnego - Protein content [%]	22,95 \pm 0,73
Zawartość tłuszczu śródmięśniowego - Intramuscular fat content [%]	1,75 \pm 0,79
pH ₄₅ LL	6,54 \pm 0,18
pH ₂ LL	6,39 \pm 0,22
pH ₃ LL	6,23 \pm 0,23
pH ₂₄ LL	5,68 \pm 0,12
pH ₄₈ LL	5,48 \pm 0,13
pH ₉₆ LL	5,51 \pm 0,15
pH ₁₄₄ LL	5,54 \pm 0,14
R ₁	0,91 \pm 0,06
EC ₂ LL - Electrical conductivity [mS/cm]	2,72 \pm 0,78
EC ₃ LL - Electrical conductivity [mS/cm]	3,19 \pm 1,00
EC ₂₄ LL - Electrical conductivity [mS/cm]	4,30 \pm 1,55
Jasność barwy - Colour brightness [L*]	54,73 \pm 2,62
Wyciek naturalny 48 h - Drip loss [%]	5,38 \pm 2,76
Wyciek naturalny 96 h - Drip loss [%]	8,74 \pm 3,02
Wyciek naturalny 144 h - Drip loss [%]	10,95 \pm 3,14
WHC - Water holding capacity [cm ²]	5,62 \pm 1,49

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x} \pm s / SD$ - wartość średnia \pm odchylenie standardowe (s / SD) / mean value \pm standard deviation;

n = 80

W badaniach Zyberta i wsp. [23], przeprowadzonych na grupie mieszańców z udziałem rasy duroc po stronie ojcowskiej - ($L \times Y$) \times D, stwierdzono związek potencjału glikolitycznego z szeregiem cech jakości mięsa. Analogicznie, jak w badaniach własnych, ww. autorzy stwierdzili udowodnioną statystycznie ujemną zależność

po między potencjałem glikolitycznym a zakwaszeniem tkanki mięśniowej 24, 48, 96 i 144 h *post mortem* i dodatnią korelację z wyciekami naturalnymi 96 i 144 h po uboju oraz ze zdolnością utrzymywania wody własnej przez mięso (WHC). Koćwin-Podsiadła i wsp. [9] (na materiale linii pbz-23) oraz Przybylski i wsp. [19] (na mieszańcach wbp: (wbp × pbz) × P; (wbp × pbz) × P-76)) również stwierdzili ujemną i statystycznie istotną zależność potencjału glikolitycznego i pH końcowego. Oksbjerg i wsp. [12] potwierdzili statystycznie ujemną korelację fenotypową prostą tylko pomiędzy glikogenem a pH końcowym.

Tabela 2

Współczynniki korelacji fenotypowej prostej (r) oraz regresji (b) pomiędzy kwasem mlekowym, zawartością glikogenu, pH₄₅, EC₂ a cechami jakości mięsa wieprzowego.

Coefficients of phenotypic simple correlation (r) and regression (b) among lactic acid, content of glycogen, pH₄₅, EC₂, and quality traits of pork meat.

Korelowane cechy Trait being correlated		Glikogen Glycogen	Kwas mlekowy Lactic acid	pH ₄₅ LL	EC ₂
Potencjał glikolityczny Glycolytic potential	r	0,95**	0,22NS	-0,06NS	0,17NS
	b	1,94**	-	-	-
Glikogen Glycogen	r	-	-0,10NS	0,03NS	0,02NS
	b	-	-	-	-
Kwas mlekowy Lactic acid	r	-0,10NS	-	-0,72**	0,34**
	b	-	-	-44,08**	4,74**
Zawartość wody Water content	r	0,04NS	0,13NS	-0,11NS	0,54**
	b	-	-	-	0,82**
Zawartość suchej masy Dry matter content	r	0,03NS	-0,13NS	0,07NS	-0,49**
	b	-	-	-	-1,02**
Zawartość białka ogólnego Protein content	r	-0,13NS	-0,05NS	-0,07NS	-0,33**
	b	-	-	-	-0,33**
Zawartość tłuszczu śródmięśniowego Intramuscular fat content	r	-0,23NS	-0,25NS	0,24NS	-0,47**
	b	-	-	-	-0,47**
pH ₄₅ LL	r	0,17NS	-0,72**	-	-0,37**
	b	-	-0,01**	-	-0,08**
pH ₂ LL	r	0,08NS	-0,66**	0,83**	-0,42**
	b	-	-0,01**	1,07**	-0,12**
pH ₃ LL	r	0,004NS	-0,70**	0,82**	-0,50**
	b	-	-0,01**	1,08**	-0,15**
pH ₂₄ LL	r	-0,49**	-0,36**	0,14NS	-0,25*
	b	-0,003**	-0,004**	-	-0,04*
pH ₄₈ LL	r	-0,55**	-0,26**	0,16NS	-0,18NS
	b	-0,004	-0,003**	-	-
pH ₉₆ LL	r	-0,46**	-0,19NS	0,10NS	-0,33**
	b	-0,004**	-	-	-0,06**
pH ₁₄₄ LL	r	-0,47**	-0,25*	0,15NS	-0,40**
	b	-0,004**	-0,003*	-	-0,08**
R ₁	r	-0,01NS	0,50**	-0,47**	0,18NS
	b	-	0,003**	-0,17**	-

EC ₂ LL	r	0,02NS	0,34**	-0,37**	-
Electrical conductivity 2 h	b	-	0,05**	-1,62**	-
EC ₃ LL	r	-0,27*	0,46**	-0,38**	0,73**
Electrical conductivity 3 h	b	-0,02*	0,05**	-2,51**	1,01**
EC ₂₄ LL	r	-0,11NS	0,57**	-0,51**	0,68**
Electrical conductivity 24 h	b	-	0,08**	-4,52**	1,37**
Jasność barwy	r	0,32**	-0,02NS	0,04NS	0,08NS
Colour Brightness [L*]	b	0,05**	-	-	-
Wyciek naturalny 48 h	r	0,16NS	0,40**	-0,35**	0,38**
Drip loss	b	-	0,10**	-5,45**	1,35**
Wyciek naturalny 96 h	r	0,34*	0,44**	-0,40**	0,40**
Drip loss	b	0,06*	0,12**	-6,97**	1,55**
Wyciek naturalny 144 h	r	0,38**	0,44**	-0,24**	0,40**
Drip loss	b	0,07**	0,13**	-6,12**	1,61**
WHC	r	0,29*	0,30*	-0,24*	0,39**
Water holding capacity	b	0,02*	0,04*	-2,08*	0,73**

Objaśnienia: / Explanatory notes:

NS - statystycznie nieistotne / statistically insignificant; ** statystycznie istotne przy $p \leq 0,01$ / significant at $p \leq 0,01$; * statystycznie istotne przy $p \leq 0,05$ / statistically significant at $p \leq 0,05$.

W niniejszych badaniach udowodniono statystycznie (przy $p \leq 0,01$ i przy $p \leq 0,05$) zależności pomiędzy zawartością kwasu mlekowego a większością ocenianych cech i właściwości fizykochemicznych, z wyjątkiem pH₉₆, jasności barwy oraz zasobów glikolitycznych 45 min *post mortem*. Nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnych zależności pomiędzy zawartością kwasu mlekowego w tkance mięśnia LL a jej podstawowym składem chemicznym (tab. 2).

Na szczególną uwagę zasługuje istotna zależność ($p \leq 0,01$) pomiędzy zawartością kwasu mlekowego 45 min *post mortem* a pH₄₅ mięśnia LL ($r = -0,72^{**}$ i $b_{xy} = -0,01^{**}$). Na podstawie uzyskanej wartości współczynnika regresji stwierdzono, że wzrost zawartości kwasu mlekowego 45 min *post mortem* o 1 $\mu\text{mol/g}$ tkanki mięśniowej przyczyni się do obniżenia pH₄₅ mięśnia LL o 0,01 jednostki, co przy wzroście zawartości kwasu mlekowego o 10 $\mu\text{mol/g}$ tkanki mięśniowej spowoduje spadek początkowego pH aż o 0,10 jednostki. Powyższe tendencje są bardzo ważne z punktu widzenia przebiegu glikogenolizy w początkowym okresie po uboju (do 1 h), co świadczy o możliwości wykorzystania tych parametrów w diagnozowaniu mięsa z syndromem PSE (jasnego, miękkiego, wodnisteo) (tab. 2).

Istnieje możliwość zastąpienia pomiaru pH w warunkach przemysłowych zakładów mięsnych pomiarem kwasu mlekowego 45 min *post mortem* zobjektywizowanym poprzez wykorzystanie zautomatyzowanego aparatu pracującego na zasadzie spektroskopii laserowej. Takie podejście zostało już wstępnie opracowane i zaprezentowane podczas Międzynarodowego Kongresu Nauk o Mięsie i Technologii (ICOMST) w Kopenhadze przez badaczy Instytutu Fizyki Jądrowej w Berlinie [21], aczkolwiek

metoda ta nie została jeszcze dostosowana do potrzeb diagnostyki odchyleń jakościowych mięsa w warunkach przemysłowych.

Udowodnioną (analogicznie jak w niniejszej pracy) statystycznie ujemną zależność pomiędzy zawartością kwasu mlekowego a pH_1 stwierdzili Koćwin-Podsiadła i wsp. [8], Przybylski i wsp. [19] oraz Edwards i wsp. [4].

Z kolei, potwierdzone statystycznie w badaniach własnych, zależności pomiędzy zawartością kwasu mlekowego a pH_{48} mięśnia LL ($r = -0,26^{**}$), wyciekami naturalnym w całym okresie przechowywania od 24 do 144 h *post mortem*, przewodnością elektryczną 2, 3 i 24 h *post mortem* z całą pewnością wskazują na możliwość wykorzystania kwasu mlekowego jako wyznacznika w diagnozowaniu mięsa kwaśnego oraz ciekącego (tab. 2).

W niniejszym eksperymencie wyliczono również współczynniki korelacji fenotypowej prostej i współczynniki regresji pomiędzy pH_{45} oraz przewodnością elektryczną mięśnia LL 2 h *post mortem* a wieloma cechami jakości mięsa (tab. 2).

Udowodniono statystycznie istotne bądź wysoko istotne zależności ($p \leq 0,01$, $p \leq 0,05$) pH_{45} mięśnia LL, jak również EC_2 mięśnia LL z zawartością kwasu mlekowego, ze wskaźnikiem przemian energetycznych - R_1 , z zakwaszeniem tkanki mięśniowej do 144 h po uboju i z przewodnością elektryczną mierzoną 2 h i 24 h po uboju, a także z wyciekami soku mięśniowego w trakcie przechowywania do 144 h *post mortem*. Na podstawie powyższych wyników jednoznacznie potwierdzono możliwość wykorzystania zakwaszenia tkanki mięśniowej *post mortem* po 1 h od uboju (pH_{45}) i przewodności elektrycznej 2 h po uboju (EC_2) jako wyznaczników (łatwo mierzalnych w zakładach mięsnych) w diagnozowaniu mięsa typu PSE i ciekącego (tab. 2).

Koćwin-Podsiadła i wsp. [9] w eksperymencie przeprowadzonym na materiale tuczników pbz-23 i wbp x P-76 udowodnili statystycznie – jak w niniejszej pracy – zależności pomiędzy pH_1 a R_1 na poziomie $r = 0,37^{**}$. Z kolei Whitman i wsp. [22], poddawszy badaniom tuczniaki o nieznanym pochodzeniu, uzyskali również (jak w niniejszym eksperymencie) wysokie, udowodnione statystycznie współczynniki korelacji fenotypowych pomiędzy przewodnością elektryczną 90 min *post mortem* (EC_{90}) a pH_{45} oraz EC_{90} a R_1 (odp. $R = -0,73^{**}$ oraz $R = 0,89^{**}$). Podobnych obserwacji dokonali Olivier i wsp. [13] po przeprowadzeniu badań na loszkach ras: wielka biała, landrace, landrace belgijska, pietrain, duroc ($\text{EC}_2 \times \text{pH}_{45}$: $r = -0,77^{**}$ i $\text{EC}_2 \times \text{pH}_{24}$: $r = -0,25^{**}$) oraz Antosik i wsp. [1] w doświadczeniu wykonanym na materiale tuczników pogłowia masowego oraz mieszańców L \times D, L \times Y i linii 890 ($\text{EC}_2 \times \text{pH}_{45}$: $r = -0,30^{**}$).

Wnioski

1. Wykazano, że spośród czterech analizowanych parametrów, tj. zawartość kwasu mlekowego i glikogenu oraz pH mierzone 45 min *post mortem* oraz przewodność

- elektryczna mierzona 2 h *post mortem* największą przydatność w ocenie jakości mięsa mają pomiary zawartości kwasu mlekowego i EC₂ mięśnia LL.
2. Potwierdzony statystycznie związek przewodności elektrycznej 2 h *post mortem* z tempem przebiegu glikolizy do 45 min po uboju świadczy o możliwości wykorzystania tego parametru do wykrywania mięsa z syndromem PSE.
 3. Potwierdzone statystycznie zależności pomiędzy EC₂ a zakwaszeniem tkanki mięśniowej (od 2 do 144 h) oraz udowodnione zależności zawartości glikogenu oznaczonego 45 min *post mortem* z zakwaszeniem tkanki mięśniowej (od 24 do 144 h) świadczą o możliwości wykorzystania – głównie tego parametru – w diagnozowaniu mięsa kwaśnego. Udowodnione statystycznie zależności EC₂ 2 h *post mortem* z wyciekami naturalnymi w całym okresie przechowywania mięsa i z WHC oraz zawartości glikogenu oznaczonego 45 min *post mortem* z ww. parametrami (WN, WHC) świadczą o możliwości ich wykorzystania do diagnozowania mięsa ciekącego.
 4. Potwierdzona statystycznie zależność pomiędzy zawartością kwasu mlekowego a pH 48 h *post mortem* oraz z wyciekami naturalnymi w całym okresie przechowywania mięsa wskazuje na możliwość wykorzystania zawartości kwasu mlekowego 45 min *post mortem* jako wyznacznika w diagnozowaniu mięsa typu: PSE, kwaśnego i ciekącego.
 5. Wartość współczynnika regresji ($b_{xy} = -0,01$) dowodzi, że wzrost zawartości kwasu mlekowego 45 min *post mortem* o 10 $\mu\text{mol/g}$ tkanki mięśniowej przyczynia się do obniżenia pH₄₅ mięśnia LL aż o 0,1 jednostki.

Literatura

- [1] Antosik K., Krzęcio E., Koćwin-Podsiadła M., Zybert A., Sieczkowska H.: Związek przewodnictwa elektrycznego z wybranymi cechami jakości mięsa wieprzowego. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 2003, **4** (37) Supl., 11-21.
- [2] Bergmeyer H.U.: *Methods of enzymatic analysis*. Academic Press., New York, 1974.
- [3] Darlymple R.H., Hamm R.: A method for the extracting of glycogen and metabolites from a single muscle sample. *J. Food Technol.*, 1973, **8**, 439-444.
- [4] Edwards L.N., Engle T.E., Correa J.A., Paradis M.A., Grandin T., Anderson D.B.: The relationship between exsanguination blood lactate concentration and carcass quality in slaughter pigs. *Meat Sci.*, 2010, **85**, 435-440.
- [5] Grau R., Hamm R.: Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasserbindung in Fleisch-Wirt., *Fleischwirtschaft*, 1952, **4**, 295-297.
- [6] Honkiel K.O., Fischer H.: A rapid method for the detection of PSE and DFD porcine muscles. *J. Food Sci.*, 1977, **42**, 1633-1636.
- [7] Koćwin-Podsiadła M., Krzęcio E., Kurył J., Pospiech E., Grześ B., Zybert A., Sieczkowska H., Antosik K., Łyczyński A.: Wpływ form polimorficznych wybranych genów na mięsność oraz właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne tkanki mięśniowej. W: *Podstawy genetyki molekularnej bydła i trzody chlewnej*. Red. M. Świtoński, Wyd. AR., Poznań 2004, 259-329.

- [8] Koćwin-Podsiadła M., Przybylski W., Kurył J., Talmant A., Monin G.: Muscle glycogen level and meat quality in pigs of difference halothane genotypes. *Meat. Sci.*, 1995, **40**, 121-125.
- [9] Koćwin-Podsiadła M., Przybylski W., Kaczorek S., Krzęcio E.: Charakterystyka wydajności technologicznej mięsa wieprzowego typu PSE "Acid Meat" i normalnego. Materiały XXVIII Sesji Naukowej KTChŻ PAN, Warszawa 1996.
- [10] Kurył J., Korwin-Kossakowska A.: Genotyping of HAL locus by PCR method explains some cases of incomplete penetration of Halⁿ gene. *Anim. Sci. Pap. Rep.*, 1993, **11**, 271-277.
- [11] Monin G., Sellier P.: Pork of low technological quality with a normal rate of muscle pH fall in the immediate post mortem period: the case of the Hampshire breed. *Meat. Sci.*, 1985, **13**, 49-63.
- [12] Oksbjerg N., Henckel P., Andersen S., Pedersen B.: Genetic Variation in Muscle Glycerol, Glycogen and Pigment in Danish Pure Breed Pigs. 47th Int. Congress of Meat. Sci. and Technol., Kraków 2001, 138-139.
- [13] Oliver M.A., Gispert M., Diestre A.: The measurement of light scattering and electrical conductivity for the prediction of PSE pig meat at various times post mortem. *Meat. Sci.*, 1991, **29**, 141-151.
- [14] PN-ISO 1442:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości wody (metoda odwoławcza).
- [15] PN-75/A-04018. Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- [16] PN-ISO 1444:2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu wolnego.
- [17] Pohja N.S., Ninivaara F.P.: De Bestimmung der Wasserbindung des Fleisches mittels der Constantdruckmethoden. *Fleischwirt.*, 1957, **9**, 193-195.
- [18] Prange H., Jugrtr L., Scharner E.: Untersuchungen zur Muskelfleischqualität beim Schwein. *Arch. Exper. Vet. Med. Leipzig*, 1977, **9**, **31** (2), 235-248.
- [19] Przybylski W., Koćwin-Podsiadła M., Kaczorek S., Krzęcio E.: The relationship between glycolytic potential of porcine muscles and ultimate pH and processing yield of meat. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1998., **7/48**, 1, 83-88.
- [20] Przybylski W., Monin G., Koćwin -Podsiadła M., Krzęcio E.: Glycogen metabolism in muscle and its effects on meat quality in pigs – a mini review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2006, **3**, 257-262.
- [21] Schmidt H., Kronfeld H.D., Schwägele F.: Hand-held Raman-Sensor for In-situ Characterization of Meat. 55th Int. Congress of Meat. Sci. Technol., Copenhagen, 2009, 272.
- [22] Whitman T.A., Forvest J.C., Morgan M.T., Okos M.R.: Electrical Measurement for detecting early post mortem changes in porcine muscle. *J. Anim. Sci.*, 1996, **74**, 80-90.
- [23] Zybert A., Krzęcio E., Sieczkowska H., Antosik K., Podsiadły W., Koćwin-Podsiadła M.: Związek potencjału glikolitycznego z wybranymi cechami fizyko-chemicznymi i funkcjonalnymi tkanki mięśnía *Longissimus Lumborum* z uwzględnieniem systemu chłodzenia tusz. *Rocz. Nauk. PTZ*, 2008, **4** (3), 301-309.

USEFULNESS OF SELECTED PARAMETERS DETERMINED 45 MINUTES POST MORTEM IN *LONGISSIMUS LUMBORUM* MUSCLE TO EVALUATE PORK QUALITY

S u m m a r y

The objective of the research performed was to evaluate the usefulness of the following parameters: contents of lactic acid and glycogen, pH₄₅, and electrical conductivity (EC₂) in *Longissimus Lumborum* muscle (LL) to evaluate the quality of pork. The above named parameters were determined 45 min *post mortem*, and, additionally, the electrical conductivity was measured 2, 3 i 24 h after slaughter. It was proved that the determination of the content of lactic acid and EC₂ in the LL muscle was more useful for

the pork quality evaluation. This is confirmed by the statistically significant correlations among those parameters and the majority of physical-chemical properties of the LL muscle. The statistically significant negative correlation ($p \leq 0.01$) between the content of lactic acid determined 45 min *post mortem* and the pH₄₅ value of the LL muscle ($r = -0.72^{**}$) suggests the usefulness of those parameters in evaluating the pork quality. The increase (45 min *post mortem*) in the lactic acid content by 10 $\mu\text{mol}/1$ g of the muscle tissue contributes to the decrease in pH₄₅ of the LL muscle by as much as 0.1 unit.

Key words: fatteners, glycogen, lactic acid, pH, electrical conductivity, correlations ☒

URSZULA TRIL, ANNA M. SALEJDA, GRAŻYNA KRASNOWSKA

ZASTOSOWANIE HYDROLIZATÓW Z BIAŁEK JAJ W PRODUKCJI MODELOWYCH PRZETWORÓW MIĘSNYCH

Streszczenie

Celem pracy była próba zastosowania hydrolizatów białek żółtka i części białkowej jaja oraz hydrolizatu białek masy jaja przepiórczego do produkcji modelowych przetworów mięsnych oraz ocena ich wpływu na parametry technologiczne, teksturę oraz barwę wyrobów eksperymentalnych. Farsze zawierające mięso wieprzowe, słoninę oraz preparaty białkowe poddano obróbce cieplnej w łaźni wodnej (do temperatury 72 °C w centrum geometrycznym próby) i przechowywano przez 24 h w warunkach chłodniczych (2 ± 1 °C). W gotowych produktach analizowano wyciek termiczny i wydajność produkcji, określono profil tekstury oraz oznaczono składowe barwy w systemie CIE L*a*b*. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek hydrolizatów białek żółtka jaja oraz masy jaja przepiórczego nie wpłynął na wielkość wycieku termicznego oraz przyczynił się do zwiększenia wydajności modelowych przetworów mięsnych. Wartości parametrów tekstury doświadczalnych przetworów, tj. twardości, spoistości, sprężystości, żuwalności oraz gumowatości różniły się znacząco w zależności od rodzaju zastosowanego preparatu oraz od ilości jego dodatku. Podobne tendencje zaobserwowano w czasie analizy barwy gotowych produktów. Bardziej intensywny ton barwy czerwonej stwierdzono w eksperymentalnych przetworach mięsnych wariantu produkcyjnego, w którym zastosowano hydrolizat białek części białkowej jaja.

Słowa kluczowe: modelowe przetwory mięsne, hydrolizaty białkowe z jaj, właściwości funkcjonalne

Wprowadzenie

Mięso i jego przetwory są ważnym źródłem białka, tłuszczu, egzogennych aminokwasów, związków mineralnych, witamin oraz innych składników odżywczych [4]. Z uwagi na rosnące ceny surowca mięsnego, jak również w celu stworzenia produktów innowacyjnych, producenci wykorzystują w procesie technologicznym różnorodne dodatki białkowe, często o właściwościach funkcjonalnych, kształtujących jakość produktów finalnych. Do najważniejszych z nich zalicza się hydrolizaty białkowe. Ich powszechne zastosowanie związane jest z właściwościami emulgującymi, zdolnością

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

do żelowania, wiązania wody, tłuszczu i związków aromatycznych oraz do stabilizowania i formowania piany [3]. W przemyśle mięsnym stosuje się m.in. preparaty białkowe z soi, pszenicy oraz serwatki.

Jaja kurze oraz jaja innych gatunków ptaków, takich jak: kaczki, przepiórki i strusie są bogatym źródłem białek o różnorodnych właściwościach biologicznych oraz fizykochemicznych [7]. Białka jaja, pochodzące głównie z części białkowej, wykazują właściwości funkcjonalne związane między innymi z interakcjami, które zachodzą pomiędzy takimi białkami jak: owoalbumina, konalbumina, lizozym, owomucyna i białkami o mniejszej masie cząsteczkowej. Mogą stanowić alternatywę dla białek uzyskanych z roślin czy mleka i z tych względów są również interesującym surowcem dla przemysłu spożywczego [10].

Duże postępy w produkcji preparatów białkowych wykorzystywanych w przemyśle spożywczym prowadzą do uzyskania produktów o różnej postaci, stanie fizykochemicznym oraz zawartości białka, co przekłada się na zróżnicowany wpływ na właściwości produktu finalnego. Na cechy gotowego produktu ma wpływ nie tylko rodzaj stosowanego preparatu, ale również właściwości pozostałych surowców i dodatków wykorzystywanych podczas produkcji. Obecnie wiele uwagi poświęca się preparatom białkowym z soi oraz serwatki. Temat ten jest dobrze poznany, stąd też poszukiwanie innych źródeł białek oraz produktów ich hydrolizy aktywnych biologicznie i mających korzystne właściwości funkcjonalne stało się celem pracy wielu grup badawczych. Eksperymentalne układy modelowe symulujące postępowanie technologiczne, w ściśle określonych i kontrolowanych warunkach, pozwalają śledzić interakcje zachodzące między białkowymi dodatkami funkcjonalnymi a innymi składnikami recepturowymi.

Celem niniejszej pracy była próba zastosowania jajecznych hydrolizatów białkowych, stanowiących produkty uboczne w procesie ekstrakcji substancji bioaktywnych z jaj, do produkcji modelowych przetworów mięsnych oraz ocena ich wpływu na parametry technologiczne, teksturę oraz barwę wyrobów eksperymentalnych.

Materiał i metody badań

Materiał doświadczalny stanowiły modelowe przetwory mięsne wyprodukowane z surowca mięsnego i tłuszczowego (szynka wieprzowa kl. 1, słonina kl.1) dostarczone przez Zakład Przetwórstwa Mięsnego „Edward i Grzegorz Dworeccy“ z Golejewa oraz z udziałem dodatków funkcjonalnych, tj. peklosoli (2 %, Solino S.A., Inowrocław), izoaskorbinianu sodu (0,07 %, ZHU „Żuk-Pol“, Wrocław) oraz doświadczalnych hydrolizatów białkowych. Hydrolizaty białkowe zostały wytworzone we Wrocławskim Parku Technologicznym. Substratem do ich produkcji były preparaty białkowe stanowiące produkty uboczne w procesie ekstrakcji substancji bioaktywnych z jaj (m.in. lizozymu, cystatyny oraz fosfolipidów). W badaniach wykorzystano białkowe dodatki funkcjonalne otrzymane w wyniku enzymatycznej hydrolizy następujących substratów:

- a) suszonego i rozdrobnionego preparatu białkowego uzyskanego po ekstrakcji fosfolipidów z żółtek jaj kurzych (preparat HEY – zawartość białka 59 %),
- b) suszonego i rozdrobnionego preparatu białkowego uzyskanego po izolacji lizozymu z części białkowej jaj kurzych (preparat HEW – zawartość białka 79 %),
- c) suszonego i rozdrobnionego preparatu białkowego uzyskanego po ekstrakcji fosfolipidów z masy jaj przepiórczych (preparat PP – zawartość białka 58 %).

W doświadczeniu zastąpiono 1% (1. wariant produkcji), 2 % (2. wariant produkcji) oraz 3 % (3. wariant produkcji) całkowitej zawartości białka, wprowadzonego z surowcem mięsnym, równoważną ilością preparatów białkowych. Stopień substytucji został ustalony na podstawie przeprowadzonych prób pilotażowych. Skład recepturowy modelowych przetworów opracowano na podstawie wyników przeprowadzonej analizy składu chemicznego surowców, a proporcje mięsa i tłuszczu użytych do produkcji dobrano w ten sposób, aby zawartość białka w farszu wynosiła 12 %. Próbę kontrolną stanowił przetwór mięsny wyprodukowany bez udziału hydrolizatów (wariant K).

Proces produkcji modelowych przetworów mięsnych obejmował homogenizację surowców podstawowych wraz z dodatkami recepturowymi w urządzeniu Büchi Mixer B-400 (9000 rpm, 3 s) z utrzymaniem temp. farszu poniżej 10 °C. Gotowym farszem (60 g ± 3 g) napełniano polipropylenowe pojemniki (ø 25 mm, dł. 120 mm). Następnie przeprowadzano obróbkę termiczną w łaźni wodnej, w czasie pozwalającym na uzyskanie temperatury 72 °C w centrum geometrycznym prób. Produkty finalne wychładzano lodem do temp. 20 °C, osuszano, pakowano próżniowo i przechowywano w komorze chłodniczej (temp. 2 ± 1 °C) przez 24 h.

W gotowych modelowych przetworach mięsnych, w każdej z trzech serii doświadczalnych, oznaczano wielkość wycieku termicznego metodą Pohji [13] oraz wydajność produktu poprzez określenie stosunku ilości uzyskanego produktu finalnego do ilości wsadu mięsno-tłuszczowego użytego do produkcji. Ponadto przeprowadzano analizę profilu tekstury, wykorzystując urządzenie do badań wytrzymałościowych Zwick/Roell Z010. Do analizy używano cylindrycznych próbek o wymiarach 15 × 25 mm (wysokość × średnica podstawy). Ściskanie prób wykonywano pomiędzy dwoma równoległymi płytkami (prędkość przesuwu głowicy – 60 mm/min). Próby ściszano dwukrotnie do 50 % odkształcenia przy czasie relaksacji wynoszącym 30 s. Oceniano następujące parametry tekstury: twardość [N], spoiistość [-], sprężystość [mm], gumowatość [N], zuwalność [Nm]. Pomiar składowych barwy modelowych przetworów w skali $L^*a^*b^*$, w systemie CIE Lab, wykonywano przy użyciu kolorymetru odbiciowego Minolta CR-200b. Oznaczenia wykonywano bezpośrednio po przekrojeniu batonów oraz po 1 i 24 h ekspozycji na działanie światła jarzeniowego o natężeniu 250 lx. Na podstawie wartości parametrów L^* (jasność barwy), a^* (udział barwy czerwonej) i b^* (udział barwy żółtej) obliczano odcień

barwy O ($\text{tg}^{-1}b^*/a^*$), nasycenie barwy N $\left(\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}\right)$ oraz zmianę barwy ΔE $\left(\sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}\right)$.

Analizę statystyczną wyników opracowano w programie statystycznym Statistica ver. 9.0, przeprowadzając jedno- i dwuczynnikową analizę wariancji. Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem Duncana przy poziomie istotności $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Stwierdzono, że podczas obróbki cieplnej doświadczalnych farszów mięsno-tłuszczowych nastąpił ubytek ich masy, udokumentowany w badaniach wartościami wycieku termicznego (tab. 1). Wielkości te mieściły się w przedziale od 1,80 do 14,37 %. Zastąpienie białek mięśniowych hydrolizatami białkowymi z jaj miało znaczący wpływ na wielkość wycieku termicznego tylko w przypadku dodatku hydrolizatu białek części białkowej jaja (HEW) w ilości 2 % i 3 % (zwiększenie wycieku termicznego odpowiednio do 11,08 i 14,37 %). W przypadku zastosowania do produkcji modelowych przetworów mięsnych hydrolizatu białek żółtka jaja (HEY) oraz masy jaja przepiórczego (PP) na poziomie 1, 2 i 3 % nie wykazano statystycznie istotnych różnic między wartościami parametru tych prób i przetworu kontrolnego. Wprowadzanie do receptury farszów mięsno-tłuszczowych białek pochodzenia niemięsnego w celu poprawy zdolności wiązania wody i tłuszczu oraz obniżania kosztów produkcji było przedmiotem zainteresowania wielu grup badawczych [2, 8, 15]. Tendencje odmienne niż w badaniach własnych zaobserwowali Nieto i wsp. [11], którzy zastosowali 2,5-procentowy dodatek hydrolizatu z białka ziemniaka do produkcji emulsji mięsno-tłuszczowych. Wykazali, że doświadczalne farsze poddane obróbce termicznej były bardziej stabilne i cechowały się ubytkiem masy mniejszym o ok. 20 % w porównaniu z próbą kontrolną. Prawdopodobnie było to spowodowane dobrą zdolnością wiązania i zatrzymywania wody przez stosowane dodatki białkowe. Podobne rezultaty uzyskali Youssef i Barbut [15], którzy zastępowali 1,5 % białek mięśniowych (mięso wołowe) modelowych farszów mięsno-tłuszczowych dwoma rodzajami izolatów białka sojowego i izolatem białka serwatkowego w formie natywnej oraz poddanej obróbce termicznej. Przy całkowitej, 12-procentowej zawartości białka w modelowych przetworach we wszystkich wariantach doświadczalnych uzyskali oni mniejszy wyciek termiczny w porównaniu z farszami kontrolnymi, co również wskazuje na wyższą zdolność wiązania cząsteczek wody i tłuszczu przez białka sojowe oraz serwatkowe niż przez białka mięśniowe.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono statystycznie istotny wpływ rodzaju zastosowanego dodatku białkowego oraz jego stężenia na wydajność produkcji

modelowych przetworów mięsnych (tab. 1). W doświadczalnych układach mięsno-tłuszczowych stwierdzono wyższe wartości tego wyróżnika (117,12 - 134,78 %) w porównaniu z produktem kontrolnym (111,18 %). Ponadto wydajność produkcji przetworów mięsnych zwiększała się w miarę wzrostu wielkości dodatku hydrolizatów białkowych z jaj, przy czym najwyższą wartość tego parametru obserwowano w przypadku modelowych produktów, w których białka mięśniowe zastąpiono hydrolyzatem z masy jaja przepiórczego w ilości 3 %.

Tabela 1

Wartości wybranych parametrów technologicznych modelowych przetworów mięsnych.
Values of selected technological parameters of model processed meat products.

Rodzaj preparatu Preparation type	Warianty produkcyjne Production variants	Wyciek termiczny [%] Thermal drip [%]	Wydajność produkcji [%] Process yield [%]
	K	2,94 ^{cd} ± 0,47	111,18 ^d ± 0,51
HEY	1	2,72 ^{cd} ± 0,18	118,02 ^{fg} ± 0,32
	2	3,13 ^{cd} ± 0,29	119,22 ^e ± 0,62
	3	3,89 ^c ± 0,01	132,19 ^b ± 0,15
HEW	1	2,58 ^{cd} ± 0,23	118,11 ^{fg} ± 0,26
	2	11,08 ^b ± 0,24	117,12 ^g ± 0,58
	3	14,37 ^a ± 0,16	117,68 ^{fg} ± 0,62
PP	1	2,25 ^{cd} ± 0,34	118,31 ^{ef} ± 0,65
	2	2,45 ^{cd} ± 0,27	125,61 ^c ± 0,33
	3	1,80 ^d ± 0,30	134,78 ^a ± 0,40

Objaśnienia: / Explanatory notes:

HEY – hydrolizat białek żółtka jaja / protein hydrolysate of egg yolks; HEW – hydrolizat białek części białkowej jaja / protein hydrolysate of egg white; PP – hydrolizat białek masy jaja przepiórczego / protein hydrolysate of quail egg mass.

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; n = 15; a - g – wartości średnie oznaczone w kolumnach w obrębie tego samego parametru tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values denoted by the same letter in the columns, within the same parameter, do not differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

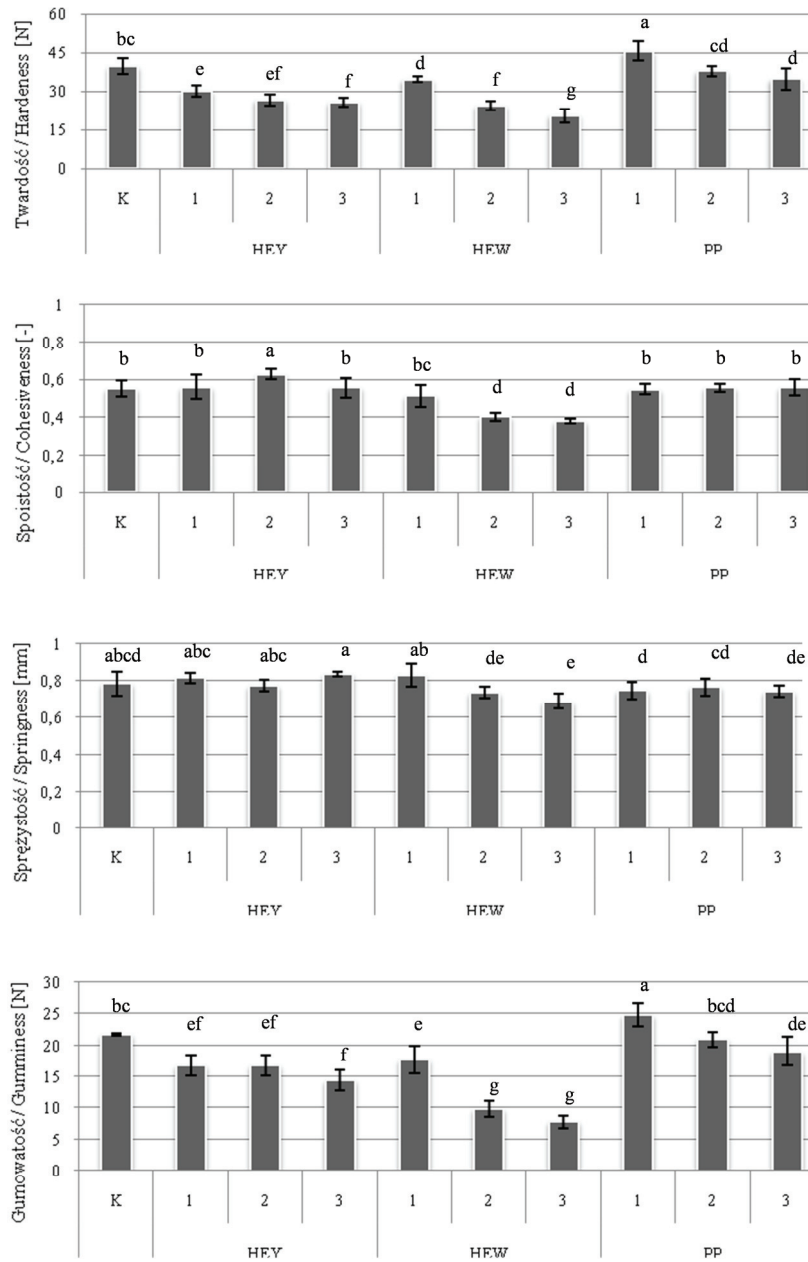
Test TPA (Texture Profile Analysis) jest często stosowany do analizy tekstury mięsa i jego przetworów [5, 6, 12]. W badaniach własnych (rys. 1) modelowe przetwory mięsne charakteryzowały się różną twardością w zależności od zastosowanych składników recepturowych. Zaobserwowano tendencję spadkową wartości tego parametru wraz ze wzrostem udziału dodatków białkowych. Najbardziej twarde były produkty zawierające hydrolizat masy jaja przepiórczego w ilości 1 % (45,57 N), natomiast naj-

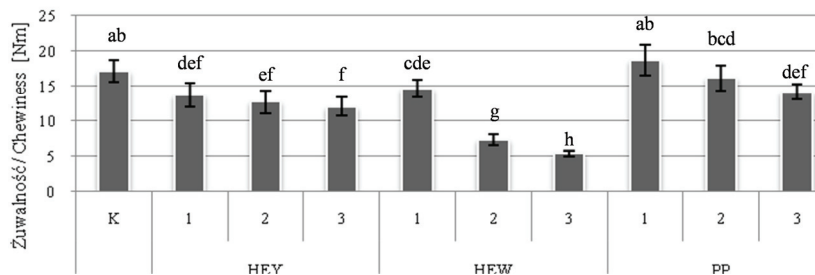
mniej twarde były przetwory z dodatkiem hydrolizatu białek części białkowej jaja (20,54 N), co stanowiło wartości odpowiednio o 14 % wyższe i o 48 % niższe w stosunku do oznaczonych w próbie kontrolnej (39,71 N).

Zastąpienie w modelowym produkcie mięsno-tłuszczowym części białek mięśniowych (na poziomie 2 i 3 %) preparatem HEW skutkowało zmniejszeniem wartości wyróżnika spoistości o ok. 27 % w porównaniu z wynikami prób kontrolnych. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku analizy kolejnego wyróżnika tekstury, jakim była sprężystość modelowych przetworów mięsnych.

Na podstawie instrumentalnej analizy profilu tekstury określono również zuwalność (iloczyn sprężystości i gumowatości) i gumowatość (iloczyn twardości i kohezji) modelowych produktów mięsnych. Parametry te określają energię, która podczas żucia jest potrzebna do rozdrobnienia produktów stałych tak, aby nadawały się do połknięcia i są one przydatne podczas opracowywania nowych wyrobów oraz przy ocenie jakości gotowych produktów [14]. W gotowych przetworach, zawierających hydrolizaty białek części białkowej oraz żółtka jaja, oznaczono zdecydowanie niższe wartości parametrów: zuwalności (5,37 Nm - 14,65 Nm) i gumowatości (7,8 N - 17,76 N) niż w wyrobach kontrolnych (odpowiednio 17,09 Nm i 21,80 N).

W dostępnej literaturze przedmiotu istnieją doniesienia na temat wpływu dodatków białkowych na teksturę modelowych farszów mięsno-tłuszczowych oraz przetworów mięsnych, jednak wnioski z nich płynące różnią się znacząco. Nieto i wsp. [11] udowodnili, że dodatek hydrolizatu z białka ziemniaka nie ma większego wpływu na twardość i spoistość modelowych emulsji mięsno-tłuszczowych poddanych obróbce cieplnej. Podobnie Chin i wsp. [9] nie wykazali znaczących różnic pod względem twardości kielbas typu mortadela, w których zastąpiono 2 % białek mięsa izolatami białka sojowego. Natomiast Youssef i Barbut [15] zaobserwowali znaczący wpływ dodatku izolatów białka sojowego oraz serwatkowego na twardość modelowych przetworów mięsnych. Zastosowanie preparatu białka serwatkowego poddanego wcześniejszej obróbce termicznej (80 °C, 30 min) spowodowało wzrost twardości o 110 % w porównaniu z farszami kontrolnymi. Ponadto wymienieni autorzy wykazali niższe wartości sprężystości, podobnie jak w niniejszych badaniach, co może być spowodowane większą zdolnością utrzymania cząsteczek wody i tłuszczu oraz wypełnieniem wolnych przestrzeni w białkowo-tłuszczowej strukturze farszu. Wykazali również wzrost spoistości, zuwalności oraz gumowatości doświadczalnych przetworów w porównaniu z próbami kontrolnymi (odpowiednio o 7, 132 i 134 %).





Objaśnienia: / Explanatory notes:

K, 1, 2, 3 - warianty produkcyjne / production variants;

HEY – hydrolizat białek żółtka jaja / protein hydrolysate of egg yolk; HEW – hydrolizat białek części białkowej jaja / protein hydrolysate of egg white; PP – hydrolizat białek masy jaja przepiórczego / protein hydrolysate of quail egg mass;

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation; a - h – wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values denoted by the same letter do not differ statistically significantly ($p \leq 0.05$); $n = 15$.

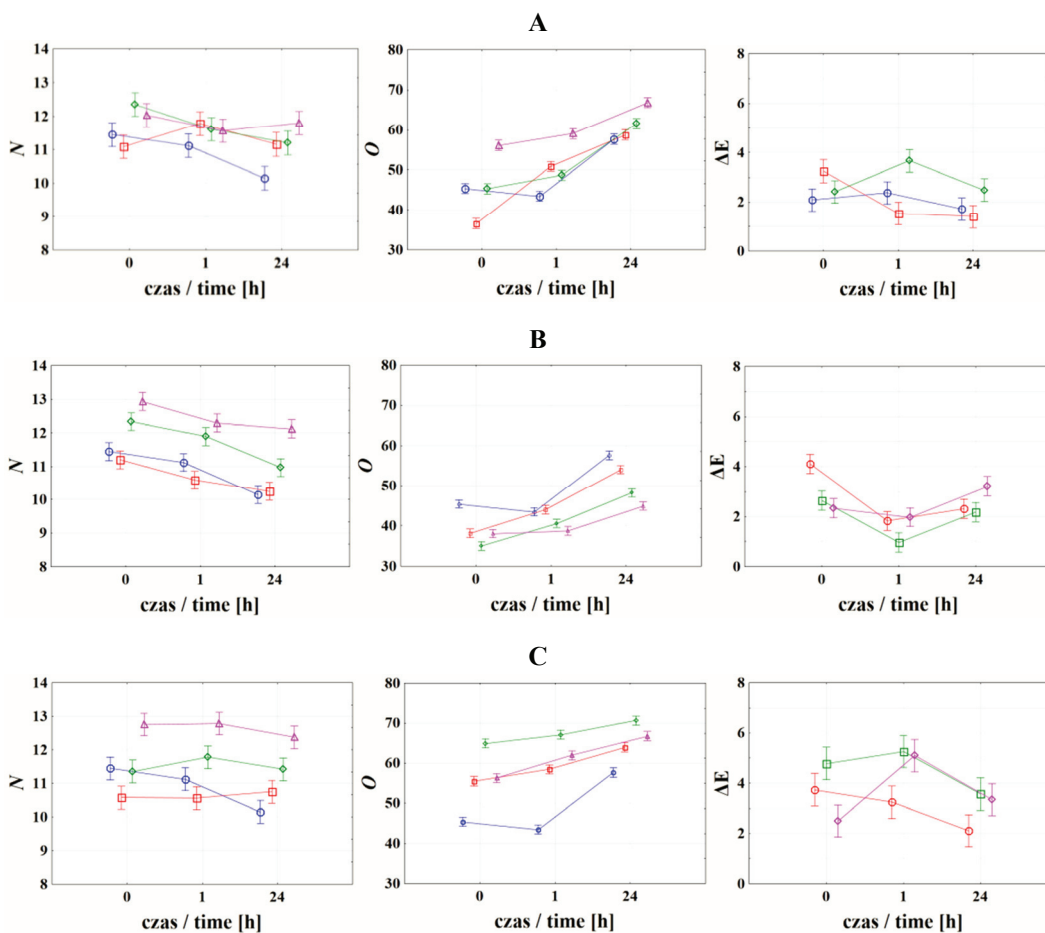
Rys. 1. Wartości wybranych parametrów tekstury modelowych przetworów mięsnych.

Fig. 1. Values of selected parameters of model processed meat products' texture.

Na podstawie wyników składowych barwy (rys. 2) modelowych przetworów mięsnych wykazano, że zastąpienie białek mięśniowych hydrolizatami białkowymi wpłynęło znacząco na barwę gotowych produktów. Instrumentalny pomiar barwy wykonywany był bezpośrednio po produkcji, po 1 oraz po 24 h chłodniczego przechowywania. Dodatkowo próbki były naświetlane w warunkach imitujących ładę chłodniczą. Zmienną umożliwiającą pełniejszą analizę wrażenia barwnego jest ΔE (kombinacja współrzędnych L^* , a^* i b^*), której wartość określa całkowitą zmianę barwy [1]. Najniższą wartość tego parametru (1,4) zaobserwowano po 24-godzinnym naświetlaniu przetworu zawierającego 2 % preparatu HEY. Największą zmianą barwy charakteryzowały się warianty produkcyjne zawierające preparat PP, na co wskazywały najwyższe wartości ΔE (2,10 – 5,26).

Dokonano również analizy składowych chromatycznych barwy: nasycenia N (czystość barwy) oraz odcienia O (ton barwy). Najwyższą wartością N charakteryzowały się przetwory zawierające 3 % hydrolizatu białek części białkowej jaja. W pozostałych wariantach były to wartości zbliżone do wyników przetworów kontrolnych, jednak wielkość tej składowej ulegała nieznacznemu podwyższaniu w miarę upływu czasu naświetlania. Wartości parametru O barwy doświadczalnych przetworów wzrastały w miarę upływu czasu naświetlania. Najwyższe wartości zmierzono w próbkach zawierających większe ilości hydrolizatu z masy jaja przepiórczego. Podwyższenie wartości tego parametru w przypadku przetworów mięsnych świadczy o przesunięciu ogólnego tonu barwy w kierunku jej składowej żółtej. Zastosowanie preparatu HEW

powodowało przesunięcie tonu barwy w kierunku czerwieni, co jest zjawiskiem pozytywnym w odczuciu konsumenta.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B, C – przetwory mięsne zawierające odpowiednio preparaty HEY, HEW i PP / processed meat products containing HEY, HEW and PP preparations, respectively.

Warianty produkcyjne / production variants: \square - K, \square - 1, \square - 2, \square - 3.

Wartość średnia \pm odchylenie standardowe / Mean value \pm standard deviation; n = 15.

Rys. 2. Wartości wyróżników barwy (N – nasycenie, O – odcień) oraz parametru ΔE modelowych produktów mięsno-tłuszczowych w zależności od rodzaju zastosowanego preparatu białkowego, jego stężenia oraz czasu naświetlania.

Fig. 2. Values of colour parameters (N – chroma, O – hue angle) and ΔE of model processed meat products depending on type of protein additive, production variant, and time of light exposition.

Nieto i wsp. [11] zwrócili uwagę na barwę stosowanego hydrolizatu ziemnicznego (ciemnobrązową), co miało bezpośredni wpływ na barwę farszów mięsnych. Były

one ciemniejsze od prób kontrolnych oraz cechowały się mniejszym udziałem czerwieni w widmie odbiciowym. Analizując składowe chromatyczne barwy wykazali, że wartość nasycenia barwy N modelowych przetworów zmniejszyła się o 24 %.

W przedstawionych badaniach wzbogacenie receptury modelowych przetworów mięsnych w hydrolizaty białkowe (na poziomie 3 %) skutkowało podwyższeniem wartości N o 5 - 16 % w zależności od jego rodzaju, natomiast po 24-godzinnej ekspozycji na światło różnica ta była wyższa i wynosiła 21 - 27 % w porównaniu z wartością prób kontrolnych. W doświadczeniu przeprowadzonym przez Nieto i wsp. [11] wartość O uległa podwyższeniu o 23 % w stosunku do wartości kontrolnej. Podobną zależność stwierdzono w badaniach własnych. W farszach mięsnych, zawierających w recepturze preparaty HEY i PP, po obróbce termicznej zaobserwowano przesunięcie tonu barwy w kierunku składowej żółtej. Jednak w przypadku zastąpienia białek mięśniowych hydrolizatem białek części białkowej jaja zaobserwowano efekt odwrotny, czyli intensywniejszy ton barwy czerwonej eksperymentalnych przetworów mięsnych. Inni badacze [15] wykazali, że zastąpienie 1,5 % białek mięsa preparatami białek sojowych oraz serwatkowych powoduje wzrost jasności modelowych emulsji mięsno-tłuszczowych oraz zmniejszenie udziału barwy czerwonej w widmie odbiciowym. Podobne rezultaty uzyskali Chin i wsp. [9], którzy wykazali, że 4-procentowe zastąpienie białek mięśniowych preparatem białka sojowego skutkuje wzrostem jasności oraz mniejszym udziałem barwy czerwonej w widmie odbiciowym badanego przetworu mięsnego typu mortadela.

W dostępnej literaturze naukowej istnieje wiele doniesień na temat próby zastosowania preparatów białkowych pochodzących z różnych źródeł do produkcji przetworów mięsnych, w tym w układach modelowych. Jednak wnioski z nich wynikające różnią się znacznie. Właściwości preparatów oraz ich zachowanie w farszu mięsno-tłuszczowym zależą od pochodzenia preparatu, jego formy (natywna lub poddana hydrolizie), środowiska (m.in. wartości pH oraz zawartości NaCl) oraz przeprowadzonych zabiegów technologicznych (np. obróbka termiczna). Badania dotyczące właściwości hydrolizatów z jaj do produkcji przetworów mięsnych są nowym zagadnieniem o realnych możliwościach późniejszego zastosowania w przemyśle.

Wnioski

1. Zastąpienie białek mięśniowych doświadczalnymi hydrolizatami białkowymi pozwala zwiększyć wydajność produkcji modelowych przetworów mięsnych.
2. Preparaty białkowe wprowadzone do farszów powodowały zmianę tekstury modelowych układów, która zależała zarówno od rodzaju preparatu, jak i od stopnia zastąpienia białek mięśniowych. Najmniejsze odchylenia badanych parametrów od wyników prób kontrolnych stwierdzono w przetworach mięsnych wyprodukowanych z udziałem hydrolizatu białek masy jaja przepiórczego.

3. Barwa doświadczalnych przetworów różniła się od prób kontrolnych, przy czym najbardziej korzystną zmianę zaobserwowano w wariacie produkcyjnym, w którym zastąpiono białka mięśniowe hydrolizatem białek części białkowej jaja.

Pracę wykonano w ramach realizacji projektu nr POIG.01.03.01-00-133/08 pt. "Innowacyjne technologie produkcji biopreparatów na bazie nowej generacji jaj (OVOCURA)". Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego realizowany w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013.

Literatura

- [1] Abril M., Campo M.M., Onenc A., Sanudo C., Alberti P., Negueruela A.L.: Beef color evolution as a function of ultimate pH. *Meat Sci.*, 2010, **58** (1), 69-78.
- [2] Andrès S., Zaritzky N., Califano A.: The effect of whey protein concentrates and hydrocolloids on the texture and colour characteristics of chicken sausages. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2006, **41** (8), 954-961.
- [3] Banach M., Makara A., Kowalski M.: Otrzymywanie hydrolizatów białkowych i suszonych protein. *Czasopismo Techniczne. Chemia*, 2010, **10**, 19-29.
- [4] Biesalski H.K.: Meat as a component of a healthy diet – are there any risks or benefits if meat is avoided in the diet? *Meat Sci.*, 2005, **70**, 509-524.
- [5] Dolata W., Piotrowka E., Makała H., Krzywdzińska-Bartkowiak M., Olkiewicz M.: Wpływ częściowego zastąpienia tłuszczu błonnikiem ziemniaczanym na kształtowanie jakości farszów i drobno rozdrobinonych produktów mięsnych. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2002, **1** (2), 5-12.
- [6] Domaradzki P., Skałeczki P., Florek M., Litwińczuk A.: Wpływ przechowywania zamrażalniczego na właściwości fizykochemiczne mięsa wołowego pakowanego próżniowo. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **4** (77), 117-126.
- [7] Gołąb K., Warwas M.: Białka jaja – właściwości biochemiczne i zastosowanie. *Adv. Clin. Exp. Med.*, 2005, **14** (5), 1001-1010.
- [8] Hsu S.Y., Sun L.Y.: Comparisons of 10 non-meat protein fat substitutes for low-fat Kung-wans. *J. Food Eng.*, 2006, **74** (1), 47-53.
- [9] Chin K.B., Keeton J.T., Longnecker M.T., Lamkey J.W.: Utilization of soy protein isolate and konjac blends in a low-fat bologna (model system). *Meat Sci.*, 1999, **53** (1), 45-57.
- [10] Korhonen H., Pihlanto-Leppälä A., Rantamäki P., Tupasela T.: Impact of processing on bioactive proteins and peptides. *Trends in Food Sci. Technol.*, 1998, **9**, 307-319.
- [11] Nieto G., Castillo M., Xiong Y.L., Álvarez D., Payne F.A., Garrido M.D.: Antioxidant and emulsifying properties of alcalase-hydrolyzed potato proteins in meat emulsions with different fat concentrations. *Meat Sci.*, 2009, **83**, 24-30.
- [12] Palka K., Migdał W., Wojtysiak D., Natonek-Wisniewska M., Dudkiewicz A., Muzyczka K., Wantuch M., Bauerek E.: Wpływ rasy i wieku świń na właściwości modelowych farszów mięsnych i kielbas. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **1** (68), 80-92.
- [13] Pohja M.S.: Method zur Bestimmung Hitzestabilität von Wurstbrat. *Fleishwirtschaft*, 1974, **54**, 1984-1989.
- [14] Surówka K.: Tekstura żywności i metody jej badania. *Przem. Spoż.*, 2002, **10**, 12-17.

- [15] Youssef M.K., Barbut S.: Effects of two types of soy protein isolates, native and preheated whey protein isolates on emulsified meat batters prepared at different protein levels. *Meat Sci.*, 2011, **87**, 54-60.

APPLYING EGG PROTEIN HYDROLYSATES TO PRODUCTION OF MODEL PROCESSED MEAT PRODUCTS

S u m m a r y

The objective of this study was an attempt to apply protein hydrolysates of egg-yolk and egg-white, as well as a protein hydrolysate of quail egg mass to produce model processed meat products and to assess their effect on the technological parameter, texture, and colour of experimental products. The stuffing containing pork meat, backfat, and egg protein preparations were thermally treated in a water bath (up to 72 °C in the geometric centre of the sample) and stored for 24 hrs under the refrigeration conditions (2 °C ± 1 °C). In the final products obtained, the thermal drip and the production yield were analysed, the texture profile was determined as were the colour components using an CIE L*a*b* system. Based on the study results obtained, it was found that the addition of protein hydrolysates of egg-yolk and quail egg mass had no effect on thermal loss quantity, but it contributed to the increase in the product yield of the model processed meat products. The values of textural parameters of the experimental products, i.e. the hardness, cohesiveness, springiness, chewability, and gumminess significantly differed depending on the type of the preparation used and on its amount. The similar tendencies were reported during the colour analysis of the ready meat products. It was found that those experimental meat products had a more intensive hue of the red colour, which constituted the production variant with a protein hydrolysate of egg white used.

Key words: model processed meat products, egg protein hydrolysates, functional properties 

JOLANTA CALIK

ZMIANY CECH JAKOŚCIOWYCH JAJ, POCHODZĄCYCH OD KUR NIEŚNYCH ŻÓLTONÓŻKA KUROPATWIANA (Ż-33), W ZALEŻNOŚCI OD WARUNKÓW ICH PRZECHOWYWANIA

Streszczenie

Badaniom poddano jaja pochodzące od 38-tygodniowych kur nieśnych rasy Żółtonóżka kuropatwiana (Ż-33), utrzymywanych w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu Zootechniki PIB w Chorzeli. Ptaki utrzymywano na ściółce przy obsadzie 5 szt./m² i żywiono standardową mieszanką dla niosek DJ, przy swobodnym dostępie do wody i paszy. Od 380 kur z jednodniowego zbioru wybrano 120 jaj o masie 56 - 57 g. Jaja przechowywano w temperaturze 6 i 21 °C i wilgotności względnej wynoszącej 45 - 50 %. Ocenę jakości jaj przeprowadzono w 1., 7., 14., i 21. dniu przechowywania.

Stwierdzono, że warunki przechowywania miały istotny wpływ na zmniejszenie masy jaja i żółtka, powiększenie komory powietrznej oraz obniżenie wysokości białka. Temperatura 21 °C miała większy wpływ na dynamikę tych zmian, natomiast jaja przechowywane w temperaturze 6 °C nawet po 21-dniowym przechowywaniu cechowały się dobrą jakością i świeżością.

Słowa kluczowe: kury nieśne, przechowywanie jaj, jakość jaja

Wprowadzenie

Obserwuje się ponowne zainteresowanie rodzimymi rasami kur nieśnych. Z przeprowadzonych badań [4, 8, 13, 14] wynika, że w Polsce występują rasy i odmiany kur o zróżnicowanym fenotypie, produktywności oraz jakości biologicznej jaj wylęgowych. Również jakość produktów drobiowych jest zależna od rasy i odmiany kur. Szczególną uwagę zwracają kury rasy Żółtonóżka kuropatwiana – ród Ż-33. Rasa ta została wyhodowana w wyniku skrzyżowania kur Zielononózek kuropatwianych z kogutami New Hampshire. Praca hodowlana prowadzona była przez Ryszkowską [8] w latach 60. ub. wieku. Ród ten od 1995 r. utrzymywany jest w Instytucie Zootechniki PIB w Zakładzie Doświadczalnym w Chorzeli. Aktualna wielkość populacji wynosi ok. 1000 sztuk, w tym: 910 samic i 90 samców. Ptaki mają upierzenie kuropatwiane z brunatnym nalo-

tem oraz żółto zabarwioną skórą i skokami. Średnia masa ciała kogutów w 20. tyg. życia wynosi ok. 1,85 kg, a kur 1,65 kg. Do 64. tyg. życia znoszą one ok. 190 - 210 jaj o kremowej barwie skorupy i masie ok. 56 - 60 g. Kury te są przystosowane do chowu przyzagrodowego na wolnych wybiegach. Stanowią cenną populację do produkcji jaj oraz kogutków, wyróżniając się mięsem o dobrych walorach smakowych i dietetycznych [1, 6, 18].

Na kształtowanie się cech jakości treści i skorupy jaja wpływa wiele czynników, przede wszystkim pochodzenie niosek, żywienie, profilaktyka weterynaryjna oraz zootechniczne warunki utrzymania ptaków. Jakość jaj zależy również od wieku kur, produktywności oraz systemu chowu [2, 3, 5, 9, 17, 20, 25, 28, 29].

Według europejskich i amerykańskich norm, podstawowym wyróżnikiem jakości jaja spożywczego jest stan świeżości oceniany m.in. na podstawie wielkości komory powietrznej, stopnia rozrzedzenia białka i wartości pH [7, 11, 12, 13]. Od zniesienia jaja przebiegają w nim procesy metaboliczne związane z naturalnym starzeniem. W wyniku przemian biofizykochemicznych skorupa traci naturalną zdolność ochronną, co w konsekwencji umożliwia szybką penetrację drobnoustrojów i doprowadza do zepsucia treści jaja. Zmiany związane z procesem starzenia się jaja prowadzą do zmniejszenia jego wartości odżywczej oraz przydatności kulinarnej i przetwórczej [19, 24, 26, 27].

Celem podjętych badań było określenie zmian cech jakościowych jaj, pochodzących od rodzimej rasy kur nieśnych Żółtonóżka kuropatwiana (Ż-33), w zależności od warunków ich przechowywania.

Material i metody badań

Badaniami objęto jaja zniesione przez 38-tygodniowe kury nieśne rasy Żółtonóżka kuropatwiana (Ż-33), utrzymywane w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu Zootechniki – PIB w Chorzelowie. Ptaki utrzymywano na ściółce przy obsadzie 5 szt./m² i żywiono *ad libitum* standardową mieszanką dla niosek DJ o przeciętnej zawartości białka 17 % i energii metabolicznej ok. 11,5 MJ.

Od 380 kur wybrano z jednodniowego zbioru 120 jaj o masie 56 - 57 g. Połowę jaj przechowywano w temp. 6 °C, a drugą połowę w 21 °C i wilgotności względnej wynoszącej 45 - 50 %. Ocenę jakości jaj przeprowadzano w 1., 7., 14., i 21. dniu przechowywania, oceniając po 15 jaj z każdej grupy z uwzględnieniem: masy jaja [g], masy skorupy [g], masy żółtka [g], wysokości białka [mm] oraz wartości jednostek Haugha [jH] przy użyciu elektronicznej aparatury firmy Technical Service & Supplies. Ponadto określano wysokość komory powietrznej [mm], prześwietlając jajo ovoskopem, oraz pH białka i żółtka, stosując pH-metr CyberScan 110. Uzyskane wyniki poddano analizie wariancji, a istotność różnic określano testem Duncana, wykorzystując w tym celu program statystyczny Statgraphics 5.1 Plus.

Wyniki i dyskusja

Z badań przeprowadzonych w Instytucie Zootechniki wynika, że kury rasy Żółtonóżka kuropatwiana (Ż-33) mają taką samą przydatność do użytkowania w zmiennych warunkach chowu przyzagrodowego jak Zielononóżki. Jednocześnie kury te lepiej od Zielononówek znoszą chów wielkostadny oraz odznaczają się większą nieśnością, masą jaja oraz masą ciała [6, 14]. Kury tej rasy znoszą jaja o dobrej jakości białka (ok. 85 jH) oraz dużym udziale żółtka (ok. 30 %), co wpływa na poprawę oceny sensorycznej jaj. Jednocześnie uwagę zwraca wysoka wytrzymałość skorup jaj [8] – cecha bardzo ważna w obrocie handlowym jajami, ponieważ decyduje o stratach związanych z występowaniem stłuczek. Zaobserwowano również, że po 8 tygodniach przebywania kur na zielonych wybiegach wzrasta intensywność barwy żółtek jaj, w porównaniu z nioskami utrzymywanymi w kurniku, co zostało potwierdzone statystycznie [13]. Ponadto kury przebywające na wybiegach znosiły jaja o cięższej i grubszej skorupie oraz większej gęstości.

W zależności od temperatury (6 i 21 °C) oraz czasu przechowywania (1., 7., 14., 21. dzień) nastąpiły zmiany zarówno wyglądu skorupy, jak i cech jakości treści jaja (tab. 1). Na skutek dłuższego przechowywania powierzchnia skorupy straciła tzw. „puder wapienny”. Następował ubytek masy jaj z równoczesnym powiększaniem komory powietrznej, której wysokość w pierwszym dniu wahała się od 1,25 do 1,75 mm, natomiast w 21. dniu przechowywania w temp. 6 i 21 °C wynosiła odpowiednio: 5,64 oraz 8,90 mm. Największe ubytki masy wystąpiły w jajach przechowywanych w temp. 21 °C podczas całego okresu składowania. Obserwowano zmniejszanie się masy skorupy oraz istotny wzrost masy żółtka, co przyczyniło się do osłabienia i pęknięcia błony witelinowej otaczającej żółtko. Campo i wsp. [7] oraz Dohnal i wsp. [10] wskazują, że wymiana wody i gazów odbywa się dwukierunkowo, zarówno z jaja na zewnątrz, jak i z otoczenia do treści jaja, przy czym przenikanie przez skorupę do treści odbywa się dwukrotnie wolniej niż w przeciwnym kierunku. Oprócz pary wodnej i CO₂ jajo emituje niewielkie ilości amoniaku oraz siarkowodoru, wytworzonych na skutek enzymatycznego rozkładu białek i tłuszczów zawartych w treści jaja. Ponadto pod wpływem enzymów proteolitycznych następuje stopniowe rozluźnianie struktury błony witelinowej otaczającej żółtko, która staje się bardziej przepuszczalna dla wody, co wpływa na znaczne obniżenie jej wytrzymałości. Według Rizk i wsp. [19] oraz Trziszki [27] zawartość wody w żółtku wynosi początkowo 48 - 50 %, a po przechowywaniu może zwiększyć się nawet do 56 %. Przy 53-procentowej zawartości wody podczas wybijania jaja następuje pęknięcie błony witelinowej. Stwierdzono również, że duża wilgotność otoczenia przyspiesza przenikanie wody do żółtka. Jeszcze większy wpływ na ten proces ma temperatura, a konsekwencją wzrastającej ilości wody w żółtku jest zmniejszanie jego lepkości. W miarę utraty wody i starzenia się jaja powiększeniu ulega jego

Tabela 1

Cechy jakości jaj podczas przechowywania w temp. 6 i 21 °C.
Quality traits of eggs stored at temperatures of 6 and 21 °C.

Cecha Trait	Dzień analizy Day of analysis	Temperatura przechowywania Temperature of storage [°C]	
		6	21
Masa jaja Egg weight [g]	1.	56,65 ± 1,53	^X 56,89 ± 0,73
	7.	56,23 ± 1,30	^Y 55,40 ± 1,04
	14.	^A 55,99 ± 0,20	^Z 54,66 ^B ± 0,40
	21.	^A 55,77 ± 0,21	^Z 53,70 ^B ± 0,48
Masa skorupy Shell weight [g]	1.	6,35 ± 0,53	^X 6,39 ± 0,19
	7.	6,24 ± 0,34	6,26 ± 0,87
	14.	6,17 ± 0,17	6,09 ± 0,25
	21.	6,09 ± 0,05	^Y 5,85 ± 0,16
Masa żółtka Yolk weight [g]	1.	^X 16,99 ± 0,48	^X 17,05 ± 0,82
	7.	17,36 ± 0,23	^{XY} 17,46 ± 0,62
	14.	17,54 ± 0,30	^{YZ} 17,91 ± 0,42
	21.	^Y 17,66 ^a ± 0,71	^Z 18,31 ^b ± 0,37
Wysokość białka Albumen height [mm]	1.	^X 7,65 ± 0,70	^X 7,25 ± 1,11
	7.	^X 7,17 ^A ± 1,38	^Y 5,61 ^B ± 0,90
	14.	6,70 ^A ± 0,26	^Z 4,35 ^B ± 0,66
	21.	^Y 5,83 ^A ± 0,53	^Z 3,30 ^B ± 0,96
Jednostki Haugha Haugh units [JH]	1.	^X 88,03 ± 4,84	^X 84,6 ± 6,36
	7.	82,96 ^a ± 9,93	^Y 72,06 ^b ± 5,14
	14.	79,85 ^A ± 4,60	^Y 63,41 ^B ± 6,77
	21.	^Y 75,84 ^A ± 4,36	^Z 51,03 ^B ± 11,98
pH - białka pH of albumen	1.	^X 8,75 ^A ± 0,15	^X 9,25 ^B ± 0,05
	7.	^Y 9,06 ^A ± 0,06	^X 9,32 ^B ± 0,04
	14.	^Y 9,12 ^A ± 0,12	^Y 9,43 ^B ± 0,06
	21.	^Y 9,16 ^A ± 0,03	^Z 9,77 ^B ± 0,11
pH - żółtka pH of yolk	1.	^X 6,11 ^a ± 0,06	^X 6,22 ^b ± 0,04
	7.	^X 6,18 ^A ± 0,05	^Y 6,31 ^B ± 0,05
	14.	^X 6,22 ^A ± 0,05	^Y 6,46 ^B ± 0,11
	21.	^Y 6,34 ^A ± 0,08	^Z 6,57 ^B ± 0,15
Wysokość komory powietrznej Height of air cell [mm]	1.	^X 1,25 ± 0,30	^X 1,75 ± 0,38
	7.	^{XY} 2,50 ^A ± 0,58	^Y 4,19 ^B ± 0,24
	14.	^Y 3,11 ^A ± 0,40	^Z 6,64 ^B ± 0,63
	21.	^Z 5,64 ^A ± 0,49	^Q 8,90 ^B ± 1,08

Objaśnienia: / Explanatory notes:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 15;

A, B – wartości w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie na poziomie $p < 0,01$ (a, b – $p < 0,05$) / values in rows and denoted with different letters differ statistically significantly at $p < 0.01$ (a, b – $p < 0.05$);

X, Y, Z, Q () – wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie na poziomie $p < 0,01$ ((x, y, z – $p < 0,05$ / values in columns and denoted with different letters differ statistically significantly at $p < 0.01$ (x, y, z – $p < 0.05$)).

komora powietrzna, której wielkość jest ściśle skorelowana ($r = 0,85$) z masą jaja, a ze względu na eliptyczny kształt objętość komory wzrasta szybciej niż jej głębokość [21]. Ponadto ubytek wody z jaj warunkowany jest również przepuszczalnością skorupy, która zależy od ilości, jak i przekroju porów skorupy oraz wysychania znajdującej się na jej powierzchni mucynowej otoczki zwanej kutikulą. Ogólna liczba porów w całym jajku może wynosić ok. 7500, przy czym jej nadmiar nie jest wskazany, gdyż czyni skorupę zbyt przepuszczalną, natomiast zbyt mała ich liczba może doprowadzić do niedotlenienia zarodka. Scholtyssek [22] podkreśla, że w jajach konsumpcyjnych niewielka porowatość jest zaletą, ponieważ utrata wody z jaja w czasie przebiega wolniej.

Konsekwencją ruchu wody i gazów w treści jaja jest zmniejszenie objętości białka o około 17 % [27], stąd w ocenie świeżości treści jaja najważniejszym wskaźnikiem jest jakość białka, które w zależności od czynników dziedzicznych, cech osobniczych i wieku noski oraz jej produktywności powinno zawierać duży udział frakcji gęstej [23]. Badania własne, jak i Halaj i wsp. [12], Niemca i wsp. [15] oraz Pavlowskiego i wsp. [16] potwierdziły, że w trakcie przechowywania jaj w wyższej temperaturze zmienia się struktura białka, następuje wzrost pH i jego rozrzedzenie, a po rozbiciu skorupy jaja nie można rozróżnić w jego treści poszczególnych frakcji. W starszym jajku białko gęste jest mniej wypukłe i zwarte oraz zajmuje większą powierzchnię po wybiciu, natomiast białko rzadkie zewnętrznie rozlewa się szerzej. W zaawansowanym procesie starzenia (21. dzień przechowywania w temp. 21 °C) warstwa gęsta całkowicie zanikła, a całe białko cechował duży stopień uwodnienia (mm i jH). Warunki przechowywania jaj miały również wpływ na poziom kwasowości (pH) białka i żółtka. Temp. 6 °C miała mniejszy wpływ na dynamikę tych zmian, natomiast w wyższej temp. zaobserwowano odpowiednio wzrost wartości pH białka z poziomu 9,25 do 9,77 oraz żółtka z 6,22 do 6,57, przy istotnych różnicach statystycznie ($p < 0,01$). Optymalny stan gęstości białka utrzymuje się wówczas, gdy pH białka wynosi ok. 7,50 – 8,00, co ma miejsce bezpośrednio po zniesieniu jaja [23]. Przy wyższej wartości pH w białku gęstym kurczą się włókna owomucyny, a przy pH 9,50 - 10,00 białko traci zdolność utrzymywania kuli żółtkowej w położeniu centralnym, co powoduje, że żółtko może zbliżać się do skorupy. Podstawową przyczyną zmian odczynu białka jest uwalnianie CO₂ oraz rozkład wiązań elektrostatycznych między owomucyną a lizozymem, co powoduje rozrzedzenie białka [7, 11, 23, 24, 25].

Wnioski

1. Jaja pochodzące od kur rodzimej rasy Żółtonóżka kuropatwiana (Ż-33) cechują się właściwym składem morfologicznym, dobrymi cechami zewnętrznymi oraz parametrami jakości wyrażonymi w wysokości białka gęstego i jednostkach Haugha.

2. Stwierdzono, że warunki przechowywania miały istotny wpływ na zmniejszenie masy jaja i żółtka, powiększanie komory powietrznej oraz obniżenie wysokości białka.
3. Wszystkie zmiany związane z procesem starzenia się jaja przyczyniają się do stopniowej utraty świeżości, a tym samym jego przydatności kulinarnej i przetwórczej.
4. Temperatura 21 °C miała niekorzystny wpływ na dynamikę zmian zachodzących w składowanych jajach, natomiast przechowywane w temperaturze 6 °C nawet po 21-dniowym przechowywaniu cechowały się dobrą jakością i świeżością.

Literatura

- [1] Atlas zwierząt gospodarskich objętych programem ochrony w Polsce. Polskie rasy zachowawcze. Red. J. Krupiński. Wyd. IZ PIB. Kraków 2007, 64-74.
- [2] Basmacioglu H., Ergul M.: Characteristic of egg in laying hens. The effect of genotype and rearing system. *Turk. J. Vet. Anim. Sci.*, 2005, **29**, 157-164.
- [3] Biesiada-Drzazga B., Janocha A.: Wpływ pochodzenia i systemu utrzymania kur na jakość jaj spożywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **3 (64)**, 67-74.
- [4] Brodacki A., Zięba G., Cywa-Benko K.: Dystans genetyczny między wybranymi rasami i rodami kur nieśnych. *EJPAU. Serie Animal Husbandry*, 2001, **3723**, 49-55.
- [5] Calik J.: Ocena jakości jaj sześciu rodów kur nieśnych w zależności od ich wieku. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **5 (78)**, 85-93.
- [6] Calik J., Krawczyk J., Witkowski A.: Program ochrony zasobów genetycznych populacji kur nieśnych. W: *Drób – realizacja programów ochrony zasobów genetycznych. Monografia – materiały szkoleniowo-edukacyjne*. Wyd. IZ, Kraków 2011, ss. 11-34.
- [7] Campo J.L., Garcia G.M. Muñoz I., Alonso M.: Effects of breed, hen age, and storage on the indirect prediction of the albumen quality. *Archiv für Geflügelkunde*, 2000, **64 (3)**, 109-114.
- [8] Cywa-Benko K.: Charakterystyka genetyczna i fenotypowa rodzimych rodów kur objętych programem ochrony bioróżnorodności. *Rocz. Nauk Zoot.*, 2002, **15**, 1-113.
- [9] Czaja L., Gornowicz E.: Wpływ genomu oraz wieku kur na jakość jaj spożywczych. *Rocz. Nauk. Zoot.*, 2006, **33**, 1, 59-70.
- [10] Dohnal J.M., Kiełczewski K., Łakota P., Pośpiech M.: Ubytek masy jaj w wyniku parowania jako wskaźnik oceny jakości skorupy. *Zesz. Nauk. Drob.*, 1990, **7 (41)**, 50.
- [11] Föster A., Flock D.K.: Egg quality criteria for table eggs and egg products. *Proc. VII Europ. Symp. Quality of Eggs and Egg Products*, Poznań, 1997, pp. 28-33.
- [12] Halaj. M., Halaj P., Golian J., Valášek F., Moravičik F., Melen M.: The influence of storage time and temperature on weight loss in eggs and yolk pigmentation. *Acta Fytotechnica et Zootechnica*, 2000, **3 (2)**, 52-54.
- [13] Krawczyk J., Calik J.: Egg quality in free-range hens. *Pol. J. Nat. Sci. Supl.* 2006, **3 (1)**, 433-438.
- [14] Krawczyk J., Calik J.: Characteristic of hens of conservation lines in terms of productive and egg quality traits. *Ann. Anim. Sci. Suppl.*, 2007, **1**, 233-236.
- [15] Niemiec J., Stępińska M., Świerczewska E., Riedel J., Boruta A.: The effect of storage on egg quality and fatty acid content in PUFA-enriched eggs. *J. Anim. Feed Sci.*, 2001, **10 (2)**, 267-272.
- [16] Pawlowski Z., Hopić., Mašić., Lukivć M.: Effect of oviposition time and age of hens on some characteristics of egg quality. *Biotechnology in Animal Husbandry*, 2000, **16 (5/6)**, 55-62.
- [17] Pingel H., Jeroch J.: Egg Quality as influenced by genetic, management and nutritional factors. *Proc. VII Europ. Symp. Quality of Eggs and Egg Products*, Poznań 1997, pp. 13-27.


- [18] Połtowicz K., Wężyk S., Calik J., Paściak P.: The use of native chicken breed in poultry meat production. *Proc. Br. Soc. Anim. Sci.* 2004, **1**, 30-32.
- [19] Rizk R.E Morsy S.T, Ismail H., El-Derea H.: Effect of chicken breed, housing system and egg storage conditions on quality traits, chemical composition and bacterial contamination of eggs. *Mat. XIII Międzyn. Symp. Młodych Drobiarzy P.O. WPSA Kraków*, 2001, **57**, 523.
- [20] Roberts J.R.: Factors affecting egg internal quality and egg shell quality in laying hens. *J. Poultry Sci.*, 2004, **41**, **3**, 161-177.
- [21] Różycka B., Wężyk S.: Ocena jakości jaj kurzych. *Wyniki Prac Bad. Zakł. Hod. Drobiu*, 1984, **10**, 87-110.
- [22] Scholtyssek S.: Methods to measure egg quality. *Proc. V Europ. Symp. Quality of Eggs and Egg Products. Tours*, 1993, pp. 339-347.
- [23] Scott T.A., Silversides F.G.: The effect of storage and strain of hen on egg quality. *Poultry Sci.*, 2000, **79** (12), 1725-1729.
- [24] Silversides F.G., Budgell K.: The relationships among measures of egg albumen height, pH and whipping volume. *Poultry Sci.*, 2004, **83**, 1619-1623.
- [25] Sokołowicz Z., Krawczyk J.: Wpływ wieku kur i wielkości obsady na jakość jaj spożywczych. *Rocz. Nauk. Zoot.*, 2004, **31**, **1**, 103-113.
- [26] Świerczewska E., Niemiec J., Kopeć W., Siennicka A.: Wpływ warunków utrzymania, pochodzenia i wieku niosek na aktywność biologicznie czynnych substancji w białku jaj. *Proc. 13th Intern. Symp.. Czeskie Budziejowice*, 2004, pp. 267-272.
- [27] Trziszka T. (Red.): *Jajczarstwo. Nauka, technologia, praktyka*. Wyd. AR we Wrocławiu, Wrocław 2000.
- [28] Van den Brand H., Parmentier H., Kemp K.: Effect of housing system (outdoor vs. cages) and age of laying hens on egg characteristics. *Br. Poultry Sci.*, 2004, **45**, **6**, 745-752.
- [29] Wężyk S., Cywa-Benko K., Gawęcki W., Krawczyk J.: Wpływ genotypu na jakość jaj i mięsa drobiowego. *Rocz. Nauk. Zoot., Supl.*, 2000, **5**, 235-240.

CHANGES IN QUALITY TRAITS OF EGGS FROM YELLOWLEG PARTRIDGE (Ż-33) LAYING HENS DEPENDING ON STORAGE CONDITIONS OF EGGS

Summary

There were studied the eggs laid by the 38-week-old Yellowleg Partridge (Ż-33) laying hens that were kept at an Experimental Station, the National Research Institute of Animal Production in Chorzów. The hens were kept on a litter at a stocking density of 5 birds per m² and fed a standard DJ diet for layers, with a free access to feed and water. A total of 120 eggs weighing between 56 and 57 g were taken from a collection of eggs obtained from 380 hens during one day. The eggs were stored at temperatures of 6 °C and 21 °C and at a relative humidity of 45-50 %. The egg quality was assessed on the 1st, 7th, 14th, and 21st day of storage.

It was found that the storage conditions had a significant effect on the decrease in the weight of egg and yolk, the air cell enlargement, and the reduction in the albumen height. The temperature of 21 °C had a greater effect on the dynamics of those changes whilst the eggs stored at a temperature of 6 °C were characterized by a good quality and freshness even on the 21st day of being stored.

Key words: laying hens, egg storage, egg quality 

BARTOSZ SOŁOWIEJ

WPLYW PREPARATÓW SERWATKOWYCH NA PRZYLEGALNOŚĆ ANALOGÓW SERÓW TOPIONYCH DO RÓŻNYCH MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było otrzymanie analogów serów topionych, w których kazeinę kwasową częściowo zastąpiono preparatami serwatkowymi (sproszkowaną, zdemineralizowaną serwatką – DWP 50 i koncentratem białek serwatkowych – WPC 35), jak również określenie przylegalności (adhezyjności) ww. analogów do różnych materiałów opakowaniowych: stali nierdzewnej (SN), aluminium (AL), polimetakrylanu metylu (PMMA), poliamidu (PA), polichlorku winylu (PVC), politetrafluoroetyleny (PTFE). Przylegalność (adhezyjność) otrzymanych analogów serów topionych badano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i. Adhezyjność wszystkich analogów zwiększała się wraz ze zwiększaniem zawartości białka w produkcie. Dodatek serwatki zdemineralizowanej (DWP 50) wpłynął na znaczne zwiększenie przylegalności (adhezyjności) analogów w porównaniu z produktami otrzymanymi z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) oraz analogów wzorcowych z samej kazeiny kwasowej. Analogi serowe wykazywały najmniejszą przylegalność do opakowań wykonanych z aluminium (AL) (próbki z dodatkiem WPC 35 oraz próbki z samej kazeiny) oraz politetrafluoroetyleny (PTFE) (próbki z dodatkiem preparatów serwatkowych). W stosunku do opakowań wykonanych z polichlorku winylu (PVC) największą przylegalnością charakteryzowały się wszystkie analogi z 2-procentowym dodatkiem preparatów białkowych. Najbardziej przylegalne (adhezyjne) w stosunku do wszystkich materiałów opakowaniowych były analogi serowe z dodatkiem serwatki zdemineralizowanej (DWP 50).

Słowa kluczowe: analogi serów topionych, kazeina kwasowa, preparaty serwatkowe, przylegalność, materiały opakowaniowe

Wprowadzenie

Nowe technologie modyfikujące właściwości teksturalne i żywieniowe tradycyjnych serów topionych, aspekty ekonomiczne, a także rozwój sektora żywności wygodnej przyczyniły się do wzrostu zainteresowania analogami serów topionych. Charakteryzują się one m.in. obniżonymi kosztami produkcji, prostotą wytwarzania oraz mniej-

szą zawartością tłuszczu całkowitego, tłuszczów nasyconych, cholesterolu i kalorii [1]. Produkcja analogów serowych polega na substytucji naturalnych serów preparatami białkowymi i tłuszczami pochodzącymi z mleka lub innych źródeł z zachowaniem smaku produktu oryginalnego. Alternatywne źródła białka stanowią kazeiniany, kazeina kwasowa oraz podpuszczkowa, a także preparaty białek serwatkowych [13, 22, 23, 24]. Kazeina jest białkiem, które cechuje się bardzo dobrze zbilansowanym składem aminokwasowym, szczególnie pod względem aminokwasów egzogennych oraz kwasu glutaminowego [16]. Natomiast w przypadku białek serwatkowych należy zwrócić uwagę na ich znakomite właściwości odżywcze i funkcjonalne. W opinii FAO/WHO są białkami o najwyższej wartości biologicznej [15].

Na teksturę żywności składa się kilka parametrów: przylegalność (adhezyjność), twardość, spójność, sprężystość, kruchość, gumistość oraz żujność [26]. W zależności od przeznaczenia środków spożywczych występowanie tych cech może mieć charakter pożądaný lub niepożądaný. W przypadku serów topionych i ich analogów cechą niepożądaną jest przylegalność, zarówno na etapie produkcyjnym, jak i w gotowym wyrobie. Powoduje ona przyklejanie się masy serowej do powierzchni maszyn, a w konsekwencji wzrost kosztów wynikających z czyszczenia i eksploatacji linii produkcyjnych. W odczuciu konsumentów duża przylegalność serów jest wadą dyskwalifikującą je, gdyż uniemożliwia prawidłowe i całkowite oddzielenie od opakowania i noża w trakcie smarowania lub krojenia [24].

Oprócz składu chemicznego masy serowej na przylegalność (adhezyjność) wpływa materiał zastosowany do opakowania wyrobu końcowego. Dostosowanie opakowania do tekstury pozwala na zminimalizowanie występowania niepożądanych interakcji pomiędzy materiałem a żywnością. Dlatego też niezwykle istotne jest opracowanie innowacyjnych technologii oraz receptur pozwalających na uzyskanie produktu o właściwych cechach teksturalnych, jak i dobór odpowiedniego materiału opakowaniowego.

Dla klienta opakowanie jest integralną i bardzo istotną częścią produktu, chroniącą go przed oddziaływaniami zewnętrznymi. Funkcje, jakie powinny spełniać opakowania stosowane w przemyśle spożywczym, a w szczególności w stosunku do serów topionych i ich analogów zostały szeroko opisane przez Tamime [27].

Stal nierdzewną zalicza się do materiałów specjalnych, charakteryzujących się zwiększoną odpornością na korozję oraz dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i mechanicznymi [5]. Ponadto cechuje ją połysk, ekologiczność oraz możliwość stosowania w środowisku agresywnym i odporność na wysokie temperatury. W założeniach systemu HACCP zawarte jest wymaganie, by w kontakcie z żywnością używać stali nierdzewnej [8].

Aluminium jako materiał opakowaniowy stosowane jest w postaci folii aluminiowej. Do zalet opakowań aluminiowych należą: szeroki zakres wytrzymałości ter-

micznej, mała masa oraz łatwość transportu. Porcjowane sery topione owijane są głównie w folię aluminiową z powłoką termozgrzewalną [8]. Typowa folia aluminiowa stosowana jako opakowanie serów topionych ma grubość 11 - 15 μm i jest pokryta polimerem ochronnym oraz kopolimerem winylowym w postaci filmu. Film ten chroni folię aluminiową przed korozją spowodowaną solami i kwasami obecnymi w matrycy sera oraz przed migracją aluminium do środka sera [21].

Polimetakrylan metylu (PMMA), czyli szkło akrylowe, należy do polimerowych tworzyw sztucznych. Charakteryzuje się odpornością na warunki atmosferyczne oraz promieniowanie UV. Dzięki łatwości w kształtowaniu i obróbce mechanicznej PMMA ma szerokie zastosowanie [29].

Poliamid (PA) jest produktem reakcji kondensacji laktamów (związków zawierających w cząsteczce zarówno grupę aminową, jak i kwasową) lub kwasów dwukarboksylowych z dwuaminami [8]. Do głównych zalet PA należą m.in.: sztywność, twardość, wytrzymałość mechaniczna i trwałość, mała rozszerzalność cieplna, dobra obrabialność, odporność na ścieranie i uderzenia, zdolność do tłumienia drgań, szeroki zakres wytrzymałości temperaturowej (od -40 do 100 $^{\circ}\text{C}$) oraz odporność na działanie tłuszczów. Wadą jest brak odporności na działanie kwasów i zasad oraz tendencja do absorbowania wody, która wpływa na zmianę właściwości tworzywa oraz wystąpienie wad wyrobu [18]. W przemyśle spożywczym stosuje się folie poliamidowe w postaci wielowarstwowych laminatów [8].

Polichlorek winylu (PVC) należy do polimerów charakteryzujących się niską przepuszczalnością gazów, dlatego też stosowany jest jako składnik między innymi folii wielowarstwowych [14]. Poprzez zmiękczenie polimeru plastyfikatorami można otrzymać opakowania w postaci: sztywnej, półsztywnej, giętkiej oraz w postaci orientowanej folii termokurczliwej [8].

Politetrafluoroetylen (PTFE, teflon) zaliczany jest do najbardziej stabilnych termicznie wysokosprawnych termoplastów (zakres pracy od -200 do 260 $^{\circ}\text{C}$). Zaletami teflonu są: doskonała izolacyjność i mała przylegalność do ciał stałych. Dodatkowo charakteryzuje się odpornością na prawie wszystkie pierwiastki, związki chemiczne i rozpuszczalniki. Pod względem fizjologicznym teflon jest nieszkodliwy, dlatego został dopuszczony do bezpośredniego kontaktu z żywnością (według wytycznych UE i FDA). Jedynie jego stopy z węglem lub brązem, pomimo nieszkodliwości fizjologicznej, nie zostały dopuszczone do bezpośredniego kontaktu z artykułami spożywczymi [19].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie analogów serów topionych, w których kazeinę kwasową częściowo zastąpiono różnymi preparatami serwatkowymi (sposz-kowaną, zdemineralizowaną serwatką i koncentratem białek serwatkowych), jak również zbadanie przylegalności (adhezyjności) ww. analogów do różnych materiałów

opakowaniowych, w tym: stali nierdzewnej, aluminium, poliamidu, polimetakrylanu metylu, polichlorku winylu i politetrafluoroetyleny.

Material i metody badań

W badaniach zastosowano:

- kazeinę kwasową (KK) o zawartości białka 85,68 % („Polsero” Sp. z o.o., Sokółów Podlaski),
- sproszkowaną serwatkę zdemineralizowaną w 50 % (DWP 50), o zawartości białka 12,75 % („Lacma” Sp. z o.o., Nadarzyn),
- koncentrat białek serwatkowych (WPC 35) o zawartości białka 33,86 % („Lakto-pol”, Warszawa),
- bezwodny tłuszcz mleczny (BTM) (SM „Mlekovita”, Wysokie Mazowieckie),
- bezwodny kwaśny fosforan dwusodowy, kwas cytrynowy i wodorotlenek sodu (P.P.H. POCH, Gliwice),
- materiały opakowaniowe: stal nierdzewna (SN), aluminium (Al), poliamid (PA), polimetakrylan metylu (PMMA), polichlorek winylu (PVC – winidur), politetrafluoroetylen (PTFE).

Zawartość białka oznaczano metodą Kjeldahla, stosując metody AOAC [2].

Proces produkcji analogów serów topionych

Sporządzano roztwory preparatów białek serwatkowych (serwatki zdemineralizowanej oraz koncentratu białek serwatkowych) w wodzie destylowanej przy użyciu mieszadła (Heidolph MR 3002S, Schwabach, Niemcy). Roztwory te miały takie stężenie, aby otrzymany analog sera zawierał odpowiednio 1 % lub 2 % białek serwatkowych. Następnie dodawano roztopiony w temp. 45 °C bezwodny tłuszcz mleczny (30 %) i kazeinę kwasową (10 % – stała ilość w każdym rodzaju analogu serowego). Mieszaninę umieszczano w pojemniku homogenizatora (H 500 „Pol-Eko Aparatura”, Wodzisław Śląski) i mieszano przez 2 min przy 10000 obr./min. Następnie dodawano roztworu topnika (2 %), ustalano pH na poziomie 6,2 za pomocą wodorotlenku sodu lub kwasu cytrynowego przy użyciu pH-metru (CP-315, „Elmetron”, Zabrze) i zanurzano w łaźni wodnej w temp. 80 °C. Całość homogenizowano przez 10 min przy 10000 obr./min. Gotowe analogi serowe, w ilości po 40 ml, wylewano do zlewek o pojemności 50 ml. Produkt przechowywano w temperaturze pokojowej przez 30 min celem ostygnięcia, a następnie składowano przez 24 h w temp. 5 °C. Jako wzorców używano analogów otrzymanych z tych samych surowców (30 % bezwodnego tłuszczu mlecznego, 10 % kazeiny, 2 % topnika), jednak zamiast preparatów białek serwatkowych dodawano 1 lub 2 % kazeiny kwasowej. Proces ich produkcji przebiegał tak samo jak analogów z dodatkiem preparatów serwatkowych.

Pomiar przylegalności (adhezyjności) analogów serów topionych

Pomiaru dokonywano za pomocą teksturometru TA-XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, Wielka Brytania). Próbki sera badano za pomocą sześciu próbników cylindrycznych o \varnothing 15 mm, imitujących materiały opakowaniowe: stal nierdzewną (SN), aluminium (AL), poliamid (PA), polimetakrylan metylu (PMMA), polichlorek winylu (PVC), politetrafluoroetylen (PTFE) przy prędkości przesuwu głowicy 1 mm/s. Uzyskane wyniki (z 10 pomiarów dla każdego z 3 powtórzeń) rejestrowano komputerowo z wykorzystaniem programu Texture Expert version 1.22.

Analiza statystyczna

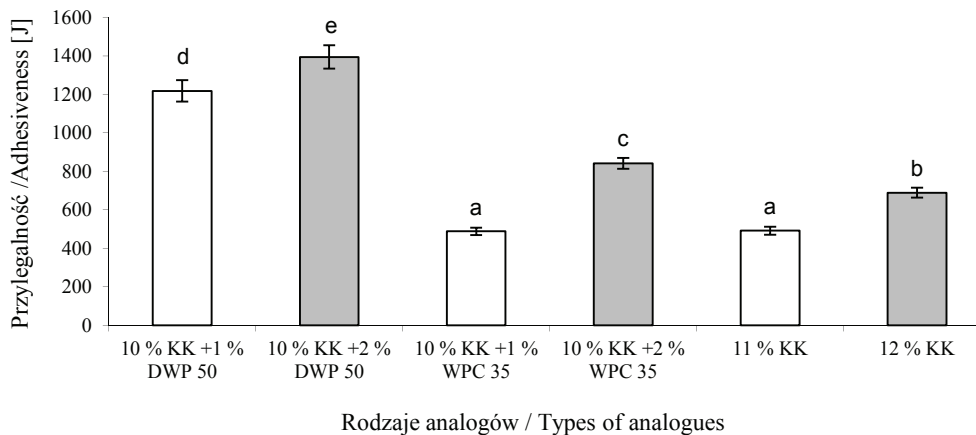
Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Statistica 7.0 PL. W celu określenia wpływu typu oraz zawartości preparatów białkowych na przylegalność (adhezyjność) analogów serów topionych do różnych materiałów opakowaniowych zastosowano dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Porównanie wartości średnich wykonywano testem post-hoc Tukeya na poziomie istotności $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Przylegalność (adhezyjność) można zdefiniować jako siłę potrzebną do pokonania sił występujących pomiędzy żywnością a materiałem będącym z nią w ścisłym kontakcie [26]. Siła ta zależna jest od lepkości i właściwości lepkosprężystych badanych substancji, a także wzajemnych oddziaływań sił kohezji i adhezji [20]. Można ją określać również jako wielkość przyciągania do powierzchni. Im mniejsze wartości liczbowe przyjmuje układ, tym próbka charakteryzuje się mniejszą przylegalnością. Jako przykład można podać ciecze, które cechuje adhezja bliska zeru [10]. W aspekcie sensorycznym adhezyjność jest to stopień przylegalności przeżuwanej masy do podniebienia [9] lub też siła potrzebna do usunięcia pokarmu z powierzchni jamy ustnej w trakcie jej spożywania [25, 26].

Na rys. 1 - 6 przedstawiono wartości przylegalności (adhezyjności) analogów serów topionych do różnych materiałów opakowaniowych. Stwierdzono, że wraz ze zwiększaniem zawartości białka w serze wzrastała jego adhezyjność. Największą przylegalnością spośród badanych analogów serów topionych, w stosunku do wszystkich materiałów opakowaniowych, charakteryzowały się próbki otrzymane z 10-procentowej kazeiny kwasowej (KK) z 2-procentowym dodatkiem serwatki zdemineralizowanej (DWP 50), natomiast najmniejszą: analogi serowe wykonane z 10-procentowej kazeiny z 1-procentowym dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) oraz analogi wzorcowe otrzymane z samej kazeiny (11 % KK).

Wykazano, że oprócz zawartości białka na przylegalność analogów istotny wpływ miał także rodzaj materiału opakowaniowego.

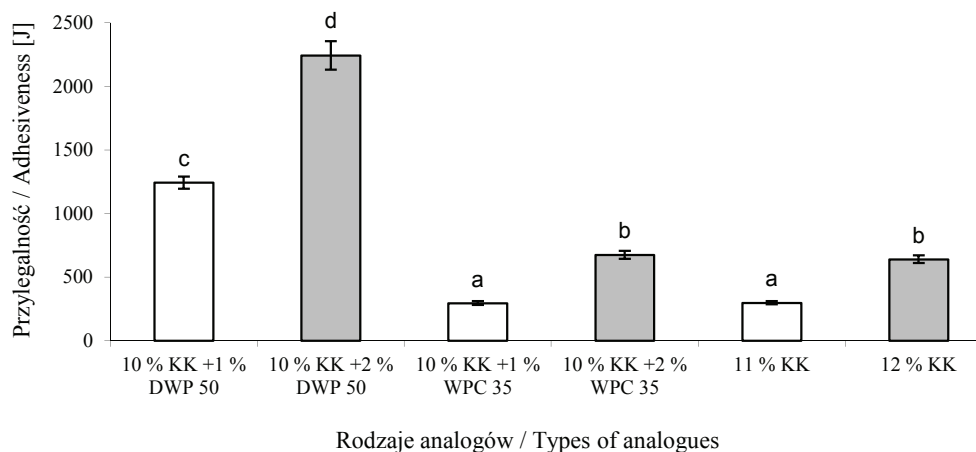


Objaśnienia: / Explanatory notes:

a - e – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0.05$).

Rys. 1. Wpływ zawartości i typu preparatu białkowego na przyległość analogów serów topionych do opakowań ze stali nierdzewnej.

Fig. 1. Effect of content and type of protein preparations on adhesiveness of processed cheese analogues to stainless steel packagings.

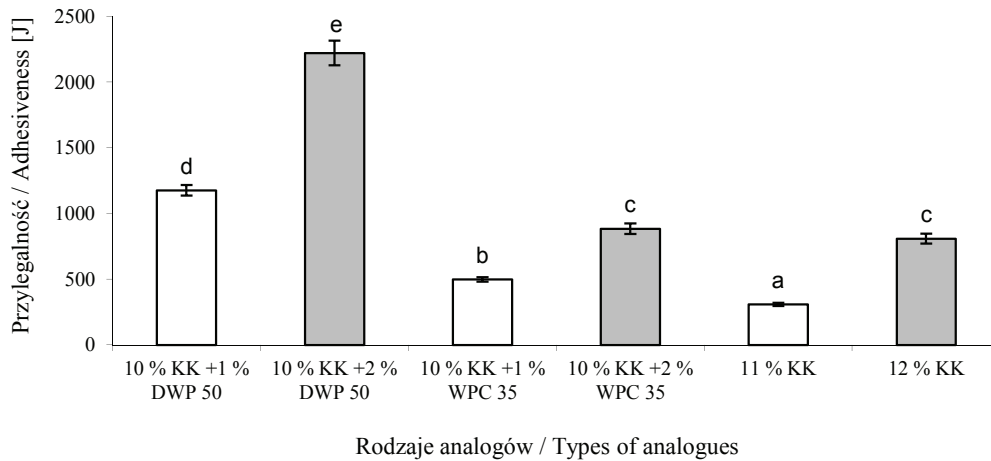


Objaśnienia: / Explanatory notes:

a - d – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0.05$).

Rys. 2. Wpływ zawartości i typu preparatu białkowego na przyległość analogów serów topionych do opakowań aluminiowych.

Fig. 2. Effect of content and type of protein preparations on adhesiveness of processed cheese analogues to aluminum packagings.

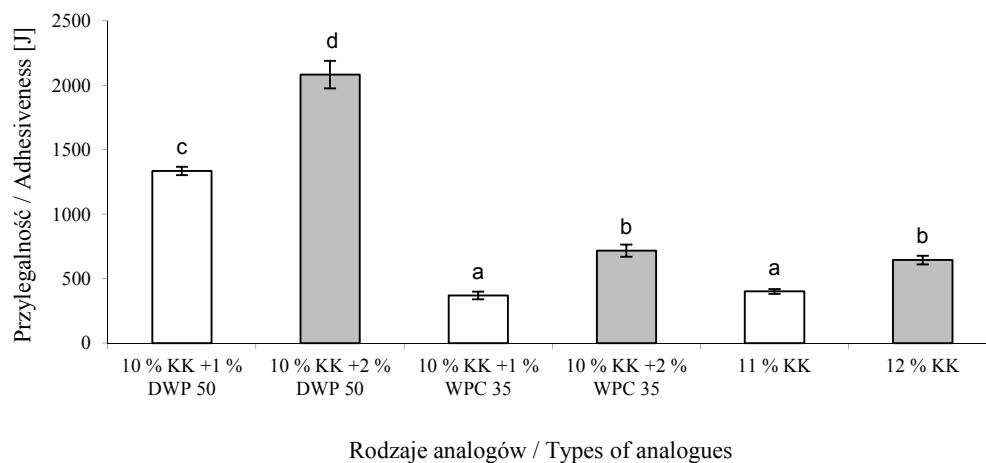


Objaśnienia: / Explanatory notes:

a - e – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0.05$).

Rys. 3. Wpływ zawartości i typu preparatu białkowego na przyległość analogów serów topionych do opakowań poliamidowych.

Fig. 3. Effect of content and type of protein preparations on adhesiveness of processed cheese analogues to polyamide packagings.

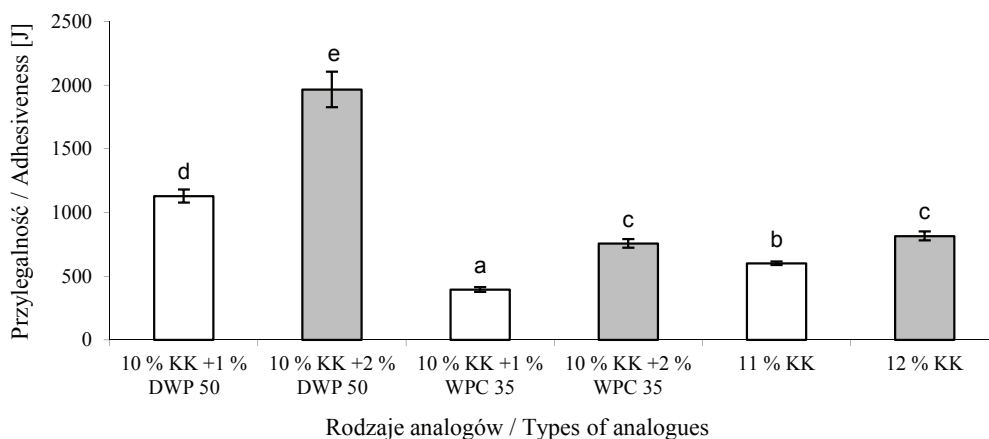


Objaśnienie jak pod rys. 2. / Explanatory note as in Fig. 2.

Rys. 4. Wpływ zawartości i typu preparatu białkowego na przyległość analogów serów topionych do opakowań z polimetakrylanu metylu.

Fig. 4. Effect of content and type of protein preparations on adhesiveness of processed cheese analogues to polymethyl methacrylate packagings.

W grupie produktów o 11-procentowej zawartości białka materiałami najmniej adhezyjnymi w przypadku analogów z dodatkiem serwatki zdemineralizowanej (DWP 50) były politetrafluoroetylen (PTFE) (1129,1 J) (rys. 5) oraz poliamid (PA) (1175,8 J) (rys. 3), natomiast najbardziej adhezyjnymi były: polimetakrylan metylu (PMMA) (1335,9 J) (rys. 4) oraz polichlorek winylu (PVC) (1335,9 J) (rys. 6). W stosunku do próbek z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC 35), materiałem najmniej adhezyjnym było okazało się aluminium (Al) (296 J) (rys. 2), natomiast najbardziej adhezyjnymi były: poliamid (PA) (497,9 J) (rys. 3) oraz stal nierdzewna (SN) (489 J) (rys. 1). W przypadku analogów wzorcowych otrzymanych z samej kazeiny najmniej adhezyjnymi materiałami były: aluminium (Al) (297,8 J) (rys. 2) oraz poliamid (PA) (307,8 J) (rys. 3), natomiast materiałem najbardziej adhezyjnym – politetrafluoroetylen (PTFE) (601,4 J) (rys. 5).



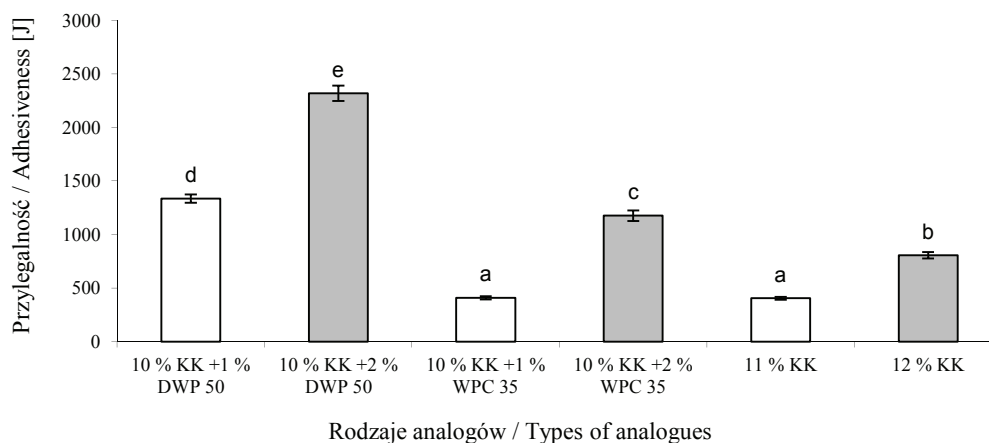
Objaśnienie jak pod rys. 3. / Explanatory note as in Fig. 3.

Rys. 5. Wpływ zawartości i typu preparatu białkowego na przylegalność analogów serów topionych do opakowań z politetrafluoroetylenem.

Fig. 5. Effect of content and type of protein preparations on adhesiveness of processed cheese analogues to polytetrafluoroethylene packagings.

W grupie analogów serów topionych o 12-procentowej zawartości białka materiałem najmniej adhezyjnym w przypadku próbek z dodatkiem serwatki zdemineralizowanej (DWP 50) była stal nierdzewna (1395 J) (rys. 1), natomiast najbardziej adhezyjnymi były: polichlorek winylu (PVC) (2321,4 J) (rys. 6), aluminium (Al) (2243,1 J) (rys. 2) oraz poliamid (PA) (2220,9 J) (rys. 3). Odnośnie do analogów z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) materiałem najmniej adhezyjnym, podobnie jak w przypadku 1-procentowego dodatku WPC 35, było aluminium (Al) (635 J)

(rys. 2), natomiast materiałem najbardziej adhezyjnym okazał się polichlorek winylu (PVC) (1176,9 J) (rys. 6). W przypadku analogów wzorcowych otrzymanych z samej kazeiny najmniej adhezyjnymi materiałami były: aluminium (Al) (641 J) (rys. 2) oraz polimetakrylan metylu (PMMA) (645,3 J) (rys. 4), natomiast najbardziej adhezyjnymi: politetrafluoroetylen (PTFE) (815,8 J) (rys. 5), poliamid (PA) (807,5 J) (rys. 3) oraz polichlorek winylu (PVC) (806,5 J) (rys. 6)



Objaśnienie jak pod rys. 3. / Explanatory note as in Fig. 3.

Rys. 6. Wpływ zawartości i typu preparatu białkowego na przyległość analogów serów topionych do opakowań z polichloru winylu.

Fig. 6. Effect of content and type of protein preparations on adhesiveness of processed cheese analogues to polyvinyl chloride packagings.

W zależności od rodzaju sera stosuje się różne materiały opakowaniowe. Sery o dużej lepkości, przeznaczone do smarowania, pakuje się w szklane pojemniki lub w tworzywa termoplastyczne, nadające im różne kształty. Popularne są również sery uformowane w batony. Do ich kształtowania i pakowania używa się maszyn stosowanych w przemyśle mięsny. Folia poliamidowa jest napełniana produktem, a następnie zamykana za pomocą klipsów. Sery do smarowania pakuje się także w tuby wykonane z metalu czy też z tworzyw sztucznych. Sery porcjowane i plasterkowane pakuje się próżniowo lub w atmosferze modyfikowanej w opakowania foliowe z tworzyw sztucznych [7, 12].

Bowland i Foegeding [4] wykazali, że za cechy reologiczne serów topionych odpowiedzialna jest głównie kazeina. Thapa i Gupta [28] w badaniach dotyczących analogów serów topionych z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC) dowiedli, że wraz ze zwiększeniem zawartości WPC w produkcie zwiększała się również ich

przylegalność. Również dodatek izolatu białek serwatkowych powodował nie tylko zwiększenie adhezji do próbnika teksturometru, ale także do opakowań plastikowych, w których Gustaw i Mleko [11] przeprowadzali badania profilowej analizy tekstury (TPA). W badaniach własnych [24] stwierdzono, że częściowa substytucja kazeiny kwasowej niskobiałkowymi preparatami serwatkowymi prowadzi również do zwiększenia przylegalności analogów serów topionych. Piska i Štětina [17] stwierdzili natomiast, że sery topione zawierające bardziej dojrzały ser charakteryzowały się większą przylegalnością. Ponadto autorzy wykazali, że na adhezję serów topionych wpływa także szybkość chłodzenia. Sery poddane wolnemu chłodzeniu (próbki, które osiągały temp. 20 °C po około 50 h) charakteryzowały się znacznie większą przylegalnością niż próbki poddane szybkiemu chłodzeniu (20 °C w czasie krótszym niż 1 h oraz temp. 5 °C w ciągu 2 h). Berridge i Scurlock [3] badali stopień przylegalności kazeiny podpuszczkowej, w trakcie produkcji sera, do powierzchni maszyn pokrytych różnymi materiałami. Wykazali, że najlepszy materiał stanowi politetrafluoroetylen (PTFE), który ze względu na bardzo niski współczynnik tarcia charakteryzował się najmniejszą adhezją. Childs i wsp. [6], po badaniu przylegalności sera do ostrza wykonanego ze stali nierdzewnej, stwierdzili, że na adhezję, oprócz właściwości lepkościowych produktu, wpływa energia powierzchniowa materiału.

Wnioski

1. Przylegalność (adhezja) wszystkich analogów serów topionych do opakowań zwiększała się wraz ze zwiększaniem zawartości białka w produkcie.
2. Dodatek serwatki zdemineralizowanej (DWP 50) spowodował znaczne zwiększenie przylegalności analogów do opakowań w porównaniu z produktami otrzymanymi z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) oraz analogów wzorcowych z samej kazeiny kwasowej.
3. Analogi serowe wykazywały najmniejszą przylegalność do opakowań wykonanych z aluminium (Al) (próbki z dodatkiem WPC 35 oraz próbki z samej kazeiny) oraz politetrafluoroetylen (PTFE) (tylko próbki z dodatkiem preparatów serwatkowych). Największą przylegalność wykazywały wszystkie analogi z 2-procentowym dodatkiem preparatów białkowych do opakowań wykonanych z polichlorku winylu (PVC).
4. Najbardziej przylegalne (adhezyjne) w stosunku do wszystkich materiałów opakowaniowych były analogi serowe z dodatkiem serwatki zdemineralizowanej (DWP 50).

Literatura

- [1] Aljewicz M., Cichosz G., Kowalska M.: Produkty seropodobne, analogi serów topionych i dojrzewających. *Zywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **5** (78), 16-25.

- [2] Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official Methods of Analysis (14th Ed.). Arlington, VA, 1984.
- [3] Berridge N.J., Scurlock P.G.: Adhesion of coagulating protein (casein) to various surfaces. *J. Dairy Sci.*, 1976, **59** (8), 1401-1407.
- [4] Bowland E.L., Foegeding E.A.: Factors determining large-strain (fracture) rheological properties of model processed cheese. *J. Dairy Sci.*, 1999, **82**, 1851-1859.
- [5] Brzozowski A.: Korozja stali nierdzewnych - krótka charakterystyka. *STAL Metale & Nowe Technologie*, 2010, **1-2**, 32-34.
- [6] Childs J.L., Daubert C.R., Stefanski L., Foegeding E.A.: Factors regulating cheese shreddability. *J. Dairy Sci.*, **90** (5), 2163-2174.
- [7] Cichosz G.: *Technologia serów topionych*. Oficyna Wyd. „Hoża”, Warszawa 2000.
- [8] Czerniawski B., Michniewicz J.: *Opakowania żywności*, Agro Food Technology, Czeladź 1998.
- [9] Foegeding E.A., Drake M.A.: Invited review: Sensory and mechanical properties of cheese texture. *J. Dairy Sci.*, 2007, **90** (4), 1611-1624.
- [10] Glibowski P.: Wpływ olejów roślinnych na teksturę bezwodnego tłuszczu mlecznego. *Acta Agrophysica*, 2007, **9** (3), 603-612.
- [11] Gustaw W., Mleko S.: The effect of polysaccharides and sodium chloride on physical properties of processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft*, 2007, **62** (1), 59-62.
- [12] Kołożyn-Krajewska D., Sikora T.: *Towaroznawstwo żywności*. WSiP, Warszawa 2004.
- [13] Lee S.K., Anema S., Klostermeyer H.: The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 2004, **39** (7), 763-771.
- [14] Michalska-Pozoga I.: *Barierowość materiałów polimerowych. Metody i techniki badań*. TEKA Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa. PAN, Lublin 2008.
- [15] Nastaj M., Szwałgier D., Czernecki T.: Wpływ wersenianu sodu na właściwości reologiczne pian otrzymanych z różnych preparatów białek serwatkowych. W: *Jakość i prozdrowotne cechy żywności*. Red. M. Wojtatowicz, J. Kawa-Rygielska, Wyd. Nauk. UP we Wrocławiu, Wrocław 2011, ss. 131-139.
- [16] Nastaj M.: Czym jest mleko? *Kulturystyka i Fitness*, 2009, **4**, 122-125.
- [17] Piska I., Štětina J.: Influence of cheese ripening and rate of cooling of the processed cheese mixture on rheological properties of processed cheese. *J. Food Eng.*, 2004, **61**, 551-555.
- [18] PA - Poliamid [online]. *Plastech* [dostęp 09.07.2012]. Dostępna w internecie: http://www.plastech.pl/plastechopedia/wyswietl_27/PA.
- [19] PTFE - Teflon. [online]. *Profilex* [dostęp 09.07.2012]. Dostępna w internecie: <http://www.profilex.com/ptfe.php>.
- [20] Rahman M.S., Al-Farsi S.A.: Instrumental texture profile analysis (TPA) of date flesh as a function of moisture content. *J. Food Eng.*, 2005, **66**, 505-511.
- [21] Schär W., Bosset J.O.: Chemical and physico-chemical changes in processed cheese and ready-made fondue during storage. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 2002, **35**, 15-20.
- [22] Sołowiej B.: Ocena właściwości reologicznych analogów serów topionych o zmniejszonej zawartości tłuszczu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **1** (80), 60-71.
- [23] Sołowiej B., Mleko S., Gustaw W., Udeh K.O.: Effect of whey protein concentrates on texture, meltability and microstructure of acid casein processed cheese analogs. *Milchwissenschaft*, 2010, **65** (2), 299-302.
- [24] Sołowiej B.: Analiza tekstury analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **5** (54), 292-300.
- [25] Surówka K.: *Tekstura żywności i metody jej badania*. *Przem. Spoż.* 2002, **10**, 12-17.
- [26] Sześciński A.S.: Texture is a sensory property. *Food Qual. Prefer.*, 2002, **13**, 215-225.

- [27] Tamime A.Y.: Processed cheese and analogues: An overview. In: Processed Cheese and Analogues. Oxford, UK, 2011.
- [28] Thapa T.B., Gupta V.K.: Rheology of processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Indian J. Dairy Sci.*, 1992, **45**, 88-92.
- [29] Tworzywa PMMA – plexi. [online]. Eskade-system [dostęp 09.07.2012]. Dostępna w internecie: <http://www.plexi.eskade.pl/>.

EFFECT OF WHEY PREPARATIONS ON ADHESIVENESS OF PROCESSED CHEESE ANALOGUES TO DIFFERENT PACKAGING MATERIALS

S u m m a r y

The objective of this study was to produce processed cheese analogues, in which acid casein was partially replaced by different whey preparations ('DWP 50' demineralised whey powder, 'WPC 35' whey protein concentrate), as well as to assess the adhesiveness of the above mentioned analogues to different packaging materials: stainless steel (SS), aluminum (AL), polymethyl methacrylate (PMMA), polyamide (PA), polyvinyl chloride (PVC), and polytetrafluoroethylene (PTFE)). The adhesiveness of processed cheese analogues was measured using a TA-XT2i Texture Analyser. The adhesiveness of all the processed cheese analogues studied increased along with the increase in the content of protein level in the product. The addition of demineralised whey powder (DWP 50) caused the adhesiveness of processed cheese analogues to significantly increase compared to the products produced with the addition of whey protein concentrate (WPC 35) and to the model analogues made from acid casein only. The cheese analogues showed the lowest adhesiveness to the packaging materials made of aluminium (AL) (the samples with WPC 35 added and the samples made of acid casein only) and to the polytetrafluoroethylene (PTFE) packagings (the samples produced with the whey preparations added). As regards the packagings made of polyvinyl chloride (PVC), all the cheese samples produced with the addition of 2 % of the protein preparations showed the highest adhesiveness to this material. The cheese analogues with the demineralised whey powder (DWP 50) added were the most adhesive to all the packaging materials tested.

Key words: processed cheese analogues, acid casein, whey preparations, adhesiveness, packaging materials ☒

WALDEMAR GUSTAW, BARTOSZ SOŁOWIEJ, EWA JABŁOŃSKA-RYŚ,
MARTA ZALEWSKA-KORONA

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE WODNYCH DYSPEKSI KAZEINOWO-POLISACHARYDOWYCH

Streszczenie

Przedmiotem badań było otrzymanie mieszanin polisacharydowo-białkowych, które mogłyby zastąpić tłuszcz w produktach niskotłuszczowych. W pierwszym etapie określano wpływ karagenu na właściwości reologiczne kazeinianów sodu i wapnia, a następnie układ ten wzbogacano przez dodatek skrobi modyfikowanej. Otrzymane mieszaniny wykorzystano w produkcji analogu sera topionego i określono ich wpływ na właściwości reologiczne i topliwość produktu. Właściwości reologiczne mieszanin białkowo-polisacharydowych, ogrzewanych do temp. 85 °C, a następnie chłodzonych do 8 °C, oznaczano reometrem dynamicznym RS 300. Teksturę analogów serów topionych badano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i. Dodatek κ-karagenu powodował wzrost wartości modułu zachowawczego (G') roztworów kazeinianów sodu i wapnia. Najwyższą twardością (ok. 0,35 N) charakteryzowały się mieszaniny kazeinianu sodu z 0,2- i 0,3-procentowym dodatkiem karagenu. Interakcje pomiędzy kazeiną a karagenem prawdopodobnie decydowały o wzroście twardości żeli białkowo-polisacharydowych, natomiast skrobia stanowiła wypełniacz przestrzeni sieci żelowej. Mieszaniny kazeinianów z karagenem i skrobią można wykorzystać do uzyskania analogów serów topionych o odpowiednich właściwościach reologicznych i o odpowiedniej topliwości.

Słowa kluczowe: kazeiniany, karagen, skrobia, tekstura, reologia

Wprowadzenie

W projektowaniu produktów żywnościowych często dąży się do zmniejszenia ich kaloryczności. Jednym z wielu rozwiązań może być stosowanie mieszanin polisacharydowo-białkowych w celu otrzymania produktów o niskiej zawartości tłuszczu.

Białka mleka i polisacharydy często występują razem w produktach spożywczych, a oddziaływania pomiędzy tymi składnikami decydują o strukturze, właściwo-

*Dr hab. W. Gustaw, dr inż. E. Jabłońska-Ryś, dr inż. M. Zalewska-Korona, Katedra Technologii Owo-
ców, Warzyw i Grzybów, dr inż. B. Sołowiej, Katedra Biotechnologii, Żywności Człowieka i Towarow-
znawstwa Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie,
ul. Skromna 8, 20-704 Lublin*

ściach reologicznych i stabilności produktów [6, 10]. Zdolność karagenu do oddziaływań z białkami mleka sprawiła, że polisacharyd ten jest jednym z najczęściej wykorzystywanych w przemyśle mleczarskim [7]. Właściwości żeli mleka uzyskanych po dodaniu κ -karagenu są bardzo podobne do żeli wodnych. Żele mleczne karagenu w porównaniu z wodnymi przy takim samym stężeniu hydrokoloidu są od 3 do 10 razy twardsze, a różnica ta nie może być wytłumaczona obecnością w mleku jonów metali ani też wpływem części stałych mleka [12, 24].

Oddziaływania pomiędzy kazeiną a karagenem były przedmiotem wielu badań naukowych [1, 2, 8, 10, 18, 21], nieliczne publikacje poświęcono natomiast mieszaninom kazeinianów z karagenem [15, 16, 17]. Drohan i wsp.[2] wykazali, że w obecności białek mleka karagen żelował przy relatywnie niskich stężeniach i poniżej temperatury przejścia ze stanu uporządkowanego w nieuporządkowany. W takich warunkach cząsteczki polisacharydu absorbowały się na powierzchni micel kazeinowych [1]. W temperaturze powyżej stanu przejściowego karagenu obserwowano fazę separacji pomiędzy karagenem a kazeiną w układach o stężeniu polisacharydu powyżej 0,2 % [6]. Drohan i wsp. [2] stwierdzili, że żelowanie produktów mleczarskich zawierających κ -karagen mogło być spowodowane obecnością dużych ilości jonów wapniowych i potasowych. Przy stężeniu polisacharydu $> 0,018$ % proces tworzenia żelu spowodowany był głównie przez agregację cząsteczek karagenu ze sobą, a nie przez oddziaływanie karagenu z kazeiną. Interakcje κ -karagenu z kazeinianem sodu miały bardzo niewielki wpływ na proces łączenia się pojedynczych spirali polisacharydu w helisy podczas chłodzenia układu. Natomiast podczas topnienia żeli karagenowo-kazeinowych obecność białka wyraźnie wpływała na modyfikację zachowania polisacharydu [18].

Sery topione zaliczane są do produktów, w których zapewnienie odpowiednich cech tekstury jest jednym z podstawowych kryteriów oceny ich jakości. Tekstura sera topionego w dużej mierze decyduje o jego rodzaju, funkcjonalności i przeznaczeniu. Czynniki takie, jak ilość i rodzaj zastosowanego białka w tym produkcie decydują o jego właściwościach reologicznych. Dodatek polisacharydów modyfikuje teksturę analogów serów topionych, może zwiększać twardość i zmniejszać ich przylegalność [8, 20, 21, 22].

Celem pracy była analiza procesu termicznego żelowania wodnych dyspersji kazeinowo-polisacharydowych za pomocą pomiarów modułu zachowawczego G' w funkcji czasu i twardości uformowanego żelu, w aspekcie kształtowania cech tekstury analogów sera topionego z ich udziałem.

Material i metody badań

Do badań użyto: kazeinianu sodu (KS) i wapnia (KW) („Polsero”, Sokołów Podlaski), kazeiny kwasowej (KK) (ZPK, Murowana Goślina), skrobi modyfikowanej

(SM) z kukurydzy o dojrzałości woskowej o nazwie handlowej – COLFLO 67 (National Starch & Chemical, Neustadt, Niemcy), κ -karagenu (CK) (Sigma – Aldrich, Poznań), bezwodnego tłuszczu mlecznego (SM „Mlekovita”, Wysokie Mazowieckie).

Otrzymywanie mieszanin białkowo-polisacharydowych

Przygotowano roztwory kazeinowe w wodzie destylowanej poprzez mieszanie preparatu w temp. 50 °C mieszadłem magnetycznym MR 3002S (Heidolph, Niemcy) przez 2 h. Karagen rozpuszczano w wodzie destylowanej, mieszając preparat przez 30 min w temp. pokojowej, a następnie przez 15 min w temp. 75 - 80 °C. Roztwory skrobi sporządzano w wodzie destylowanej, mieszając ją 30 min w temp. pokojowej, a następnie przez 30 min w temp. 50 °C. Następnie roztwory te łączono ze sobą tak, aby otrzymać 10-procentowe stężenie kazeinianów, 0,05-, 0,1-, 0,2-, 0,3-procentowe stężenie karagenu oraz 1-, 2- lub 3-procentowe stężenie skrobi i mieszano przez około 5 min w temp. 50 °C. Tak przygotowane układy badano w reometrze oscylacyjnym. W celu określenia twardości żeli po ogrzaniu do temp. 85 °C układy schładzano, następnie przez 24 h przechowywano w temp. 4 °C.

Otrzymywanie analogów serów topionych

Analogi serów topionych otrzymywano zgodnie z wcześniej stosowaną metodyką [8, 20, 21, 22]. Produkty otrzymywano z 10-procentowych roztworów KK, KS lub KW. W celu przygotowania analogów sera topionego wcześniej uzyskane mieszaniny preparatów kazeinowych lub preparatów kazeiny z dodatkiem SM (2 %) i CK (0,1 %) łączono z roztopionym bezwodnym tłuszczem mlecznym (30 %) w temp. 50 °C. Całą mieszaninę umieszczano w pojemniku homogenizatora H 500 („Pol-Eko Aparatura”, Wodzisław Śląski), mieszano przez 2 min przy 10000 obr./min, po czym ustalano pH, dodając 30 % roztworu kwasu cytrynowego. Do 5 szklanych pojemników (50 ml) wylewano po 30 ml gotowego analogu sera topionego. Produkt przechowywano w temp. pokojowej przez 30 min celem ostygnięcia, a następnie przetrzymywano przez 12 godz. w temp. ok. 5 °C. Badania wykonano w dwóch powtórzeniach po 5 próbek.

Tekstura żeli kazeinowo-polisacharydowych i analogów serów topionych

Próbki mieszanin białkowo-polisacharydowych badano, stosując próbnik cylindryczny o średnicy 15 mm, przy prędkości przesuwu głowicy 2 mm/s, stosując analizator tekstury TA-XT2i (Stable Micro Systems, Anglia). Zastosowano test TPA do analizy próbek poddanych testowi przebijania przy zanurzeniu próbniaka na głębokość 20 mm.

Badanie procesu żelowania

Pomiar wykonywano przy użyciu reometru oscylacyjnego RS 300 (TermoHaake, Niemcy) z zastosowaniem układu pomiarowego stożek – płytki (C60/2), zabezpieczo-

nego przed nadmiernym wysychaniem pokrywą z tworzywa sztucznego. Zmiany wartości modułu zachowawczego (G') mieszanin polisacharydowych badano przy częstotliwości 1 Hz, odkształceniu 0,01, w zmiennej temp. podczas ogrzewania: od 43 °C do 85 °C, a następnie chłodzenia: od 85 °C do 8 °C.

Badanie topliwości analogów serów topionych

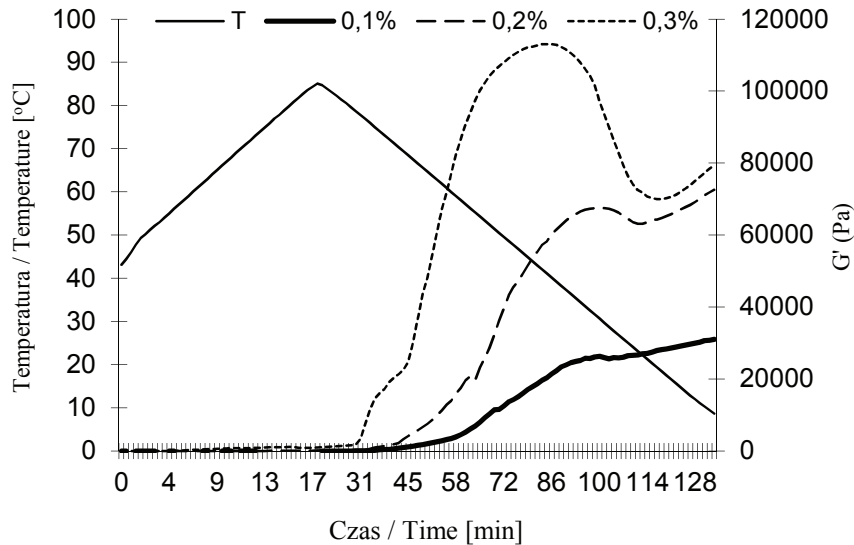
Topliwość otrzymanych analogów serów topionych badano, wykorzystując zmodyfikowany test Schreibera według wcześniej stosowanej metodyki [8, 20, 21]. Końcowy wynik otrzymano po uśrednieniu wyników z 3 powtórzeń.

Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wykonano przy użyciu programu Statistica 8.0 (StatSoft, Polska). Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) przy poziomie istotności $p \leq 0,05$. Do oceny różnic pomiędzy wartościami średnimi zastosowano test Tukeya.

Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono zmiany wartości modułu zachowawczego 10-procentowych roztworów KS z dodatkiem różnych stężeń CK. Podczas ogrzewania do temp. 85 °C wartość modułu zachowawczego (G') stopniowo wzrastała w przypadku wszystkich badanych układów. Poszczególne mieszaniny białkowo-polisacharydowe żelowały już podczas ogrzewania. Żelowanie mieszanin z 0,3-procentowym dodatkiem CK rozpoczęło się najwcześniej, bo już w temp. 56 °C. Przy 0,2-procentowym dodatku karagenu żelowanie nastąpiło w temp. 70 °C, a przy 0,1-procentowym stężeniu w temp. 84 °C. Podczas chłodzenia mieszanin obserwowano gwałtowny wzrost wartości G' , szczególnie w przypadku układów z 0,2- i 0,3-procentowym dodatkiem karagenu (rys. 1). W przypadku 0,1-procentowego dodatku CK najwyższa zmierzona wartość G' wyniosła 31 kPa, przy 0,2-procentowym stężeniu – 72 kPa, a przy 0,3-procentowym stężeniu – 112 kPa. We wszystkich badanych mieszaninach podczas dalszego ich ochładzania obserwowano zmniejszenie wartości modułu G' , a następnie wzrost, który mógł być wynikiem żelowania CK. Podobne zjawisko obserwowano podczas chłodzenia mieszanin kazeinianu sodu z 0,5-procentowym dodatkiem alginianu [19]. Xu i wsp. [24] stwierdzili, że dodatek odtłuszczonego mleka w proszku do roztworów karagenu podwyższał temperaturę żelowania polisacharydu i zwiększał twardość otrzymanych żeli.



Rys. 1. Wpływ stężenia κ -karagenu na wartość modułu zachowawczego (G') 10-procentowych roztworów kazeinianu sodu podczas ogrzewania do temp. 85 °C, a następnie chłodzenia do 8 °C.

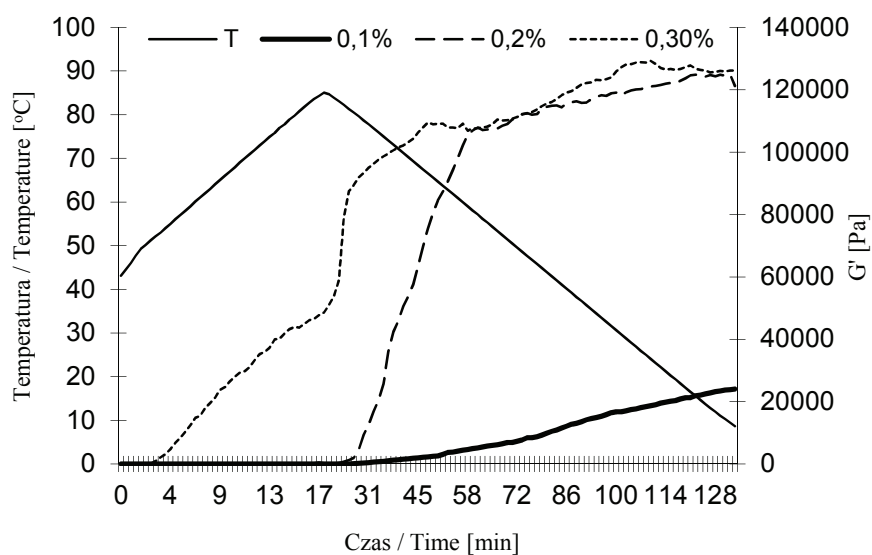
Fig. 1. Effect of concentration of κ – carrageenan on storage modulus value (G') of 10 % solutions of sodium caseinate during heating to temperature of 85 °C and, next, cooling to 8 °C.

Zmiana temperatury żelowania karagenu nie była jednak spowodowana obecnością białek, tylko zmianą stężenia jonów metali dostarczanych z preparatem białkowym [15, 16, 17].

Na rys. 2. przedstawiono zmiany wartości G' podczas ogrzewania do temp. 85 °C, a następnie chłodzenia do 8 °C 10-procentowych roztworów KW z dodatkiem CK o różnym stężeniu. Podczas ogrzewania obserwowano wzrost wartości G' w przypadku wszystkich badanych układów. Temperatura żelowania mieszanin zależała od stężenia polisacharydu. Najwcześniej, bo już w temp. 52 °C, żelowały układy z 0,2- i 0,3-procentowym dodatkiem CK, natomiast przy 0,1-procentowym stężeniu CK żelowanie nastąpiło w temp. 80 °C, ale dopiero podczas chłodzenia mieszaniny. Żelowanie mieszanin KW z CK w niższych temperaturach może wynikać z mniejszej stabilności termicznej KW w porównaniu z KS. W badaniach innych naukowców stwierdzono, że nawet 1-procentowe roztwory kazeinianu wapnia żelują w temp. 50 - 60 °C. Kazeinian sodu wykazuje wyższą stabilność termiczną, roztwory tego preparatu mogą być ogrzewane do temp. 140 °C przez 60 min bez objawów koagulacji [23]. Za efekt szybszego żelowania KW z CK mogą odpowiadać również oddziaływania pomiędzy kazeinianami a karagenem. W innych badaniach stwierdzono, że oddziaływania pomiędzy karagenem a kazeiną nie są ograniczone obecnością jonów wapnia [5]. Natomiast Lurch i Mulvihill [11] stwierdzili, że w układzie niezawierającym jonów wapnia,

κ -karagen reagował tylko z κ -kazeiną, nie zaobserwowano w tym układzie interakcji między polisacharydem a frakcjami α_{s1} i β kazeiny.

Podczas chłodzenia mieszanin wartość modułu zachowawczego w dalszym ciągu zwiększała się, osiągając wartość 24 kPa w przypadku układu z 0,1-procentowym dodatkiem CK, 125 kPa przy 0,2-procentowym stężeniu, a przy 0,3-procentowym stężeniu – 129 kPa (rys. 2).

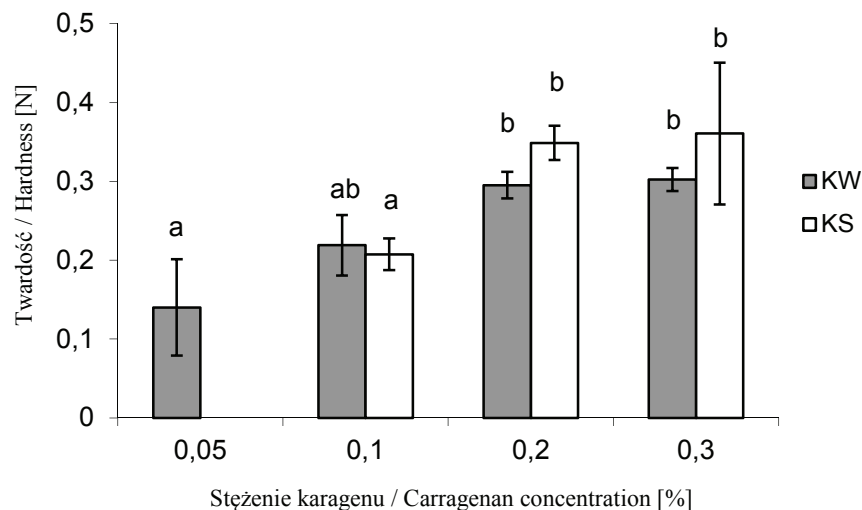


Rys. 2. Wpływ stężenia κ -karagenu na wartość modułu zachowawczego (G') 10-procentowych roztworów kazeinianu wapnia podczas ogrzewania do temp. 85 °C, a następnie chłodzenia do 8 °C.

Fig. 2. Effect of concentration of κ - carrageenan on storage modulus value (G') of 10 % solutions of calcium caseinate during heating to temperature of 85 °C and, next, cooling to 8 °C.

Na rys. 3. przedstawiono wpływ stężenia karagenu na twardość żeli kazeinowych. Zarówno KW, jak i KS przy 10-procentowym stężeniu białka nie tworzyły żeli dających się zbadać tą metodą. Wzrost stężenia CK powodował zwiększenie twardości otrzymanych żeli białkowych w przypadku obu badanych kazeinianów, jednak w przypadku żeli KW różnice nie były statystycznie istotne. Dodatek polisacharydu o najmniejszym stężeniu (0,05 %) nie wystarczył do powstania żelu z 10-procentowego roztworu KS. Układy z 0,2- i 0,3-procentowym dodatkiem CK charakteryzowały się największą twardością – wynosiła ona około 0,35 N. Przy 0,1-procentowym stężeniu CK twardość żeli KS była prawie o połowę mniejsza. W przypadku mieszanin KW z CK największą twardość, na poziomie ok. 0,3 N, wykazano również przy najwyższych stężeniach polisacharydu (0,2- i 0,3-procentowych).

W badaniach wpływu kazeinianu sodu na żelowanie karagenu stwierdzono wyraźne wzmocnienie struktury żelu polisacharydowego po dodaniu kazeinianu [15, 16].



Objaśnienia: / Explanatory notes:

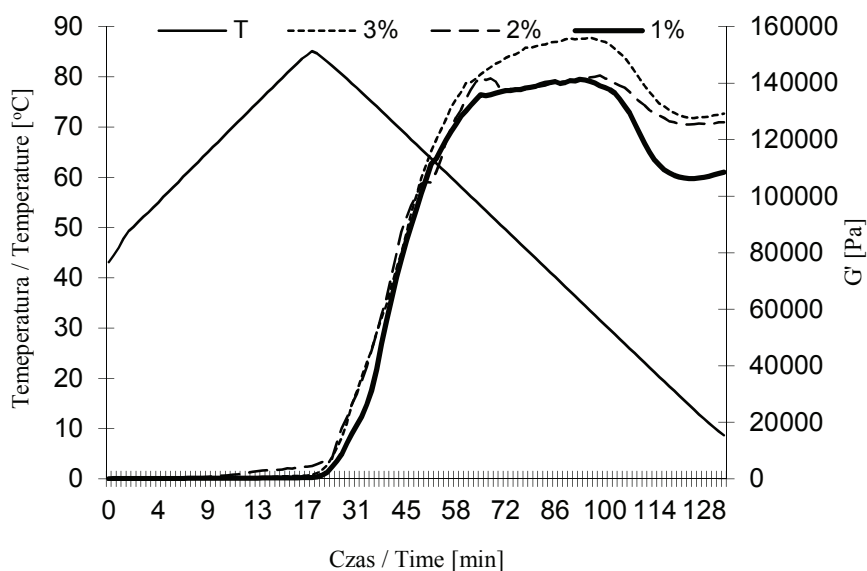
a - b – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0.05$).

Rys. 3. Wpływ stężenia κ -karagenu na twardość żeli 10-procentowego kazeinianu sodu (KS) lub kazeinianu wapnia (KW).

Fig. 3. Effect of concentration of carrageenan on hardness of gels of 10 % sodium caseinate (KS) or calcium caseinate (KW).

Na rys. 4. przedstawiono wpływ stężenia SM na zmiany wartości G' żeli otrzymanych z KS z dodatkiem 0,1-procentowego CK. Podczas ogrzewania wartość G' powoli wzrastała w przypadku wszystkich badanych układów. W temp. 52 °C żelował układ z 3-procentowym dodatkiem SM, przy 2-procentowym dodatku SM żelowanie nastąpiło w 57 °C, a przy 1-procentowym dopiero w temp. 67 °C. Podczas chłodzenia mieszanin zaobserwowano gwałtowny twzrost wartości G' , a następnie, w zakresie temp. pomiędzy ok. 56 °C a 30 °C, można było zaobserwować wypłaszczenie przebiegu krzywych G' wszystkich badanych układów, po którym nastąpił znaczny spadek wartości G' wraz z dalszym obniżeniem temperatury (rys. 2). W przypadku mieszaniny KS z 1-procentowym SM najwyższa wartość G' wynosiła 141 kPa, a przy 2- i 3-procentowym stężeniu SM, odpowiednio: 142 i 156 kPa. W badaniach dotyczących oddziaływań pomiędzy kazeiną a karagenem i skrobią stwierdzono, że skrobia jest tylko wypełniaczem wolnych przestrzeni w żelu kazeinowym [12]. Granulki skrobi

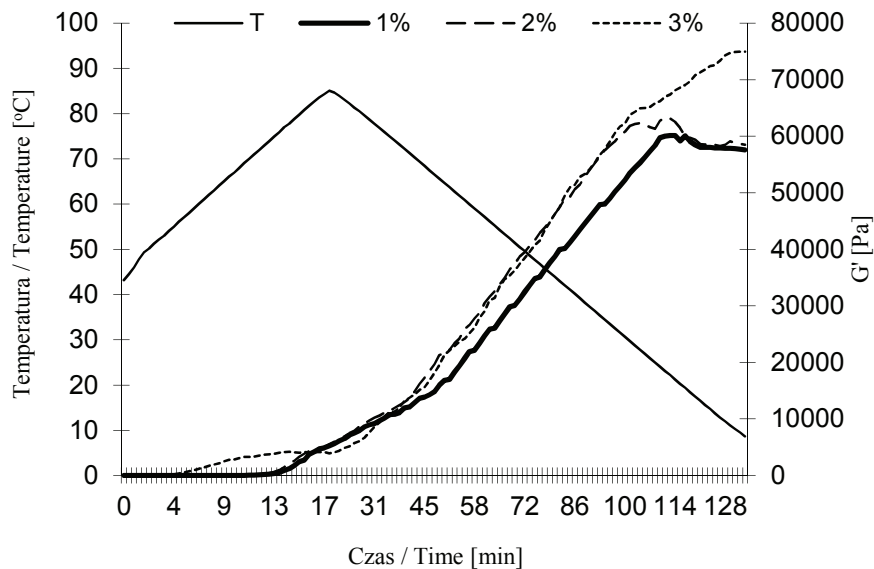
wzmacniają w ten sposób strukturę żelu białkowo-polisacharydowego, co stwierdzono na przykładzie żeli WPI z karagenem [3, 13].



Rys. 4. Wpływ stężenia skrobi na wartość modułu zachowawczego (G') 10-procentowych roztworów kazeinianu sodu z 0,1-procentowym dodatkiem κ -karagenu, podczas ogrzewania do temp. 85 °C, a następnie chłodzenia do 8 °C.

Fig. 4. Effect of starch concentration on storage modulus value (G') of 10 % solutions of sodium caseinate with 0.1 % addition of κ -carrageenan during heating to temperature of 85 °C and, next, cooling to 8 °C.

Przebieg krzywych G' mieszanin KW z dodatkiem CK i różnych stężeń SM przedstawiono na rys. 5. Można zauważyć podobne zależności, jak w przypadku mieszanin otrzymanych z KS, jednak w obecności KW otrzymano układy o dużo niższych wartościach G' . Mieszaniny otrzymane z KW żelowały szybciej w porównaniu z KS. W temp. 44 °C żelowała mieszanina z 3-procentowym dodatkiem SM, w 54 °C - z 2-procentowym dodatkiem SM, a przy 1-procentowym stężeniu SM układ żelował w temp. 56 °C. Montesinos-Herrero i wsp. [14] stwierdzili wzrost wartości modułu zachowawczego po dodaniu skrobi odpornej do analogów serowych. Podobną zależność wykazano również po zastosowaniu skrobi kukurydzianej w produkcji modelowych serów topionych [25].



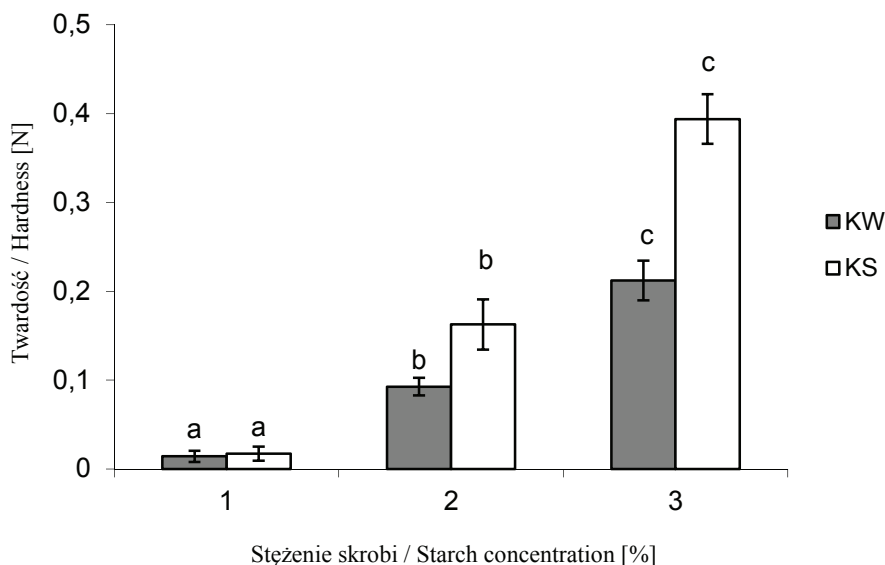
Rys. 5. Wpływ stężenia skrobi na wartość modułu zachowawczego (G') 10-procentowych roztworów kazeinianu wapnia z 0,1-procentowym dodatkiem κ -karagenu, podczas ogrzewania do temp. 85 °C a następnie chłodzenia do 8 °C.

Fig. 5. Effect of starch concentration on storage modulus value (G') of 10 % solutions of calcium caseinate with 0.1 % addition of κ - carrageenan during heating to temperature of 85 °C and next, cooling to 8 °C.

Na rys. 6. przedstawiono wpływ stężenia SM na twardość żeli kazeinowych. Wzrost stężenia SM powodował zwiększenie twardości otrzymanych żeli białkowych w przypadku obu badanych kazeinianów. Układy z 3-procentowym dodatkiem SM charakteryzowały się największą twardością – wynosiła ona około 0,39 N w przypadku żeli KS i tylko ok. 0,2 N w przypadku żeli otrzymanych z KW. Podobną zależność stwierdzono podczas badania wpływu skrobi na twardość analogów sera [14].

W ostatnim etapie badań użyto otrzymanych mieszanin białkowo-polisacharydowych do otrzymania analogów sera topionego i porównano ich właściwości fizykochemiczne z analogami otrzymanymi tylko z wykorzystaniem preparatów kazeiny. Wśród produktów otrzymanych z preparatów białkowych największą twardością charakteryzował się analog otrzymany z KW, a najmniejszą – z KK (tab. 1). Jednak po dodaniu mieszaniny polisacharydów twardość analogów otrzymanych z kazeinianów była najmniejsza. W przypadku KK dodatek mieszaniny polisacharydów zdecydowanie zwiększył twardość analogu (tab. 1). Gustaw i Mleko [8] zbadali wpływ dodatku mieszanin polisacharydowych na twardość analogów sera topionego. Dodatek polisacharydów zwiększał twardość analogów i była ona większa po zastosowaniu

mieszanin polisacharydów w porównaniu z pojedynczymi polisacharydami [8]. Zastosowanie mieszaniny skrobi kukurydzianej z karagenem spowodowało zwiększenie twardości analogów serów topionych i wzrastała ona wraz ze zwiększaniem stężenia skrobi [9].



Objaśnienia: / Explanatory notes:

a - c – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0.05$).

Rys. 6. Wpływ stężenia skrobi na twardość żeli 10-procentowego kazeinanu sodu (KS) lub kazeinanu wapnia (KW).

Fig. 6. Effect of starch concentration on hardness (N) of gels of 10 % sodium caseinate (KS) or calcium caseinate (KW).

Porównując analogi otrzymane z różnych preparatów kazeinowych, nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic pomiędzy analogami otrzymanymi z różnych preparatów białkowych (tab. 1). Dodatek karagenu do analogów serów topionych otrzymanych z kazeiny kwasowej powodował spadek ich przylegalności niezależnie od stężenia białka [21]. Gustaw i Mleko [8] stwierdzili, że dodatek polisacharydów zmniejszał przylegalność analogów sera topionego sporządzonych z kazeiny kwasowej i WPI. Wzrost twardości i jednocześnie spadek przylegalności po dodaniu mieszanin polisacharydowych wynikał prawdopodobnie z interakcji pomiędzy tymi polisacharydami a kazeiną.

Tabela 1

Tekstura i topliwość analogów sera topionego otrzymanych z wybranych preparatów kazeinowych z 2-procentowym dodatkiem skrobi i 0,1-procentowym dodatkiem κ -karagenu.

Texture and meltability of processed cheese analogues produced from selected casein preparations with 2 % addition of starch and 0.1 % addition of κ -carrageenan.

Wyszczególnienie Item	KK	KS	KW
	Twardość / Hardness [N]		
Analog sera topionego Processed cheese analogue	5,36 ^a ± 0,40	6,91 ^b ± 0,41	9,40 ^c ± 0,21
Analog sera topionego z polisacharydami Processed cheese analogue with polysaccharides	11,75 ^b ± 0,93	9,11 ^a ± 1,34	9,25 ^a ± 0,49
Przylegalność / adhesiveness [mJ]			
Analog sera topionego Processed cheese analogue	12,72 ^a ± 1,20	17,14 ^a , ± 3,60	12,72 ^a ± 1,20
Analog sera topionego z polisacharydami Processed cheese analogue with polysaccharides	14,88 ^a ± 5,77	14,52 ^a ± 2,84	17,00 ^a ± 2,10
Topliwość / meltability			
Analog sera topionego Processed cheese analogue	9,91 ^b ± 0,1	1,2 ^a ± 0,1	2,5 ^a ± 1,4
Analog sera topionego z polisacharydami Processed cheese analogue with polysaccharides	5,3 ^a ± 0,3	4,9 ^a ± 0,8	6,2 ^a ± 1,3

Objaśnienia: / Explanatory notes:

W tabeli podano wartości średnie ± odchylenie standardowe / In Table 1, there are given mean values means ± standard deviation;

a - c – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0,05$).

Analog otrzymany z KK charakteryzował się najwyższą topliwością, a najniższą – analog z KS (tab. 1). Glibowski i wsp. [4] wykazali, że dodatek WPI do kazeiny powodował spadek topliwości w porównaniu z analogami z kazeiny kwasowej. Po dodaniu mieszaniny polisacharydów topliwość analogu zmniejszyła się w przypadku kazei-

ny kwasowej. W przypadku dwóch pozostałych preparatów kazeinowych uzyskano lepszą topliwość. Sołowiej [21] również stwierdził zmniejszanie topliwości analogów serów topionych otrzymanych z kazeiny kwasowej z dodatkiem karagenu, zarówno wraz ze wzrostem stężenia kazeiny, jak i polisacharydu [21]. Kiziloz i wsp. [9] otrzymali podobne wyniki z badania wpływu dodatku skrobi kukurydzianej i karagenu na topliwość analogów serów topionych.

Wnioski

1. Dodatek κ -karagenu i skrobi modyfikowanej wpływał na zwiększenie twardości żeli kazeinianowych wraz ze wzrostem stężenia polisacharydu.
2. Interakcje pomiędzy kazeiną a κ -karagenem prawdopodobnie decydowały o wzroście twardości żeli białkowo-polisacharydowych.
3. Zastosowanie mieszanin karagenu i skrobi modyfikowanej z kazeiną kwasową pozwoliło uzyskać analog sera topionego o największej twardości w porównaniu z mieszaninami z kazeinianów wapnia i sodu.
4. Analogi serów topionych otrzymane z dodatkiem kazeinianów charakteryzowały się małą topliwością, jednak po dodaniu mieszaniny polisacharydów ich topliwość była zbliżona do topliwości analogów otrzymanych z kazeiny kwasowej i mieszaniny polisacharydów.
5. Mieszaniny kazeinianów z karagenem i skrobią można wykorzystać do uzyskania analogów serów topionych o odpowiednich właściwościach reologicznych i o odpowiedniej topliwości.

Literatura

- [1] Dagleish D., Morris E.: Interaction between carrageenans and casein micelles: electrophoretic and hydrodynamic properties of particles. *Food Hydrocoll.*, 1988, **2**, 311-320.
- [2] Drohan D.D., Tziboula A., McNulty D., Horne D.S.: Milk protein-carrageenan interactions. *Food Hydrocoll.*, 1997, **11**, 101-107.
- [3] Espinosa-Dzib A., Ramirez-Gilly M., Tecante A.: Viscoelastic behavior and microstructure of aqueous mixtures of cross-linked waxy maize starch, whey protein isolate and κ -carrageenan. *Food Hydrocoll.*, 2012, **28**, 248-257.
- [4] Glibowski P., Mleko S., Gustaw W., Janas P.: Production and rheological characteristics profile of processed cheese analogues with addition of whey protein polymers. *Polish J. Natural Sci.*, 2000, **11** (2), 212-213.
- [5] Grindrod J., Nickerson T.A.: Effect of various gums on skim milk and milk proteins. *J. Dairy Sci.*, 1968, **51** (6), 834-841.
- [6] Gustaw W.: Whey protein - polysaccharide mixed (composites) gels. *Acta Alimentaria*, 2008, **37** (3), 359-366.
- [7] Gustaw W., Mleko S., Tomczyńska-Mleko M.: The effect of κ -carrageenan on whey protein concentrate gelation. *Milchwissenschaft*, 2009, **64** (3), 284-287.
- [8] Gustaw W., Mleko S.: The effect of polysaccharides and sodium chloride on physical properties of processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft*, 2007, **62** (1), 59-62.

- [9] Kiziloz M.B., Cumhur O., Kilic M.: Development of the structure of an imitation cheese with low protein content. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 1596-1601.
- [10] Langendorff V., Cuvelier G., Launay B., Parker A., De Kruif C.: Effects of carrageenan type on the behaviour of carrageenan milk mixtures. *Food Hydrocoll.*, 2000, **14**, 273-280.
- [11] Lynch M.G., Mulvihill D.M.: Influence caseins on the rheology of κ -carrageenan gels. In: *Gums and stabilisers for the food industry 7*. Eds. G.O. Phillips, P.A. Williams, D.J. Wedlock, Oxford IRL Press, 1994.
- [12] Lynch M.G., Mulvihill D.M.: Rheology of ι -carrageenan gels containing caseins. *Food Hydrocoll.*, 1996, **10** (2), 151-157.
- [13] Mleko S., Gustaw W.: Rheological changes due to substitution of total milk proteins by whey proteins in dairy desserts. *J. Food Sci. Technol.*, 2002, **39** (2), 170-172.
- [14] Montesinos-Herrero C., Cotel D.C., O'Riordan E.D., O'Sullivan M.: Partial replacement of fat by functional fibre in imitation cheese: Effects on rheology and microstructure. *Int. Dairy J.*, 2006, **16**, 910-919.
- [15] Nono M., Durand D., Nicolai T.: Rheology and structure of mixtures of ι -carrageenan and sodium caseinate. *Food Hydrocoll.*, 2012, **27**, 235-241.
- [16] Nono M., Nicolai T., Durand D.: Gel formation of mixtures of κ -carrageenan and sodium caseinate. *Food Hydrocoll.*, 2011, **25** (4), 750-757.
- [17] Nono M., Lalouette L., Durand D., Nicolai T.: Cluster formation and phase separation in mixtures of sodium κ -carrageenan and sodium caseinate. *Food Hydrocoll.*, 2011, **25** (4), 743-749.
- [18] Oakenfull D., Miyoshi E., Nishinari K., Scott A.: Rheological and thermal properties of milk gels formed with κ -carrageenan. I. Sodium caseinate, *Food Hydrocoll.*, 1999, **13**, 525-533.
- [19] Roberts S., Kasapis S., De Santos López I.: Textural properties of a model aqueous phase in low fat products. Part I: Alginate, caseinate and starch in isolation, and in starch containing binary mixtures. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2000, **35** (2), 215-226.
- [20] Solowiej B., Mleko S., Gustaw W.: Physico-chemical properties of acid casein processed cheese analogs obtained with different whey products. *Milchwissenschaft*, 2008, **63** (3), 299-302.
- [21] Solowiej B.: Wpływ κ -karagenu na właściwości fizykochemiczne analogów serów topionych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **2** (81), 107-118.
- [22] Solowiej B., Mleko S., Gustaw W., Udeh K.O.: Effect of whey protein concentrates addition on texture, meltability and microstructure of acid casein processed cheese analogs. *Milchwissenschaft*, 2010, **65** (2), 169-173.
- [23] Szpendowski J.: Kazeiniany – termiczna modyfikacja właściwości funkcjonalnych i żywieniowych. *Przegl. Mlecz.*, 1997, **10**, 330-332.
- [24] Xu S.Y., Stanley D.W., Goff H.D., Davidson V.J., Le Maguer M.J.: Hydrocolloid/milk gel formation and properties. *J. Food Sci.*, 1992, **57**, 97-102.
- [25] Ye A., Hewitt S., Taylor S.: Characteristics of rennet-casein-based model processed cheese containing maize starch: Rheological properties, meltabilities and microstructures. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 1220-1227.

SELECTED RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS CASEINATE - POLYSACCHARIDES DISPERSIONS

S u m m a r y

The objective of this research study was to obtain protein - polysaccharides mixtures that could replace fat in low-fat products. During the first stage, the effect was determined of the carrageenan on rheological

properties of sodium and calcium caseinates; next, the system was enriched by adding a modified starch. The mixtures obtained were used in the production of a processed cheese analogue; their effect was determined on the rheological properties and meltability of the product. Using a dynamic rheometer RS 300, there were measured rheological properties of the protein - polysaccharide mixtures heated to a temperature of 85 °C and, then, cooled to 8 °C. The texture of the processed cheese analogues was analysed using a texture analyzer TA-XT2i. The addition of κ -carrageenan caused the value of storage modulus (G') of the solutions of sodium and calcium caseinates to increase. The mixtures of sodium caseinate with 0.2 % and 0.3 % addition of carrageenan were characterized by the highest hardness of ca. 0.35 N. Interactions between casein and carrageenan probably determined the increase in the hardness of the protein - polysaccharide gels, whereas the starch constituted a space filler of the gel network. The mixtures of the caseinates with the carrageenan and starch can be used to produce processed cheese analogues of appropriate rheological properties and proper meltability.

Key words: : caseinates, carrageenan, starch, texture, rheology 

ANNA DANKOWSKA, MARIA MAŁECKA, WOJCIECH KOWALEWSKI

ZASTOSOWANIE FLUORYMETRII SYNCHRONICZNEJ DO WYKRYWANIA ZAFALSZOWANIA OLIWY Z OLIVEK WYBRANYMI OLEJAMI Z NASION

Streszczenie

Oliwa ekstra virgin charakteryzuje się wysoką jakością, w tym pożądanymi cechami sensorycznymi i właściwościami prozdrowotnymi oraz zawartością wolnych kwasów tłuszczowych poniżej 0,8 %. Jest droższa od oliw niższych kategorii oraz od olejów z nasion, dlatego bywa fałszowana.

W celu klasyfikacji i sprawdzania autentyczności oliwy z oliwek stosuje się zarówno analizę sensoryczną, jak i metody instrumentalne. Do najczęściej stosowanych technik zalicza się: chromatografię gazową i cieczową, spektrofotometrię UV-VIS, spektroskopię w podczerwieni oraz, alternatywnie, metody fluorymetryczne, które są coraz częściej wykorzystywane w analizie żywności.

Celem przeprowadzonych badań było zastosowanie pomiaru widm synchronicznych fluorescencji do wykrywania zafałszowań oliwy ekstra virgin olejami z nasion (sojowymi, słonecznikowymi i rzepakowymi). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono przydatność analizowanej metody do wykrywania zafałszowania oliwy badanymi olejami z nasion. Najniższe granice wykrywalności (2,5 %) oraz najniższe błędy estymacji (2,7 %) i walidacji (2,8 %) modeli wielokrotnej regresji liniowej, zastosowanych do oceny poziomu zafałszowania, uzyskano w przypadku intensywności fluorescencji przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia równej 30 nm.

Słowa kluczowe: oliwa z oliwek, zafałszowanie, fluorymetria synchroniczna

Wprowadzenie

Oliwa z oliwek charakteryzuje się nie tylko pożądanymi właściwościami sensorycznymi, fizykochemicznymi i prozdrowotnymi, ale i znaczną trwałością [19, 20]. Po włączeniu Polski w strukturę Unii Europejskiej nastąpił wzrost sprzedaży oliwy i znaczne rozszerzenie asortymentu oliw na rynku krajowym. Cena oliwy ekstra virgin

Dr inż. A. Dankowska, prof. dr hab. M. Małecka, Katedra Towaroznawstwa Żywności, Wydz. Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań, dr W. Kowalewski, Zakład Teorii Przestrzeni Funkcyjnych, Wydz. Matematyki i Informatyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 87, 61-001 Poznań

jest znacznie wyższa od ceny oliw niższych kategorii oraz olejów z nasion (rzepakowego, sojowego czy słonecznikowego), co bywa przyczyną jej fałszowania [8, 21].

Do oceny jakości i wykrywania zafałszowań oliwy opracowano szereg metod. Część z nich została włączona do rozporządzenia Komisji (EWG) nr 2568/91, w którym zawarto wymagania dotyczące właściwości poszczególnych kategorii oliw oraz odpowiednie metody i procedury analityczne. Dobór parametrów poddawanych analizie przez jednostki nadzoru został ustalony w taki sposób, aby wyeliminować możliwość wprowadzenia do obrotu oliw zafałszowanych oliwą niższej kategorii bądź też przez dodanie do nich innego tłuszczu.

W analizie żywności, także tłuszczów jadalnych, coraz częściej stosuje się metody fluorymetryczne, w tym pomiary synchroniczne widm [17]. Analiza widm pozwala na rozróżnienie oliw ekstra virgin od oliw niższych kategorii oraz olejów z nasion, co może być przydatne do wykrywania zafałszowań oliwy [4, 13]. Zaletą widm synchronicznych fluorescencji jest ich uniwersalność, rozumiana jako możliwość uzyskania widm, które zależą równocześnie od rozkładu spektralnego wzbudzenia i emisji fluorescencji, jak również niski koszt i mały nakład pracy wymagany do wykonywania analiz. Przywołane wyżej rozporządzenie Komisji UE nie zawiera wytycznych do stosowania pomiaru fluorescencji w celu oceny jakości i autentyczności oliwy. Dotychczasowe badania wskazują, że nie tylko pomiar całych widm, ale również punktowy pomiar intensywności fluorescencji przy odpowiednich długościach fal umożliwia rozróżnianie olejów [16]. Przeprowadzany wcześniej dobór fal analitycznych miał podstawy wyłącznie chemiczne, natomiast w niniejszej pracy autorzy podjęli próbę zobiektywizowania tego wyboru metodą matematyczną.

Celem pracy było zastosowanie pomiarów widm synchronicznych fluorescencji do wykrywania zafałszowań oliwy ekstra virgin olejami z nasion: sojowym, słonecznikowym i rzepakowym.

Material i metody badań

Przedmiotem badań były próbki czterech oliw ekstra virgin oraz tłoczone na zimno (nierafinowane) oleje roślinne: sojowy, słonecznikowy i rzepakowy (po dwa z każdego rodzaju), zakupione na poznańskim rynku. Oliwy oraz oleje miały ważny termin przydatności do spożycia. W próbkach olejów oznaczano zawartość wolnych kwasów tłuszczowych [12], liczbę nadtlenkową [11] oraz skład kwasów tłuszczowych [10, 15]. Wyniki zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i liczb nadtlenkowych spełniały wymagania odpowiednich norm [1, 14]. Wolne kwasy tłuszczowe oliw i olejów z nasion zawierały się odpowiednio w zakresach 0,7 - 0,8 % oraz 0,4- 0,8 %, natomiast liczby nadtlenkowe 9,9 - 14,3 oraz 2,0 - 4,9 mEq O₂/kg. Profile kwasów tłuszczowych odpowiadały wartościom granicznym przewidzianym dla badanych rodzajów olejów [7].

Sporządzono 12 serii modelowych mieszanek oliw ekstra virgin z dodatkiem olejów fałszujących (sojowego, słonecznikowego i rzepakowego) w ilości: 3, 5, 8, 10, 15, 20 i 25 %. Łącznie przygotowano 94 próbki, a każdą z nich analizowano trzykrotnie.

Wykonywano widma synchroniczne fluorescencji roztworów olejów i mieszanek olejów w heksanie o stężeniu 1 g w 100 cm³ roztworu (1 %, m/v). W technice pomiarów synchronicznych fluorescencji oba monochromatory: wzbudzeniowy i emisyjny przedstawiane są jednocześnie, tak aby różnica między długością fali emisji i wzbudzenia była przez cały czas pomiaru taka sama. Zwężenie pasm sprawia, że ta technika pomiarów fluorescencyjnych pozwala na uproszczenie widm i zredukowanie nakładania się pasm. Pomiar synchronicznych widm fluorescencji wykonywano w geometrii kąta prostego w zakresie długości fali wzbudzenia $\lambda = 240 - 700$ nm, przy stałych różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia wynoszących odpowiednio $\Delta\lambda = 10, 30, 60$ i 80 nm. Pomiar przeprowadzono przy użyciu spektrofluorometru Fluorolog 3-11 z lampą ksenonową, Spex-Jobi Yvon S.A [16].

Zastosowano algorytm wyboru zmiennych SPA (ang. Successive Projections Algorithm) oraz prostą i wielokrotną regresję liniową [18]. Algorytm ten stosowano wcześniej do wyboru długości fal z widm spektrofotometrycznych UV-Vis olejów roślinnych, w celu późniejszej klasyfikacji olejów metodą liniowej analizy dyskryminacyjnej (LDA) [2]. Algorytm SPA okazał się lepszym narzędziem służącym do wyboru zmiennych niż stosowany wcześniej algorytm genetyczny [6]. Zastosowanie w niniejszej pracy algorytmu SPA do analizy widm pozwoliło na wybranie spośród całego widma synchronicznego analitycznych długości fal najlepiej różnicujących poszczególne próbki. Danymi wejściowymi do zastosowanego algorytmu SPA były: pierwsza zmienna, za którą przyjęto długość fali równą 666 nm (rejon emisji chlorofilu), liczba fal, która miała zostać wybrana przez algorytm (sześć) oraz uśrednione widma synchroniczne fluorescencji oliw z oliwek oraz olejów: sojowego, słonecznikowego i rzepakowego. Intensywność fluorescencji przy wybranych długościach fal została poddana dalszej analizie statystycznej metodą prostej i wielokrotnej regresji liniowej.

Granice wykrywalności olejów roślinnych w oliwie obliczano jako iloraz potrojonego odchylenia standardowego punktu przecięcia linii regresji do współczynnika kierunkowego prostej. Wszystkie analizy statystyczne wykonywano w programie Statistica 7.0 (StatSoft Inc, Tulusa, USA), natomiast algorytm SPA został zaimplementowany w języku C++ (kompilator Visual Net 2005).

Wyniki dyskusja

Różnice w widmach fluorescencyjnych poszczególnych olejów, uzyskane w danych warunkach pomiaru, wynikają ze zróżnicowania ilościowo-jakościowego składu związków wykazujących naturalną emisję, takich jak: tokoferole, chlorofile oraz związki fenolowe [5, 9, 16, 17].

Wykresy intensywności fluorescencji analizowanych próbek oliwy i olejów przy zastosowaniu różnic między długością fali emisji i wzbudzenia ($\Delta\lambda$) wynoszącymi odpowiednio 10, 30, 60 i 80 nm przedstawiono na rys. 1.

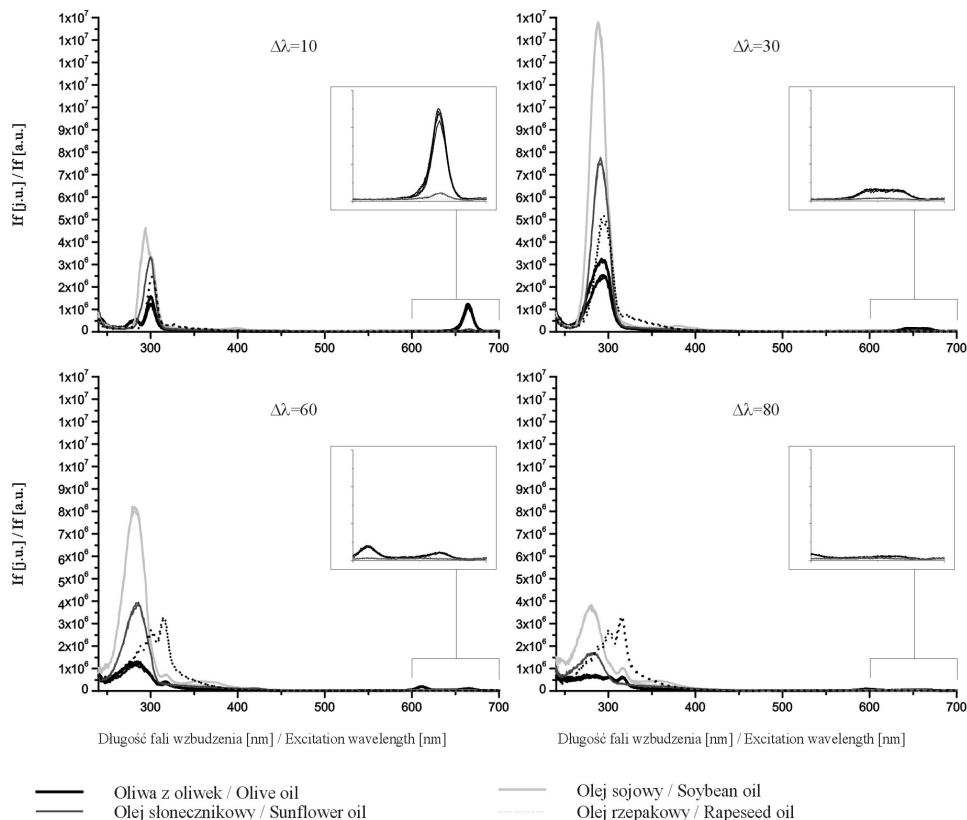
Zróznicowany przebieg widm synchronicznych fluorescencji poszczególnych rodzajów tłuszczów umożliwił rozróżnienie olejów roślinnych i oliwy. Intensywność fluorescencji oraz kształt widma zależą od różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia ($\Delta\lambda$). Przy zastosowaniu $\Delta\lambda = 10$ nm, charakterystyczne dla oliwy z oliwek pasmo z maksimum przy 284 nm pochodziło od emisji związków fenolowych, natomiast w rejonie 300 nm obserwowano wąskie pasmo związane z obecnością tokoferoli. Przy większych różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia pasmo to przesuwają się w kierunku krótszych fal. Widma oliwy uzyskane przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia równej 10 nm mają intensywne pasmo z maksimum występującym przy około 666 nm związane z emisją chlorofilu. Wraz ze wzrostem parametru $\Delta\lambda$ można zauważyć zmniejszenie szczegółowości uzyskiwanych widm, poszerzenie uzyskanych pasm oraz obniżenie intensywności [16, 17].

Zastosowanie w niniejszej pracy algorytmu SPA do analizy widm pozwoliło na wybranie spośród całego widma synchronicznego analitycznych długości fal różnicujących najlepiej poszczególne próbki. Przy zastosowaniu algorytmu wybrano następujące długości fal: 291, 292, 294, 300, 302, 666 ($\Delta\lambda = 10$ nm); 287, 289, 290, 299, 303, 666 ($\Delta\lambda = 30$ nm); 282, 284, 285, 368, 370, 666 ($\Delta\lambda = 60$ nm); 281, 282, 286, 303, 316, 666 ($\Delta\lambda = 80$ nm).

Wśród długości fal wybranych przy zastosowaniu algorytmu SPA znalazły się zarówno te, które są charakterystyczne dla emisji tokoferoli i związków fenolowych, jak i chlorofilu [17].

Na podstawie intensywności fluorescencji mierzonych przy wartościach $\Delta\lambda = 10, 30, 60$ i 80 nm dla każdej z wybranych długości fal obliczono granice wykrywalności badanych olejów z nasion w eksperymentalnych próbkach oliwy (tab. 1).

W przypadku każdego rodzaju oleju użytego do fałszowania i każdego parametru $\Delta\lambda$ wyznaczono najniższą wartość granicy wykrywalności oraz długość fali, przy której została ona uzyskana. Stwierdzono, że najłatwiejszym do wykrycia zafałszowaniem w oliwie z oliwek extra virgin był dodatek oleju sojowego. Wykrywano go na poziomie od 0,7 do 2,3 % w zależności od zastosowanego parametru $\Delta\lambda$. Najniższe granice wykrywalności olejów rzepakowego i słonecznikowego wyniosły 1,7 i 2,0 %, a uzyskano je odpowiednio przy $\Delta\lambda$ wynoszącym 60 i 30 nm (tab. 1).



Rys. 1. Widma synchroniczne fluorescencji oliwy ekstra virgin i wybranych olejów z nasion przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia $\Delta\lambda = 10, 30, 60$ i 80 nm.

Fig. 1. Synchronous fluorescence spectra of extra virgin olive and several seed oils at wavelength intervals $\Delta\lambda = 10, 30, 60$ i 80 nm.

W celu wyboru najkorzystniejszego parametru $\Delta\lambda$, służącego wykrywaniu zafałszowań oliwy z oliwek olejami z nasion na podstawie pomiaru intensywności fluorescencji, obliczono średnie granice wykrywalności uzyskanych dla różnych olejów roślinnych przy każdej z wybranych długości fal. Następnie wybrano najniższą średnią granicę wykrywalności i długość fali, przy której ją uzyskano (tab. 2).

Najniższe wyznaczone średnie granice wykrywalności badanych olejów roślinnych w oliwie ekstra virgin zawierały się w przedziale od 2,5 do 3,5 %, a najniższą granicę wykrywalności uzyskano przy $\Delta\lambda = 30$ nm.

Tabela 1

Granice wykrywalności zafalszowania oliwy ekstra virgin wybranymi olejami z nasion przy różnych $\Delta\lambda = 10, 30, 60$ i 80 nm.

Detectability limits of extra virgin olive oil adulteration with selected seed oils at various wavelength intervals $\Delta\lambda = 10, 30, 60,$ and 80 nm.

$\Delta\lambda$ [nm]	Olej / Oil λ [nm]	LOD [%]						LOD _{min} / λ_{min} [%] / nm
		291	292	294	300	302	666	
10	Rzepakowy Rapeseed	7,0	3,4	2,7	2,8	19,5	2,6	2,6 / 666
	Słonecznikowy Sunflower	3,4	4,8	3,4	3,7	3,3	4,2	3,3 / 302
	Sojowy Soybean	3,7	2,1	2,6	2,9	4,0	3,3	2,1 / 292
30	λ [nm]	287	289	290	299	303	666	-
	Rzepakowy Rapeseed	4,0	2,2	32,5	2,5	4,4	4,6	2,2 / 289
	Słonecznikowy Sunflower	2,0	4,8	3,1	2,9	2,8	5,7	2,0 / 287
	Sojowy Soybean	3,3	2,4	3,4	2,0	3,1	5,0	2,0 / 300
60	λ [nm]	282	284	285	368	370	666	-
	Rzepakowy Rapeseed	9,1	2,9	11,1	1,7	2,9	2,7	1,7 / 368
	Słonecznikowy Sunflower	4,0	4,2	4,5	56,4	3,4	8,8	3,4 / 370
	Sojowy Soybean	2,7	2,3	3,1	4,6	2,8	9,3	2,3 / 284
80	λ [nm]	281	282	286	303	316	666	-
	Rzepakowy Rapeseed	4,6	5,5	6,3	9,4	5,6	21,9	4,6 / 281
	Słonecznikowy Sunflower	2,8	3,0	2,9	5,8	3,2	22,4	2,8 / 281
	Sojowy Soybean	9,5	2,4	1,4	0,7	4,1	10,0	0,7 / 300

Objaśnienia: / Explanatory notes:

λ – długość fali / wavelength; $\Delta\lambda$ – różnica między długością fali emisji i wzbudzenia / wavelength interval between emission wavelength and excitation wavelength; LOD - granica wykrywalności / detectability limit; LOD_{min} – najniższa obliczona granica wykrywalności przy danym parametrze $\Delta\lambda$ / the lowest detectability limit calculated for particular $\Delta\lambda$ parameter; λ_{min} – długość fali przy której uzyskano najniższą granicę wykrywalności / wavelength at which the lowest detectability limit was obtained.

Tabela 2

Granice wykrywalności zafałszowania oliwy ekstra virgin wybranymi olejami z nasion obliczone dla różnych $\Delta\lambda$ (10, 30, 60 i 80 nm).

Detectability limits of extra virgin olive oil adulteration with selected seed oils at different wavelength intervals (10, 30, 60, and 80 nm).

$\Delta\lambda$ [nm]	LOD (\bar{x}) [%] / LOD (\bar{x}) [%]							LOD _{min} / λ_{min} [%] / nm
	λ [nm]	291	292	294	300	302	666	
10	Oleje z nasion Seed Oils	4,7	3,4	2,9	3,1	8,9	3,4	2,9 / 294
30	λ [nm]	287	289	290	299	303	666	–
	Oleje z nasion Seed Oils	3,1	3,1	13,0	2,5	3,4	5,1	2,5 / 299
60	λ [nm]	282	284	285	368	370	666	–
	Oleje z nasion Seed Oils	5,3	3,1	6,2	20,9	3,0	6,9	3,0 / 370
80	λ [nm]	281	282	286	303	316	666	–
	Oleje z nasion Seed Oils	5,6	3,6	3,5	5,3	4,3	18,1	3,5 / 286

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

Analiza całych widm synchronicznych fluorescencji przy $\Delta\lambda = 20$ nm do wykrywania zafałszowania oliwy ekstra virgin pozwoliła na uzyskanie granic wykrywalności oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego w oliwie na poziomie odpowiednio: 2,0; 3,8 i 4,3 % [13]. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy i analiza intensywności fluorescencji przy wybranych za pomocą algorytmu SPA długościach fal pozwoliły na wykrycie zafałszowania oliwy ekstra virgin powyższymi olejami na znacznie niższym poziomie: 0,7; 2,0; 1,7 %, odpowiednio (tab. 1). Duża różnica zawartości tokochochromanoli między oliwą a olejem sojowym przyczyniła się prawdopodobnie do uzyskania najniższej granicy wykrywalności tego oleju w oliwie z oliwek [4]. W pozostałych olejach użytych do fałszowania zawartość związków tokoferolowych nie różni się tak znacząco od ich zawartości w oliwie. Przy długości fali wzbudzenia 300 nm, przy której uzyskano najniższą granicę wykrywalności oleju sojowego (0,7 %), obserwuje się emisję fluorescencji związków tokoferolowych. Zastosowanie pomiarów fluorescencji jest skuteczniejszą metodą wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra virgin olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym niż analiza składu kwasów tłuszczowych [3].

Na podstawie intensywności fluorescencji eksperymentalnych próbek oliwy zafalszowanej olejami z nasion o różnym stężeniu, zmierzonej przy wybranych długościach fal (wyznaczonych algorytmem SPA) i dla różnych wartości parametrów $\Delta\lambda$, zbudowano modele wielokrotnej regresji liniowej, pozwalające na prognozowanie zawartości oleju sojowego, słonecznikowego lub rzepakowego w oliwie ekstra virgin. Zmienną zależną w budowanych modelach był dodatek oleju fałszującego, natomiast predykatorem – intensywność fluorescencji poszczególnych olejów i eksperymentalnych mieszanek przy wcześniej wybranych długościach fal.

Zestawienie uzyskanych współczynników korelacji (R), determinacji (R^2) oraz błędów standardowych estymacji i walidacji modeli globalnych drugiego rzędu przedstawiono w tab. 3. Zdolności prognostyczne modeli były oceniane na podstawie obliczonych błędów standardowych estymacji walidacji.

Tabela 3

Statystyczne parametry modeli globalnych wielokrotnej regresji liniowej uzyskanych na podstawie pomiarów widm synchronicznych fluorescencji przy różnych wartościach różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia ($\Delta\lambda$).

Statistical parameters of multiple regression global models calculated based on the measured synchronous fluorescence spectra at varying values of the wavelength interval ($\Delta\lambda$) between the emission wavelength and excitation wavelength.

Parametr / Parameter	$\Delta\lambda$ [nm]			
	10	30	60	80
R	0,99	1,00	0,99	0,96
R^2	0,99	0,99	0,99	0,91
RMSE	3,2	2,7	3,2	8,7
RMSECV	3,3	2,8	3,3	8,9

Objaśnienia: / Explanatory notes:

R – współczynnik korelacji / coefficient of correlation, R^2 – współczynnik determinacji / coefficient of determination, RMSE – błąd standardowy estymacji / root mean square error, RMSECV – błąd standardowy walidacji / root mean square error of cross validation.

Wszystkie modele, niezależnie od zastosowanego parametru $\Delta\lambda$, charakteryzowały się wysokim stopniem dopasowania, o czym świadczą uzyskane współczynniki korelacji (R) i determinacji (R^2), które mieściły się w przedziale 0,91 - 1,00. Najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji uzyskano stosując pomiary synchronicznych widm fluorescencji przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia ($\Delta\lambda$) równej 30 nm i przyjęły one odpowiednio wartości 2,7 i 2,8.

Wnioski

1. Pomiar synchronicznych widm fluorescencji jest metodą pozwalającą na wykrywanie zafałszowań oliwy ekstra virgin olejami: sojowym, słonecznikowym i rzepakowym, przy czym granice wykrywalności zafałszowania oliwy ekstra virgin tymi olejami wyniosły odpowiednio 0,7, 2,0 oraz 1,7 %. Najniższe średnie granice wykrywalności olejów z nasion uzyskano, wykonując pomiary przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia równej 30 nm.
2. Intensywność fluorescencji eksperymentalnych próbek oliw zafałszowanych olejami: sojowym, słonecznikowym i rzepakowym mierzone przy długościach fal wskazanych przez algorytm SPA i przy zastosowaniu parametru $\Delta\lambda = 30$ nm mogą być wykorzystane do zbudowania modelu służącego prognozowaniu zawartości oleju fałszującego. Wskazują na to niskie błędy standardowe estymacji i walidacji zbudowanego modelu wielokrotnej regresji liniowej, wynoszące odpowiednio 2,7 i 2,8.

Literatura

- [1] Codex Alimentarius Commission: Codex standard for edible fats and oils not covered by individual standards, Codex Stan 19-1981, Rev. 2, 1999.
- [2] Coelho Pontes M.J., Kawakami R., Galvão H., Araújo M.C.U., Teles Moreira P.N., Pessoa Neto O.D., José G.E., Bezerra Saldanha T.C.: The successive projections algorithm for spectral variable selection in classification problems. *Chemom. Intell. Lab. Sys*, 2005, **1-2 (78)**, 11-18.
- [3] Dankowska A., Małecka M.: Wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek olejami z nasion na podstawie analizy składu kwasów tłuszczowych. W: *Towaroznawstwo w zapewnieniu jakości żywności i bezpieczeństwa konsumenta*. Red. M. Małecka. Zesz. Nauk. UE w Poznaniu, 2011, **196**, 147-154.
- [4] Dankowska A., Małecka M.: Application of synchronous fluorescence spectroscopy for determination of extra virgin olive oil adulteration. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009, **12 (111)**, 1233-1239.
- [5] Kamm W., Doionisi F., Hischenhauber C., Engel K.H. : Authenticity assessment of fats and oils. *Food Res. Int.*, 2001, **17**, 249-290.
- [6] Kawakami Harrop Galvão R., Pimentel M.F., Ugolino Araújo M.C., Yoneyama T., Visani: Aspects of the successive projections algorithm for variable selection in multivariate calibration applied to plasma emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 2001, **443**, 107-115.
- [7] IUPAC Technical Report: Lexicon of Lipid Nutrition. *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 731-734.
- [8] Matuszewska M., Obiedziński M.W.: Określenie autentyczności oliw z oliwek za pomocą składu kwasów tłuszczowych oraz zawartości 3,5-stigmastadienu. *Tusz. Jad.* 2001, **36**, 137-46.
- [9] Mauri-Aucejo A.R., Llobat-Estellés M., Marín-Saez R.: Characterisation of quaternary mixtures by the apparent content curves method: identification of tocopherols in vegetable oils. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **5 (375)**, 643-652.
- [10] PN- ISO 5509:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- [11] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenczkowej.
- [12] PN-ISO 660:1998/A1:2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.

- [13] Poulli K.I., Mousdis G.A., Georgiou C.A.: Rapid synchronous fluorescence method for virgin olive oil adulteration assessment. *Food Chem.*, 2007, **1 (105)**, 369-375.
- [14] Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91 z dnia 11 lipca 1991 roku w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wytloczyn oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy *Dz. Urz.* 1991, L 248/1, 368-452.
- [15] Samotyja U., Małecka M., Pawłowska M.: Saturated and trans fatty acids in selected confectionery products. In: *Current Trends in Commodity Science. Food Safety*. Red. M. Małecka. Zesz. Nauk. UE w Poznaniu, 2010, **147**, 37-43.
- [16] Sikorska E., Górecki T., Khmelinskii I.V., Sikorki M., Kozioł J.: Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Food Chem.*, 2005, **2 (89)**, 217-225.
- [17] Sikorska E.: *Metody fluorescencyjne w badaniach żywności*, Wyd. AE w Poznaniu, Poznań 2008.
- [18] Ugolino Araújo M.C., Bezerra Saldanha T.C., Kawakami R., Galvão H., Yoneyama T., Chame H.C., Visani V.: The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis. *Chemom. Intell. Lab. Sys.*, 2001, **2(57)**, 65-73.
- [19] Wroniak M., Łukasik D., Maszewska M.: Porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1(46)**, 214-221.
- [20] Wroniak M., Maszewska M.: Oliwa z oliwek w diecie śródziemnomorskiej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **5 (78)**, 26-36.
- [21] Wroniak M., Ramotowska J., Matuszewska M., Obiedziński M.: Możliwości zastosowania izomerów trans kwasów tłuszczowych i 3,5-stigmastadienów do badania autentyczności olejów tłoczonych na zimno. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47)**, 365-373.

UTILIZATION OF SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY TO DETECT ADULTERATION OF OLIVE OIL

S u m m a r y

Extra virgin olive oil is characterized by a high quality including desirable sensory features and health promoting properties, as well as by a lower than 08.% content of free fatty acids. It is more expensive than olive oils of a lower quality and oils made from seeds; therefore, it is often adulterated.

In order to classify olive oil and to test its authenticity, there are used both the sensory analysis and the instrumental techniques. The most often used techniques are gas and liquid chromatography, UV-VIS spectrophotometry, and infrared spectroscopy, as well as, alternatively, the methods of fluorescence spectrophotometry, which are more and more often used in food analysis. The objective of the study research performed was to apply the synchronous fluorescence spectra to detect the adulteration of extra virgin olive oil with seed oils (soybean, sunflower, and rapeseed oils). Based on the research accomplished, the usefulness was confirmed of the method under analysis in detecting the adulteration of the olive with the seed oils studied. The lowest limit of adulteration detectability (2.5 %) and the lowest RMSE (root mean square) (2.7 %) and RMSECV root mean square error of cross validation (2.8%) of the multiple linear regression models applied to assess the adulteration level were obtained in the case of a fluorescence intensity at a 30 nm wavelength interval between the emission and the excitation wavelengths.

Key words: olive oil, adulteration, synchronous fluorescence spectroscopy ☒

MICHALINA ADASZYŃSKA, MARIA SWARCEWICZ,
AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK, DOROTA JADCZAK

SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWDROBNOUSTROJOWE OLEJKU ETERYCZNEGO I EKSTRAKTU Z MIĘTY PIEPRZOWEJ ODMIANY ‘ASIA’

Streszczenie

Celem pracy było określenie aktywności biologicznej oraz oznaczenie związków lotnych metodą GC/MS olejku i ekstraktu z mięty. Surowiec do badań stanowiło ziele mięty pieprzowej (*Mentha piperita* L.) odmiany ‘Asia’, pochodzącej z uprawy doświadczalnej. Olejek eteryczny otrzymywano za pomocą hydrodestylacji przy użyciu aparatu Derynga, a ekstrakt alkoholowy metodą maceracji. Stwierdzono, że badany olejek i ekstrakt z mięty wykazują odmienny skład chemiczny. W olejku zidentyfikowano 45 związków, natomiast w ekstrakcie 15. Olejek charakteryzował się największym udziałem mentolu (24,2 %), izomentonu (11,6 %), izomentolu (7,9 %), eukaliptolu (6,1 %) oraz octanu mentylu (5,8 %). W ekstrakcie dominowały takie związki, jak: mentol (34,4 %), izomenton (17,8 %), neoizomentol (7,1 %). W składzie ekstraktu z mięty oznaczono także metaboliczny prekursor steroli – skwalen, fitol oraz stigmast-8(14)-en-3 β -ol. Do oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec bakterii i grzybów zastosowano metodę dyfuzyjno-krażkową. Badania wykazały, że bakterie były mniej wrażliwe na działanie olejku miętowego niż grzyby, natomiast ekstrakt nie wykazał aktywności przeciwgrzybiczej.

Słowa kluczowe: mięta pieprzowa odmiany ‘Asia’, olejek eteryczny, ekstrakt, skład chemiczny, właściwości przeciwdrobnoustrojowe

Wprowadzenie

Mięta jest surowcem stosowanym w wielu gałęziach przemysłu. Oprócz walorów zapachowych charakteryzuje się właściwościami biologicznymi i leczniczymi [4, 5, 7, 8, 10 12]. Wzrost zainteresowania miętą w technologii żywności wynika z poszukiwania możliwości zastępowania syntetycznych konserwantów substancjami pochodzenia

Mgr inż. M. Adaszyńska, dr hab. inż. M. Swarczewicz, prof. ZUT, Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków, dr inż. A. Markowska-Szczupak, Zakład Biotechnologii, Wydz. Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, dr hab. inż. D. Jadczyk, prof. ZUT, Katedra Ogrodnictwa, Wydz. Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin

roślinnego. Nowe odmiany roślin oraz pozyskiwane z nich metabolity wtórne i ekstrakty mogą wpływać na poprawę sensorycznych cech produktów oraz je konserwować i stabilizować. Liście i ziele mięty zawierają związki o szerokiej aktywności biologicznej. W celu zwiększenia w roślinie zawartości substancji biologicznie czynnych prowadzone są badania nad nowymi odmianami mięty. Skład chemiczny olejku eterycznego zależy w dużej mierze od odmiany rośliny. Należy badać skład wtórnych metabolitów roślinnych, gdyż mogą one ulegać zmianom ze względu na czynniki środowiskowe, m.in. pochodzenie rośliny, jej wiek czy warunki uprawy, z których duże znaczenie ma nasłonecznienie [12].

Olejki eteryczne i ekstrakty roślinne mogą być stosowane do konserwacji żywności. Korzystne wyniki można uzyskać, wprowadzając do opakowania (opakowanie aktywne) odpowiednio wkomponowane składniki, między innymi olejki eteryczne. Dużym problemem jest jednak właściwe dobranie dawki olejku lub ekstraktu, dlatego rozwiązaniem może być łączenie konserwantów i stabilizatorów chemicznych z substancjami naturalnymi [13]. Pozytywne wyniki w konserwowaniu i stabilizowaniu żywności z zastosowaniem olejków eterycznych, jako naturalnych środków przeciwdrobnoustrojowych, uzyskano po zastosowaniu olejków z melisy i kolendry siewnej w celu podwyższenia trwałości przechowywanego mięsa mielonego, olejków z gorczycy i czosnku – do kontrolowania powstawania pleśni w opakowanym chlebie, olejków oregano i czosnku – do hamowania wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* w białku serwatkowym [13, 14].

Celem pracy było otrzymanie olejku eterycznego i ekstraktu alkoholowego z mięty pieprzowej odmiany 'Asia', określenie ich składu chemicznego oraz aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

Material i metody badań

Material do badań stanowiło ziele mięty pieprzowej odmiany 'Asia' (*Mentha x piperita* L. var. *officinalis* Sole f. *rubescens* Camus), pochodzącej z uprawy doświadczalnej Katedry Ogrodnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, prowadzonej w latach 2010 - 2011. Miętę uprawiano z sadzonek rozłogowych trzywęzłowych, sadzonych na poletkach doświadczalnych w pierwszej dekadzie kwietnia. Material roślinny (ziele) zbierano w ostatniej dekadzie lipca. Procentową zawartość olejku eterycznego oznaczano metodą destylacji z parą wodną w aparacie Derynga, zgodnie z Farmakopeą Europejską [6]. Ekstrakt otrzymywano poprzez macerację 20 g surowca (powietrznie suche ziele) za pomocą 96 % etanolu w stosunku 1 : 5 w ciągu 30 dni. Do ekstrakcji zastosowano etanol ze względu na możliwość użycia zagęszczonego ekstraktu i po standaryzacji mikrobiologicznej m.in. w suplementach diety. Otrzymany ekstrakt zagęszczano w wyparce laboratoryjnej, w temp. 40 °C,

a następnie rozpuszczano w 10 ml rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji. Skład jakościowy i ilościowy olejku eterycznego i ekstraktu wyznaczano metodą GC/MS przy użyciu aparatu firmy Agilent model 6890 z kolumną chromatograficzną HP-5MS o długości 30 m, średnicy 0,25 mm. Grubość filmu fazy stacjonarnej wynosiła 0,25 μm , a stosowanym gazem nośnym był hel. Temp. dozownika wynosiła 250 °C. Stosowano gradient temp. (60 °C przez 3 min, następnie przyrost o 10 °C/min do 300 °C). Analizę MS prowadzono z zastosowaniem jonizacji elektronowej (70 V) w zakresie mas 35 - 400 jma. Analizę jakościową prowadzono na podstawie widm MS, porównując je z widmami z biblioteki NIST (62 tys. widm). Tożsamość związków potwierdzano także indeksami retencji z danych piśmiennictwa. Skład ilościowy olejku eterycznego oraz ekstraktu określano przyjmując, że suma poszczególnych związków wynosi 100 %. Wstępną ocenę aktywności przeciwdrobnoustrojowej określano *in vitro* metodą Blanca i wsp. [3]. Zastosowano metodę krążkowo-dyfuzyjną, którą wykonano w trzech powtórzeniach dla następujących bakterii oraz grzybów: *Staphylococcus aureus* (szczep referencyjny PCM 20/ATCC 25923), *Staphylococcus aureus* (szczep wyizolowany ze skóry MRSA/ORSA) oraz *Pseudomonas aeruginosa* (szczep wyizolowany ze skóry; identyfikowany PCR), *Escherichia coli* (szczep referencyjny ACCT 2592), *Candida albicans*, *Trichophyton rubrum* (szczepy wyizolowane z miejsc chorobowych od pacjentów), *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger* (szczepy wyizolowane z powietrza siłowni). Kontrolę pozytywną stanowiły antybiotyki syntetyczne. Krążki bibułowe (o średnicy 6 mm) nasączano 10 μl olejku eterycznego oraz ekstraktu (czas nasączania 1 - 2 min) i niezwłocznie nanoszono symetrycznie na inokulowaną płytkę. Płytki inkubowano przez 24 h w temp. 37 °C (bakterie), przez 4 - 5 dni (grzyby pleśniowe) i 8 dni (grzyby chorobotwórcze) w temp. 25°C, po czym następował odczyt. Mierzono strefy zahamowania wzrostu (jako średnicę podaną w milimetrach). Analizy wykonywano w trzech powtórzeniach.

Uzyskane wyniki doświadczeń analizowano przy wykorzystaniu pakietu Excel 97, obliczając wartość średnią oraz odchylenie standardowe.

Wyniki i dyskusja

Wykazano, że w surowcu mięty pieprzowej odmiany 'Asia' znajduje się 2,1 % olejku eterycznego. Analiza GC/MS pozwoliła na zidentyfikowanie od 90,0 % związków w ekstrakcie do 95,6 % w olejku eterycznym. Większość związków należała do grupy monoterpenuoidów oraz ich estrów, lecz oznaczono także związki seskwiterpenoidowe oraz ich tlenowe pochodne. Skład chemiczny olejków i ekstraktów miętowych był bardzo zróżnicowany. Badana odmiana mięty zaliczana jest to chemotypu mentolowego ze względu na największy udział mentolu i jego pochodnych. W tab. 1. przedstawiono uśrednione wyniki zawartości głównych składników badanego olejku i eks-

traktu, otrzymanych w latach 2010 – 2011. Związki chemiczne potwierdzono indeksami retencji z danych piśmiennictwa

Tabela 1

Skład olejku eterycznego i ekstraktu z mięty pieprzowej odmiany 'Asia'.
Chemical composition of essential oil and extract from 'Asia' peppermint cultivar.

Związek chemiczny Chemical compound	Czas retencji Retention time [min]	Indeks retencji Retention index	Literatura References	Udział powierzchni piku w chromatogramie całkowitego prądu jonowego Content of peak surface in ion current of chromatogram [%]*	
				Olejek eteryczny Essential oil	Ekstrakt Extract
α -pinen α -pinene	4,51	936	Derwich i wsp. [4]	0,13	-
β -pinen β -pinene	6,19	977	Derwich i wsp. [4]	0,68	-
1-okten-3-ol 1-octen-3-ol	6,40	980	Eteghad i wsp. [5]	0,10	-
3-oktanol 3-octanol	6,61	993	Adams [1]	0,65	-
o-cymen o-cymene	7,08	1041	Adams [1]	0,16	-
eukaliptol eucalyptol	7,18	1045	Derwich i wsp. [4]	6,14	4,93
trans- β -ocimen trans- β -ocimene	7,29	1047	Znini i wsp. [18]	0,68	-
cis- β -ocimen cis- β -ocimene	7,50	1058	Znini i wsp. [18]	0,17	-
τ -terpinen τ -terpinene	7,67	1059	Eteghad i wsp. [5]	1,07	-
cis- β -terpineol cis- β -terpineol	7,86	1140	Adams [1]	1,76	3,59
mentofuran menthofuran	8,82	1142	Adams [1]	0,29	-
menton menthone	9,20	1147	Derwich i wsp. [4]	0,47	-
izomenton isomenthone	9,39	1159	Derwich i wsp. [4]	11,58	17,84
izomentol isomenthol	9,53	1163	Derwich i wsp. [4]	7,85	7,11
neozomentol neoisomenthol	9,67	1167	Adams [1]	1,51	0,31
mentol menthol	9,84	1177	Derwich i wsp. [4]	24,18	34,42

c.d. Tab. 1

pulegon pulegone	10,72	1214	Derwich i wsp. [4]	0,69	-
karwon carvone	10,82	1220	Znini i wsp. [18]	0,27	-
piperiton piperitone	10,93	1223	Derwich i wsp. [4]	1,70	-
octan mentylu menthyl acetate	11,41	1295	Derwich i wsp. [4]	5,75	4,03
tymol thymol	11,52	1300	Eteghad i wsp. [5]	0,84	-
karan carane	11,62	1319	Adams [1]	1,40	-
2-karen 2-carene	12,20	1321	Adams [1]	0,26	-
β -kubeben β -cubebene	12,58	1351	Adams [1]	0,31	-
β -burbonen β -cubebene	12,71	1386	Znini i wsp. [18]	2,33	0,43
β -kariofilen β -caryophyllene	13,20	1406	Derwich i wsp. [4]	5,08	3,13
germakren D germacrene D	13,30	1418	Derwich i wsp. [4]	0,52	3,12
aromadendren aromadendrene	13,44	1440	Adams [1]	0,26	-
β -farnezen β -farnesene	13,54	1454	Eteghad i wsp. [5]	1,40	-
α -kariofilen α -caryophyllene	13,63	1456	Adams [1]	1,58	-
alloaromadendren alloaromadendrene	13,73	1458	Adams [1]	0,26	-
epibicykoeskwifellandren epibicyclosesquiphelland re-ne	13,80	1482	Adams [1]	0,23	-
kadinen cadinene	13,88	1485	Derwich i wsp. [4]	0,80	-
β -kubeben β -cubebene	13,98	1487	Adams [1]	4,90	-
spatulenol spathulenol	14,06	1497	Adams [1]	0,32	-
τ -elemen τ -elemene	14,16	1501	Adams [1]	2,22	0,82
α -kadinen α -cadinene	14,27	1513	Adams [1]	0,21	-
γ -kadinen γ -cadinene	14,36	1523	Adams [1]	0,39	-
δ -kadinen δ -cadinene	14,46	1533	Adams [1]	1,42	-
α -murolen α -muurolene	14,66	1550	Adams [1]	0,16	-

c.d. Tab. 1

tlenek kariofilen caryophyllene oxide	15,26	1580	Eteghad i wsp. [5]	0,67	-
τ -selinen τ -selinene	15,37	1592	Adams [1]	3,59	2,36
walencen valencene	15,50	1596	Adams [1]	0,13	-
α -guajen α -guaiene	15,61	1637	Adams [1]	0,10	-
α -gurjunen α -gurjunene	16,27	1695	Eteghad i wsp. [5]	0,39	-
fitol phytol	20,47	1942	Adams [1]	-	2,75
skwalen squalene	26,12	2790	Tokuda i wsp. [17]	-	1,00
stigmast-8(14)-en-3 β -ol tigmast-8(14)-en-3 β -ol	30,42	-	-	-	4,16
Suma związków Total [%]				95,60	90,00

Porównując skład jakościowy olejku eterycznego i ekstraktu z mięty stwierdzono, że zawierają one te same związki główne, ale różnią się znacznie ich ogólną liczbą. W olejku zidentyfikowano 45, a w ekstrakcie 15 związków. Tak znaczne różnice liczby wykrytych związków wynikają prawdopodobnie z możliwych strat powstałych w wyniku odparowywania rozpuszczalnika pod ciśnieniem oraz różnicy rozpuszczalności ekstrahowanych związków. Większość zidentyfikowanych związków należy do grupy monoterpenoidów oraz ich estrów. Olejek eteryczny charakteryzował się największym udziałem: mentolu (24,2 %), izomentonu (11,6 %), izomentolu (7,9 %), eukaliptolu (6,1 %) oraz octanu mentylu (5,8 %). W ekstrakcie dominowały: mentol (34,4 %), izomenton (17,8 %), neoizomentol (7,1 %). W składzie ekstraktu oznaczono także metaboliczny prekursor steroli – skwalen, fitol oraz stigmast-8(14)-en-3 β -ol. Według Lawrence'a [12] skład olejków i ekstraktów może ulegać zmianom ze względu na czynniki środowiskowe, m.in. pochodzenie rośliny, nasłonecznienie czy wiek rośliny. Badania nad składem olejku eterycznego występującego w liściach różnych odmian mięty pieprzowej na przestrzeni kilkudziesięciu lat wskazują, że głównymi i charakterystycznymi składnikami olejku miętowego są: mentol (2 - 46 %) i jego izomery (2,5 - 30 %), estry mentolu, np. octan i izowalerianian (2 - 34 %), ketony, takie jak: menton, izomenton, pulegon i piperyton (2 - 30 %), monoterpeny, mentofuran i tlenki terpenowe, np. cyneol [4, 5, 8, 11, 16].

Wielu autorów podaje, że olejek z mięty pieprzowej działa na bakterie tlenowe, tj. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* [5, 8, 10]. Iscan i wsp. [8] udowodnili, że szczególnie jego główne składniki: mentol i menton, charakteryzują się silnym działaniem przeciwdrobnoustrojowym.

W przeprowadzonej wstępnej ocenie przeciwdrobnoustrojowej wykazano, że bakterie były mniej niż grzyby wrażliwe na olejek i ekstrakt. Wyniki oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejku i ekstraktu przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2

Strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów.
Inhibition zones of microorganism growth.

Nr szczepu Strain No.	Nazwa mikroorganizmu Name of microorganism	Wielkość stref zahamowania wzrostu drobnoustroju Inhibition zones of microorganism growth [mm]	
		Olejek eteryczny Essential oil	Ekstrakt Extract
1.	<i>Staphylococcus aureus</i> *	10,0 ± 0,3	7,5 ± 0,8
2.	<i>Staphylococcus aureus</i> **	nz	7,3 ± 0,5
3.	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ***	nz	nz
4.	<i>Escherichia coli</i>	15,0 ± 0,3	nz
5	<i>Trichophyton rubrum</i>	20,3 ± 0,6	nz
6	<i>Aspergillus niger</i>	5,0 ± 0,3	nz
7.	<i>Penicillium chrysogenum</i>	nz	nz
8.	<i>Candida albicans</i>	21,2 ± 0,6	nz

* Szczep referencyjny *S. aureus* PCM 2054 / ATCC 25923/ *S. aureus* reference strain PCM 2054 / ATCC 25923; ** *S. aureus* oporny na metycylinę: szczep wieloantybiotykooporny / MRSA *Staphylococcus aureus* methicillin resistant strain : a multi-antibiotic strain; *** szczep indentyfikowany za pomocą PCR / Strain identified by Polymerase Chain Reaction ; nz – brak hamowania wzrostu / no inhibition of growth;

Największą aktywność w stosunku do szczepów referencyjnych bakterii wykazał olejek eteryczny. Spośród bakterii największą wrażliwość na olejek wykazał szczep z rodzaju *Escherichia coli*, na który nie działał ekstrakt. Olejek wykazał także działanie na szczep *Staphylococcus aureus*. Niższą wrażliwością na ten szczep charakteryzował się ekstrakt. Pramila i wsp. [15], którzy badali wrażliwość szczepów *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* na ekstrakt metanolowy z liści mięty pieprzowej, wykazali, że ekstrakt także charakteryzował się niską aktywnością wobec badanych szczepów (strefy zahamowania wzrostu [mm]: *Staphylococcus aureus*: 1,1, *Escherichia coli*: 1,4). Aridogan i wsp. [2], badając wrażliwość szczepów z rodzaju *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* oraz *Pseudomonas aeruginosa* na różne olejki eteryczne wykazali, że olejek z mięty pieprzowej był aktywny jedynie wobec *Staphylococcus aureus* (12,0 mm). Natomiast Soković i wsp. [16] dowiedli, że olejek z mięty pieprzowej hamował wzrost tych drobnoustrojów następująco: *Staphylococcus aureus* – 20,0, *Esche-*

richia coli – 16,0, *Pseudomonas aeruginosa* – 10,0. Iscan i wsp. [8] udowodnili, że olejek charakteryzuje się zmienną aktywnością wobec szczepów *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* oraz *Pseudomonas aeruginosa* w zależności od pochodzenia i zawartości mentolu i mentonu w surowcu. Natomiast wyniki innych autorów [10], którzy oceniali działanie przeciwbakteryjne olejku miętowego wobec badanych szczepów, dowodzą, że olejek silnie hamował wzrost tych drobnoustrojów w stężeniu od 5 do 30 %. W badaniach własnych stwierdzono brak wrażliwości na olejek i ekstrakt szczepów z rodzaju *Pseudomonas aeruginosa*, co potwierdzają także badania Kizila i wsp. [11]. Zróżnicowanie w ocenie wrażliwości olejku na bakterie może być związane z pochodzeniem surowca i zawartością niektórych składników wpływających na aktywność biologiczną.

Według Iskana i wsp. [8] olejek miętowy wykazuje aktywność wobec grzybów drożdżopodobnych z rodzaju *Candida* oraz dermatofitów i grzybów pleśniowych. Przeprowadzone badania potwierdzają, że szczepy grzybów są bardziej wrażliwe na działanie olejku miętowego. Wrażliwość wykazały szczepy reprezentowane przez grzyby z rodzajów: *Candida albicans*, *Trichophyton rubum* oraz *Aspergillus niger*. Natomiast badany ekstrakt nie wykazał aktywności przeciwgrzybiczej. Wyższą aktywnością wobec *Aspergillus niger* charakteryzował się olejek z białej formy mięty pieprzowej badany przez Jakowienkę i Wójcik-Stopczyńską [9]. Kizil i wsp. [14] udowodnili, że olejek z mięty pieprzowej wykazuje wrażliwość w stosunku do *Candida albicans* w średniej wartości stref hamowania wzrostu równej 15,0 mm. Szczep *Penicillium chrysogenum* nie wykazał wrażliwości na badany olejek i ekstrakt.

Wnioski

1. Olejek eteryczny i ekstrakt alkoholowy z ziela mięty pieprzowej odmiany 'Asia' charakteryzują się tymi samymi związkami głównymi. W olejku zidentyfikowano 45, a w ekstrakcie – 15 związków chemicznych. Tak znaczne różnice w liczbie wykrywanych związków wynikają prawdopodobnie z możliwych strat powstałych w wyniku zagęszczania ekstraktu pod ciśnieniem oraz ze zbyt małej ilości surowca użytego do ekstrakcji.
2. Skuteczniejsze właściwości przeciwbakteryjne wykazywał olejek eteryczny. Największą wrażliwość na olejek z mięty stwierdzono w przypadku bakterii *Escherichia coli*, wobec której ekstrakt nie wykazał aktywności.
3. Najwyższą wrażliwością na działanie olejku charakteryzowały się szczepy reprezentowane przez grzyby: *Candida albicans*, *Trichophyton rubum* oraz *Aspergillus niger*. Badany ekstrakt nie wykazał aktywności przeciwgrzybiczej.


Literatura

- [1] Adams R.P.: Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL, 1995.
- [2] Aridogan B.C., Baydar H., Kaya S., Demirci M., Mumcu E.: Antimicrobial activity and chemical composition of some essential oils. *Archiv. Pharmacol. Res.*, 2002, **6**, 860-864.
- [3] Blanc S., Lugeon C., Wenger A., Siergist H.H.: Quantitative antibiogram typing using inhibition zone diameters compared with ribotyping for epidemiological typing of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *J. Clin. Microbiol.*, 1994, **32** (10), 2505-2509.
- [4] Derwich E., Benziane Z., Taouil R., Senhaji O., Touzani M.: Aromatic plants in Morocco: GC/MS analysis of essential oils of leaves of *Mentha piperita*. *Adv. Environ. Biology*, 2010, **4**, 80-85.
- [5] Eteghad S.S., Mirzaei M., Pour S.F., Kahnemui S.: Inhibitory Effects of endemic *Thymus vulgaris* and *Mentha piperita* essential oils on *Escherichia coli* O157:H7. *Res. J. Biol. Sci.*, 2009, **4** (3), 340-344.
- [6] European Pharmacopoeia. 4th ed. Version 4.08. 2004, Strasbourg: EDQM: 3158-9.
- [7] Grzeszczuk M., Jadczyk D.: Estimation of biological value of some species of mint (*Mentha* L.). *Herba polonica*, 2009, **55** (3), 193-199.
- [8] Iscan G., Kirimer R., Kurckuoglu M., Hunsu Can Baser K., Demirci F.: Screening of *Mentha piperita* essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 2002, **50**, 3943-3946.
- [9] Jakowienko P., Wójcik-Stopczyńska B.: Influence of essential oils from different varieties of peppermint (*Mentha x piperita* L.) on growth of some filamentous fungi. *Herba polonica*, 2010, **56** (4), 60-70.
- [10] Jeyakumar E., Lawrence R., Pal T.: Comparative evaluation in the efficacy of peppermint (*Mentha piperita*) oil with standards antibiotics against selected bacterial pathogens. *Asian Pacific J. T. Biomed.*, 2011, 253-257.
- [11] Kizil S., Hasimi N., Tolan V., Kilinc E.: Mineral content, essential oil components and biological activity of two mentha species (*M. piperita* L., *M. spicata* L.). *Turkish J. Field Crops*, 2010, **2**, 148-153.
- [12] Lawrence B.M.: Mint. The Genus *Mentha*. Medicinal and Aromatic Plants – Industrial Profiles. CRC Press, London 2007, p. 499.
- [13] Martyn A., Targoński Z.: Antymikrobiologiczne opakowania żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5** (72), 33-44.
- [14] Macura R., Michalczyk M., Banaś J.: Wpływ olejków eterycznych kolendry siewnej (*Coriandrum sativum* L.) i melissy (*Melissa officinalis* L.) na jakość przechowywanego mielonego mięsa cielęcogo. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **4** (77), 127-137.
- [15] Pramila D.M., Xavier R, Marimuthu K., Kathiresan S., Khoo M.L.: Phytochemical analysis and antimicrobial potential of methanolic leaf extract of peppermint (*Mentha piperita*: Lamiaceae). *J. Med. Plants Res.*, 2012, **6** (2), 331-335.
- [16] Soković M., Glamoclija J., Marin P.D., Brikić D., Van Griensven L.J.L.D.: Antibacterial effects of the essential oils of commonly consumed medicinal herbs using an *in vitro* model. *Molecules*, 2010, **15**, 7532-7546.
- [17] Tokuda H., Saitoh E., Kimura Y., Takano S.: Automated analysis of various compounds with a wide range of boiling points by capillary gas chromatography based on retention indices. *J. Chromatogr.*, 1988, **454**, 109-120.
- [18] Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S., Aounit A., Costa S.: Chemical composition and inhibitory effect of *Mentha spicata*. Essential oil on the corrosion of steel in molar hydrochloric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, **6**, 691-704.

CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF ESSENTIAL OIL AND EXTRACT FROM 'ASIA' PEPPERMINT CULTIVAR

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the biological activity of essential oil and extract made from 'Asia' peppermint cultivar and to determine the volatile compounds therein using a GC/MS method. The research material constituted the 'Asia' cultivar of peppermint herb (*Mentha piperita* L.) originating from an experimental farm. The essential oil was produced by hydrodistillation using a Deryng apparatus, and the alcoholic extract by maceration. It was found that the essential oil and the extract from peppermint showed different chemical compositions. In the essential oil, 45 compounds were identified, whereas in the extract: 15. The essential oil was characterized by the highest percent content of menthol (24.2 %), isomenthon (11.6 %), isomenthol (7.9 %), eucalyptol (6.1 %), and menthyl acetate (5.8 %). In the peppermint extract, the following compounds prevailed: menthol (34.4 %), isomenthone (17.8 %), and neoisomenthol (7.1 %). Furthermore, the metabolic precursor of sterols, squalene, was determined in the peppermint extract, as were phytol and stigmast 8(14)-en-3 β -ol. A disc-diffusion method was applied to assess the antibacterial and antifungal activity. The analyses proved that the bacteria were less sensitive to the peppermint essential oil than the fungi and the extract did not show any antifungal activity.

Key words: 'Asia' cultivar of peppermint, essential oil, extract, chemical composition, antimicrobial activity 

GRAŻYNA GOZDECKA, BŁAŻEJ DOMOWICZ

CHARAKTERYSTYKA CECH AKUSTYCZNYCH CZIPSÓW ZIEMNIACZANYCH W ZALEŻNOŚCI OD RODZAJU TESTU MECHANICZNEGO

Streszczenie

W pracy badano cechy akustyczne i mechaniczne czipsów ziemniaczanych z wykorzystaniem różnych testów mechanicznych. Czipsy otrzymano z dwóch odmian ziemniaków różniących się zawartością suchej masy i skrobi. Cechy akustyczne mierzono podczas testów mechanicznych chipsów, wykonywanych maszyną wytrzymałościową Zwick/Roell z wykorzystaniem komory Kramera i noża Warner-Bratzlera. Wyznaczono wybrane cechy mechaniczne (maksymalną siłę i pracę) oraz deskryptory emisji akustycznej (amplitudę zdarzenia, energię zdarzenia, średni czas trwania zdarzenia, liczbę zdarzeń, współczynnik chrupkości). Analizowano przebiegi czasowe amplitudy sygnału EA, jakie generuje się z obciążanych czipsów. Na tej podstawie ustalono i opisano miejsca charakterystyczne powstających sygnałów akustycznych oraz różnice między cechami akustycznymi czipsów pochodzących z badanych odmian ziemniaków. Niezależnie od rodzaju przeprowadzanego testu mechanicznego deskryptorem EA różnicującym materiał badawczy była liczba zdarzeń emisji akustycznej. Stwierdzono, że badanie zmian cech mechanicznych czipsów testem przy użyciu komory Kramera jest bardziej miarodajne niż testem cięcia.

Słowa kluczowe: emisja akustyczna (EA), właściwości mechaniczne, czipsy ziemniaczane

Wprowadzenie

Czipsy ziemniaczane są przekąską, której atrakcyjność determinuje przede wszystkim tekstura, a szczególnie takie cechy, jak kruchość i chrupkość [2, 3, 17]. Tekstura żywności jako cecha wieloparametryczna może być oceniana metodami sensorycznymi, umożliwiającymi uwzględnienie wszystkich jej składowych. Ten sposób pomiaru jest jednak czasochłonny w przeciwieństwie do metod instrumentalnych, które z kolei nie pozwalają na kompleksowe zobrazowanie tekstury [2, 8, 9, 12, 16]. W metodach instrumentalnych, w których równocześnie stosuje się metody emisji akustycznej,

nej (EA) i testy mechaniczne uzyskiwana jest pełniejsza informacja o badanym materiale.

Według Małeckiego i Ranachowskiego [5], „mianem emisji akustycznej określa się zjawisko generowania i rozchodzenia się fal sprężystych w różnych ośrodkach”. Wynikiem powstawania takich fal są procesy rozwoju mikropęknięć, bądź wzajemne przesunięcia elementów strukturalnych materiałów powiązanych z tarcieniem. Zdaniem Molińskiego [10], możliwość pomiaru sygnałów akustycznych oraz rejestracji deskryptorów charakteryzujących EA, takich jak: suma zliczeń, tempo zliczeń, suma zdarzeń, tempo zdarzeń, skuteczna wartość napięcia sygnału (RMS) czy energia impulsu (RMS)² pozwalają na obserwację bardzo wczesnych zmian strukturalnych w materiałach, zanim jeszcze pojawią się pierwsze zewnętrzne symptomy oznaczające ich destrukcję.

W celu wyznaczenia EA z materiałów należy poddać je obciążeniom zewnętrznym. Te z kolei wywołają naprężenia wewnętrzne, które po przekroczeniu wytrzymałości materiału, spowodują wyzwolenie energii m.in. w postaci fal sprężystych (sygnał EA). W ciałach stałych pod wpływem bodźca mechanicznego powstanie zjawiska akustycznego wiąże się przede wszystkim z formowaniem się mikro- i makropęknięć [5].

Wygenerowany sygnał akustyczny jest ważnym czynnikiem informującym o procesach zachodzących w materiale, z którego został wyemitowany. Jednak dopiero wytypowanie odpowiednich cech charakterystycznych sygnału, tzw. deskryptorów, umożliwia analizę zjawisk zawartych w powstałym paśmie akustycznym. Najczęściej stosowanymi deskryptorami emisji akustycznej są pochodne zmian w czasie w postaci sumy zliczeń i tempa zliczeń [1, 2, 5, 13, 14, 15].

Badania emisji akustycznej prowadzone podczas procesów deformacyjnych mają szczególne znaczenie w percepcji sensorycznej produktów żywnościowych charakteryzujących się kruchością i chrupkością [4, 7]. Dźwięki powstałe podczas gryzienia lub deformowania żywności suchej pod wpływem przyłożonej siły są efektem uwolnienia skumulowanej w nich energii sprężystej [11]. Żywność sucha w większości przypadków ma strukturę komórkową, w której każda jednostka budulcowa wypełniona jest powietrzem. Dźwięki powstałe w wyniku deformacji pochodzą z pęknięć ścian komórek [1]. Ich analiza pozwala na ustalenie początkowych etapów procesu niszczenia, które następują zwykle wcześniej niż osiągnięcie maksymalnego naprężenia [10, 11, 15]. Wielkość deformacji w sposób ilościowy opisują: głośność oraz energia otrzymanych dźwięków. Sposób zachowania się badanego materiału i typ procesu pęknięcia kształtują widmo spektralne emitowanego dźwięku. Krucho i chrupka żywność łatwo pęka już przy niewielkim odkształceniu, wytwarzając charakterystyczny, „ostry” dźwięk [3, 4]. EA stosowana jest m.in. w badaniach chrupkich i kruchych przekąsek, produktów zbożowych, warzyw oraz owoców [2, 3, 7, 13].

Celem pracy było określenie wybranych cech akustycznych i mechanicznych czipsów ziemniaczanych z wykorzystaniem różnych testów mechanicznych.

Material i metody badań

Materiał badawczy stanowiły czipsy otrzymane z dwóch odmian ziemniaków: 'VR808' (KWS Polska) i 'Legenda' (Pomorsko-Mazurska Hodowla Ziemniaka Sp. z o.o. z siedzibą w Strzekęcinie). Pierwsza z nich została wpisana do rejestru odmian na początku 2012 r. Jest to odmiana holenderska, średniowczesna, jadalna, o typie kulinarnym BC. 'Legenda' (w rejestrze odmian od 2010 r.) jest odmianą polską, także średniowczesną i jadalną, o typie kulinarnym BC-C. Obydwie odmiany ziemniaków nadają się do produkcji czipsów, jednak różnią się zawartością skrobi (VR808 – ok. 13,8 %; „Legenda” – ok. 16,1 %) i suchej masy (VR808 – 25,2 %; „Legenda” – 22,5 %). W związku z tym założono, że otrzymane z nich czipsy mogą charakteryzować się odmiennymi cechami mechanicznymi oraz akustycznymi.

W celu otrzymania prób do badań ziemniaki myto i ręcznie obierano, następnie za pomocą elektrycznej szatkownicy krojono na plasterki o grubości około 1,8 – 2,0 mm, po czym przemywano je w zimnej wodzie i osuszano powierzchniowo. Plasterki smażyono w oleju rzepakowym (w stosunku 1 : 30) o temp. 180 °C przez ok. 5 min, do uzyskania wilgotności poniżej 2 %. Czipsy odsączano z nadmiaru tłuszczu i przeznaczano bezpośrednio do badań.

Czipsy scharakteryzowano pod względem zawartości tłuszczu, który oznaczano metodą Soxhleta. Próbki z ziemniaków odmiany 'VR808' zawierały go 30,4 %, a z odmiany 'Legenda' – 34,4 %.

Badania mechaniczno-akustyczne wykonywano na pojedynczych czipsach lub przy użyciu warstw chipsów, odpowiednio w 20 i 10 powtórzeniach. Próby obciążano w maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell z głowicą pomiarową 500 N, a rejestrację danych prowadzono w programie testXpert II. Warstwy czipsów o wysokości 3,5 cm obciążano w komorze Kramera (czipsy układano równolegle do podstawy komory), natomiast do pojedynczych czipsów używano płaskiego noża Warner Bratzler.

Podczas badania warstwy czipsów przesuw ruchomej trawersy odbywał się z prędkością 50 mm/min do momentu uzyskania 50 % początkowej wysokości materiału. W przypadku badania pojedynczego czipsa, trawersa przemieszczała się z prędkością 20 mm/min do chwili zniszczenia próbki. Wyznaczano siłę maksymalną (F_{max}) uzyskaną podczas testu oraz pracę (W), jako pole pod krzywą siła – droga.

Sygnały EA mierzono podczas przeprowadzania testów cech mechanicznych. Rejestracja EA odbywała się w całym zakresie badania z prędkością próbkowania 44,1 kHz za pomocą dźwiękowej karty przetwarzania analogowo-cyfrowego, firmy Adlink Technology Inc., typ 9112, oraz głowicy piezoelektrycznej o wzbudzeniu własnym 200 kHz, produkcji Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie.

Procesy dyslokacji oraz destrukcji badanego materiału wywołane naprężeniami wewnętrznymi rejestrowano w postaci przebiegów czasowych amplitudy sygnału EA, średniej amplitudy zdarzeń EA, średniej energii pojedynczego zdarzenia, liczby zdarzeń (za zdarzenie EA uznawano każde zdarzenie trwające co najmniej 55 μ s) i średniego czasu trwania pojedynczego zdarzenia. Obliczano również współczynnik chropkości (iloraz liczby zdarzeń i pracy wykonanej na próbce w czasie całego badania) [11].

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono miejsca charakterystyczne powstających sygnałów akustycznych oraz różnice między cechami akustycznymi czipsów pochodzących z badanych odmian ziemniaków. Dodatkowo poprzez nałożenie na siebie przebiegów czasowych amplitudy sygnału EA oraz siły działającej na niszczonej próbce wyznaczano procent siły maksymalnej, przy której pojawiały się pierwsze sygnały EA.

Do statystycznej weryfikacji wyników zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. Obliczano odchylenie standardowe i współczynnik zmienności (V). Ocenę istotności różnic między wartościami średnimi wykonano testem Tukeya przy $p < 0,05$. Obliczenia wykonano w programie Statistica 6.0.

Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych i akustycznych warstw czipsów. Zarówno siła maksymalna (F_{\max}), jak i praca (W), konieczne do zniszczenia próbek do założonego poziomu, były wyższe w przypadku czipsów z ziemniaków odmiany 'Legenda'. Różnice te były statystycznie istotne ($p < 0,05$).

Materiał pochodzący z ziemniaków odmiany 'Legenda' charakteryzował się maksymalnymi amplitudami pojedynczego zdarzenia emisji akustycznej na poziomie 98,8 mV oraz energią zdarzenia o wartości 451 mV i pod tym względem nie różnił się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) od materiału z drugiej odmiany.

W zapisie sygnałów EA wyróżniały się krótkie impulsy o czasie trwania około 88 μ s i zbliżonej amplitudzie, które następowały szybko po sobie. Odpowiadają one za formowanie charakterystycznego chrupkiego dźwięku [4, 6, 13]. Badane czipsy cechowało duże podobieństwo średnich wartości amplitudy, energii i czasu trwania pojedynczego zdarzenia. Najwyższe wartości liczbowe amplitud były wynikiem formowania się pęknięć struktury materiału pod wpływem przyłożonej siły. Zbliżone wartości amplitud oraz energii pojedynczego zdarzenia EA podlegające niewielkim odchyleniom od wartości średniej wskazują na duże podobieństwo struktury badanych prób pochodzących z obydwu odmian ziemniaka. Parametrem statystycznie istotnie różnicującym obydwie grupy materiału badawczego pod względem akustycznym była liczba zdarzeń emisji akustycznej. Średnia liczba zdarzeń emisji akustycznej w przypadku czipsów z ziemniaków odmiany 'Legenda' (1054) była przeszło dwukrotnie większa

niż czipsów ‘VR808’ (455). Podobne rezultaty uzyskały Gondek i Marzec [2], badając czipsy ziemniaczane dostępne na polskim rynku. Również one stwierdziły, że liczba zdarzeń EA różnicuje istotnie badane przez nie produkty.

Tabela 1

Cechy mechaniczne i akustyczne czipsów ziemniaczanych wyznaczone z użyciem komory Kramera.
Mechanical and acoustic properties of potato chips determined with the use of Kramer Cell.

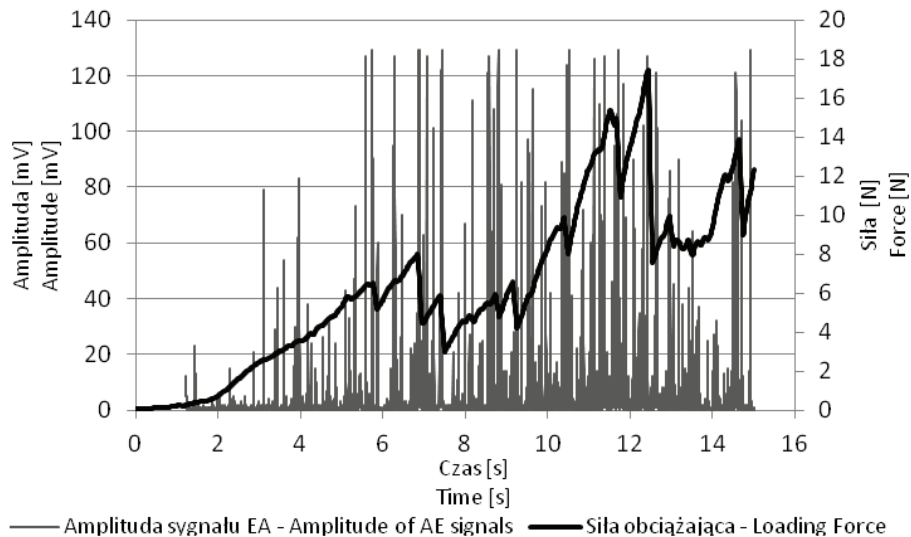
Czipsy Chips	F_{\max} [N]	W [mJ]	Amplituda zdarzenia Amplitude of event [mV]	Energia zdarzenia Energy of event [mV]	Średni czas trwania zdarzenia Mean event duration [μs]	Liczba zdarzeń EA Number of AE events	Wsp. chrupkości Crispness index
‘Legenda’	17,5 ^a ± 2,6	88,2 ^a ± 15,5	98,8 ^a ± 1,1	451,0 ^a ± 5,8	88,0 ± 0	1053,0 ^a ± 181,0	9,83 ^a ± 1,07
V [%]	14,9	17,5	1,1	1,3	0	17,2	10,90
‘VR808’	9,4 ^b ± 1,4	62,7 ^b ± 10,0	98,6 ^a ± 1,9	455,0 ^a ± 19,0	88,0 ± 0	454,0 ^b ± 105,0	6,43 ^b ± 1,12
V [%]	15,3	16,0	2,0	4,2	0	23,0	17,10

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b – wartości średnie w kolumnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0,05$ / mean values with the same letters in the column are not significantly different at $p < 0.05$;
V – współczynnik zmienności / coefficient of variation.

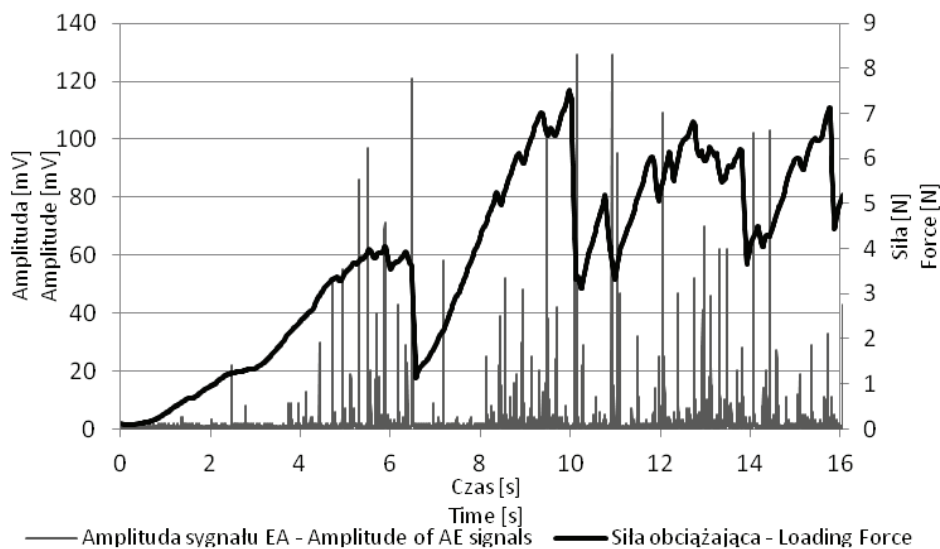
Liczba zdarzeń EA wpłynęła na wartość współczynnika chrupkości. Pomimo że jest on odwrotnie proporcjonalny do pracy (‘Legenda’ – 88,2 mJ; ‘VR808’ – 62,7 mJ), w przypadku czipsów ‘VR808’ przyjął mniejszą wartość (6,43) w porównaniu z czipsami ‘Legenda’ (9,83).

W celu odnalezienia charakterystycznych miejsc powiązania sygnału EA z siłą obciążającą badaną warstwę materiału nałożono na siebie przebiegi czasowe amplitudy EA i siły obciążającej (rys. 1 i 2). Zaobserwowano, że chwilowe spadki wartości siły obciążającej materiał pokrywają się z chwilowymi wzmocnieniami sygnału akustycznego. Spadki wartości siły spowodowane są zmianami struktury badanego materiału na skutek tworzących się pęknięć. Każdy z przedstawionych na wykresach pików stanowi zbiór zdarzeń emisji akustycznej. Dokonane obserwacje pozwoliły stwierdzić, że w przypadku czipsów z ziemniaków odmiany ‘VR808’ (rys. 2) występowało mniejsze zagęszczenie pików amplitudowych w porównaniu z czipsami ‘Legenda’ (rys. 1), co przekładało się również na mniejszą liczbę zdarzeń EA. Występowanie chwilowych



Rys. 1. Przykładowy przebieg czasowy EA i siły obciążającej w przypadku warstwy czipsów z ziemniaków odmiany 'Legenda'.

Fig. 1. Example of EA timing and loading force in the case of layer of chips from potatoes of 'Legenda' cultivar.



Rys. 2. Przykładowy przebieg czasowy EA i siły obciążającej w przypadku warstwy czipsów z ziemniaków odmiany 'VR808'.

Fig. 2. Example of AE timing and loading force in the case of layer of chips from potatoes of 'VR808' cultivar.

wzmocnień EA w miejscach, które na wykresie siły nie świadczyły o żadnych istotnych zmianach zachodzących w strukturze, mogło być wynikiem powstających mikro-pęknięć i ich propagacją w dolnych warstwach badanych prób, które miały bezpośredni kontakt z powierzchnią przekazującą drgania do sensora. Charakterystyczne „postrzępienie” wykresu siły wskazuje na niewielką odkształcalność materiału i kruchy charakter pęknięć.

W tab. 2. przedstawiono średnie wartości cech mechanicznych i akustycznych pojedynczych czipsów. Siła maksymalna i praca konieczne do całkowitego zniszczenia czipsów z obu odmian ziemniaków nie różniły się statystycznie istotnie ($p < 0,05$). Należy zwrócić uwagę, że wyniki cech mechanicznych pojedynczych czipsów charakteryzowały się znacznie większym rozrzutem od wyników uzyskanych podczas badania warstw materiału, o czym świadczy wysoka wartość zarówno odchylenia standardowego, jak i współczynnika zmienności. Pomędzy czipsami z badanych odmian ziemniaków nie stwierdzono także statystycznie istotnych różnic ($p < 0,05$) średnich wartości amplitudy zdarzenia, energii zdarzenia i współczynnika chrupkości.

Tabela 2

Cechy mechaniczne i akustyczne czipsów ziemniaczanych wyznaczone w teście cięcia.
Mechanical and acoustic properties of potato chips as determined by cut test.

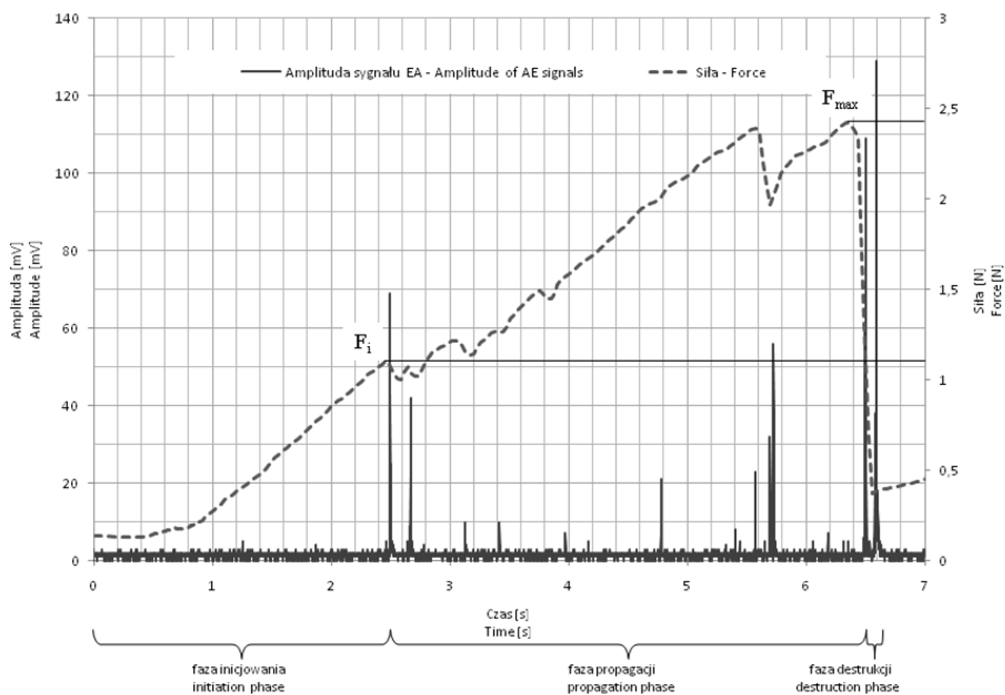
Czipsy Chips	F_{max} [N]	W [mJ]	Amplituda zdarzenia Amplitude of event [mV]	Energia zdarzenia Energy of event [mV]	Średni czas trwania zdarzenia Mean event duration [μs]	Liczba zdarzeń EA Number of AE events	Wsp. chrupkości Crispness index
‘Legenda’	$3,31^a \pm 0,79$	$2,86^a \pm 1,00$	$104,80^a \pm 6,70$	$528,00^a \pm 56,00$	$105,60^a \pm 9,80$	$35,60^a \pm 5,4$	$13,68^a \pm 4,90$
V [%]	23,80	35,10	6,40	10,60	9,30	15,20	36,30
‘VR808’	$3,86^a \pm 0,60$	$2,58^a \pm 1,44$	$98,40^a \pm 9,34$	$450,00^a \pm 53,00$	$88,00^b \pm 0$	$19,00^b \pm 3,7$	$9,14^a \pm 4,90$
V [%]	15,60	55,70	9,50	11,80	0	19,30	53,60

Oznaczenia jak pod tab. 1 / Explanation of symbols as in Tab. 1.

Deskrytorem różnicującym statystycznie istotnie ($p < 0,05$) materiał w badaniu pojedynczego czipsa okazała się, tak jak w badaniu warstwy czipsów, liczba zdarzeń emisji akustycznej, która wyniosła średnio w przypadku prób z ziemniaków odmiany ‘Legenda’ 35,6 a z ‘VR808’ – 19,0.

Drugim deskrytorem, który statystycznie istotnie różnicował próbki, był średni czas trwania pojedynczego zdarzenia EA. W przypadku czipsów z ziemniaków odmia-

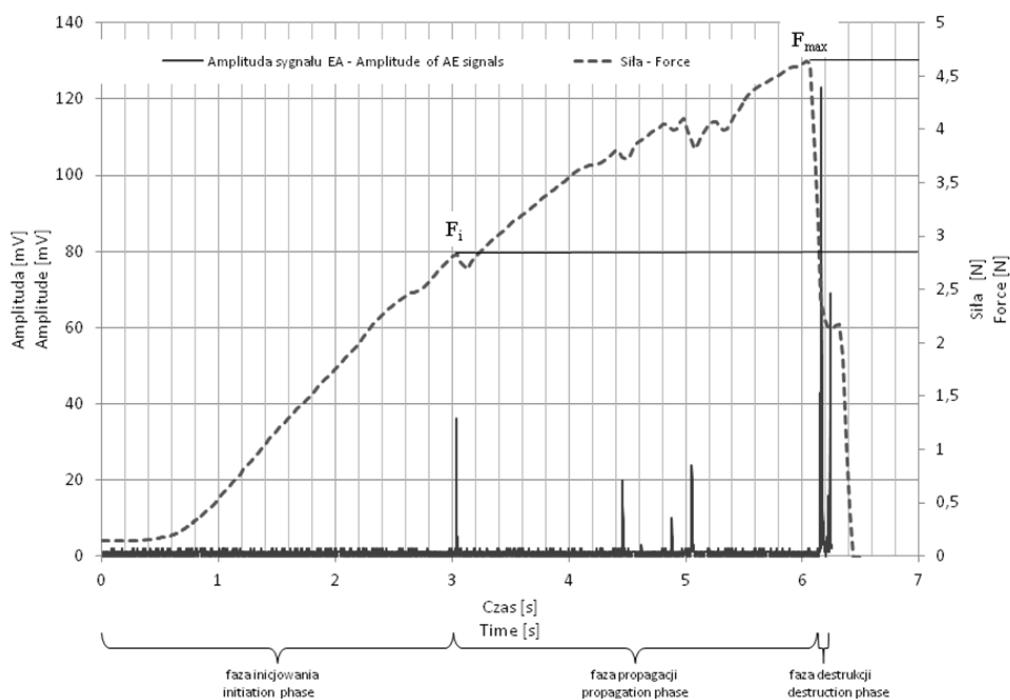
ny ‘Legenda’ wyniósł ok. 106 μ s, a ‘VR808’ – 88 μ s. Podczas badania warstwy czipsów takich różnic nie stwierdzono. Według Ranachowskiego [13], dźwięki kruche i chrupkie można rozróżnić na podstawie czasu ich trwania. Dźwięk kruchy jest krótki, natomiast dźwięk chrupki dłuższy. Dźwięki odpowiedzialne za odczuwanie chrupkości mają długość około 88 μ s. Na podstawie zarejestrowanego czasu trwania dźwięku chrupkiego można uznać, że czipsy z ziemniaków odmiany ‘Legenda’ cechowały się większą chrupkością niż czipsy ‘VR808’, ponieważ średni czas trwania pojedynczego zdarzenia był dla tych pierwszych dłuższy. Potwierdzeniem tego spostrzeżenia są wyniki badania warstw, w których czipsy z ziemniaków odmiany ‘Legenda’ charakteryzowały się istotnie większym współczynnikiem chrupkości niż czipsy ‘VR808’ (tab. 1).



Rys. 3. Przykładowy przebieg czasowy amplitudy sygnału EA i siły działającej na czipsy z ziemniaków odmiany „Legenda” z zaznaczoną siłą maksymalną (F_{\max}) i siłą, przy której pojawiają się pierwsze zdarzenia EA (F_i) oraz charakterystycznymi etapami destrukcji czipsów.

Fig. 3. Example of AE signal amplitude timing and force acting on chips from potatoes of ‘Legenda’ cultivar with marked maximum force (F_{\max}) and force, at which first EA events appear (F_i), as well as with characteristic phases of chips destruction.

Na przebiegach amplitudowo-czasowych sygnału EA (rys. 3 i 4) można zauważyć trzy fazy związane ze zmianami zachodzącymi w strukturze czipsa pod wpływem przyłożonej siły. Pierwsza faza to inicjowanie sygnału EA związane z zapoczątkowaniem przemian na skutek lokalnych pęknięć lub mikropęknięć. Faza propagacji jest kolejnym etapem, w którym powstałe defekty struktury ulegają rozprzestrzenianiu w strukturze materiału. Faza destrukcji związana jest ze zniszczeniem próbki na skutek jej przełamania. Podobny przebieg rozwoju destrukcji obserwuje się w badaniach innych materiałów kruchych [15].



Rys. 4. Przykładowy przebieg czasowy amplitudy sygnału EA i siły działającej na czipsy z ziemniaków odmiany ‘VR808’ z zaznaczoną siłą maksymalną (F_{max}) i siłą, przy której pojawiają się pierwsze zdarzenia EA (F_i) oraz charakterystycznymi etapami destrukcji czipsów.

Fig. 4. Example of AE signal amplitude timing and force acting on chips made from potatoes of ‘VR808’ cultivar with marked maximum force (F_{max}) and force, at which first EA events appear (F_i) and with characteristic phases of chips destruction.

Na omawianych wykresach (rys. 3 i 4) można zaobserwować różnice w przebiegach amplitudowo-czasowych sygnału EA badanych czipsów. Czipsy z ziemniaków odmiany ‘Legenda’ cechowały się większą liczbą zdarzeń emisji akustycznej w fazie propagacji. Na tej podstawie można uznać, że struktura czipsów z ziemniaków odmia-

ny 'Legenda' podlegała większej liczbie zmian pod wpływem przyłożonej siły niż miało to miejsce w przypadku czipsów 'VR808'.

Nałożenie na siebie przebiegów czasowych siły i amplitudy zdarzeń emisji akustycznej (rys. 3 i 4) pozwoliło na wyznaczenie siły inicjującej (F_i), przy której występują pierwsze sygnały EA w postaci wyraźnych pików. Na podstawie otrzymanych wyników jej wartość wyrażono jako procent siły maksymalnej (F_{max}).

Pierwsze sygnały procesu destrukcji kończące fazę inicjowania i zarazem zapoczątkowujące fazę propagacji pojawiały się przy wartości siły obciążającej wynoszącej średnio 46 % F_{max} w przypadku czipsów z ziemniaków odmiany 'Legenda', natomiast w przypadku 'VR808' – wartość F_i wynosiła około 57 % F_{max} . Wyznaczenie wartości F_i jako wskaźnika charakteryzującego i różnicującego badany materiał kruchy poszerzyłoby zasób informacji uzyskiwanych w badaniach łączących testy mechaniczne z rejestracją emisji akustycznej, jednak jego przydatność należałoby poprzeć szerszymi badaniami.

Wnioski

1. Wartości analizowanych cech mechanicznych czipsów z ziemniaków odmian 'Legenda' i 'VR808' różniły się istotnie tylko w przypadku testów przeprowadzonych w komorze Kramera.
2. Badanie zmian właściwości mechanicznych czipsów testem z użyciem komory Kramera jest bardziej miarodajne niż testem cięcia, co potwierdzają wartości współczynników zmienności.
3. Niezależnie od rodzaju przeprowadzanego testu mechanicznego, deskryptorem emisji akustycznej istotnie różnicującym czipsy pochodzące z obydwu odmian ziemniaków była liczba zdarzeń EA.
4. Zastosowanie testu cięcia ułatwia analizę przebiegu czasowego emitowanego sygnału EA i wyróżnienie jego trzech faz: inicjowania, propagacji i destrukcji.

Literatura


- [1] Duizer L.: A review of acoustic research for studying the sensory perception of crispy, crunchy and crackly textures. Trends Food Sci. Technol., 2001, **12**, 17-24.
- [2] Gondek E., Marzec A.: Właściwości akustyczne i mechaniczne chipsów ziemniaczanych. Inż. Rolnicza, 2009, **2 (111)**, 43-48.
- [3] Jakubczyk E., Marzec A.: Właściwości mechaniczne chrupkich/kruchych ciastek. Inż. Rolnicza, 2006, **3**, 31-38.
- [4] Luyten H., Plijter J.J., van Vliet T.: Crispy/crunchy crusts of cellular solid foods. A literature review with discussion. J. Texture Stud., 2004, **35**, 445-492.
- [5] Małecki I., Ranachowski Z.: Emisja akustyczna. Źródła, metody, zastosowania. Wyd. PASCAL, Warszawa 1994.
- [6] Marzec A., Lewicki P.P., Ranachowski Z.: Emisja akustyczna a jakość suchych produktów zbożowych. Przem. Spoż., 2003, **9**, 40-42.

- [7] Marzec A., Lewicki P.P., Ranachowski Z.: Influence of water activity on acoustic properties of flat extruded bread. *J. Food Eng.*, 2007, **79**, 410-422.
- [8] Marzec A.: Tekstura żywności. Część I. Wybrane metody instrumentalne. *Przem. Spoż.*, 2008, **2**, 12-15.
- [9] Marzec A.: Tekstura żywności. *Przem. Spoż.*, 2007, **5**, 6-10.
- [10] Moliński W.: Detekcja powstawania i rozwoju pęknięć w drewnie przy użyciu metody emisji akustycznej (EA). *Rozpr. naukowe, zeszyt 288, Roczniki AR w Poznaniu*, Poznań 1998.
- [11] Pałacha Z., Sitkiewicz I.: Właściwości fizyczne żywności. WNT, Warszawa 2011.
- [12] Panasiewicz M.: Nowoczesne metody badań i oceny cech teksturalnych surowców i wyrobów mięsnych. *Rzeźnik Polski*, 2010, **1**, 22-25.
- [13] Ranachowski Z.: Emisja akustyczna w badaniach żywności. *Mat. 57. Otwartego Seminarium z Akustyki*, Gliwice 2010, ss. 157-164.
- [14] Ranachowski Z.: Metody pomiaru i analizy sygnału emisji akustycznej. IPPT PAN, Warszawa 1997.
- [15] Suchorski P.: Kwantyfikacja narastania uszkodzeń struktury drewna metodą emisji akustycznej. *Mat. XI Konf. Naukowej Wydz. Technol. Drewna*, SGGW, Warszawa 1997, ss. 61-66.
- [16] Surówka K.: Tekstura żywności i metody jej badania. *Przem. Spoż.* 2002, **10**, 12-17.
- [17] Wójtowicz A., Bałtyn P.: Ocena wybranych cech jakościowych popularnych przekąsek ziemniaczanych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47)**, 112-123.

PROFILE OF ACOUSTIC PROPERTIES OF POTATO CHIPS DEPENDING ON MECHANICAL TEST TYPE USED

S u m m a r y

In the research study, acoustic and mechanical properties of potato chips were analysed with the use of various mechanical tests. The potato chips analyzed were produced from two potato varieties that differed in the content of dry matter and starch. The acoustic properties were measured while mechanically testing the chips in a material strength testing machine manufactured by Zwick/Roell, a Kramer Shear Cell, and a Warner-Bratzler Shear. The selected mechanical properties (maximum force and work) and the acoustic emission descriptors (amplitude of event, energy of event, mean event duration, number of AE events, and crispness index) were determined. The timing of AE signal amplitude, generated by the loaded chips, was analyzed. On this basis, there were determined and described the characteristic positions of the acoustic signals being generated and the differences between the acoustic properties of the chips originating from the potato cultivars studied. Regardless of the type of a mechanical test performed, the EA descriptor to differentiate the material analyzed was the number of acoustic emission events. It was found that the test of mechanical properties of chips with the use of a Kramer Shear Cell was more reliable than the cut test.

Key words: acoustic emission (AE), mechanical properties, potato chips 

HANNA ŚMIGIELSKA, JACEK LEWANDOWICZ,
JOANNA LE THANH-BLICHAZ

WPLYW SKROBI OPORNEJ TYPU RS4 NA BARWĘ I WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE KECZUPU

Streszczenie

Celem pracy była ocena przydatności technologicznej skrobi odpornej typu RS4, różnego pochodzenia botanicznego, jako zagęstnika do sosów typu keczup. Materiał do badań stanowiły naturalne skrobie: ziemniaczana, kukurydziana oraz kukurydziana woskowa, modyfikowane za pomocą czynnika sieciującego, zawierającego bezwodnik adypinowy i octowy. Wykonano badania: reologiczne, tekstury, barwy oraz kwasowości gotowego wyrobu. Stwierdzono, że wszystkie sosy pod względem reologicznym stanowiły płyny pseudoplastyczne z granicą płynięcia. Największą lepkością pozorną cechował się keczup z dodatkiem skrobi kukurydzianej woskowej, następnie: ze skrobią ziemniaczaną oraz kukurydzianą. Parametry profilu tekstury badanych sosów różniły się nieznacznie od parametrów keczupów handlowych, a największe różnice wystąpiły w zakresie twardości i adhezyności. Zastosowanie preparatów skrobi odpornej do produkcji sosów wpłynęło pozytywnie na ich barwę. Pochodzenie botaniczne skrobi nie miało wpływu na pH badanych produktów. Stwierdzono przydatność skrobi odpornej typu RS4, zwłaszcza ziemniaczanej i kukurydzianej woskowej, do zagęszczania sosów typu keczup.

Słowa kluczowe: skrobia oporna RS4, keczup, tekstura, reologia

Wprowadzenie

Keczup, warzywny sos produkowany na bazie pomidorów, zaliczany jest do przypraw mokrych lub sosów zimnych. Roczna wielkość jego sprzedaży w Polsce (luty 2009 – styczeń 2010) oscyluje wokół 58 tys. t [17]. Spożycie sosów pomidorowych może wynikać z chęci konsumentów do wzbogacania smaku potraw, jak również z szerokiego asortymentu keczupów (wiele wariantów smakowych) dostępnych w handlu [6]. Ze względu na dużą zawartość przecieru pomidorowego keczup jest źródłem witamin, składników mineralnych i antyoksydantów, w tym cennego likopenu.

Dr inż. H. Śmigielka, inż. J. Lewandowicz, Katedra Przyrodniczych Podstaw Jakości, Wydz. Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań; dr inż. J. Le Thanh-Blicharz, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Oddział Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań

Keczap dodawany jest najczęściej do potraw mięsnych, grilowanych, do produktów typu fast food lub do kanapek [11].

Skrobia RS (resistant starch) oporna na enzymy amylolityczne stanowi szczególny typ błonnika dietetycznego, pod względem fizjologicznym podobny do rozpuszczalnych form włókna pokarmowego [5]. Według Eerlingen i Delcour [2] skrobię oporną mogą tworzyć następujące grupy:

- RS 1 – skrobia fizycznie niedostępna, zamknięta w ścianach komórkowych roślin, występująca głównie w częściowo przemielonych ziarnach zbóż;
- RS 2 – skrobia surowa, obecna np. w surowych ziemniakach, bananach oraz w skrobi wysokoamylozowej);
- RS 3 – skrobia retrogradowana lub krystaliczna niegranularna;
- RS 4 – skrobia chemicznie zmodyfikowana lub repolimeryzowana.

Większość oferowanych w handlu preparatów RS nie odznacza się dobrymi właściwościami teksturotwórczymi, dlatego poszukuje się nowych technologii ich otrzymywania, w tym modyfikacji chemicznej, w wyniku której otrzymuje się skrobie klasyfikowane jako RS 4 [20, 21, 23, 24].

We wcześniejszych badaniach wykazano, że skrobia modyfikowana oporna typu RS4 oznaczona symbolem E/INS 1422, spełniająca wymagania Kodeksu Żywnościowego, charakteryzuje się neutralnym smakiem, wysoką lepkością, dużą stabilnością zarówno w procesach technologicznych, jak i podczas przechowywania, a przede wszystkim zmniejszoną o około 50 % strawnością [10]. Najpopularniejszą skrobią modyfikowaną używaną do zagęszczania keczupów jest acetylowany adypinian diskrobiowy [19]. Zastosowanie do produkcji sosów pomidorowych skrobi RS umożliwiłoby kształtowanie odpowiedniej tekstury tych produktów. Ponadto zamiana klasycznego zagęstnika na skrobię oporną (RS4) spowodowałaby zwiększenie zawartości błonnika w potrawach spożywanych z keczupem, którego jest w nich niewiele.

Celem badań była ocena przydatności technologicznej skrobi odpornej typu RS4, różnego pochodzenia botanicznego, jako zagęstnika sosów typu keczup.

Material i metody badań

Material doświadczalny stanowiły skrobie natywne: ziemniaczana (WPPZ Luboń, Polska), kukurydziana zwykła (Hortimex, Konin, Polska) i kukurydziana woskowa (National Starch and Chemicals, USA). Modyfikację chemiczną skrobi prowadzono za pomocą czynnika sieciującego, zawierającego w składzie bezwodnik adypinowy i octowy, zgodnie z metodą odnoszącą się do skrobi o niskim stopniu podstawienia, opisaną w pracy Le Thanh-Blicharz i wsp. [10]. Przygotowane skrobie charakteryzowały się następującą zawartością grup modyfikujących [10]:

- ziemniaczana – $0,06 \pm 0,01$ % grup adypinowych i $0,11 \pm 0,01$ % grup acetylowych,

- kukurydziana woskowa – $0,08 \pm 0,01$ % grup adypinowych i $0,43 \pm 0,13$ % grup acetylowych,
- kukurydziana zwykła – $0,06 \pm 0,01$ % grup adypinowych i $0,11 \pm 0,01$ % grup acetylowych. Materiałem odniesienia był acetylowany adypinian diskrobiowy E1422 o nazwie „zagęstnik AD” (WPPZ Luboń, Polska). W celach porównawczych analizowano dwa keczupy handlowe zawierające skrobię modyfikowaną jako zagęstnik.

Keczupy przygotowywano w 200-gramowych porcjach, według receptury zgodnej z PN-A-86951:2005 [25], stosując skrobie modyfikowane typu RS4 jako substancje zagęszczające. W tym celu mieszano 60 g 30-procentowego koncentratu pomidorowego marki „Łowicz”, 25 g cukru, 12 g 10-procentowego octu, 3 g soli, 0,2 g pieprzu czarnego, 0,2 g benzoenu sodu, 6,5 g skrobi modyfikowanej typu RS4 oraz 93,1 g wody. Keczupy zawierające modyfikowaną chemicznie skrobię ziemniaczaną lub kukurydzianą woskową pasteryzowano w temp. 75 °C, a zawierające modyfikowaną zwykłą skrobię kukurydzianą - w temp. 95°C. Wykonano 4 warianty modelowych sosów. Próby do badań oznaczono następująco:

- RSZ – keczup zagęszczony modyfikowaną skrobią ziemniaczaną,
- RSW – keczup zagęszczony modyfikowaną skrobią kukurydzianą woskową,
- RSK – keczup zagęszczony modyfikowaną zwykłą skrobią kukurydzianą,
- AD – keczup zagęszczony acetylowanym adypinianem diskrobiowym.
- K1 – keczup handlowy nr 1, zagęszczony nieokreśloną skrobią modyfikowaną,
- K2 – keczup handlowy nr 2, zagęszczony acetylowanym adypinianem diskrobiowym (E1422).

Analizę właściwości teksturalnych sosów prowadzono przy użyciu teksturometru TA.XT2i (firmy Stable Micro Systems, Wielka Brytania) sprzężonego z komputerem. Wyniki odczytywano w programie Texture Export Exceed. Próbkę keczupów poddawano dwukrotnej penetracji aluminiową sondą cylindryczną o średnicy 35 mm na głębokość 20 mm z prędkością 0,5 mm/s. Mierzono takie wyróżniki tekstury, jak: twardość (N), adhezyjność (N·s), spójność, sprężystość i gumowatość (N). Pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a wyniki stanowią średnią arytmetyczną.

Lepkość pozorną mierzono przy użyciu reometru RheoStres1 (firmy HAAKE, Niemcy) w temp. 22°C, po 180 s ścinania. W badaniach zastosowano rotor Z20 DIN Ti. Pomiar prowadzono w trybie CR przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$.

Krzywe płynięcia keczupów (dla wzrastającej oraz malejącej szybkości ścinania) wyznaczano w temp. 22°C przy użyciu reometru RheoStres1 (firmy HAAKE, Niemcy) z zastosowaniem rotora Z20 DIN Ti w ciągu 120 s z kontrolowaną szybkością ścinania w zakresie $5 - 600 \text{ s}^{-1}$. Rejestracji wyników oraz obliczeń dokonywano przy użyciu programu RheoWin 3.40. Otrzymane krzywe opisano modelami matematycznymi:

1) Ostwalda de Waele'a: $\tau = K * \dot{\gamma}^n$,

gdzie:

τ - naprężenie ścinające [Pa],

K - współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ],

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s⁻¹],

n - wskaźnik płynięcia (wielkość wskazująca na zbieżność z przepływem newtonowskim);

2) Herschley-Bulkleya: $\tau = \tau_0 + K * \dot{\gamma}^n$

gdzie:

τ - naprężenie ścinające [Pa],

τ_0 - granica płynięcia [Pa],

K - współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ],

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s⁻¹],

n - wskaźnik płynięcia (wielkość wskazująca na zbieżność z przepływem newtonowskim);

3) Cassona: $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_c} * \sqrt{\dot{\gamma}}$,

gdzie:

τ - naprężenie ścinające [Pa],

τ_0 - granica płynięcia [Pa],

η_c - lepkość plastyczna Cassone,

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s⁻¹].

Prezentowane parametry równań reologicznych stanowią średnią arytmetyczną z trzech powtórzeń.

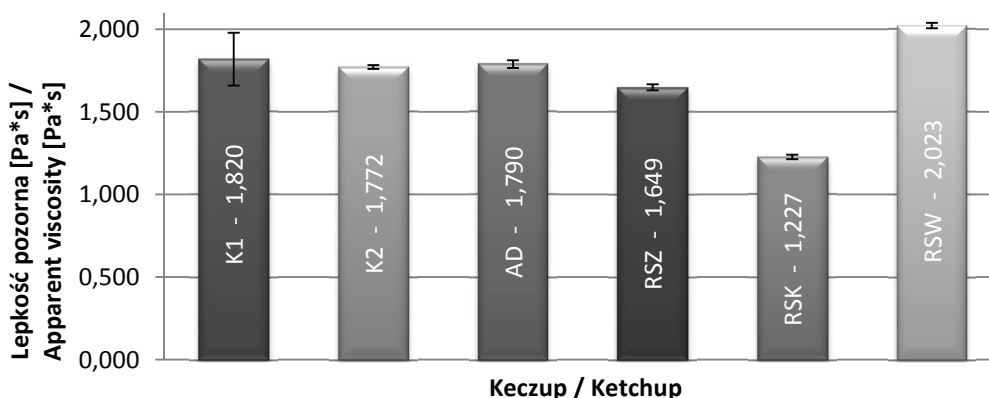
Pomiar barwy wykonywano za pomocą kolorymetru trójchromatycznego Chroma Meter CR-300, firmy Minolta w następujących warunkach pomiarowych: obserwator 2°, iluminat C, przestrzeń barw CIE L*a*b*. Pomiarzy wykonano w trzech powtórzeniach, a wyniki stanowią średnią arytmetyczną. Ponadto obliczono ogólną różnicę barwy $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ względem odnośnika – próbki keczupu z dodatkiem zagęstnika AD oraz *Color Score* ($CS = \frac{bL}{a}$), używanego w przemyśle pomidorowym m.in. do opisu barwy soku pomidorowego [5].

Pomiar pH wykonywano za pomocą pH-EC-metru HI 4521 oraz elektrody kombinowanej HI 1131B (firmy Hanna Instruments). Pomiarzy wykonywano w trzech powtórzeniach, a wyniki stanowią średnią arytmetyczną.

Wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA). Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem Tukeya na poziomie istotności $p = 0,05$. Obliczenia wykonano w programie GraphPadInStat 3.

Wyniki i dyskusja

Właściwości reologiczne keczupu należą do najważniejszych cech decydujących o jego jakości. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że lepkość pozorna sosów handlowych mieściła się w granicach od 1,772 do 1,820 Pa·s (rys. 1). Keczupy modelowe wykazywały większe zróżnicowanie lepkości pozornej (1,277 - 2,023 Pa·s). Sos przygotowany z dodatkiem zagęstnika AD cechowała lepkość podobna do lepkości produktów handlowych. Spośród sosów zagęszczonych skrobią RS4 największą lepkość oznaczono w keczupie z udziałem modyfikowanej skrobi ziemniaczanej (RSZ) i, kolejno, w modyfikowanej skrobi kukurydzianej (RSK). Większość wartości lepkości pozornej różniła się statystycznie istotnie, wyjątek stanowiły sosy AD i K2. Należy podkreślić, że 5-procentowe kleiki skrobiowe przygotowane na bazie skrobi RS4 w badaniach Le Thanh-Blicharz i wsp. [10] cechowały się odmiennymi właściwościami reologicznymi. Kleik ze skrobi kukurydzianej wykazywał najmniejszą lepkość pozorną (tak, jak keczup z jej udziałem), natomiast kleik skrobi ziemniaczanej charakteryzował się większą lepkością pozorną od kleiku skrobi kukurydzianej woskowej. Powodem odmiennych wyników lepkości pozornej kleików i keczupów mogły być: niejednakowa ich struktura i różny charakter badanego materiału oraz użycie innej aparatury pomiarowej w porównywanych badaniach [9].

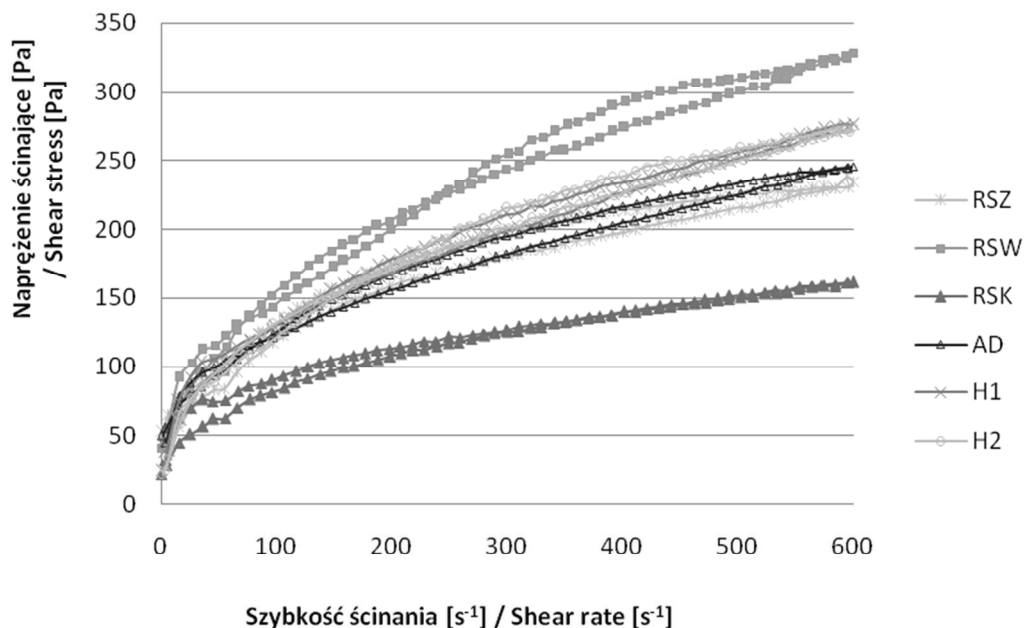


Rys. 1. Lepkość pozorna keczupów badana przy stałej szybkości ścinania wynoszącej 50 s^{-1}

Fig. 1. Apparent viscosity of ketchups at constant shear rate of 50 s^{-1}

Najprawdopodobniej jednak największy wpływ na obserwowane zjawisko miała większa odporność modyfikowanej skrobi kukurydzianej woskowej od modyfikowanej skrobi ziemniaczanej na kwaśne środowisko keczupu ($\text{pH} < 4$). Porównując zdolności zagęszczające wszystkich badanych skrobi RS4 stwierdzono, że największą zdolność zagęszczającą miały modyfikowane skrobie: kukurydziana woskowa, a następnie modyfikowana ziemniaczana. Natomiast skrobia kukurydziana, oprócz tego że charakteryzuje się znacznie mniejszą lepkością w stosunku do zagęstnika AD, ma znacznie

wyższą temperaturę kleikowania (o ok. 20 °C) w stosunku do pozostałych badanych skrobi [10]. Dlatego zastosowanie skrobi RS4 kukurydzianej zwykłej do zagęszczania keczupu należy uznać za mało zasadne.



Rys. 2. Krzywe płynięcia badanych keczupów.

Fig. 2. Flow curves of analysed ketchups.

Keczupy pod względem reologicznym wykazują właściwości płynów nienewtonowskich, pseudoplastycznych z granicą płynięcia [3, 6, 12, 13]. Żaden z badanych keczupów nie odbiegał pod tym względem od schematu (rys. 2). Obserwowano natomiast w kilku przypadkach przecięcie krzywej zarejestrowanej przy wzrastającej szybkości ścinania z krzywą otrzymaną przy malejącej szybkości ścinania. Zjawiska takie opisywano również w różnych układach mieszanych hydrokoloidów [8, 15, 16]. Zaobserwowano wówczas, że mieszanki dwóch kleików otrzymanych z preparatów skrobi kukurydzy woskowej charakteryzowały się przecinającymi się krzywymi płynięcia [8]. Z kolei Sitkiewicz i Denech [16] wykazali, że kleik ze skrobi kukurydzy woskowej wykazuje właściwości tiksotropowe bądź antytiksotropowe w zależności od czasu przechowywania. Wykazano również, że mieszaniny skrobi kukurydzianej z gumą guar i/lub karagenem wykazują właściwości reopeksyjne [15]. Zatem wydaje się, że zaobserwowany charakter obu krzywych płynięcia w badanych keczupach może być spowodowany interakcjami skrobi z pektynami pochodzącymi z przecieru pomidorowego. Ponadto istotne znaczenie miało także pochodzenie botaniczne skrobi oraz ilość

i wielkość zawieszonych cząstek stałych [7]. Uważa się, że zjawisko tiksotropii jest niekorzystne i świadczy o braku stabilizacji właściwości reologicznych [14] keczupów, stąd też zaobserwowaną charakterystykę krzywych płynięcia można interpretować jako korzystną cechę badanych sosów, pomimo braku stabilności reologicznej.

Największe naprężenie ścinające, przy maksymalnej zadanej prędkości ścinania wynoszącej 600 s^{-1} , osiągnął keczup z dodatkiem skrobi kukurydzianej woskowej ($328,6 \text{ Pa}$). Keczup ten cechował się także największą lepkością. Z kolei najmniejsze naprężenie ścinające, wynoszące $161,7 \text{ Pa}$, przy maksymalnej zadanej prędkości ścinania przejawiał keczup zagęszczony skrobią kukurydzianą (RSK) i charakteryzował się on również najmniejszą lepkością. Keczupy handlowe wykazywały niemal identyczny przepływ i był on zbliżony z charakterystyką przepływu keczupów zagęszczonych skrobią ziemniaczaną (RSZ) oraz zagęstnikiem AD.

Modele równań reologicznych zastosowane do opisanie krzywych płynięcia badanych keczupów wykazywały dobre dopasowanie do uzyskanych wyników eksperymentalnych (tab. 1).

Wartości współczynników determinacji (R^2) malały od największego w kolejności modeli: Herschley-Bulkleya > Ostwalda de Waele'a > Cassona. Pomimo najslabszego dopasowania modelem najlepiej opisującym przepływ keczupów jest jednak równanie Cassona. Wynika to z faktu, że w modelu Herschley-Bulkleya niektóre z keczupów przyjmowały ujemną wartość granicy płynięcia, co nie ma sensu fizycznego. Natomiast model Ostwalda de Waele'a nie uwzględnia granicy płynięcia, która nie była wysoka, lecz charakteryzowała właściwości reologiczne każdego z badanych keczupów. Wartość współczynnika konsystencji K w modelu Ostwalda de Waele'a wykazywała nieznacznie większe zróżnicowanie wśród keczupów handlowych ($5,09 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$), a w przypadku produktów modelowych różnica między skrajnymi wartościami wyniosła $3,06 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Z kolei wartość współczynnika n wykazywała odwrotną zależność. Należy zaznaczyć, że największymi różnicami wartości obu współczynników K i n wśród sosów modelowych charakteryzował się keczup zagęszczony skrobią oporną kukurydzianą RS4. W przypadku modelu Herschley-Bulkleya, który jest modyfikacją modelu Ostwalda de Waele'a [1], uwzględniającym dodatkowo granice płynięcia, wartości współczynników K i n były jednak odmienne niż w modelu Ostwalda de Waele'a. Podobne tendencje wykazali Juszczak i wsp. [6], którzy badali keczupy handlowe zagęszczone skrobią modyfikowanymi E1422 i E1442. Trudno natomiast odnieść się do wartości granicy płynięcia, ponieważ, jak już wcześniej wspomniano, niektóre z otrzymanych wyników przyjęły wartości ujemne. W przypadku modelu Cassona wartości granic płynięcia różniły się nieznacznie, natomiast wartości lepkości plastycznej Cassona η_c różnicowały charakterystykę płynięcia badanych keczupów. Najbardziej różniące się współczynniki η_c wyznaczono w keczupach zagęszczonych obiema skrobią kukurydzianymi, które cechowały się odmiennym przebiegiem na

wykresie krzywych płynięcia (rys. 2). Analiza wykresów oraz modeli reologicznych wskazuje na konieczność zastosowania modelu Cassona do opisu parametrów przepływu badanych keczupów.

Tabela 1

Wartości parametrów modeli reologicznych, którymi opisano krzywe płynięcia badanych keczupów.
Values of rheological model parameters used to describe flow curves of analyzed ketchups.

Keczup Ketchup	Model Herschley-Bulkleya Herschley-Bulkley Model				Model Ostwalda de Waele'a Ostwald de Waele Model			Model Cassona Casson Model		
	τ_0 [Pa]	K [Pa*s ⁿ]	n	R ²	K[Pa*s ⁿ]	n	R ²	τ_0 [Pa]	η_c [Pa*s]	R ²
RSZ	-0,58 ± 7,85	22,07 ± 0,40	0,3683 ± 0,0148	0,9974	21,81 ^B ± 0,83	0,3698 ^{A, B} ± 0,0071	0,9974	58,13 ± 3,46	0,1039 ^{A, B} ± 0,0044	0,9854
RSW	29,73 ± 13,19	12,02 ^B ± 2,75	0,5078 ± 0,0396	0,9450	21,12 ^B ± 0,95	0,4326 ^A ± 0,0004	0,9937	65,49 ^B ± 5,58	0,1855 ^{A, B} ± 0,0099	0,9900
RSK	18,52 ^B ± 19,27	14,37 ± 1,16	0,3562 ^A ± 0,0052	0,9970	24,18 ^B ± 0,98	0,2931 ^{A, B} ± 0,0028	0,9963	53,19 ^A ± 4,13	0,0505 ^{A, B} ± 0,0005	0,9884
AD	43,74 ^B ± 16,78	7,35 ^B ± 5,47	0,5161 ± 0,0456	0,9987	23,27 ^B ± 0,40	0,3641 ^{A, B} ± 0,0077	0,9955	61,12 ± 2,02	0,1049 ^{A, B} ± 0,0021	0,9968
H1	20,97 ± 8,52	14,67 ± 2,52	0,4468 ± 0,0194	0,9988	22,55 ^B ± 0,63	0,3909 ^{A, B} ± 0,0045	0,9983	63,01 ^B ± 2,67	0,1334 ^B ± 0,0059	0,9929
H2	-8,64 ± 0,71	20,58 ± 1,56	0,4132 ± 0,0203	0,9975	17,46 ^A ± 1,03	0,4346 ^{A, B} ± 0,0045	0,9975	53,43 ^A ± 0,30	0,1588 ^A ± 0,0098	0,9871

Objaśnienia: / Explanatory notes:

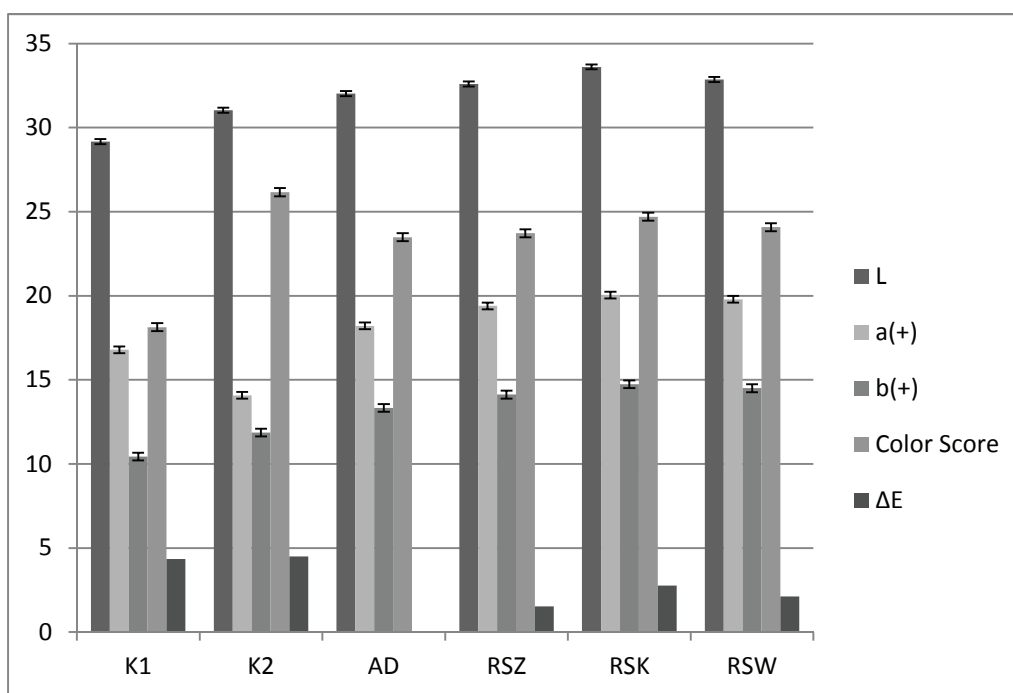
Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation;

A - wartość różniącą się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) od wartości parametru keczupu K1 / value statistically significantly different ($p < 0,05$) from the value of the specific parameters of ketchup K1;

B - wartość różniącą się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) od wartości parametru keczupu K2 / value statistically significantly different ($p < 0,05$) from the value of the specific parameters of ketchup K2.

Oprócz właściwości reologicznych na akceptację konsumencką w istotny sposób wpływa barwa produktu [4], dlatego jej pomiar jest jednym z podstawowych parametrów w ocenie jakości produktów spożywczych [22]. Znaczenie barwy może być na tyle istotne, że zdyskwalifikuje dany produkt w ocenie konsumenta [4]. Na rys. 3. przedstawiono składowe barwy keczupów, *Color Score* (modyfikacja *tomatocolorimeter*) [4], a także ogólną różnicę barwy badanych sosów względem wzorca, jakim był keczup ze skrobią AD. Sosy modelowe cechowała nieznacznie większa, lecz statystycznie nieistotna, jasność niż produkty dostępne na rynku. Najprawdopodobniej powodem były: odmienna receptura oraz różny czas obróbki termicznej. Różnice poszczególnych składowych barwy (L^* , a^* , b^*) były większe w przypadku produktów handlowych niż sosów modelowych. Barwa wszystkich sosów zagęszczonych skro-

biami RS4 względem wzorca była, statystycznie istotnie, bardziej czerwona i żółta, a badane sosy były jaśniejsze. Jednocześnie parametry barwy sosów RSW oraz RSZ nie różniły się istotnie. Największymi różnicami wszystkich parametrów barwy wśród keczupów modelowych (w stosunku do odnośnika) charakteryzował się keczup zagęszczony modyfikowaną skrobią kukurydzianą. Znalazło to odzwierciedlenie w ogólnej różnicy barwy, która wyniosła 2,77. Najmniejszą różnicą barwy (1,52) w stosunku do keczupu z zagęstnikiem AD cechował się sos pomidorowy zagęszczony modyfikowaną skrobią ziemniaczaną (RSZ). Różnica barwy na takim poziomie jest dopuszczalna podczas standardowej kontroli różnych partii tego samego produktu. Wszystkie keczupy zagęszczone skrobią RS4 miały wyższy (zatem: bardziej pożądaný) wynik *Color Score* (23,72 - 24,70) w stosunku do wzorca (23,48). Różnice były jednak małe (poniżej 5 %) oraz statystycznie nieistotne w odniesieniu do keczupów RSZ i RSK. Skrajne wartości *Color Score* dotyczyły obu keczupów handlowych i były to odpowiednio: 18,13 i 26,16. Znacznie niższą ocenę *Color Score* uzyskał keczup, w którym deklarowana zawartość pomidorów była o ponad 40 % wyższa od pozostałych keczupów.



Rys. 3. Składowe barwy, ogólna różnica barwy oraz *Color Score* badanych keczupów.

Fig. 3. Components of colour, total difference in colour and *Color Score* of analysed ketchups.

Parametry wchodzące w skład uniwersalnego profilu tekstury (TPA) to: twardość, adhezyjność, spójność, sprężystość i gumowatość. Największe zróżnicowanie zaobserwowano w wynikach twardości i adhezyjności keczupów (tab. 2). Wartości spójności oraz sprężystości badanych sosów nie wykazywały większych zmian. Natomiast gumowatość sosów, która jest iloczynem twardości oraz spójności, zmieniała się głównie ze względu na zmiany ich twardości. W badanych produktach handlowych parametry tekstury były podobne. Natomiast sosy wyprodukowane laboratoryjnie cechowała większa adhezyjność w stosunku do produktów handlowych. Sos wyprodukowany z dodatkiem acetylowanego adypininu diskrobiowego (AD) był najtwardszy, co przejawiało się także w gumowatości. Podobną charakterystykę profilu tekstury keczupu uzyskali Śmigielska i wsp. [18], podczas badania keczupów handlowych oraz fortyfikowanych jonami żelaza(III), których nośnikiem były skrobie modyfikowane E1420 i E1422. Pomimo odmiennego składu oraz rodzaju zagęstnika, wartości spójności (kohezji) oraz sprężystości były podobne w obu omawianych badaniach. Z kolei twardość, jak i adhezyjność w badaniach produktów handlowych i laboratoryjnych przyjmowały niższe wartości [18].

Podobnie do badań reologicznych, wyniki analiz TPA kleików przygotowanych ze skrobi zastosowanej do zagęszczenia badanych keczupów, prowadzone przez Le Thanh-Blicharz i wsp. [10], nie przełożyły się na profil tekstury keczupów handlowych. Największą twardość (0,50 N) wykazywał kleik sporządzony ze skrobi ziemniaczanej, a w przypadku keczupu – sos RSW. Natomiast najmniejszą adhezyjnością (-1,05 N·s) charakteryzował się kleik ze skrobi kukurydzianej, a w przypadku keczupu – sos RSZ. Wskazuje to na bezwzględną konieczność prowadzenia badań na gotowym produkcie, ponieważ takie czynniki, jak np. zawarte w warzywach pektyny czy pH produktu mają znaczący wpływ na ostateczny profil tekstury wyrobu.

Tabela 2

Parametry profilu tekstury badanych keczupów.
Parameters of texture profile of analysed ketchups.

Keczup Ketchup	Twardość [N] Hardness [N]	Adhezyjność [N·s] Adhesiveness [N·s]	Spójność Cohesiveness	Sprężystość Springiness	Gumowatość [N] Guminess [N]
K1	0,90 ± 0,03	-6,19 ± 0,10	0,79 ± 0,01	1,01 ± 0,01	0,71 ± 0,03
K2	0,84 ± 0,02	-6,44 ± 0,13	0,84 ± 0,01	1,02 ± 0,00	0,71 ± 0,02
AD	1,19 ± 0,03 ^{A, B}	-11,52 ± 0,96 ^{A, B}	0,79 ± 0,01	1,01 ± 0,00	0,93 ± 0,01 ^{A, B}
RSZ	0,87 ± 0,03	-7,20 ± 0,90	0,84 ± 0,02	0,99 ± 0,01 ^{A, B}	0,73 ± 0,04
RSK	0,83 ± 0,01	-8,11 ± 0,25 ^A	0,84 ± 0,01	1,01 ± 0,01	0,70 ± 0,00
RSW	1,01 ± 0,04 ^{A, B}	-11,59 ± 0,64 ^{A, B}	0,85 ± 0,05	1,03 ± 0,00 ^A	0,86 ± 0,06 ^{A, B}

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

Istotny wpływ na jakość produktu, jakim jest keczup, ma jego kwasowość. Odpowiednia kwasowość jest istotna zarówno ze względów technologicznych, jak i akceptacji konsumenckiej. Na kwasowość keczupu wpływ wywiera głównie zawartość pomidorów (przecieru pomidorowego) oraz dodatek spożywczych kwasów organicznych. Zapewniają one bezpieczeństwo mikrobiologiczne keczupu po utrwaleniu w procesie pasteryzacji oraz kształtują smakowitość sosu. Badane sosy z dodatkiem skrobi opornych (RS4) oraz wzorca (AD) wykazywały identyczne pH (3,9). Keczupy handlowe miały niższe pH niż produkty modelowe. W keczupie K1 wartość pH wyniosła 3,5 a w keczupie K2 – 3,8. Nie były to różnice znaczące dla procesu utrwalania, gdyż wszystkie sosy cechowały się pH poniżej 4,1 co świadczy o możliwości utrwalania ich metodą pasteryzacji.

Wnioski

1. Skrobia oporna RS4 okazała się przydatna jako zagęstnik do produkcji keczupów.
2. Największą zdolnością zagęszczania sosów typu keczup charakteryzowały się kolejno preparaty na bazie skrobi: kukurydzianej woskowej, ziemniaczanej i kukurydzianej zwykłej.
3. Zastosowanie skrobi typu RS4 zamiast zagęstnika AD (E1422) miało pozytywny wpływ na barwę sosu.
4. Spośród skrobi RS4 do zagęszczania keczupów zaleca się preparaty wykonane na bazie skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej woskowej.

Praca była finansowana z grantu badawczego MNiSW nr N N312 093739.

Literatura

- [1] Bourne M.C.: Food Texture and Viscosity. Concept and Measurement. Academic Press, London 2002.
- [2] Eerlingen R.C., Delcour J.A.: Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *J. Cereal Sci.*, 1995, **2** (22), 129-138.
- [3] Fortuna T., Juszcak L., Stachura M.: Influence of acetylated distarch adipate on some rheological properties of ketchup. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2002, **3** (11/52), 39-43.
- [4] Francis F.J.: Quality as influenced by color. *Food Qual. Pref.*, 1995, **3** (6), 149-155.
- [5] Fuentes-Zaragoza E., Riquelme-Navarrete M.J., Sánchez-Zapata E., Pérez-Álvarez J.A.: Resistant starch as functional ingredient: A review. *Food Res. Int.*, 2010, **4** (43), 931-942.
- [6] Juszcak L., Fortuna T., Maziarz M.: Wybrane właściwości reologiczne ketchupów handlowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **1** (30), 88-98.
- [7] Juszcak L., Oczadły Z., Gałkowska D.: Effect of modified starches on rheological properties of ketchup. *Food Bioprocess Technol.*, 2012, **3**, 1-10; doi: 10.1007/s11947-012-0813-x.
- [8] Krysińska P., Gałkowska D., Fortuna T.: Charakterystyka układów skrobi modyfikowanych uzyskanych z kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **5** (60), 9-23.
- [9] Le Thanh-Blicharz J., Lubiewski Z., Voelkel E., Lewandowicz G.: Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **3** (76), 53-65.

- [10] Le Thanh–Blicharz J., Małysek Z., Walkowski A., Drożdżyńska A., Lewandowicz G.: Właściwości reologiczne i tekstura kleików nowego typu RS4. *Post. Nauki i Techno. Przem. Rol.-Spoż.*, 2011, **4 (66)**, 53-65.
- [11] Ochmańska E.: Mokra przyprawy. *Trendy Food*, 2006, **2 (15)**, 30-40.
- [12] Sahin H., Ozdemir F.: Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups. *Food Hydrocoll.*, 2004, **6 (18)**, 1015-1022.
- [13] Sharoba A.M., Senge B., El-Mansy A., Bahlo H.E., Blochwitz R.: Chemical, sensory and rheological properties of some commercial German and Egyptian tomato ketchups. *Eur. Food Res. Technol.*, 2005, **220**, 142-151.
- [14] Sikora M., Adamczyk G., Krystyan M.: Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1 (74)**, 5-14.
- [15] Sikora M., Krystyan M.: Interakcje skrobi różnego pochodzenia botanicznego z nieskrobiowymi hydrokoloidami polisacharydowymi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **1 (56)**, 23-40.
- [16] Sitkiewicz I., Denoch S.: Właściwości reologiczne oraz retrogradacja wybranych skrobi modyfikowanych kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1, (46) Supl.**, 143-151.
- [17] Szmidt M.: Sezon na grilla. *Poradnik Hurtownika*, 2010, **4 (4)**, 12-13
- [18] Śmigielska H., Białas W., Lewandowicz G.: Wpływ fortyfikacji skrobi jonami żelaza na właściwości sosów pomidorowych. *Towarozn. Problemy Jakości*, 2008, **4 (17)**, 54-61.
- [19] Walkowski A., Mączyński M., Lewandowicz G.: Tendencies in a Development of Food Starch Products Market in Poland. In: Yuryev V.P., Tomasik P., Ruck H. (eds.): *Starch: From Starch Containing Sources to Isolation of Starches and Their Applications*, Nova Science Publishers, Inc., 2004, pp. 29-38.
- [20] Wronkowska M., Juśkiewicz J., Zduńczyk Z., Soral-Śmietana M., Krupa-Kozak U.: Influence of chemically-modified potato starch (RS type 4) on the nutritional and physiological indices of rats. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2011, **2 (61)**, 143-151.
- [21] Wronkowska M., Soral-Śmietana M.: Fermentation of native wheat, potato and pea starches, and their preparations by bifidobacterium. Changes in resistant starch content. *Czech J. Food Sci.*, 2012, **1 (30)**, 9-14.
- [22] Zapotoczny P., Zielińska M.: Rozważania nad metodyką instrumentalnego pomiaru barwy marchwi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **1 (42)**, 121-132.
- [23] Zięba T., Kapelko M., Gryszkin A., Brzozowska M.: Physical and chemical modification of potato starch to obtain resistant starch preparations. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2010, **2 (60)**, 153-157.
- [24] Zięba T., Szumny A., Kapelko M.: Properties of retrograded and acetylated starch preparations: Part 1. Structure, susceptibility to amylase, and pasting characteristics. *LWT - Food Sci. Technol.*, 2011, **5 (44)**, 1314-1320.
- [25] PN-A-86951:2006. Produkty warzywne, owocowe, warzywno-owocowe i warzywno-grzybowe. Sosy.

EFFECT OF TYPE 4 RESISTANT STARCH ON COLOUR AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF TOMATO KETCHUP

Summary

The objective of the research study was to assess the usefulness of a technological RS4 type resistant starch of different botanical origin used as a thickener in ketchup sauces. The research material consisted of natural starches: potato starch, maize starch, and waxy maize starch, which were modified by the use of a cross-linking agent containing an adipic and acetic anhydride. The following research was performed:

rheological analysis, texture analysis, colour and acidity analysis of the end product. It was found that, from the rheological point of view, all the sauces were pseudo-plastic fluids with a yield point. The highest apparent viscosity was recorded for the ketchup with the addition of the waxy maize, then, for the ketchup with the potato starch added, and with the maize starch added. The parameters of the texture profile of the ketchups analyzed slightly differed from the parameters of commercial ketchups, and the largest differences appeared in the range of hardness and adhesiveness. The application of the resistant starch preparations as a thickening agent to the production of the ketchup sauces has a positive effect on their colour. The botanical origin did not have any effect on the pH level of the analyzed products. The usefulness was confirmed of the RS34 type resistant starch, in particular of the potato and waxy maize starch, when applied as a thickener in ketchup type sauces.

Key words: resistant RS4 type starch,, ketchup, texture, rheology 

AGNIESZKA CIURZYŃSKA, ANDRZEJ LENART

WPLYW BLANSZOWANIA I SPOSOBU MROŻENIA NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI LIOFILIZOWANEJ DYNII

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ blanszowania, jako obróbki wstępnej i sposobu mrożenia na wybrane właściwości fizyczne liofilizowanej dyni. Wykazano, że każdy rodzaj obróbki wstępnej wpływał korzystnie na barwę, ale powodował wzrost aktywności wody, skurczu i porowatości suszu z dyni w stosunku do próbek niepoddanych obróbce wstępnej. Zastosowanie szybkiego mrożenia ograniczyło skurcz i porowatość liofilizowanej dyni w stosunku do próbek mrożonych metodą wolną, ale wpłynęło znacząco na pogorszenie barwy suszu. Mrożenie łączone umożliwiło otrzymanie suszu o najniższej aktywności wody i najmniejszej różnicy barwy.

Słowa kluczowe: dynia, blanszowanie, odwadnianie osmotyczne, mrożenie, liofilizacja, skurcz, porowatość, barwa

Wprowadzenie

Dynia jest warzywem bogatym w składniki odżywcze, dzięki czemu, jako składnik potraw, może być dopełnieniem zbilansowanej diety [9]. Ze względu na sezonowość upraw i nietrwałość surowca istotne jest przedłużanie jej trwałości. Suszenie sublimacyjne to powszechnie uznawana metoda pozwalająca w sposób najbardziej pełny zachować walory surowców świeżych [7]. Liofilizacja polega na usunięciu wody do zawartości 1 ÷ 3 % przez sublimację lodu powstałego w wyniku wcześniejszego zamrożenia surowca [4].

Prawie wszystkie warzywa mrożone przemysłowo wymagają wcześniejszego blanszowania. Celem tego zabiegu jest zachowanie naturalnej barwy suszu po liofilizacji, a także poprawa cech sensorycznych oraz rozluźnienie struktury tkankowej surowca. Blanszowanie warzyw może być prowadzone w gorącej wodzie, w parze lub mikrofalowo. Proces ten spowalnia reakcje enzymatyczne, które odpowiadają za dojrze-

Dr inż. A. Ciurzyńska, prof. dr hab. A. Lenart, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa

wanie warzyw i mogą spowodować pogorszenie smaku, zapachu, barwy, tekstury i wartości odżywczej. Jeżeli warzywa nie są poddane blanszowaniu, enzymy wykazują aktywność podczas przechowywania w stanie zamrożonym i mogą powodować twardnienie surowca lub zmieniać cechy smakowo-zapachowe i barwę. Ponadto blanszowanie zmiękcza warzywa, dzięki czemu łatwiej je pakować, niszczy niektóre bakterie i pomaga usunąć zabrudzenia z powierzchni [1, 6].

Zależnie od szybkości mrożenia wstępnego, krystalizacja wody prowadzi do tworzenia różnej wielkości kryształów i w zależności od ich wielkości, różny jest stopień mechanicznego uszkodzenia struktury komórkowej materiału [13]. Jedną z wad suszu uzyskanego metodą liofilizacji jest jednak porowatość, która czyni go podatnym na penetrację tlenu atmosferycznego, co sprzyja reakcjom utleniania.

Celem pracy było określenie wpływu blanszowania jako obróbki wstępnej i sposobu mrożenia na wybrane właściwości fizyczne liofilizowanej dyni. Zakres pracy obejmował ocenę wpływu warunków blanszowania i mrożenia na wskaźniki jakościowe dyni suszonej sublimacyjnie.

Material i metody badań

Próbki liofilizowanej dyni otrzymano zgodnie ze schematem blokowym zamieszczonym na rys. 1.

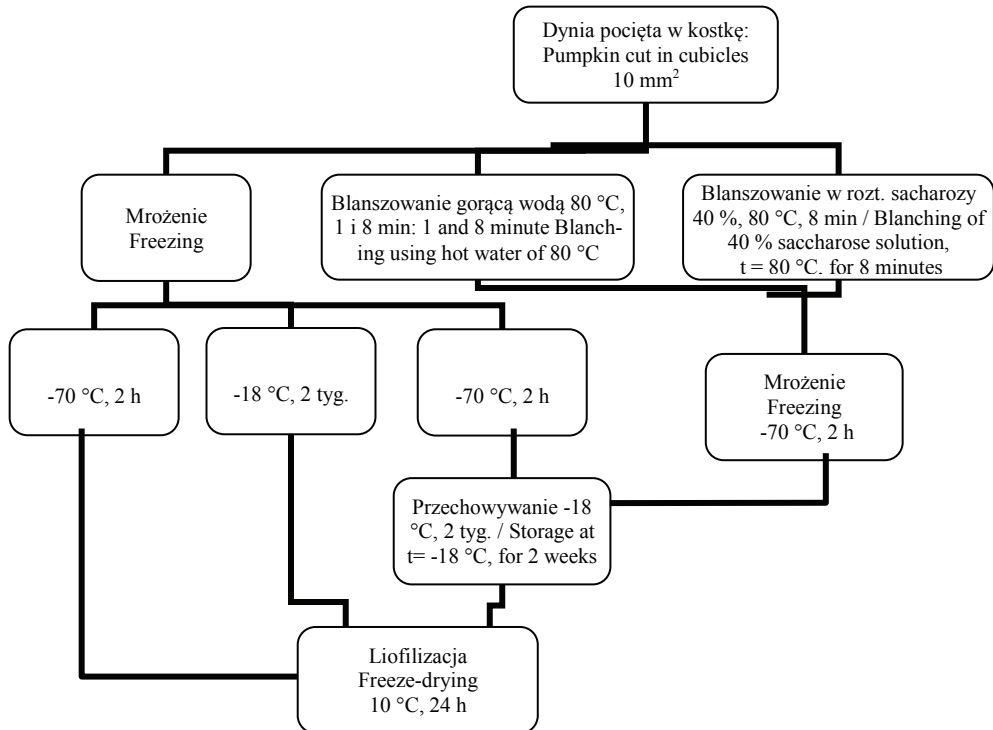
Surowiec stanowiły dynie odmiany 'Karowita', pochodzące z pól podwarszawskiej Lesznoli, pokrojone w kostki sześciennie o boku 10 mm. Trzy próbki przeznaczone do procesu liofilizacji dodatkowo poddano blanszowaniu:

- w wodzie destylowanej w temp. 80 °C w stosunku masowym surowiec : woda równym 1 : 10. Czas: 1 i 8 min,
- w 40-procentowym roztworze sacharozy w temp. 80 °C, czas 8 min.

Tak przygotowany surowiec był zamrażany (-70 °C, 2 h) i przechowywany w zamrażarce w temp. -18 °C przez dwa tygodnie, do czasu suszenia.

W celu ustalenia najlepszej metody zamrażania surowiec przed procesem liofilizacji był mrożony trzema metodami (tab. 1):

- mrożenia szybkiego – w zamrażarce National Lab GmbH (ProfiMaster Personal Freezers PMU series) przy zastosowaniu niskiej temp. mrożenia (-70 °C) przez 2 h,
- mrożenia wolnego – w zwykłej zamrażarce w temp. -18 °C, z przechowywaniem prób przez 2 tygodnie,
- mrożenia łączonego – z zastosowaniem niskiej temp. mrożenia (-70 °C) przez 2 h i przechowywanie prób przez 2 tygodnie w zamrażarce w temp. -18 °C.



Rys. 1. Schemat blokowy przeprowadzonego procesu otrzymywania próbek liofilizowanej dyni.

Fig. 1. Block diagram of process performed to produce freeze-dried pumpkin samples.

Tabela 1

Oznaczenie próbek materiału badawczego.

Symbols to mark investigated material samples.

Oznaczenie próbki Symbols of sample	Obróbka wstępna Pre-treatment	Mrożenie Freezing	Przechowywanie Storage	Liofilizacja Freeze-drying
0	–	–	–	dynia surowa raw pumpkin
1	–	-70 °C, 2 h	-18 °C, 2 tyg. / weeks	10 °C, 24 h
2	1 min, 80 °C, H ₂ O	-70 °C, 2 h	-18 °C, 2 tyg. / weeks	10 °C, 24 h
3	8 min, 80 °C, H ₂ O	-70 °C, 2 h	-18 °C, 2 tyg. / weeks	10 °C, 24 h
4	8 min, 80 °C, 40 % roztwór sacharozy / sacchrose solution	-70 °C, 2 h	-18 °C, 2 tyg. / weeks	10 °C, 24 h
5	–	-70 °C, 2 h	–	10 °C, 24 h
6	–	–	-18 °C, 2 tyg. / weeks	10 °C, 24 h

Liofilizację prowadzono na półkach liofilizatora ALPHA1-4 LDC-1m firmy Christ przez 24 h przy stałym ciśnieniu równym 63 Pa oraz ciśnieniu bezpieczeństwa 103 Pa i temp. półek 10 °C. Następnie susze zamykano w szklanych naczyniach i przechowywano w temp. 25 ± 2 °C, w zaciemnionym miejscu, do czasu wykonywania oznaczeń.

Kostki dyni liofilizowanej wykorzystywane do oznaczenia skurczu metodą objętościową zostały wcześniej poddane powlekanii 2-procentowym roztworem pektyny niskometylowanej. Przygotowano również 2-procentowy roztwór chlorku wapnia w wodzie destylowanej. Kostki dyni zanurzano kolejno w roztworze pektyny na 1 - 2 s, a następnie w roztworze CaCl_2 i osuszano na sicie.

Do oznaczenia suchej masy [4] ważono po 2 kostki pokrojonego materiału badawczego na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g w naczynku wagowym, a następnie suszono przez 24 h w temp. około 65 °C w suszarce komorowej. Po tym czasie naczynka umieszczano w ekcykatorze na około 30 min i ponownie ważono. Oznaczenie wykonywano w dwóch powtórzeniach.

Aktywność wody w próbkach przed procesem suszenia wyznaczano przy użyciu urządzenia AquaLab według instrukcji producenta aparatu. Pomiar wykonywano w dwóch powtórzeniach.

Aktywność wody suszu mierzono w urządzeniu Rotronic Hygroscop DT według instrukcji producenta aparatu. Badanie wykonywano w dwóch powtórzeniach.

Barwę mierzono przy użyciu spektrofotometru Chroma Meter CR-300 firmy Minolta, w świetle odbitym typu C, w układzie barw $L^*a^*b^*$, w 6 powtórzeniach. Dodatkowo obliczano bezwzględną różnicę barwy.

Oznaczenie skurczu wykonywano metodą toluenową (wypornościową) [5]. Na podstawie pomiarów objętości materiału określano skurcz, a dodatkowo pomiar masy próbek umożliwił obliczanie gęstości. Pomiar wykonywano w trzech powtórzeniach.

Porowatość suszu mierzono za pomocą piknometru helowego Stereopycnometr firmy Quantachrome zgodnie z instrukcją producenta (w trzech powtórzeniach).

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej w programie Statgraphics 4.1 Plus. Porównywano wartości średnie za pomocą testu t-Studenta i testu Duncana na poziomie istotności $p = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Wpływ obróbki wstępnej

Wpływ obróbki wstępnej na właściwości liofilizowanej dyni określono na podstawie porównania próbek blanszowanych i liofilizowanych (2 i 3) oraz poddanych obróbce termicznej w roztworze sacharozy (4) z dynią niepoddaną obróbce wstępnej

(1), która była próbką kontrolną. Porównano także próbki przed liofilizacją (0) i po liofilizacji (1-4).

Po procesie liofilizacji (1-4) zawartość suchej substancji przekroczyła 95 % masy próbek i wzrosła statystycznie istotnie w stosunku do ilości w dyni surowej (0) (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość suchej substancji w liofilizowanej dyni w zależności od obróbki wstępnej.
Content of dry matter in freeze-dried pumpkin depending on pre-treatment.

Badany wskaźnik Investigated index	Próbka / Sample				
	0	1	2	3	4
Sucha substancja Dry mater [%]	13,35 ± 1,90	95,87 ± 0,32	95,41 ± 0,66	95,65 ± 0,27	96,05 ± 0,45
Grupy homogeniczne dla s.s. Homogenic groups for dry matter	a	b	b	b	b
a_w	0,983 ± 0,001	0,086 ± 0,001	0,151 ± 0,011	0,190 ± 0,005	0,195 ± 0,001
Grupy homogeniczne dla a_w Homogenic groups for a_w	a	b	c	d	d

Objaśnienia / Explanatory notes:

Oznaczenie próbek materiału badawczego jak w tab. 1 / Symbols to mark investigated material samples as in Tab. 1; a_w – aktywność wody / water activity;

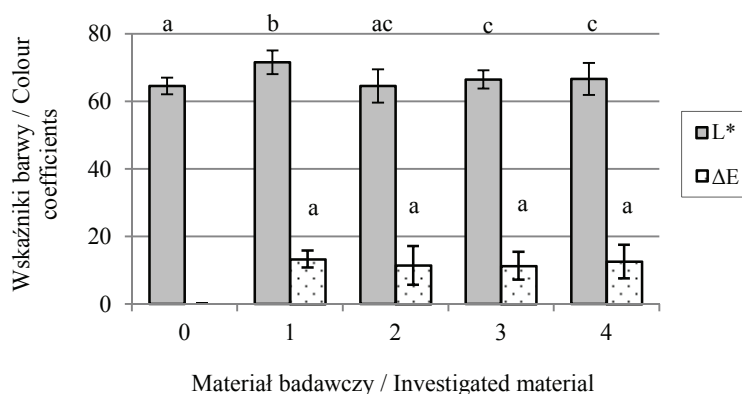
W tabeli podano wartości średnie ± odchylenie standardowe / In Table 2, there are given mean values means ± standard deviation; n = 2

Największą zawartością suchej substancji charakteryzowała się próbka odwadniana w 40-procentowym roztworze sacharozy przez 8 min (4). Podczas odwadniania cukier przenikał do kostek dyni. Przyczyniło się to do uzyskania większej zawartości suchej substancji [2]. Podobne wyniki uzyskali Pękosławska-Garstka i Lenart [11], odwadniając dynię w różnych roztworach cukrów. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała brak istotnego wpływu zastosowania obróbki wstępnej na zawartość suchej substancji w suszu ($p > 0,05$). Piotrowski i wsp. [12] odnotowali również brak statystycznie istotnych różnic pod względem zawartości wody w truskawkach odwadnianych osmotycznie i niepoddanych obróbce wstępnej przed liofilizacją.

W wyniku suszenia, na skutek ubytku wody, aktywność wody istotnie statystycznie zmalała we wszystkich próbkach w stosunku do aktywności wody dyni surowej (0) (tab. 2). Najmniejszą aktywność wody stwierdzono w próbce niepoddanej obróbce wstępnej, mrożonej w temp. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ i przechowywanej w temp. $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1). Kostki dyni blanszowanej pochłaniały wodę, co skutkowało znaczącym wzrostem aktywności wody po liofilizacji (2-4). Próbki poddane wcześniejszemu procesowi odwadniania osmotycznego (4) charakteryzowały się największą aktywnością wody, wynikającą z więk-

szych sił wiązania wody. Podobne wyniki uzyskali Ciurzyńska i Lenart [5] oraz Piotrowski i wsp. [12], badając odwadnianie osmotyczne truskawek. Przyczyną wysokiej aktywności wody była wchłonięta przez próbki sacharoza, która na stałe wiązała się z wodą. Dochodziło do wzrostu zawartości wody związanej w materiale, którą trudniej jest usunąć z produktu w procesie suszenia [2].

Liofilizacja spowodowała statystycznie istotne pojaśnienie powierzchni próbek blanszowanych przez 8 min i odwadnianych osmotycznie przez 8 min (3-4) oraz niepoddanych obróbce wstępnej (6) (rys. 2) w stosunku do próbki dyni surowej (0). Podobne wartości współczynnika jasności liofilizowanej dyni uzyskali Nawirska i wsp. [8]. Największe zmiany jasności zaobserwowano w przypadku próbki niepoddanej obróbce wstępnej (1), w której nastąpił wzrost składowej barwy L^* o około 7 jednostek. Wyniki wskazują, że obróbka wstępna (2-4) wpłynęła na ograniczenie pojaśnienia suszu, ale różnice nie były statystycznie istotne w zależności od warunków prowadzenia procesu.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

Oznaczenie próbek materiału badawczego jak w tab. 1 / Symbols to mark investigated material samples as in Tab. 1;

Podano wartości średnie \pm odchylenie standardowe / There are given mean values \pm standard deviation.

a, b, c – te same litery w kolumnach oznaczają brak statystycznie istotnych różnic na poziomie istotności $p = 0,05$ / the same letters in columns denote no statistically significant differences at $p = 0.05$).

Rys. 2. Wpływ obróbki wstępnej na współczynnik jasności L^* i bezwzględną różnicę barwy ΔE liofilizowanej dyni.

Fig. 2. Effect of pre-treatment on lightness coefficient L^* and relative difference in colour ΔE of freeze-dried pumpkin.

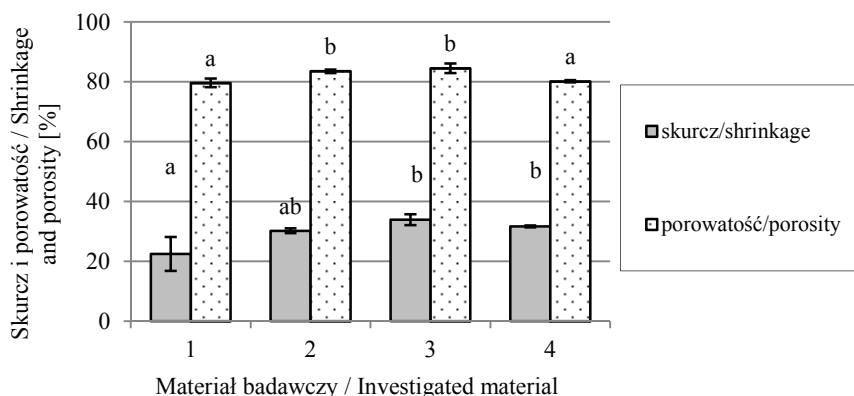
Ochronny wpływ sacharozy na barwę liofilizatów uzyskali także Ciurzyńska i Lenart [3], badając truskawki. Wykazali, że świeże truskawki, odwadnianie osmotycznie w roztworze sacharozowym, charakteryzowały się niższym współczynnikiem jasno-

ści powierzchni w porównaniu z owocami niepoddanymi obróbce wstępnej przed suszeniem sublimacyjnym.

Największe różnice barwy w stosunku do dyni surowej dotyczyły próbek niepoddanych żadnej obróbce wstępnej (1) (rys. 2). Zastosowanie blanszowania (2-3) i odwadniania osmotycznego (4) wpłynęło na lepsze zachowanie barwy. Najkorzystniejszą barwą cechowały się kostki blanszowane 1 i 8 min (2-3). Blanszowanie surowca przed procesem suszenia zmniejsza szybkość reakcji enzymatycznego brązowienia, co skutkuje lepszym zachowaniem barwy produktu [14].

Jednak analiza statystyczna nie wykazała istotnego wpływu obróbki wstępnej na bezwzględną różnicę barwy ($p > 0,05$). Żaden rodzaj przeprowadzonej obróbki wstępnej nie wpłynął istotnie na obniżenie bezwzględnej różnicy barwy liofilizatu.

Dynia suszona sublimacyjnie charakteryzuje się bardzo niskim skurczem niezależnie od odmiany [8]. Blanszowanie (2-3) i odwadnianie osmotyczne w roztworze sacharozy (4) miały wpływ na zwiększenie skurczu materiału podczas liofilizacji w stosunku do dyni niepoddanej obróbce wstępnej (1) (rys. 3). Wydłużenie czasu blanszowania do 8 min (3) wpłynęło na zwiększenie skurczu, co związane było z dalszym niszczeniem struktury wewnętrznej podczas tego procesu.



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

Rys. 3. Wpływ obróbki wstępnej na skurcz i porowatość liofilizowanej dyni.

Fig. 3. Effect of pre-treatment on shrinkage and porosity of freeze-dried pumpkin.

Próbki odwadniane osmotycznie (4) charakteryzowały się wynikiem pośrednim. Na skutek przenikania cukru z roztworu do kostek dyni dochodzi do stabilizacji struktury wewnętrznej materiału, zwiększenia grubości ścian komórkowych i zmniejszenia wielkości skurczu [5]. Wykazano statystycznie istotną różnicę wielkości skurczu suszy między próbkami niepoddanymi obróbce wstępnej (1) a blanszowanymi przez 8 min

(3) oraz odwadnianymi osmotycznie w roztworze sacharozy (4) ($p < 0,05$). Nie stwierdzono znaczącego wpływu rodzaju obróbki wstępnej na badaną wielkość (rys. 3).

Wykazano, że blanszowanie (2-3) wpłynęło na statystycznie istotne zwiększenie porowatości liofilizowanej dyni w porównaniu z próbkami niepoddanymi obróbce wstępnej (1) (rys. 3). Natomiast w przypadku próbek odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy (4) różnice nie były statystycznie istotne w stosunku do próbki nr 1. Prawdopodobnie związane to było ze zmianami struktury liofilizatów wstępnie odwadnianych w roztworze sacharozy, w których nastąpiło nasycenie ścian komórkowych cukrem i zmniejszenie wielkości porów [5].

Wpływ sposobu mrożenia surowca

Oceny wpływu sposobu mrożenia na właściwości liofilizowanej dyni dokonano na podstawie porównania próbek liofilizowanych mrożonych metodą szybką (5) oraz wolną (6) z suszoną sublimacyjnie dynią mrożoną sposobem łączonym (1), która była próbką kontrolną.

Po procesie liofilizacji wszystkie rodzaje suszonej dyni (1, 5, 6) zawierały powyżej 93 % suchej substancji (tab. 3). Wykazano, że metoda mrożenia miała statystycznie istotny wpływ na badany parametr. Największą zawartością suchej substancji charakteryzowała się próbka mrożona sposobem łączonym (1).

Zastosowanie mrożenia w temp. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 2 h z przechowywaniem w $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 2 tygodnie (1) spowodowało wymrożenie największej ilości wody i uzyskanie najniższej aktywności wody (tab. 3). Największą aktywnością wody charakteryzowały się próbki poddane mrożeniu szybkemu (5) i wolnemu (6). Różnice były istotne w porównaniu z próbkami mrożonymi sposobem łączonym (1).

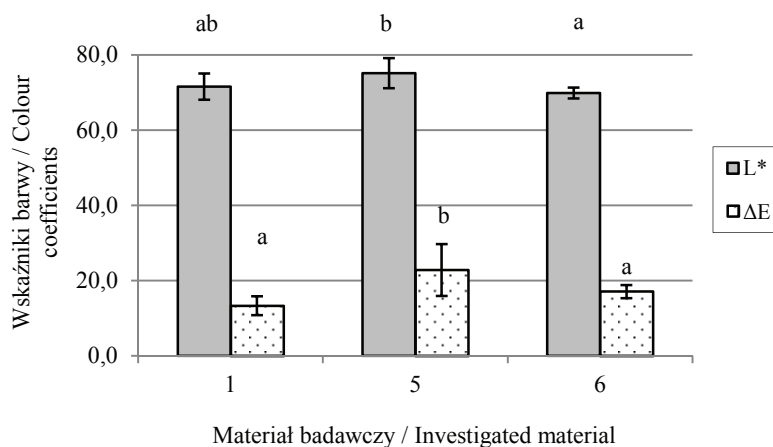
Tabela 3

Zawartość suchej substancji i aktywność wody liofilizowanej dyni w zależności od sposobu mrożenia
Content of dry matter and water activity of freeze-dried pumpkin depending on method of freezing.

Badany wskaźnik Investigated index	Próbka / Sample		
	1	5	6
Sucha substancja / Dry mater [%]	95,87 ± 0,32	94,81 ± 0,26	93,42 ± 0,12
Grupy homogeniczne dla zawartości s.s. Homogenic groups for dry matter	b	C	d
a_w	0,086 ± 0,001	0,136 ± 0,066	0,127 ± 0,009
Grupy homogeniczne dla a_w Homogenic groups for a_w	b	C	c

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

Wśród liofilizatów największy wzrost współczynnika jasności L^* stwierdzono w dyni mrożonej w temp. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 2 h (5) (rys. 4). Zastosowanie mrożenia w temp. $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 2 tygodnie (6), jak i w połączeniu z mrożeniem w temp. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 2 h (1) spowodowało zmniejszenie jasności o około 5 jednostek, ale tylko pomiędzy próbkami 5 i 6 różnice były statystycznie istotne. Również Paślawska i Pełka [10] wykazały wzrost współczynnika jasności truskawek poddanych liofilizacji w stosunku do owoców świeżych.



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

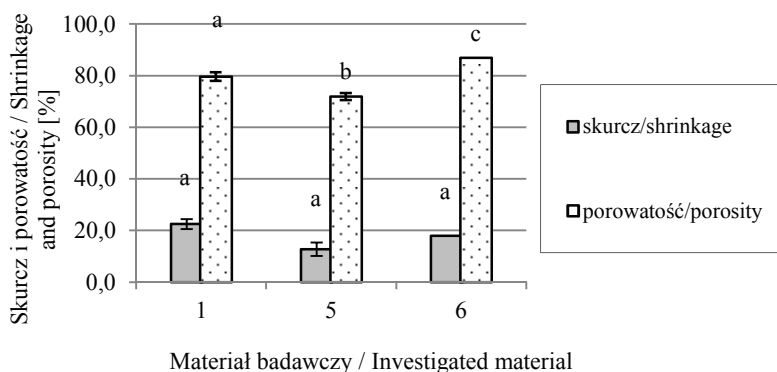
Rys. 4. Wpływ sposobu mrożenia na współczynnik jasności L^* i bezwzględną różnicę barwy ΔE liofilizowanej dyni.

Fig. 4. Effect of method of freezing on lightness coefficient L^* and relative difference in colour ΔE of freeze-dried pumpkin.

Zastosowanie mrożenia szybkiego w temp. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 2 h (5) wpłynęło na uzyskanie największej zmiany barwy w stosunku do dyni surowej (0) (rys. 4). Najkorzystniejszym wynikiem cechowały się kostki zamrażane metodą łączoną (1) i wolną (6), pomiędzy którymi nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic. Jednak wyniki wszystkich próbek były wyższe od wartości $\Delta E = 13$, co świadczy o bardzo dużej zmianie barwy suszu w porównaniu z dynią surową (0). Wartość bezwzględnej różnicy barwy liofilizatu mrożonego metodą szybką (5) przed suszeniem, istotnie różniła się od wartości pozostałych prób.

Zastosowanie różnych sposobów mrożenia miało wpływ na skurcz materiału podczas liofilizacji (rys. 5). Próbki dyni poddane mrożeniu szybkiemu (5) cechowały się najmniejszym skurczem. Największy skurcz wystąpił w dyni mrożonej metodą łączoną (1). Wydłużenie czasu zamrażania do 2 tygodni spowodowało wystąpienie większego skurczu, ponieważ w temp. $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ w materiale powstawały większe kryształy lodu,

które niszczyły strukturę wewnętrzną. Próbkę mrożoną jedynie przez 2 h (5) w temp. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ charakteryzowały się mniejszym skurczem, co wynikało z drobniejszych kryształów lodu powstałych w procesie mrożenia, które w mniejszym stopniu naruszyły strukturę tkankową materiału. Jednak nie wykazano statystycznie istotnego wpływu sposobu mrożenia na wielkość skurczu liofilizowanych kostek dyni ($p > 0,05$).



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

Rys. 5. Wpływ sposobu mrożenia na skurcz i porowatość liofilizowanej dyni.

Fig. 5. Effect of method of freezing on shrinkage and porosity of freeze-dried pumpkin.

Dynia mrożona sposobem wolnym (6) cechowała się największą porowatością materiału po procesie liofilizacji, natomiast dynia mrożona sposobem szybkim (5) – najmniejszą (rys. 5).

Wykazano statystycznie istotny wpływ sposobu mrożenia na porowatość liofilizowanych kostek dyni ($p < 0,05$). Stwierdzono znaczące różnice porowatości między próbkami mrożonymi każdym ze sposobów.

Wnioski

1. Właściwości liofilizowanej dyni zależą od rodzaju obróbki wstępnej. Liofilizat cechujący się najniższą aktywnością wody uzyskano z surowca niepoddanego obróbce wstępnej. Blanszowanie powodowało uzyskanie suszu o wyższej aktywności wody.
2. Obróbka wstępna korzystnie wpływa na jasność powierzchni liofilizowanej dyni. Najlepsze wskaźniki uzyskano w surowcu blanszowanym przed liofilizacją. Brak obróbki wstępnej surowca powoduje największe pojaśnienie suszu. Blanszowanie i odwadnianie osmotyczne wpływa negatywnie na skurcz suszu z dyni. Brak obróbki wstępnej spowodował uzyskanie liofilizatu o najmniejszym skurczu i porowatości.

3. Sposób mrożenia wpływa na aktywność wody i barwę liofilizowanej dyni. Mrożenie szybkie umożliwia uzyskanie liofilizatu o największej aktywności wody i jasności powierzchni. Jest to metoda najmniej korzystna dla barwy suszonej dyni. Mrożenie łączone i powolne powoduje natomiast najmniejsze rozjaśnienie próbki.
4. Mrożenie szybkie powoduje najmniejszy skurcz liofilizowanej dyni. Natomiast najwyższą porowatość uzyskują liofilizaty z dyni przy zastosowaniu mrożenia wolnego. Mrożenie łączone spowodowało wystąpienie największego skurczu suszu próbek. Wpłynęło także na otrzymanie produktu o mniejszej porowatości i aktywności wody.


Literatura

- [1] Barbosa-Cánovas G.V., Altunakar B., Mejía-Lorío D.J.: Freezing of fruits and vegetables An agribusiness alternative for rural and semi-rural areas. *FAO Agric. Serv. Bull.*, 2005, **158**, 36.
- [2] Ciurzyńska A., Lenart A.: Wpływ zamrażania oraz odwadniania osmotycznego surowca w różnych roztworach na wybrane właściwości liofilizowanych truskawek. *Acta Agroph.*, 2009, **14 (3)**, 577-590.
- [3] Ciurzyńska A., Lenart A.: Colour changes of freeze-dried strawberries osmotically dehydrated before drying. *Food Technol. Operations new vistas*. Warszawa 2009, ss. 217-223.
- [4] Ciurzyńska A., Lenart A.: Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries. *J. Food Eng.*, 2010, **97**, 267-274.
- [5] Ciurzyńska A., Lenart A.: Structural impact of osmotically pretreated freeze-dried strawberries on their mechanical properties. *Int. J. Food Prop.*, 2010, **13 (05)**, 1134-1149.
- [6] Goncalves E.M., Pinheiro J., Abreu M., Brandão T.R.S., Silva C.L.M.: Modelling the kinetics of peroxidase inactivation, colour and texture changes of pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) during blanching. *J. Food Eng.*, 2007, **81 (4)**, 693-701.
- [7] Krokida M.K., Philippopoulos C.: Volatility of apples during air and freeze drying. *J. Food Eng.* 2006, **73 (2)**, 135-141.
- [8] Nawirska A., Figiel A., Kucharska A.Z., Sokół-Lętowska A., Biesiada A.: Drying kinetics and quality parameters of pumpkin slices dehydrated using different methods. *J. Food Eng.* 2009, **94**, 14-20.
- [9] Nawirska-Olszańska A., Kucharska A.Z., Sokół-Lętowska A., Biesiada A.: Ocena jakości dżemów z dyni wzbogaconych pigwowcem, dereniem i truskawkami. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **1 (68)**, 40-48.
- [10] Paślawska M., Pełka A.: Właściwości rekonstrykcyjne i barwa suszu truskawkowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1 (46) Supl.**, 93-99.
- [11] Pekosławska-Garstka A., Lenart A.: Wybrane właściwości fizyczne miąższu dyni odwadnianej osmotycznie w roztworach cukrów. *Acta Agrophysica*, 2010, **16 (2)**, 413-422.
- [12] Piotrowski D., Biront J., Lenart A.: Barwa i właściwości fizyczne odwadnianych osmotycznie i suszonych sublimacyjnie truskawek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **4 (59)**, 216-226.
- [13] Sun W.: The cavitation-implosion hypothesis of freeze drying damage to biological materials. *Cryobiology*, 2008, **57**, 333.
- [14] Trajera J., Jaros M.: Zastosowanie metod sztucznej inteligencji do oceny zmian jakości wybranych warzyw w procesie ich suszenia i przechowywania. *Wyd. SGGW*, Warszawa 2005, ss. 55-77.

**EFFECT OF BLANCHING AND METHOD OF FREEZING ON SELECTED
PROPERTIES OF FREEZE-DRIED PUMPKIN**

S u m m a r y

In the paper, the effects are presented of blanching used as a pre-treatment method and of a method of freezing on some selected physical properties of freeze-dried pumpkin. It was shown that every type of pre-treatment favourably impacted the colour, but it caused the water activity, the shrinkage, and the porosity of dried pumpkin to increase compared to non-pre-treated samples. The application of quick freezing reduced the shrinkage and porosity of freeze-dried pumpkin compared to samples frozen using a slow method, but it caused the colour of dried material to essentially deteriorate. The combined method of freezing made it possible to produce dried pumpkins showing the lowest water activity and the lowest difference in colour.

Key words: pumpkin, blanching, osmotic dehydration, freezing, shrinkage, porosity, colour 

GRZEGORZ ZAGUŁA, CZESŁAW PUCHALSKI

ZMIANY GLUKOZOWO-FRUKTOZOWE W JABŁKACH PODDANYCH ODDZIAŁYWANIU STAŁYCH I WOLNOZMIENNYCH PÓL MAGNETYCZNYCH

Streszczenie

Oddziaływanie pól magnetycznych na układy biologiczne nie jest do końca poznane. W literaturze przedmiotu opisany jest wpływ pola magnetycznego na nasiona (przedsiewna stymulacja) i organizmy zwierzęce. Nieliczne są badania dotyczące wpływu takich pól na wegetację roślin, w tym na kształtowanie owoców w czasie ich wzrostu i dojrzewania. Dlatego też celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu stałych i wolnozmiennych pól magnetycznych na wybrane cechy jabłek. Zastosowano zmienne pola magnetyczne z przedziału indukcji magnetycznej od 5 do 100 mT, przy częstotliwości 50 Hz oraz od 50 do 150 μ T w połączeniu z częstotliwością od 10 do 100 Hz, jak również pola magnetyczne stałe z przedziału 5 - 100 mT. W wyniku trzyletnich badań polowych uzyskano 7-procentowe zwiększenie zawartości ekstraktu ogólnego w owocach stymulowanych zmiennym polem magnetycznym o indukcji 100 μ T. Ze względów praktycznych pole to uznano za optymalne. Najistotniejsze zmiany, jakie stwierdzono po magnetostymulacji, dotyczyły zawartości dwóch podstawowych cukrów prostych: glukozy i fruktozy.

Słowa kluczowe: jabłka, pola magnetyczne, ekstrakt, glukoza, fruktoza

Wprowadzenie

Produkcja owoców wysokiej jakości o cechach spełniających oczekiwania konsumentów jest przedmiotem zainteresowania sadowników. Uważa się, że sukces rynkowy w tej branży mogą zapewnić innowacje odmianowe lub specjalizacja produkcji [6].

W kształtowaniu jakości owoców należy wyróżnić fazę wzrostu i rozwoju oraz fazę następującą już po zbiorze. Na jakość owoców w fazie wzrostu wpływają: sposób uprawy i nawożenia gleby oraz zabiegi pielęgnacyjne, jak również warunki klimatyczne i pogodowe występujące w różnych fazach rozwoju, tj. temperatura, wilgotność, nasłonecznienie, ilość opadów itp. Czynniki te decydują o jakości owoców w momen-

cie zbioru i mają wpływ na zmiany ich właściwości w trakcie przechowywania i dystrybucji. Jakość owoców po zbiorze określa się różnymi parametrami fizykochemicznymi, które często nie uwzględniają przebiegu fazy rozwojowej i tylko w sposób pośredni informują o procesie wzrostu [3].

Rozwój rolnictwa wiąże się ze znacznym wykorzystaniem zasobów środowiska przyrodniczego, ale też zmusza do poszukiwania nowych, bezpiecznych metod zwiększania wielkości i jakości plonów roślin uprawnych [18]. W tym celu wykorzystuje się metody niekonwencjonalne, do których zalicza się [8, 13, 16, 24]:

- oddziaływanie na rośliny organizmów niższych, np. grzybów czy bakterii,
- chemiczną syntezę składników odżywczych,
- inżynierię genetyczną,
- oddziaływanie na rośliny bodźcami fizycznymi w formie promieniowania jonizującego, światła laserowego, ultradźwięków czy stałych i zmiennych pól magnetycznych.

Jedną z metod poprawy jakości owoców jest oddziaływanie na nie polami: magnetycznym, elektromagnetycznym i elektrycznym. Ich wpływ na organizmy żywe nie jest jeszcze wyczerpująco opisany. Dotychczasowe badania dotyczyły oddziaływania tych pól na organizmy, jednak brakowało możliwości uzyskania selektywnego oddziaływania pól magnetycznych na komórki lub tkanki, stąd wnioskowanie o przydatności takich zabiegów było utrudnione [11].

Dowodzono, że pole magnetyczne, zmieniając przebieg niektórych procesów fizjologicznych i biochemicznych, oddziałuje na kiełkowanie i rozwój roślin [21]. Badania magnetostymulacji nasion i jej wpływu na późniejszy wzrost i rozwój roślin są najczęstsze wśród osób zajmujących się tą problematyką [1, 5, 12, 13, 16, 17, 20, 22, 23]. Do nielicznych prac nad wpływem magnetostymulacji na właściwości owoców należą badania Esitkena [7], który poddawał działaniu pola magnetycznego truskawki szklarniowe w okresie ich wegetacji. Przyczyną niepodejmowania badań w tym zakresie są: utrudnienia w prowadzeniu magnetostymulacji, brak mobilności używanego sprzętu do stymulacji czy wreszcie trudności z umieszczaniem owoców (czy całych roślin) w obrębie działania jednorodnego pola magnetycznego.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu pola magnetycznego na wybrane cechy jabłek, takie jak: zawartość ekstraktu ogólnego oraz stężenie glukozy i fruktozy, stymulowanych w czasie ich wzrostu i dojrzewania na drzewie, a badanych po osiągnięciu przez nie dojrzałości zbiorczej.

Material i metody badań

Material do badań stanowiły jabłka czterech odmian: ‘Gloster’, ‘Jonagold’, ‘Ligol’ i ‘Rubin’, rosnące na podkładkach półkarłowych M26. Oddziaływania polem magnetycznym prowadzono w latach 2008 - 2010 na terenie Sadowniczo-

Szkółkarskiego Doświadczalnego Zakładu w Albigowej na Podkarpaciu, a badania laboratoryjne – w laboratoriach Wydziału Biologiczno-Rolniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego.

Ważnym zagadnieniem służącym metodycznej poprawności przeprowadzanych testów było określenie koniecznej, minimalnej liczby sztuk owoców poddawanych stymulacji magnetycznej w każdej z grup stymulacyjnych, tj. liczby powtórzeń dla danej grupy magnetostymulacyjnej. W wyliczeniu tej liczby skorzystano z wyrażenia t-Studenta:

$$l \geq 2 \cdot \left[\frac{t_{\alpha} \cdot V}{d} \right]^2,$$

gdzie:

l – poszukiwana liczba powtórzeń;

t_{α} – wartość t-Studenta na poziomie istotności $p = 0,05$, przy liczbie stopni swobody mierzonej liczbą obserwacji, równa 2,030;

d [%] – precyzja oceny określona przez odchylenie standardowe wyników pomiarów, uzyskanych z serii powtórzeń tego samego materiału – przyjęto 2 %;

V [%] – wartość współczynnika zmienności dla 35 sztuk owoców w próbie pilotażowej – równa 2,7 %.

Z wyliczenia wynika, że poszukiwana minimalna liczba powtórzeń stymulacyjnych dla każdego z rodzajów pola magnetycznego powinna wynosić:

$$l \geq 2 \cdot \left[\frac{2,12 \cdot 2,7\%}{2\%} \right]^2 \approx 16.$$

Jest to liczba powtórzeń, która każdorazowo była stosowana przy magnetostymulacji. Z drugiej strony, liczba kombinacji zastosowanych indukcji pól magnetycznych, w zestawieniu z ich częstotliwościami, również wynosiła 16. Przedstawione doświadczenie można było wpisać w układ tzw. kwadratu łacińskiego.

Ostatecznie wybrano po 16 owoców przeznaczonych do oddziaływania każdej z zastosowanych kombinacji pól magnetycznych oraz dodatkowo 16 owoców kontrolnych niepoddawanych magnetostymulacji. Jabłka poddawano 6-krotnej, 5-minutowej stymulacji polami magnetycznymi w odstępach tygodniowych, począwszy od około 6 tygodni przed potencjalnym terminem dojrzałości zbiorczej owoców [14].

Do indukowania pól stałych używano magnesów neodymowych na ruchomych podstawach. Pola wolnozmiennie z przedziału 5 - 100 mT wytwarzano za pomocą cewki indukcyjnej 12-warstwowej, zasilanej z autotransformatora prądu przemiennego 50 Hz, natomiast do magnetostymulacji polem wolnozmiennym z przedziału 50 – 150 μ T stosowano moduł prądowy dwukanałowy sterowany mikroprocesorowo z możliwością dobierania częstotliwości od 10 do 100 Hz [15].

Zawartość glukozy i fruktozy oznaczano w zhomogenizowanych próbkach owoców przy użyciu spektrofotometru bliskiej podczerwieni z transformacją Fouriera Bruker FT-NIR MPA i z zastosowaniem materiałów odniesienia uzyskanych metodą HPLC (zgodnie z PN-EN12630:2002 [19]). Z kolei zawartość ekstraktu ogólnego oznaczano refraktometrem ATAGO (zgodnie z PN90/A-75101/02 [18]).

Wyniki i dyskusja

Wyniki z tab. 1 są średnimi otrzymanymi dla poszczególnych odmian jabłek.

Tabela 1

Zawartość ekstraktu ogólnego w jabłkach w zależności od zastosowanego pola magnetycznego.
Total extract level in apples depending on magnetic field applied.

Pole magnetyczne Magnetic field	Zawartość ekstraktu / Extract Level [%] $\bar{x} \pm SD$			
	'Gloster'	'Rubin'	'Ligol'	'Jonagold'
Próba kontrolna Control sample	16,34 ± 0,10	14,22 ± 0,19	13,94 ± 1,04	13,64 ± 0,86
5 mT	16,28 ± 0,11	14,38 ± 0,12	13,81 ± 0,11	13,60 ± 0,29
50 mT	16,46 ± 0,15	13,94 ± 0,21	14,00 ± 0,31	13,54 ± 0,24
100 mT	16,38 ± 0,26	13,74 ± 0,19	14,03 ± 0,18	13,90 ± 0,19
50 μT, 10 Hz	17,38 ± 0,14	14,10 ± 0,18	13,86 ± 0,21	13,67 ± 0,18
50 μT, 50 Hz	17,30 ± 0,27	14,18 ± 0,16	13,88 ± 0,21	13,87 ± 0,15
50 μT, 100 Hz	16,16 ± 0,32	13,70 ± 0,14	13,64 ± 0,22	14,08 ± 0,24
100 μT, 10 Hz	17,32 ± 0,17	14,58 ± 0,08	14,22 ± 0,30	14,50 ± 0,35
100 μT, 50 Hz	17,06 ± 0,26	14,62 ± 0,11	14,13 ± 0,28	14,52 ± 0,36
100 μT, 100 Hz	17,05 ± 0,17	14,50 ± 0,14	14,33 ± 0,17	14,58 ± 0,31
150 μT, 10 Hz	16,56 ± 0,08	14,07 ± 0,13	13,58 ± 0,24	14,05 ± 0,25
150 μT, 50 Hz	16,20 ± 0,20	13,22 ± 0,20	14,44 ± 0,54	14,16 ± 0,39
150 μT, 100 Hz	16,08 ± 0,31	12,88 ± 0,28	13,83 ± 0,14	14,04 ± 0,29
5 mT, 50 Hz	15,98 ± 0,24	13,48 ± 0,20	13,58 ± 0,29	13,78 ± 0,27
50 mT, 50 Hz	16,08 ± 0,11	14,12 ± 0,21	13,87 ± 0,11	13,97 ± 0,19
100 mT, 50 Hz	16,06 ± 0,13	14,24 ± 0,17	13,75 ± 0,21	13,78 ± 0,19

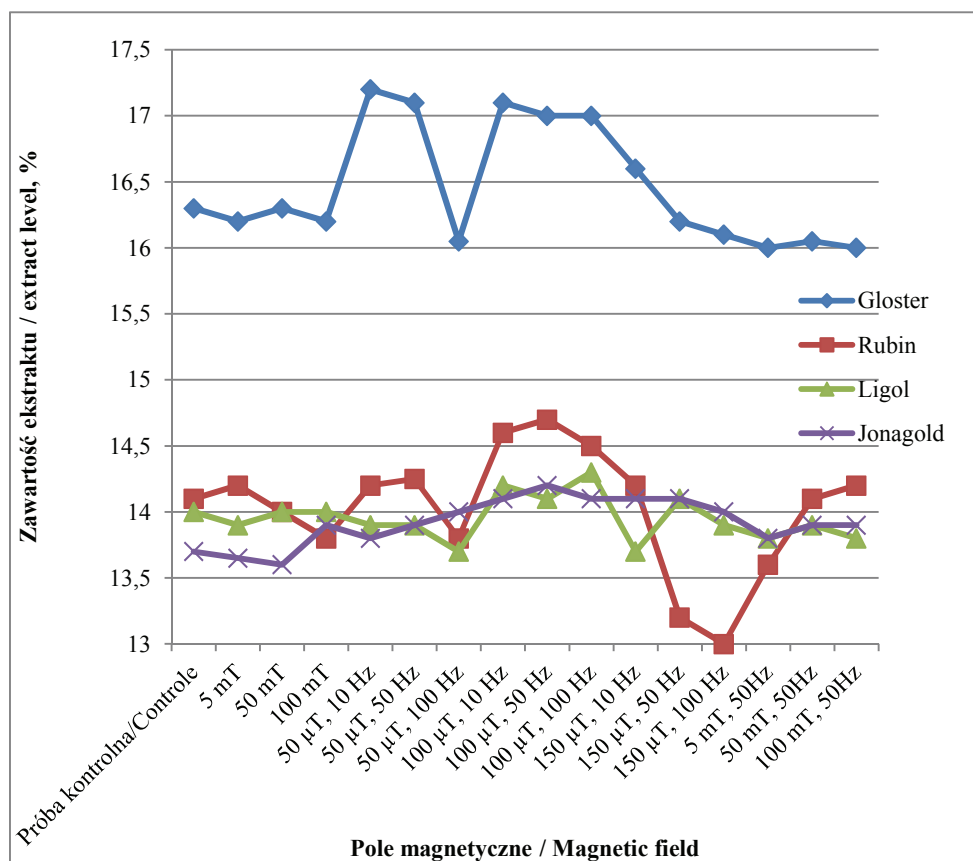
Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x} \pm SD$ – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 16.

Zastosowanie indukcji pola magnetycznego na poziomie 100 μT do stymulowania owoców skutkowało zwiększeniem zawartości ekstraktu ogólnego, niezależnie od zastosowanej częstotliwości tego pola. Zaobserwowano też tendencję do braku wpływu

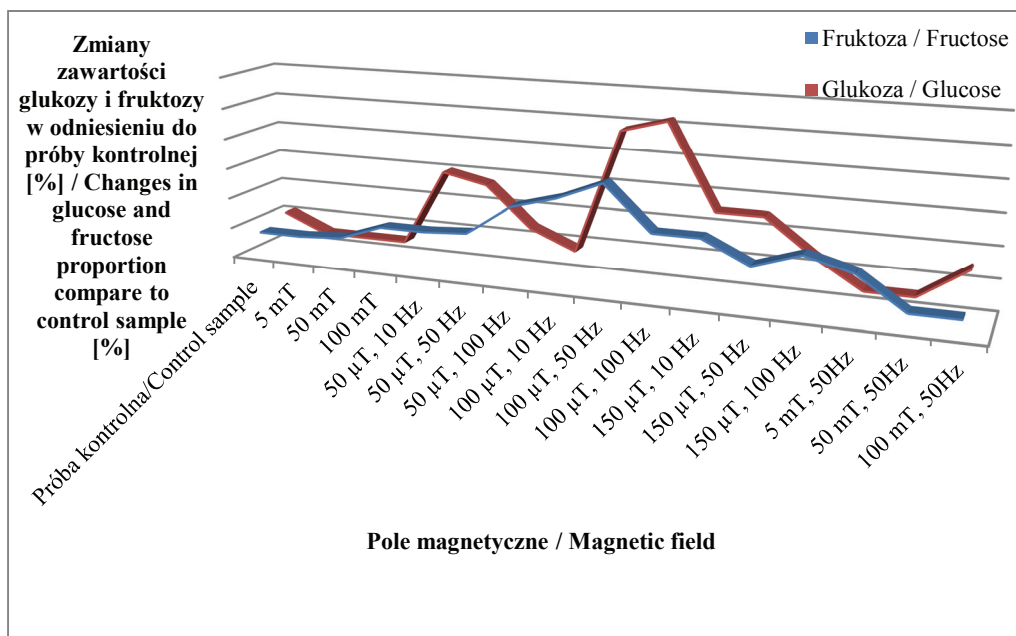
pól magnetycznych stałych i zmiennych o indukcjach przekraczających 5 mT na analizowany parametr jakościowy.

Różnice w reakcjach poszczególnych odmian jabłek na zastosowane pola magnetyczne zilustrowano na rys. 1. Tendencją był przyrost ekstraktu ogólnego po zastosowaniu pól magnetycznych o indukcji 100 μ T w połączeniu z częstotliwością 50 i 100 Hz, zwłaszcza w jabłkach ‘Rubin’. Podobne doświadczenie, lecz z nasionami buraka cukrowego przeprowadzili Wójcik i wsp. [25]. Po elektrostymulacji nasion polem o indukcji 75 mT wymienieni autorzy osiągnęli zwiększenie zawartości cukru w korzeniach buraka średnio o około 0,6 %. Odmianą jabłek, która odbiegała od pozostałych był ‘Gloster’. W owocach tej odmiany stwierdzono największą zawartość ekstraktu ogólnego zarówno po stymulacji polem magnetycznym 100 μ T, jak i 50 μ T (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany zawartości ekstraktu ogólnego w poszczególnych odmianach jabłek w zależności od wielkości parametrów pola magnetycznego.

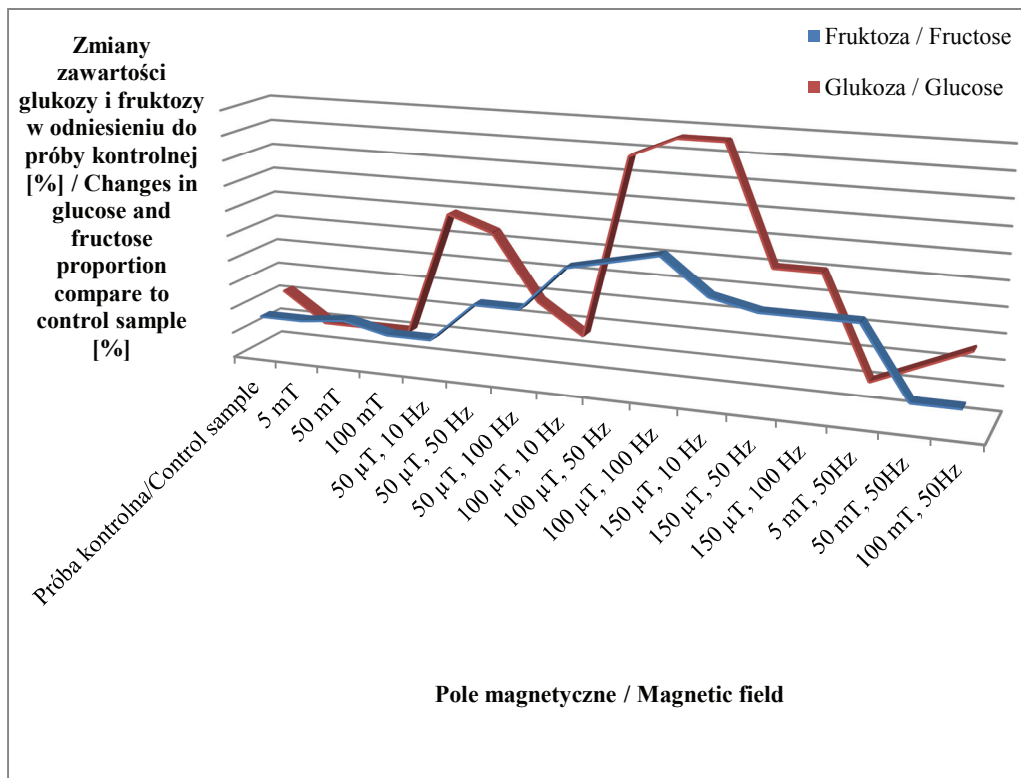
Fig. 1. Changes in total extract level in individual apple cultivars depending on parameter values of magnetic field.



Rys. 2. Zmiany zawartości glukozy i fruktozy w jabłkach odmiany 'Gloster' stymulowanych magnetycznie, w odniesieniu do próby kontrolnej.

Fig. 2. Changes in glucose and fructose levels in apples of 'Gloster' cultivar after stimulation by magnetic field and compared to control sample.

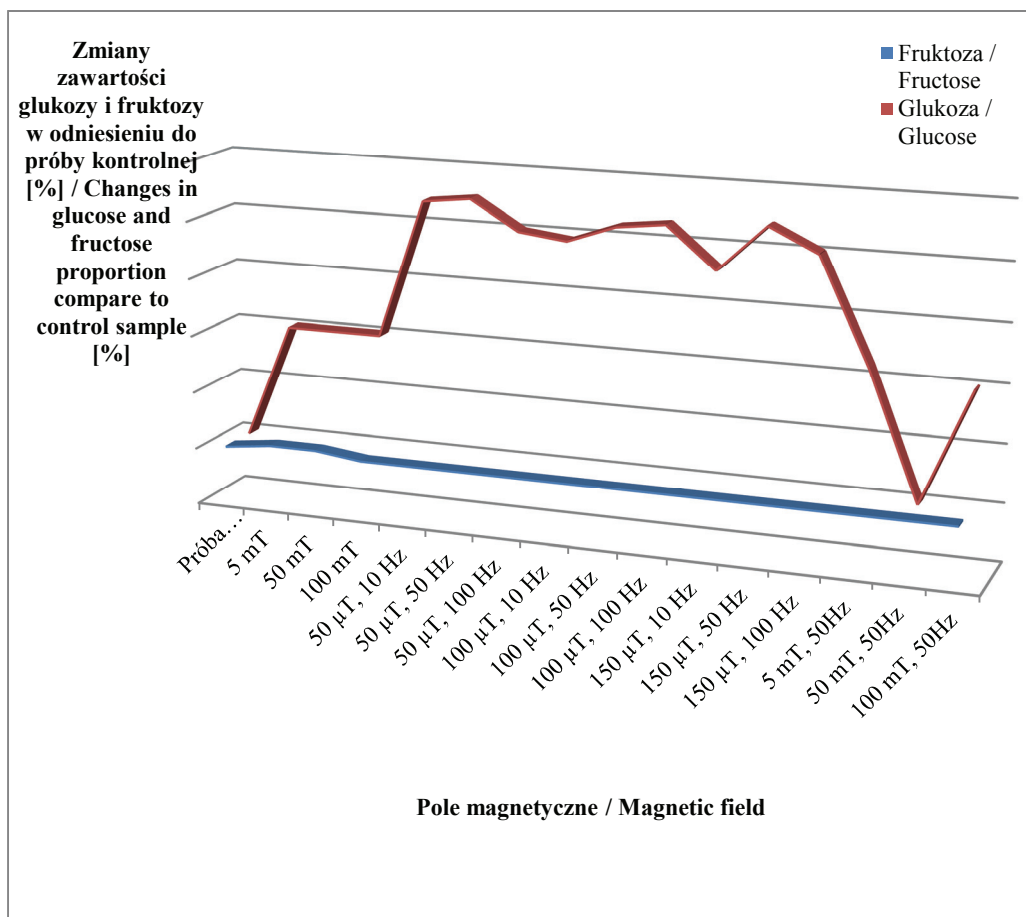
Na rys. 2 - 5 przedstawiono wyniki zmian zawartości cukrów prostych tj. glukozy i fruktozy w jabłkach poddanych działaniu pól magnetycznych o przyjętych parametrach. W przypadku odmiany 'Gloster' (rys. 2) wyraźny wzrost zawartości glukozy wystąpił po zastosowaniu pola magnetycznego o indukcji 100 μ T zwłaszcza w połączeniu z częstotliwością 50 Hz oraz 100 Hz. Następstwem zastosowania pola magnetycznego o takich parametrach okazała się przeszło dwukrotnie większa kumulacja glukozy w porównaniu z fruktozą. Podobny przebieg krzywych uzyskano po doświadczeniach z jabłkami 'Rubin' (rys. 3). W tym przypadku przyłożenie pola 100 μ T spowodowało blisko dwukrotny wzrost zawartości glukozy w porównaniu z fruktozą. Jedynie w jabłkach 'Jonagold' (rys. 4) nie zaobserwowano istotnych zmian zawartości fruktozy, natomiast znaczące różnice pojawiły się w przypadku drugiego z analizowanych cukrów prostych. Zawartość glukozy, niezależnie od zastosowanego pola magnetycznego, wzrastała, a jej największe wartości stwierdzono po zastosowaniu wszystkich pól magnetycznych wolnozmiennych tzw. małych o indukcjach z przedziału 50 - 150 μ T. W jabłkach 'Ligol' zaobserwowano tendencję do równoczesnego zwiększenia zawartości obu analizowanych cukrów prostych. W stosunku do próby kontrolnej zawartość obu cukrów w jabłkach wzrosła o przeszło 30 %.



Rys. 3. Zmiany zawartości glukozy i fruktozy w jabłkach odmiany 'Rubin' stymulowanych elektromagnetycznie, w odniesieniu do próby kontrolnej.

Fig. 3. Changes in glucose and fructose level in apples of 'Rubin' cultivar after stimulation by magnetic field and compared to control sample.

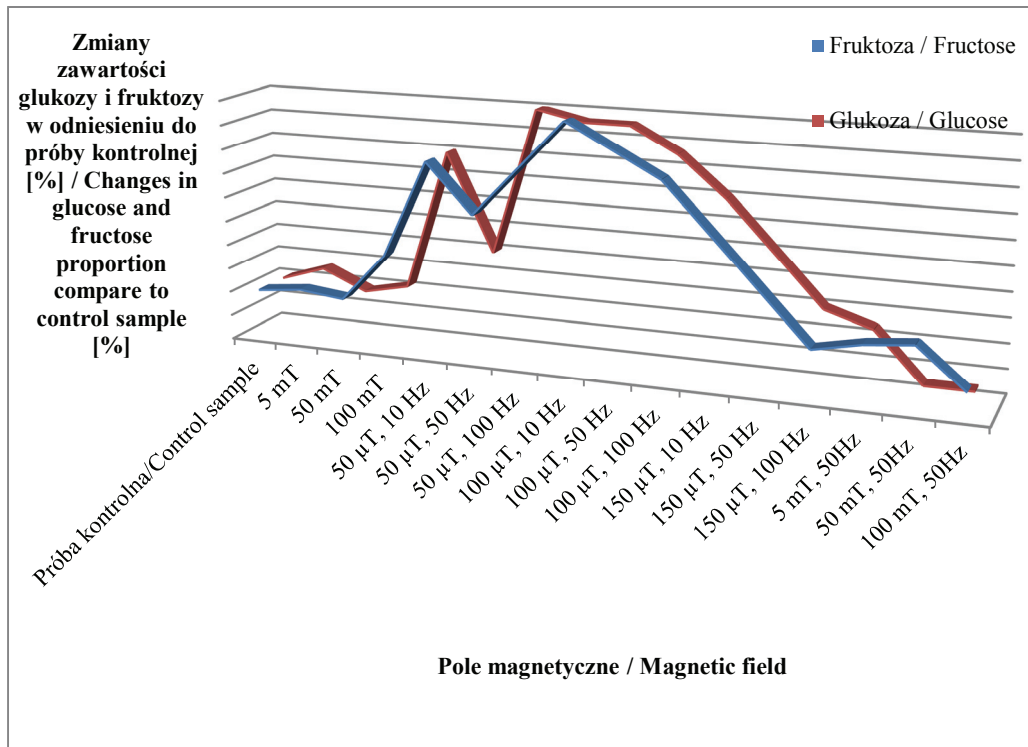
Najefektywniej na stymulację polem magnetycznym zareagowała odmiana 'Ligol'. W jej owocach zawartość fruktozy zwiększyła się o 14 %, a glukozy o 18 %. Dwie kolejne odmiany, tj. 'Gloster' i 'Rubin' reagowały podobnie. Zawartość glukozy w stosunku do fruktozy kształtowała się na poziomie 2 : 1 i przyrost tych związków w jabłkach odmiany 'Gloster' wyniósł odpowiednio 22 i 10 %. Natomiast w przypadku odmiany 'Rubin' ilość glukozy zwiększyła się o 16 %, a fruktozy o 8 %. Odmianowa była reakcja odmiany 'Jonagold' na stymulację. W jabłkach tej odmiany wzrost zawartości fruktozy był niewielki (2 %) przy 44-procentowym wzroście stężenia glukozy.



Rys. 4. Zmiany zawartości glukozy i fruktozy w jabłkach odmiany 'Jonagold' stymulowanych elektromagnetycznie, w odniesieniu do próby kontrolnej.

Fig. 4. Changes in glucose and fructose level in apples of 'Jonagold' cultivar after stimulation by magnetic field and compared to control sample.

Jabłka wszystkich analizowanych odmian wykazały wzrost stężenia cukrów prostych po zastosowaniu pola magnetycznego o indukcji 100 μ T, szczególnie w połączeniu z częstotliwością 50 i 100 Hz. Jednocześnie obserwowano intensywniejszy wzrost zawartości glukozy w porównaniu z fruktozą (średnio o kilkanaście procent). Jest to zjawisko korzystne ze względu na szlak metaboliczny glukozy i fruktozy w organizmie ludzkim. Fruktoza ma niższy indeks glikemiczny, jednak niekorzystnie wpływa na gospodarkę lipidową organizmu, powodując większe obciążenie wątroby [9].



Rys. 5. Zmiany zawartości glukozy i fruktozy w jabłkach odmiany 'Ligol' stymulowanych elektromagnetycznie, w odniesieniu do próby kontrolnej.

Fig. 5. Changes in glucose and fructose level in apples of 'Ligol' cultivar after stimulation by magnetic field and compared to control sample.

Wnioski

1. Wykazano znaczący wpływ pola magnetycznego o indukcji 100 μT na zawartość ekstraktu w jabłkach stymulowanych tym polem. W porównaniu z próbą kontrolną w owocach eksperymentalnych było średnio o 7 % więcej ekstraktu.
2. W jabłkach poddanych magnetostymulacji wzrost poziom ekstraktu był zbliżony niezależnie od odmiany.
3. W owocach stymulowanych podczas dojrzewania polem magnetycznym o indukcji 100 μT wytworzyło się o 8 % więcej fruktozy i o 25 % – glukozy.
4. Do praktycznego użytku zaleca się magnetostymulację jabłek polem o indukcji 100 μT .
5. Metoda stymulacji polem magnetycznym owoców podczas ich dojrzewania może mieć praktyczne zastosowanie do kształtowania wybranych parametrów jakościowych owoców takich, jak zawartość: ekstraktu ogólnego, glukozy i fruktozy.

Badania zrealizowano w ramach projektu Stypendia dla doktorantów pt. „Podkarpacki fundusz stypendialny dla doktorantów”

Literatura

- [1] Balyavskaya N.A.: Biological effects due to weak magnetic fields on plants. *Advances in Space Research*, 2004, **34**, 1566-1574.
- [2] Baranowski P., Lipecki J., Mazurek W., Walczak R.T.: Detekcja uszkodzeń mechanicznych jabłek z wykorzystaniem termografii. *Acta Agrophysica*, 2005, **6 (1)**, 19-29.
- [3] Baranowski P.: Temperatura radiacyjna wybranych owoców i nasion jako parametr oceny ich jakości. *Acta Agrophysica. Rozprawy i Monografie*, 2008, **159(2)**, 6-10.
- [4] Bieniasz M., Małodobry M., Lech W.: Ocena plonowania i jakości owoców dziewięciu odmian truskawki. *Rocznik Akademii Rolniczej w Poznaniu*, 2007, **383**, 269-273.
- [5] Bujak K., Frant M.: Wpływ przedsewnej stymulacji nasion zmiennym polem magnetycznym na plonowanie pszenicy jarej. *Acta Agrophysica*, 2009, **15 (1)**, 19-29.
- [6] Czernyszewicz E.: Jakość owoców w ocenie konsumenckiej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **5 (78)**, 173-187.
- [7] Esitken A., Turan M.: Alternating magnetic field effects on yield and plant nutrient element composition of strawberry (*Fragaria x ananassa cv. camarosa*). *Acta Agric. Scand. (Section B - Soil & Plant Science)*, 2004, **54**, 135-139.
- [8] Funk R.H.W., Monsees T., Ozkucur N.: Electromagnetic effect – from cell biology to medicine. *Progress Histochem. Cytochem.*, 2009, **43**, 177-264.
- [9] Hames B.D., Hooper N.M.: *Metabolizm węglowodanów. Biochemia. Krótkie wykłady.* Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2004, ss. 305-351.
- [10] Kader A.: The role of post-harvest management in assuring the quality and safety of horticultural produce. *FAO Agric. Services Bull.*, 2004, **152**, 2-4.
- [11] Kornarzyński K., Pietruszewski S., Segit Z., Szwed-Urbaś K., Łacek R.: Wstępne badania wpływu stałego i zmiennego pola magnetycznego na szybkość wzrostu kielków pszenicy. *Acta Agrophysica*, 2004, **3 (3)**, 521-528.
- [12] Kornarzyński K., Pietruszewski S.: Wpływ zmiennego pola magnetycznego na kiełkowanie nasion o niskiej zdolności kiełkowania. *Acta Agrophysica*, 2008, **11 (2)**, 429-435.
- [13] Matsuda T., Asou H., Kobayashi M., Yonekura M.: Influences of magnetic fields on growth and fruit production of strawberry. *Acta Horticultura*, 1993, **348**, 378-380.
- [14] Patent nr P.399412: Sposób poprawy jakości owoców poprzez stosowanie magnetostymulacji.
- [15] Patent nr P.399624: Urządzenie generujące zmienne sygnały magnetyczne do stymulacji materiału biologicznego.
- [16] Piacentini M.P., Fraternali D., Piatti E., Ricci D., Vetrano F., Dacha M., Accorsi A.: Senescence delay and change of antioxidant enzyme levels in *Cucumis sativus* L. etiolated seedlings by ELF magnetic fields. *Plant Science*, 2001, **161 (1)**, 45-53.
- [17] Pietruszewski S., Kornarzyński K., Gładyszewska B.: Zastosowanie modelu analitycznego i symulacyjnego do opisu procesu kiełkowania nasion gryki poddanych przedsewnej biostymulacji polem elektrycznym i magnetycznym. *Technica Agraria*, 2003, **2 (1)**, 3-12.
- [18] PN-90/A-75101/02. Metoda refraktometryczna oznaczania ekstraktu ogólnego w przetworach owocowych i warzywnych.
- [19] PN-EN 12630: 2002. Soki owocowe i warzywno. Oznaczanie zawartości glukozy, fruktozy, sorbitolu i sacharozy. Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej.
- [20] Podleśny J., Pietruszewski S.: Rola stymulacji magnetycznej nasion w kształtowaniu odporności roślin bobiku na niedobór wody w podłożu glebowym. *Acta Agrophysica*, 2007, **9 (2)**, 449-458.

- [21] Podleśny J.: Wpływ stymulacji magnetycznej nasion na wzrost, rozwój i plonowanie roślin uprawnych. *Acta Agrophysica*, 2004, **4** (2), 459-473.
- [22] Rochalska M.: Wpływ zmiennego pola magnetycznego na zawartość chlorofilu w liściach roślin. *Mat. II Międz. Konf. Nauk. Agrolaser "Oddziaływanie pól elektromagnetycznych na środowisko rolnicze"*, 2003, Lublin 8-10.09.2003, ss. 130-131.
- [23] Rybiński W., Pietruszeski S., Kornarzyński K.: Influence of magnetic field with chemomutagen and gamma rays on variability of yielding parameters in barley. *International Agrophysics*, 2003, **17** (2), 85-91.
- [24] Ślawska-Waniewska A.: Wybrane zagadnienia współczesnego biomagnetyzmu. *Postęp fizyki. Wykład plenarny z XXXVII Zjazdu Fizyków Polskich w Gdańsku*, 2003, **55** (4), 157-161.
- [25] Wójcik S., Dziamba M., Pietruszewski S.: Wpływ promieniowania mikrofalowego na plonowanie i jakość technologiczną korzeni buraka cukrowego. *Acta Agrophysica*, 2004, **3** (3), 623-630.

CHANGES IN GLUCOSE AND FRUCTOSE IN APPLES EXPOSED TO CONSTANT AND SLOWLY CHANGING MAGNETIC FIELDS

S u m m a r y

The effect of magnetic fields on biological systems has not been completely identified. In the reference literature, there is a description of the effect of magnetic field on seeds (a pre-sowing stimulation) and animal organisms. There are a few research studies referring to the effect of those fields on the plant vegetation including the development of fruits during their growth and ripening. Therefore, the objective of the present research was to determine the impact of constant and slowly changing magnetic fields on some selected characteristics of apples. Variable magnetic fields were applied; their magnetic induction was between 5 mT to 100 mT at a frequency of 50 Hz and between 50 μ T and 150 μ T at a frequency ranging from 10 Hz to 100 Hz. Also, constant magnetic fields were applied that ranged between 5 and 100 mT. The three year field experiments resulted in a 7 % increase in the content of total extract in fruits stimulated by a slowly changing magnetic field that showed an induction level of 100 μ T. Owing to practical reasons, this magnetic field was found to be optimal. The most significant changes found after the stimulation performed referred to the levels of two basic monosaccharides: fructose and glucose.

Key words: apples, magnetic fields, extract, glucose, fructose ☒

PIOTR KAFEL, PAWEŁ NOWICKI, TADEUSZ SIKORA

PLANOWANIE W INTEGROWANIU SYSTEMÓW ZARZĄDZANIA W PRZEDSIĘBIORSTWACH BRANŻY SPOŻYWCZEJ

Streszczenie

Przedmiotem badań był sposób integracji systemów zarządzania w przedsiębiorstwach branży spożywczej. Badaniu poddano etap planowania opisany w specyfikacji PAS 99, będący jednym z elementów wspólnych systemów tworzących zintegrowany system zarządzania. Do badań wytypowano cztery organizacje, w których zostały wdrożone i poddane certyfikacji przynajmniej dwa znormalizowane systemy zarządzania. Przyjęto założenie, że badane organizacje powinny mieć wdrożony system HACCP. Badania miały charakter studium przypadków. W każdej organizacji przeprowadzono wywiady z przedstawicielami kierownictwa odpowiedzialnymi za funkcjonowanie systemów zarządzania w przedsiębiorstwie. Badania przeprowadzono w formie wywiadów pogłębionych, na podstawie wcześniej opracowanego scenariusza, zgodnego z wytycznymi PAS 99.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wszystkie analizowane organizacje były świadome konieczności zarządzania ryzykiem w przypadku wystąpienia sytuacji awaryjnych. W trzech przedsiębiorstwach funkcjonowały procedury związane z zarządzaniem ryzykiem, a w czwartej organizacji pracowano nad wdrożeniem takich procedur. W badanych organizacjach była jedna osoba odpowiedzialna za wszystkie wdrożone systemy zarządzania. Cele związane z bezpieczeństwem żywności stanowiły mniejszość w stosunku do wszystkich celów przyjętych w organizacji w ramach funkcjonujących systemów zarządzania. Wykazano, że wdrożenie i certyfikacja systemu na zgodność z wymaganiami normy ISO 22000 nie spowodowała istotnych zmian na mapie procesów oraz w sposobie postępowania w badanych organizacjach. Utrudnienia w integracji systemów (dotyczy to również elementu planowania) związane były głównie z funkcjonowaniem organizacji w międzynarodowych grupach, w których pewne reguły są ustalone odgórnie i nie ma możliwości ich zmiany.

Słowa kluczowe: integracja systemów zarządzania, planowanie, PAS 99:2006, ISO 22000, ISO 9001

Wprowadzenie

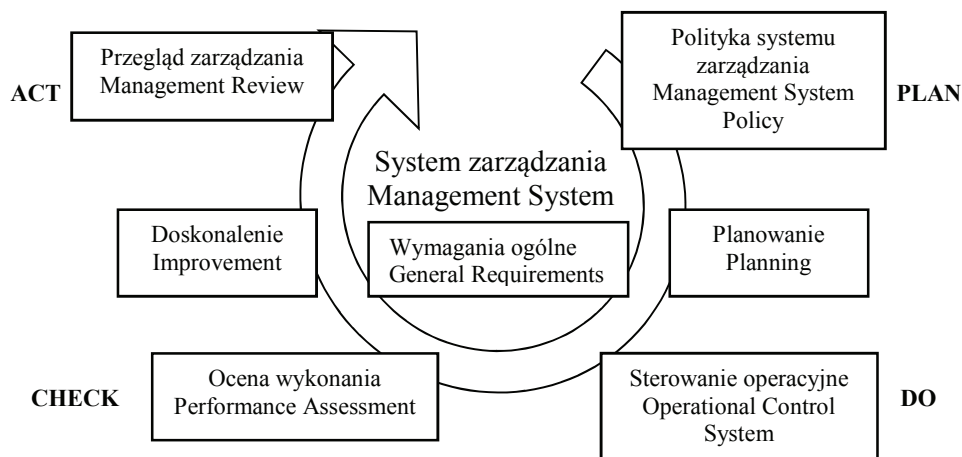
Duża liczba systemów zarządzania, na zgodność z którymi organizacje mogą się poddać certyfikacji, powoduje, że minimalny poziom integracji systemów zarządzania jest koniecznością, aby zapewnić sprawne funkcjonowanie jednostki [5]. Do tego celu

pomocne mogą być wytyczne dotyczące integracji systemów zarządzania zawarte w normach lub dokumentach normatywnych innych niż polskie. Możliwe jest integrowanie systemu lub jego certyfikacja na zgodność z tymi dokumentami. Jednym z nich jest PAS 99:2006 [6]. Brak ogólnie przyjętego międzynarodowego standardu zawierającego wytyczne, na zgodność z którymi można prowadzić audyty zintegrowanego systemu zarządzania (ZSZ), wskazywany jest jako istotna bariera integracji, co potwierdzają badania Douglasa i Glena [3].

System zarządzania jakością, opracowany zgodnie z normą ISO 9001, różni się od innych systemów (zarządzania środowiskowego – ISO 14001, bezpieczeństwa żywności – ISO 22000, HACCP) przede wszystkim podejściem ukierunkowanym na zaspokajanie potrzeb klientów, podczas gdy pozostałe systemy dodatkowo odnoszą się do innych zainteresowanych stron, tj. organizacji rządowych, opinii publicznej, społeczności lokalnych, grup konsumenckich oraz np. świadomych inwestorów. Właśnie dlatego przesłankami wdrażania zintegrowanych systemów zarządzania może być spełnienie wymagań wielu zainteresowanych stron. W rezultacie tego działania możliwe są następujące potencjalne korzyści [1, 4, 8, 13, 17, 18]:

- zwiększenie konkurencyjności przedsiębiorstwa,
- poprawa skuteczności i efektywności organizacji,
- unikanie powielania działań,
- zmniejszenie biurokracji poprzez eliminację powielania polityk, procedur i zapisów,
- ujednoczenie celów, procesów i zasobów,
- obniżenie kosztów, np. poprzez zmniejszenie liczby audytów wewnętrznych i zewnętrznych,
- dostępność wspólnych szkoleń i lepszej komunikacji na wszystkich szczeblach zarządzania.

W badaniach poddano analizie poziom integracji systemów zarządzania, wykorzystując jako dokument odniesienia wymagania PAS 99:2006. Dokument ten opracowany został przez brytyjską jednostkę certyfikującą BSI jako wytyczne PAS 99:2006 (Publicly Available Specification). W dokumencie tym zostały zawarte podstawowe wymagania, które mogą być użyte jako schemat integracji znormalizowanych systemów. Struktura dokumentu uwzględnia zastosowany w prawie wszystkich standardach spopularyzowany przez Deminga cykl PDCA [9]. Na rys. 1. przedstawiono model integracji systemów zarządzania zaproponowany przez autorów specyfikacji.



Rys. 1. Model zintegrowanego systemu zarządzania wg PAS 99.
Opracowanie własne na podstawie: [9, 11].

Fig. 1. Model of integrated management system according to PAS 99.
Source: the authors' own study based on [9, 11].

Celem przeprowadzonych badań była ocena stopnia wdrożenia zintegrowanego systemu zarządzania w przedsiębiorstwach branży spożywczej, dotycząca etapu planowania zgodnie z modelem zaproponowanym w wytycznych PAS 99. Wymagania dotyczące planowania ujęte w punkcie 4.3. specyfikacji to:

- 4.3.1. Identyfikacja i ocena aspektów, wpływów i ryzyka;
- 4.3.2. Identyfikacja wymagań prawnych i innych wymagań;
- 4.3.3. Planowanie gotowości;
- 4.3.4. Cele;
- 4.3.5. Struktura organizacyjna, role, odpowiedzialność i uprawnienia.

Material i metody badań

Badania przeprowadzono w grudniu 2011 roku. Wytypowano do nich cztery organizacje, w których zostały wdrożone i poddane certyfikacji przynajmniej dwa znormalizowane systemy zarządzania. Przyjęto założenie, że badane organizacje powinny mieć wdrożony system HACCP. Badania miały charakter studium przypadków. W każdej organizacji przeprowadzono wywiady z przedstawicielami kierownictwa organizacji, odpowiedzialnymi za funkcjonowanie systemów zarządzania w przedsiębiorstwie. Badania przeprowadzono w formie wywiadów pogłębionych na podstawie scenariusza opracowanego wcześniej zgodnie z wytycznymi PAS 99. Charakterystykę badanych organizacji przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Charakterystyka badanych organizacji.
Profile of the organizations surveyed.

Organizacja Organization	Charakterystyka / Profile
Organizacja 1. Organization 1.	Jeden z największych producentów piekarsko-ciastkarskich na Dolnym Śląsku. Organizacja wyróżnia się szerokim i różnicowanym asortymentem produkowanych wyrobów piekarskich jak np. pieczywo, ciasta oraz produkty trwałe. W skład przedsiębiorstwa wchodzi dwa duże obiekty produkcyjne – piekarnia rzemieślnicza i ciastkarnia przemysłowa oraz sklepy firmowe. W organizacji zatrudnionych jest około 500 pracowników.
Organizacja 2. Organization 2.	Zakład produkcyjny zlokalizowany w Małopolsce, należący do grupy kapitałowej, w skład której wchodzi zakłady produkujące puszki napojowe, puszki stalowe, zamknięcia do butelek, opakowania szklane oraz usługi deweloperskie. W skład grupy wchodzi fabryki zlokalizowane w 9 krajach świata. Badana fabryka produkuje puszki stalowe przeznaczone do pakowania żywności. Zakład zatrudnia ponad 250 pracowników. Zatrudnienie w całej grupie to ponad 3500 pracowników.
Organizacja 3. Organization 3.	Wiodący producent przypraw mokrych w Polsce, zatrudniający ponad 300 pracowników. Zakład produkcyjny zlokalizowany jest w Małopolsce. W asortymencie oferowanym przez firmę znajdują się sosy, majonezy, musztardy, keczupy i dresingi.
Organizacja 4. Organization 4.	Jeden z największych na świecie producentów rozpuszczalnych kaw na bazie zbóż i cykorii. Zakład produkcyjny zlokalizowany jest w Małopolsce. Ofertę firmy stanowią rozpuszczalne kawy i kawy zbożowe oraz napoje produkowane z ekstraktów zbóż, cykorii, kaw naturalnych i wielu wzbogacających dodatków. Przedsiębiorstwo zatrudnia ponad 250 pracowników.

Źródło: opracowanie własne / Source: The authors' own study.

Wszystkie badane organizacje są związane z branżą spożywczą. Trzy z nich to producenci żywności, a czwarta organizacja jest producentem opakowań do żywności. Wdrażane w tych organizacjach systemy zarządzania można podzielić na ogólne systemy zarządzania, które mogą funkcjonować w każdej organizacji bez względu na charakter produkcji oraz systemy i standardy oceny dostawców charakterystyczne dla branży spożywczej.

W tab. 2. przedstawiono systemy zarządzania funkcjonujące w badanych organizacjach. Systemy te były certyfikowane i są nadzorowane przez niezależne jednostki certyfikujące.

Tabela 2

Certyfikowane systemy w badanych organizacjach.
Certified systems in the organizations surveyed.

Organizacja 1. Organization 1.	Organizacja 2. Organization 2.	Organizacja 3. Organization 3.	Organizacja 4. Organization 4.
ISO 9001 ISO 22000 BRC	ISO 9001 ISO 22000	ISO 9001 ISO 14001 OHSAS 18001 BRC IFS Rozporządzenie Rady (WE) nr Council Regulation (EC) No. 834/2007 and NOP ISO 22000 Certyfikat koszerności Kosher Certificate AQAP 2110	ISO 9001 HACCP (Codex Alimentarius) IFS Certyfikat Halal / Halal Certif- icate Certyfikat koszerności Kosher Certificate Rozporządzenie Rady (WE) nr Council Regulation (EC) No. 834/2007

Źródło: opracowanie własne / Source: the authors' own study.

W organizacjach funkcjonuje wiele systemów zarządzania, co powoduje konieczność przynajmniej częściowej ich integracji. Wdrożenie co najmniej dwóch systemów w jednej organizacji jest bardzo popularne w polskich organizacjach, co potwierdzają badania przeprowadzone przez Czuprynę i Maleszkę [2]. Integracja systemów zarządzania jest procesem ciągłym i w dużej mierze zależy od kolejności wdrażanych w organizacji systemów zarządzania. W przypadku badanych firm kolejność wdrażania i certyfikacji systemów była podobna. Wszystkie badane organizacje jednocześnie wdrożyły system zarządzania jakością zgodny z wymaganiami normy ISO 9001 oraz system bezpieczeństwa żywności HACCP. Oba systemy poddane zostały certyfikacji, przy czym w organizacjach 1. i 2. podstawą certyfikacji była duńska norma DS 3027:2002, a w organizacjach 3. i 4. podstawę certyfikacji stanowił Codex Alimentarius. Wydana w 2005 roku norma ISO 22000 stała się impulsem dla 1. i 2. organizacji do wdrożenia wymagań tej normy. Nastąpiła więc zamiana dokumentu odniesienia w procesie certyfikacji z normy DS 3027:2002 na model zgodny z normą ISO 22000:2005.

Certyfikacja na zgodność ze standardami dostawców stanowi ułatwienie procesu negocjacyjnego w branży spożywczej [7, 10], dlatego też badane organizacje zdecydowały się na dostosowanie swojej produkcji do tych wymagań, a następnie na ich certyfikację. Standard zgodny z wymaganiami BRC został wdrożony w organizacji pierwszej i trzeciej. Standard zgodny z wymaganiami IFS został wdrożony w organiza-

cji 3. i 4. W przypadku 2. organizacji, która zajmuje się produkcją opakowań do żywności, trwają obecnie prace nad przystąpieniem do certyfikacji na zgodność ze standardem BRC (BRC/IoP). Produkcja dodatkowo jest kontrolowana przez dużych odbiorców opakowań według własnych standardów oceny.

Badane organizacje przystąpiły również do wdrożenia i certyfikacji części swojej produkcji na zgodność ze specyficznymi programami. Za programy takie uznać można produkcję żywności ekologicznej oraz produkcję żywności spełniającą wymagania różnych grup wyznaniowych. Wymagania związane z przetwórstwem produktów ekologicznych określone zostały w rozporządzeniu (WE) 834/2007 [14] oraz w szczegółowych rozporządzeniach wykonawczych. Spełnienie wymagań określonych w tych rozporządzeniach pozwala 3. i 4. organizacji na oznaczanie swoich produktów znakiem rolnictwa ekologicznego i ich sprzedaż na terenie UE. Dodatkowo 3. organizacja, która w badanej grupie firm ma najwięcej wdrożonych systemów, poddała swoje produkty ekologiczne certyfikacji na zgodność z wymaganiami rynku amerykańskiego – NOP (National Organic Program). Pomimo niewielkich różnic w wymaganiach standardu europejskiego i amerykańskiego, dostrzeganych przez ekspertów, jak i konsumentów [16], dotyczącego produkcji ekologicznej, organizacja chcąc eksportować swoje produkty musiała poddać się certyfikacji na zgodność z obydwoma standardami.

Wymagania związane z produkcją żywności przeznaczoną dla wyznawców islamu oraz judaizmu potwierdzone odpowiednio certyfikatem Halal oraz certyfikatem koszerności zostały wprowadzone w 4. organizacji. Organizacja 3. prowadzi część produkcji zgodnie z wymaganiami koszerności.

W 3. organizacji wdrożono dodatkowo system zarządzania środowiskowego (ISO 14001), system zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy (OHSAS 18001) oraz wymagania NATO dotyczące zapewnienia jakości w projektowaniu, pracach rozwojowych i produkcji (AQAP 2110).

Wybór jednostek certyfikujących kolejne systemy zarządzania wskazuje na przywiązanie do jednostki, która przeprowadziła wcześniejsze procesy certyfikacji. Związane jest to z możliwością obniżenia kosztów certyfikacji poprzez prowadzenie audytów połączonych oraz znajomość procedur w danej jednostce certyfikującej [15]. W przypadku 3. i 4. organizacji poszczególne systemy certyfikowane były przez więcej niż jedną jednostkę certyfikującą, ponieważ brak jest organizacji, która proponowałaby tak szeroki zakres usług certyfikacyjnych.

Tylko w jednej z badanych organizacji pełnomocnik ds. zarządzania systemami przyznał, że rozważa się możliwość zaprzestania certyfikacji systemu zarządzania jakością, tłumacząc to powielaniem się wymagań dotyczących zarządzania jakością w normie ISO 22000. Tym niemniej, bezpośrednie koszty certyfikacji dodatkowego systemu w skali całej organizacji są niewielkie i prawdopodobnie kontynuowana będzie równolegle certyfikacja obu systemów. Pełnomocnik zwrócił również uwagę na

fakt, że niektórzy odbiorcy w procedurach oceny dostawców wymagają wdrożonego systemu ISO 9001, a nie ISO 22000. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku standardów oceny dostawców, które według ankietowanych różnią się wyłącznie detalami. Ponoszenie kosztów certyfikacji na zgodność zarówno z BRC, jak i IFS nie generuje żadnej wartości dodanej w obszarze doskonalenia systemu zarządzania. Decyzja związana z kontynuacją certyfikacji poszczególnych systemów wynika więc raczej z przesłanek zewnętrznych, a nie z przekonania o możliwości doskonalenia systemu zarządzania. Pomimo pewnych zastrzeżeń ze strony osób odpowiedzialnych za systemy zarządzania, wszystkie badane organizacje będą kontynuowały certyfikację wdrożonych systemów.

Badane organizacje starają się łączyć procesy certyfikacji, tak, aby możliwe było zmniejszenie jej kosztów. Ze względu na dużą liczbę wdrażanych systemów żadna z badanych organizacji nie prowadziła audytu połączonego wszystkich systemów, jednak starają się łączyć np. audyt na zgodność z wymaganiami normy ISO 9001 i ISO 22000. Jedynie w organizacji 3. wszystkie procesy certyfikacji przeprowadza się oddzielnie i w różnych terminach.

Wyniki i dyskusja

Podjęcie procesowe zaproponowane w normie ISO 9001 ma swoje odzwierciedlenie również w wymaganiach PAS 99:2006 dotyczących zintegrowanego systemu zarządzania [11]. Konieczna jest m.in. identyfikacja oraz określenie powiązań procesów niezbędnych do realizacji celów określonych systemów zarządzania. Wszystkie badane organizacje wdrożyły podejście procesowe, a ogólne powiązania pomiędzy procesami przedstawione zostały na mapach procesów. W przypadku pierwszych trzech organizacji istnieje jedna mapa zawierająca wszystkie procesy zachodzące w organizacji. W 4. przedsiębiorstwie opracowane zostały oddzielne mapy procesów zawarte w dokumentacji systemu ISO 9001 i systemu HACCP.

W badanych przedsiębiorstwach sprawdzono, czy po wdrożeniu i certyfikacji systemu zgodnego z wymaganiami normy ISO 22000 zostały dokonane zmiany na mapie procesów. W 1. organizacji wdrożenie i certyfikacja systemu na zgodność z wymaganiami normy ISO 22000 nie spowodowała żadnych zmian na mapie procesów. Zmiany wprowadzone w wyniku wdrożenia wymagań normy ISO 22000 w badanej organizacji były niewielkie, ponieważ organizacja ta już wcześniej miała wdrożony i funkcjonujący system HACCP. Podobna sytuacja miała miejsce w 2. i 3. organizacji, gdzie zmiany po wdrożeniu systemu zgodnego z ISO 22000 dotyczyły podprocesów, które nie są przedstawione na głównej mapie procesów. Powyższe zmiany nie miały również wpływu na mierniki procesów ustalone wcześniej w badanych organizacjach.

W przypadku 4. organizacji księga jakości oraz księga HACCP nie są ze sobą zintegrowane. W organizacji tej funkcjonują dwie odrębne mapy procesów, co dla pełno-

mocnika odpowiedzialnego za te systemy jest trudne do efektywnego zarządzania nimi. Pełniejsza integracja w tym zakresie jest niemożliwa, co wiąże się z międzynarodowym charakterem organizacji, w której funkcjonuje narzucony model zarządzania (w tym dokumentacji). Wdrożenie i certyfikacja systemu HACCP była możliwa, jednak dokumentacja zgodna z wymaganiami normy ISO 9001 musiała pozostać niezmienną i spójną w ramach całej grupy.

Badane organizacje nie rozróżniają procesów, które mają istotny wpływ na realizację poszczególnych systemów zarządzania. Nie jest to również uwzględnione na mapach procesów. Przeprowadziły one jednak analizę ryzyka w celu określenia procesów, które mają najistotniejszy wpływ na jakość, bezpieczeństwo żywności i zadowolenie klienta.

Planowanie zintegrowanego systemu zarządzania, zgodne z wymaganiami PAS 99, obejmuje poza identyfikacją najważniejszych procesów w organizacji również identyfikację wymagań prawnych, planowanie awaryjne, planowanie celów oraz planowanie związane ze strukturą i odpowiedzialnością osób związanych z ZSZ [11].

Stopień integracji związany z identyfikacją wymagań prawnych oraz innych wymagań, które mogą mieć znaczenie dla organizacji, został poddany analizie w badanych organizacjach. W 1. organizacji identyfikacja wymagań prawnych wykonywana jest przez dwie osoby: pełnomocnika ds. ZSZ oraz prawnika. Dostępny jest wykaz aktów prawnych dotyczących produktu, który na bieżąco jest aktualizowany. Raz w roku przeprowadzany jest formalny przegląd wymagań prawnych, czego potwierdzeniem jest podpis prawnika pod wykazem.

W 2. organizacji za przegląd wymagań prawnych odpowiada dział zapewnienia jakości. W dziale tym zbierane są wszystkie wymagania prawne związane z wyrobem, łącznie z wymaganiami środowiskowymi. Dowody potwierdzające prawidłową identyfikację odpowiednich wymagań prawnych stanowi dokumentacja, na podstawie której w dziale zapewnienia jakości opracowuje się dla poszczególnych wyrobów deklaracje zgodności.

W 3. organizacji, w której liczba wdrożonych systemów zarządzania jest bardzo duża, wyznaczonych jest kilka osób odpowiedzialnych za określenie wymagań prawnych, które dotyczą poszczególnych systemów i nadzór nad ich zmianami. Osoba odpowiedzialna w firmie za dany obszar, prowadzi rejestr dokumentów (wymagań prawnych), dystrybuowany z wykorzystaniem rozdzielników, przeglądany co 2 tygodnie przez pełnomocnika ds. jakości. Formalne zatwierdzenie raportów wykonywane jest raz w roku.

W 4. organizacji potwierdzenie przeprowadzenia przeglądu wymagań prawnych w odniesieniu do wyrobów prowadzone jest przez szefa kontroli jakości. Przegląd prowadzony jest na bieżąco, a zapisy potwierdzające ich wykonanie opracowywane są raz na pół roku, chyba że sytuacja wymaga częstszych zmian.

Planowanie na wypadek zdarzeń awaryjnych w organizacjach pozwala na minimalizację skutków takich zdarzeń. Wymagania zawarte w PAS 99 zachęcają organizacje do opracowania procedur na wypadek nieprzewidzianych zdarzeń czy też potencjalnych sytuacji kryzysowych. Przy uwzględnieniu specyfiki sektora, w którym działają badane organizacje, jednym z elementów związanych z planowaniem awaryjnym jest prowadzenie symulacji wycofania produktów potencjalnie niebezpiecznych. Wszystkie badane organizacje przeprowadzają takie działania, ponieważ wynikają one również z wymagań zawartych w standardach dostawców (BRC, IFS). Badane organizacje przeprowadzają takie działania raz w roku, dodatkowo podczas audytów wewnętrznych prowadzona jest weryfikacja systemu identyfikowalności. W każdej z badanych organizacji opracowane zostały procedury działania na wypadek konieczności przeprowadzenia wycofania produktu z rynku, jednak w ostatnim roku żadna z organizacji nie musiała z takiej procedury korzystać.

W ramach zarządzania ryzykiem zidentyfikowanym w organizacji można przyjąć różne strategie działania. Do najważniejszych zalicza się minimalizację ryzyka, np. poprzez stosowanie standardów higienicznych, ubezpieczenie, przenoszenie ryzyka na dostawców lub też świadome tolerowanie ryzyka. Postępowanie w przypadku zdarzeń awaryjnych powinno obejmować nie tylko zagrożenia wynikające z wprowadzenia na rynek produktów niebezpiecznych. W organizacjach 1., 2. i 3. wprowadzone zostały takie procedury, a w organizacji 4. trwają prace w tym zakresie. W 1. i 3. firmie opracowane zostały specjalne plany postępowania na wypadek sytuacji kryzysowych, które określają sposób działania w przypadku awarii, problemów z mediami, pożaru czy też bioterroryzmu. W 3. organizacji dodatkowo wszystkie sytuacje kryzysowe omawiane są w czasie przeglądów zarządzania wykonywanych przez kierownictwo organizacji. W ramach całej grupy 2. organizacji stworzono oddzielny dział zarządzania ryzykiem, który jest odpowiedzialny za identyfikację ryzyka biznesowego i dalsze postępowanie z nim. Opracowywane są odpowiednie strategie lub działania oraz procedury postępowania. W ramach tych działań planuje się również ciągłość produkcji. W grupie badanych organizacji tylko jedna przyznała się do wystąpienia w ostatnim okresie sytuacji kryzysowej, która spowodowała tygodniowy przestój linii produkcyjnej.

W zintegrowanym systemie zarządzania planowanie głównych celów systemowych powinno być prowadzone wspólnie i wynikać z opracowanej polityki ZSZ. We wszystkich badanych organizacjach planowanie takie jest przeprowadzane wspólnie. W przypadku 3. organizacji dodatkowo planowane są na niższym poziomie cele szczegółowe, oddzielnie do poszczególnych wdrożonych systemów zarządzania.

PAS 99 zakłada wspólne działania w zakresie określania zadań i obowiązków osób, które niezależnie od innej odpowiedzialności obejmują [11]:

- zapewnienie, że ZSZ jest ustanowiony, wdrożony i funkcjonuje zgodnie z wymaganiami PAS 99 oraz poszczególnych systemów zarządzania,

- przekazywanie najwyższemu kierownictwu sprawozdań dotyczących funkcjonowania ZSZ, łącznie z sugestiami dotyczącymi jego doskonalenia.

Powyższe wymagania są analogiczne do wymagań normy ISO 9001 w punkcie 5.5.2., dotyczących przedstawiciela kierownictwa [12].

Wszystkie badane organizacje wdrożyły wymagania normy ISO 9001, w związku z czym została w nich wskazana osoba odpowiedzialna za system zarządzania jakością, organizacje zostały poproszone o informacje, czy po wdrożeniu kolejnych systemów i ich integracji przedstawiciel kierownictwa jest obecnie odpowiedzialny za ZSZ. We wszystkich badanych organizacjach jest jedna osoba odpowiedzialna za wdrożone systemy zarządzania i to ona odpowiada za ich integrację. Przedstawiciel kierownictwa (w przypadku 3. organizacji dyrektor), odpowiada za doskonalenie ZSZ, jednak wszyscy pracownicy mogą wpływać na planowanie celów systemu. W 4. organizacji istnieje formalna procedura określająca zaangażowanie pracowników w formułowanie celów systemu zarządzania.

Na podstawie analizy celów określonych przez badane organizacje wskazano, że cele związane z bezpieczeństwem żywności stanowią mniejszość w stosunku do wszystkich ustanowionych w organizacji. Wyłącznie w 3. firmie cele związane z bezpieczeństwem żywności stanowią większość.

Wnioski

1. We wszystkich badanych organizacjach istnieje świadomość konieczności zarządzania ryzykiem w przypadku wystąpienia sytuacji awaryjnych. W trzech przedsiębiorstwach funkcjonują procedury związane z zarządzaniem ryzykiem, a w czwartej organizacji podjęto prace nad wprowadzeniem takich procedur.
2. W badanych organizacjach jest jedna osoba odpowiedzialna za wszystkie wdrożone systemy zarządzania.
3. Cele związane z bezpieczeństwem żywności stanowią mniejszość w stosunku do wszystkich ustanowionych w organizacji celów w ramach funkcjonujących systemów zarządzania.
4. Wdrożenie i certyfikacja systemu na zgodność z wymaganiami normy ISO 22000 nie spowodowała istotnych zmian na mapie procesów oraz w sposobie postępowania w badanych organizacjach.
5. Utrudnienia w integracji systemów (dotyczy to również elementu planowania) związane są głównie z funkcjonowaniem organizacji w międzynarodowych grupach, w których pewne reguły są ustalone odgórnie i nie ma możliwości ich zmiany.

Literatura


- [1] Bernardo M., Casadesús M., Karapetrovic S., Heras I.: How integrated are environmental, quality and other standardized management systems? An empirical study. *J. Cleaner Prod.*, 2009, **17**, **8**, 742-750.
- [2] Czupryna M., Maleszka A.: Prywatne standardy żywnościowe w Polsce. *Problemy Jakości*, 2008, **6**, 21-26.
- [3] Douglas A., Glen D.: Integrated management systems in small and medium enterprises. *Total Quality Manag.*, 2000, **11**, **4-6**, 686-690.
- [4] Jørgensen T., Remmen A., Mellado M.: Integrated management systems - three different levels of integration. *J. Cleaner Prod.*, 2006, **14**, **8**, 713-722.
- [5] Kafel P., Sikora T.: Integracja systemów zarządzania. *Problemy Jakości*, 2011, **8**, 2-6.
- [6] Kafel P., Sikora T.: Integrated Management Systems Certification – Survey Results. *J. Economics and Organization of Future Enterprise*, 2010, **1**, 45-53.
- [7] Karaman A., Cobanoglu F., Tunalioglu R., Ova G.: Barriers and benefits of the implementation of food safety management systems among the Turkish dairy industry: A case study. *Food Control*, 2012, **25**, 732-739.
- [8] Klefsjö B., Bergquist B., Garvare R.: Quality management and business excellence, customers and stakeholders. *The TQM J.*, 2008, **20**, 120-129.
- [9] Kleniewski A.: Integracja systemów zarządzania – specyfikacja PAS 99:2006. *Problemy Jakości*, 2007, **10**, 12-17.
- [10] Parker J., Wilson R., Le Jeune J., Rivers L., Doohan D.: An expert guide to understanding grower decisions related to fresh fruit and vegetable contamination prevention and control. *Food Control*, 2012, **26**, 107-116.
- [11] PAS 99:2006 Publicly Available Specification. Specification of common management system requirements as a framework for integration.
- [12] PN-EN ISO 9001:2008. Systemy zarządzania jakością. Wymagania.
- [13] Poksinska B., Dahlgard J., Eklund J.: Implementing ISO 14000 in Sweden: motives, benefits and comparisons with ISO 9000. *Int. J. Quality Reliability Manag.*, 2003, **20**, **5**, 585-606.
- [14] Rozporządzenie Rady (WE) nr 834/2007, z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych i uchylające rozporządzenie (EWG) nr 2092/91. *Dz. U. L 189 z 20.7.2007*.
- [15] Santos G., Mendes F., Barbosa J.: Certification and integration of management systems: the experience of Portuguese small and medium enterprises. *J. Cleaner Prod.*, 2011, **19**, 1965-1974.
- [16] Sawyer E., Kerr W., Hobbs J.: Consumer preferences and the international harmonization of organic standards. *Food Policy*, 2008, **33**, 607-615.
- [17] Tari J.J., Molina-Azorin J.F.: Integration of quality management and environmental management systems: Similarities and the role of the EFQM model. *TQM J.*, 2010, **22**, **6**, 687-701.
- [18] Zutshi A., Sohal A.: Integrated management systems. The experiences of three Australian organizations. *J. Manuf. Technol.*, 2005, **16**, **2**, 211-232.

PLANNING IN INTEGRATION OF MANAGEMENT SYSTEMS IN FOOD SECTOR ENTERPRISES

S u m m a r y

The research subject was a method of integrating management systems in food sector enterprises. A planning phase as described in the PAS 99 specification was studied as one of the elements of the joint systems constituting an integrated management system. Four organizations were selected for the study, where at least two standardized management systems were introduced and certified. It was assumed that the investigated organizations should have an implemented HACCP system. The research study was a case study. In every organization, the employees responsible for the operation of management systems in the enterprise were interviewed. The study was performed in the form of in-depth interviews based on a pre-developed scheme according to the PAS 99 guidelines.

Based on the research results, it was found that all the organizations surveyed were aware of the fact that in the case of emergency situations, risk management was a must. In three enterprises, the risk management procedures were implemented and in operation; in the fourth organization, the employees worked at implementing those procedures. In all the organizations, there was one person responsible for all the implemented management systems. The objectives linked with food safety constituted a minority compared to all other objectives adopted in the organization within the scope of management systems in operation therein. In addition, it was proved that the implementation of the system and the ISO 22000 certification did not cause any significant changes in the map of processes or in the type of actions taken by the organizations surveyed. Impediments to the integration of systems (including the planning element) were mainly associated with the fact that those organizations operated within international groups, where some rules were established top-down with no possibility to change them.

Key words: integration of management systems, planning, PAS 99:2006, ISO 22000, ISO 9001 

HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA

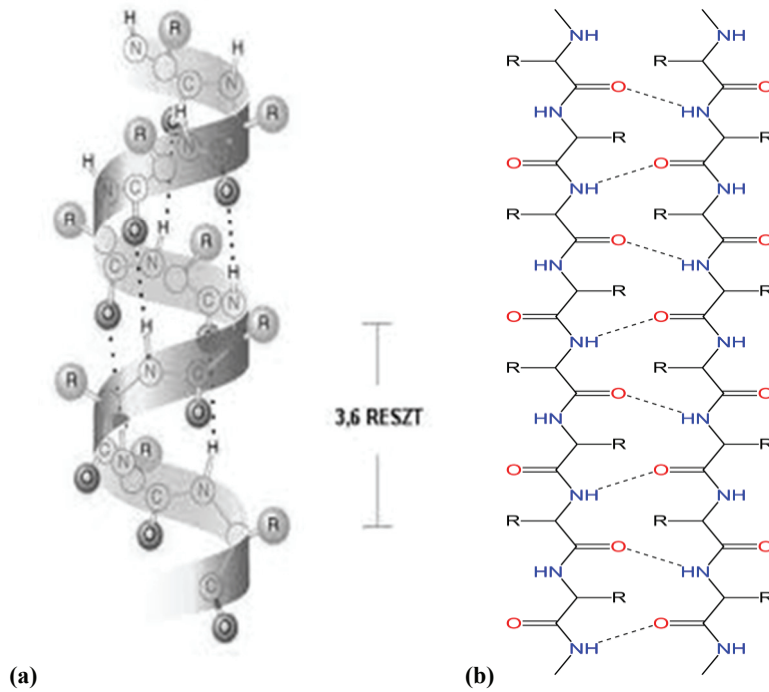
INTERAKCJE SKŁADNIKÓW ŻYWNOŚCI

Prezentujemy 14. część cyklu nt.: „Interakcje składników żywności”. Druk materiałów z tego cyklu rozpoczęliśmy w *Żywności* nr 1 (74), 2011.

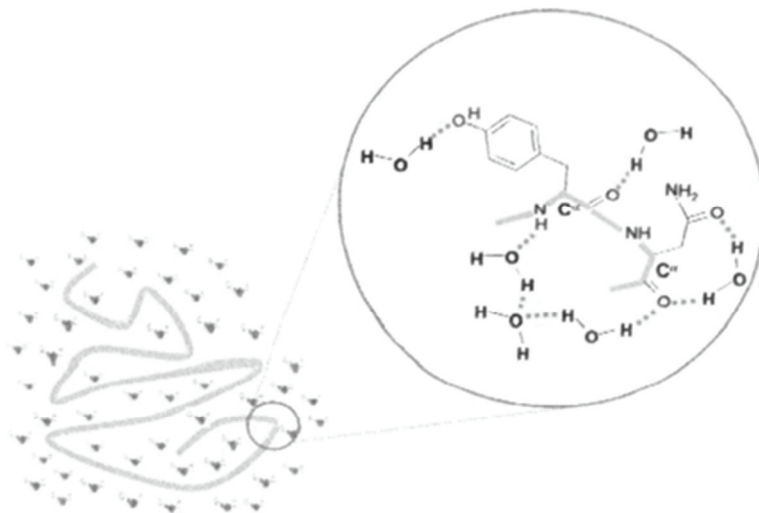
Pytanie: Jaka jest rola wiązań wodorowych w kształtowaniu struktury białek?

Wiązanie wodorowe pełni istotną rolę w strukturyzowaniu białka, co wynika z faktu, że energia wiązań wodorowych jest pośrednia pomiędzy oddziaływaniem van der Waalsa a wiązaniem kowalencyjnym. Powoduje to, że wiązania wodorowe mogą stosunkowo szybko powstawać i zanikać, co ma szczególne znaczenie w reakcjach biochemicznych, które zachodzą zwykle w temperaturze pokojowej. Główny łańcuch polipeptydowy składa się z 20 różnych aminokwasów połączonych wiązaniami peptydowymi utworzonymi z ich grup aminowych i karboksylowych. Grupy atomów N-H...O = C tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe determinujące, poza innymi wiązaniami i oddziaływaniami, konformację głównego łańcucha peptydowego odpowiedzialnego za tworzenie helikalnej bądź płaskiej struktury (rys. 1a i 1b).

Ze względu na powinowactwo do wody białka dzieli się na hydrofilowe i hydrofobowe. Woda wiązana jest w białku przez atomy tlenu i azotu wiązania peptydowego (wiązanie koordynacyjne) oraz grupy hydrofilowe łańcuchów bocznych aminokwasów poprzez zewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe lub siłami oddziaływań typu dipol-dipol (oddziaływania van der Waalsa). Takie zachowanie łańcuchów białkowych wykazali Pauling, Crey i Branson, a ich ilustrację przedstawiono na rys. 2.




Rys. 1. Helisa alfa i beta, struktura równoległa, białka stabilizowane wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi.



Rys. 2. Zachowanie się polimeru aminokwasowego złożonego z elementów hydrofilowych w wodzie.

Na rys. 2. przedstawiono fragment łańcucha polipeptydowego zawierającego dwa hydrofilowe łańcuchy boczne tyrozyny i asparaginy. W łańcuchu głównym naszkicowanym linią łamaną zaznaczono tylko grupy $-NH$, atomy węgla C^α oraz atomy tlenu należące do grupy karbonylowej. Przerywaną linią zaznaczone są wiązania wodorowe, tworzone przez cząsteczki wody z atomami należącymi do fragmentu łańcucha polipeptydowego i z atomami łańcuchów bocznych aminokwasów. W konsekwencji, cząsteczki białek hydrofilowych otoczone są płaszczem wodnym, który ma istotny wpływ na ich właściwości strukturalne oraz funkcjonalne. Białka hydrofilowe mogą czasem wiązać cząsteczki wody również wewnątrz własnej cząsteczki na skutek obecności w nich reszt aminokwasów polarnych, czemu towarzyszy zwiększenie objętości cząsteczek białka określane mianem pęcznienia. Podczas denaturacji białka niszczone są wiązania wodorowe. Związkiem chemicznym powodującym silne zburzenie wiązań wodorowych w białku jest mocznik. Mocznik należy do grupy związków chaotropowych. Związki te rozbijając wiązania wodorowe w białku, destabilizują jego strukturę i powodują denaturację. Warto dodać, że białka hydrofobowe są rozpuszczalne tylko w roztworach elektrolitów na skutek selektywnej adsorpcji z roztworu jonów jednego rodzaju, co powoduje, że białka te mają ten sam ładunek elektryczny, przez co utrzymują się w roztworze.

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. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko omawianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 29 marca 2013 r.

Polskie akty prawne

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 18 stycznia 2013 r. w sprawie wykazu artykułów rolno-spożywczych przywożonych z zagranicy oraz ich minimalnych ilości podlegających kontroli jakości handlowej (Dz. U. 2013 r., poz. 174).
Rozporządzenie zawiera wykaz 174 artykułów rolno-spożywczych przywożonych z zagranicy, które mogą być dopuszczone do obrotu w rozumieniu przepisów prawa celnego, oraz ich minimalne ilości podlegające kontroli jakości handlowej zawartych w załączniku do rozporządzenia.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 25 czerwca 2008 r. w sprawie środków dopuszczonych do skażania alkoholu etylowego (Dz. U. 2013 r., poz. 201).
Został ustalony wykaz 25 środków dopuszczonych do skażania alkoholu etylowego wraz z minimalną ilością ich zastosowania zawarty w załączniku do rozporządzenia.
3. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 8 lutego 2013 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej soków i nektarów owocowych (Dz. U. 2013 r., poz. 327).
Wprowadzono zmiany w rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 30 września 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej soków i nektarów owocowych.

Załącznik nr 1 do rozporządzenia zawiera szczegółowe wymagania w zakresie jakości handlowej soków i nektarów owocowych. W załączniku nr 2 podano minimalną zawartość soków owocowych lub przecierów owocowych w nektarach owocowych. W załączniku nr 3 zawarte są minimalne wartości w skali Brixu dla soków owocowych odtworzonych z zagęszczonego soku owocowego.

4. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych z dn. 28 lutego 2013 r. w sprawie organizacji oraz zasad i trybu wykonywania zadań przez Państwową Inspekcję Sanitarną Ministerstwa Spraw Wewnętrznych (Dz. U. 2013 r., poz.291).
W rozporządzeniu została określona organizację oraz zasady i tryb wykonywania zadań przez Państwową Inspekcję Sanitarną Ministerstwa Spraw Wewnętrznych. ☒

NOWE KSIĄŻKI

Różne odmiany jakości i ich praktyczne wykorzystanie

Kolman R.

Wydawnictwo: Placet, Warszawa 2013 rok, ISBN 978-83 374881753, stron 488, cena 59 zł.

Zamówienia: www.placet.pl

W książce scharakteryzowano pojęcie „jakość”. W sposób najbardziej ogólny jakość można zdefiniować jako stopień spełniania stawianych wymagań. Jakość jest obecna wszędzie – jakość życia, produktu, usługi. W pierwszej kolejności należy wyrazić jakość, aby następnie móc ją oceniać i doskonalić. W książce podjęto następujące zagadnienia: kwalitologia, wartościowanie, inżynieria jakości, jakość życia, przemiany jakościowe.

Ice Cream

[Lody]

Goff H. D., Hartel R. W.

Wydawnictwo: Springer, 2013 rok, ISBN 978-1-4614-6096-1, stron 462, cena 67,82 €.

Zamówienia: www.springer.com

Autorzy scharakteryzowali techniczne i naukowe aspekty dotyczące mrożonych deserów mlecznych, jak również przedstawili najnowsze wyniki badań. W książce zawarto informacje na temat aktualnych międzynarodowych regulacji prawnych w zakresie składu i znakowania mrożonych produktów mlecznych. Dokonano charakterystyki procesu produkcji lodów oraz dystrybucji wyrobów gotowych. Scharakteryzowano strukturę lodów, składniki w nich zawarte oraz określono termin przydatności do spożycia. Podano także dane techniczne urządzeń stosowanych w procesie technologicznym oraz sformułowano wskazówki praktyczne dotyczące produkcji tych wyrobów. Treść książki uzupełniają dane o produkcji i konsumpcji lodów w skali globalnej. Książka adresowana jest do pracowników produkcyjnych, kadry inżynierskiej, jak również do studentów kierunków związanych z żywnością.

Food Safety Management

Implementing a Food Safety Program in a Food Retail Business

[Zarządzanie bezpieczeństwem żywności. Wdrożenie programu bezpieczeństwa żywności w dystrybucji żywności]

King H.

Wydawnictwo: Springer, 2013 rok, ISBN 978-1-4614-6205-7, stron 130, cena 53,49 €.

Zamówienia: www.springer.com

W książce przedstawiono metody organizacji i zarządzania w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności. Opisano krok po kroku przykłady ciągłego doskonalenia w procesie spełniania obowiązków związanych z zapewnieniem bezpieczeństwa żywności. Zawarto cenne wskazówki dotyczące ustanowienia i utrzymania systemów zarządzania jakością żywności, organizacji pracy w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności. Podjęto również problematykę zarządzania ryzykiem oraz potrzeby szkoleń. Wskazano na sposoby budowania zasad ciągłego doskonalenia, wspierania spełniania obowiązków. Ponadto zwrócono uwagę na potrzebę odpowiednich relacji z jednostkami nadzoru nad jakością i bezpieczeństwem żywności, które powinny być zbudowane na naukowym podejściu i zgodności w zakresie wymagań prawnych.

Książka polecana jest dla specjalistów oraz kierowników, którzy zajmują się zarządzaniem i opracowywaniem systemów bezpieczeństwa żywności, jak również dla osób zajmujących się prawem żywnościowym, nauczycieli akademickich, studentów.

Sustainable Food Production

[Zrównoważona produkcja żywności]

Christou P., Savin R., Costa-Pierce B., Misztal I., Whitelaw B. (red.)

Wydawnictwo: Springer, 2013 rok, ISBN 978-1-4614-5797-8, stron 1869, cena 640,93 €.

Zamówienia: www.springer.com

Autorzy podjęli problem zrównoważonej produkcji żywności. W dyskusjach na temat zapewnienia żywności w obliczu rosnącej populacji ludzi na globie ziemskim coraz ważniejsze stają się zagadnienia dotyczące środowiska naturalnego oraz sprawiedliwości społecznej. W związku z tym autorzy szeroko omówili zagadnienia z zakresu produkcji zbóż, hodowli zwierząt, inżynierii genetycznej żywności, organizmów transgenicznych z punktu widzenia aspektów środowiskowych, etycznych, socjo-ekonomicznych i politycznych.

Food Safety: The Science of Keeping Food Safe

[Bezpieczeństwo żywności. Nauka o utrzymaniu bezpiecznej żywności]

Shaw I.C.

Wydawnictwo: Wiley-Blackwell, 2012 rok, ISBN 978-1-4443-3722-8, stron 440, cena 41,90 €.

Zamówienia: eu.wiley.com

Bezpieczeństwo żywności jest zagadnieniem stosunkowo nowym. Takie zagadnienia, jak zagrożenia ze strony żywności oraz sposoby ich zwalczania stały się przedmiotem uwagi dopiero na przestrzeni ostatnich 200 lat. Dla konsumentów XXI wieku jest nie do przyjęcia, że żywność może być potencjalnym źródłem zagrożenia dla zdrowia. Zdaniem konsumentów jest oczywiste, że żywność dostępna na rynku powinna być bezpieczna. W książce bezpieczeństwo żywności zostało przedstawione jako bardzo złożone zagadnienie, które odnosi się do mikrobiologii, chemii, standardów i wymagań prawnych, zarządzania ryzykiem. Autor omówił tematykę organizmów patogennych w żywności, pozostałości substancji chemicznych, naturalnych substancji toksycznych w żywności, bezpieczeństwa dodatków do żywności, alergenów w żywności. Oprócz zagadnień teoretycznych, autor przedstawił wiele wskazówek praktycznych i przykładów. Książka jest adresowana do studentów, osób zainteresowanych tą tematyką, jak również do specjalistów z tej dziedziny.

Opracowała: Magdalena Niewczas

TWÓRCY POLSKIEJ NAUKI O ŻYWNOSCI

POLSCY UCZENI PO II WOJNIE ŚWIATOWEJ PROF. DR HAB. ADAM NIEWIAROWICZ (1918 – 1993)



Profesor Adam Niewiarowicz urodził się 9 maja 1918 r. w Wilnie w rodzinie ziemiańskiej. W roku 1936 zdał maturę w gimnazjum im. Zygmunta Augusta w Wilnie. Kontynuując tradycję rodzinną, w roku 1936 podjął studia rolnicze na Uniwersytecie im. Stefana Batorego w Wilnie, które ukończył w roku 1947 na Wydziale Rolniczo-Leśnym Uniwersytetu Poznańskiego. W okresie wojny pracował głównie jako robotnik fizyczny i był aktywnym członkiem AK w Wilnie. W roku 1945 odbył służbę wojskową w szkole oficerskiej w Lublinie. W roku 1958 uzyskał stopień naukowy kandydata nauk (doktora) na podstawie pracy pt. „Zmiany jakościowe i ilościowe niektórych wolnych aminokwasów i peptydów podczas dojrzewania mięsa”. Promotorem pracy magisterskiej i doktorskiej prof. A. Niewiarowicza był prof. Józef Janicki. W roku 1962, na podstawie rozprawy pt. „Występowanie i zmiany niektórych amin podczas przechowywania mięsa świeżego i mięsa utrwalanego metodą radiacyjną” uzyskał stopień naukowy doktora habilitowanego i objął stanowisko docenta. W roku 1970 został mianowany profesorem nadzwyczajnym, a w roku 1978 profesorem zwyczajnym. W roku 1961 odbył 11-miesięczny staż naukowy w Instytucie Przemysłu Mięsnego i Mleczarskiego w Moskwie, a w latach 1965 - 66 prowadził badania naukowe w Iowa State University w USA. Władał językami: rosyjskim, litewskim, angielskim i francuskim.

Pracę zawodową rozpoczął w 1946 r. w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Poznaniu. W tym czasie zajmował się zagadnieniami konserwacji i przechowywania skór surowych. W latach 1948 - 1952 pracował w Centralnym Inspektoracie Standaryzacji jako inspektor w dziale produktów mięsnych i drobiarskich. W roku 1950 został zaangażowany na stanowisko starszego asystenta w Katedrze Technologii Rolnej WSR

w Poznaniu, a w roku 1966 został kierownikiem Zakładu Drobiarstwa w Katedrze Technologii Rolnej, którym kierował aż do przejścia na emeryturę. W 1991 r. Zakład został przekształcony w Katedrę Technologii Produktów Drobiarskich.

Oprócz głównego nurtu rozwoju naukowego, prof. A. Niewiarowicz współpracował z Instytutem Przemysłu Skórzanego, gdzie organizował pracownię skór surowych i kierował jej pracami do roku 1962. Ponadto od 1956 r. współpracował z Branżowym Laboratorium Badawczym Przemysłu Drobiarskiego w Poznaniu, gdzie pełnił funkcję doradcy naukowego i współwykonawcy prac badawczych. Dorobek naukowy prof. A. Niewiarowicza zawarty jest w około 170 publikacjach naukowych w czasopiśmie krajowych i zagranicznych. Był współautorem i redaktorem naukowym 8 podręczników i skryptów akademickich. Był współautorem 2 patentów: „Sposób wzbogacania karmy dla drobiu” oraz „Sposób wytwarzania środka polepszającego właściwości wyrobów mięsnych”. Profesor był promotorem 9 prac doktorskich i opiekunem pięciu przewodów habilitacyjnych. Jego uczniami są prof. dr hab. Jacek Kijowski i prof. dr hab. Jan Pikul.

Do wyróżniających osiągnięć prof. A. Niewiarowicza należy zaliczyć:

- zorganizowanie pracowni skór surowych w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Poznaniu, którą kierował w latach 1957 - 1962,
- zorganizowanie Zakładu Drobiarstwa w Katedrze Technologii Rolnej WSR w Poznaniu w roku 1966, który w roku 1991 został przekształcony w Katedrę Technologii Produktów Drobiarskich. Placówka ta w zakresie technologii i chemii mięsa drobiowego, jaj i produktów przemysłu drobiarskiego była jedynym ośrodkiem badawczo-dydaktycznym w Polsce, a swoją aktywnością i wynikami badawczymi zasługuje na miano szkoły naukowej liczącej się w kraju i poza jego granicami.

Z opracowań podręcznikowych na szczególną uwagę zasługują:

- „Technologia drobiu”, WPLiS, Warszawa 1965, trzy wydania, których prof. A. Niewiarowicz był współautorem i redaktorem naukowym,
- „Technologia jaj”, WNT, Warszawa 1979, dwa wydania.

Podkreślić należy również współudział Prof. Niewiarowicza w opracowaniu podręczników z zakresu analizy chromatograficznej składników żywności.

Z zakresu prac badawczych wymienić należy następującą problematykę:

- określenie przydatności wskaźnika TBA do oceny jakości tłuszczów w koncentratkach drobiowych,
- opracowanie metody konserwacji krwi i niejadalnych produktów ubocznych drobiu z użyciem kwasu siarkowego i pirosiarczanów sodu,
- badania termohydrolyzy pierza w celu uzyskania strawnej paszy dla drobiu,
- przemiany jakościowe i ilościowe niektórych wolnych aminokwasów i peptydów podczas dojrzewania mięsa,

- zmiany niektórych amin podczas przechowywania mięsa świeżego i mięsa utrwalanego metodą radiacyjną,
- zmiany poziomu białka kolagenu i tłuszczu w mięśniach jako kryterium określające właściwy wiek uboju drobiu,
- opracowanie metody oznaczania ilości jaj w pieczywie i w kremach cukierniczych,
- znaczenie ruchliwości żółtka jaj jako kryterium oceny jakości jaj,
- metody odcukrzania białka jaj przeznaczonego do produkcji albuminy krystalicznej,
- polepszenie funkcjonalności białek jaj przy użyciu enzymów amylolitycznych,
- metody radiacyjnego utrwalania przetworów z jaj i drobiu,
- metody wykrywania i zapobieganie powstawaniu mięsa wodnistego drobiu,
- opracowanie technologii przetwarzania ciepłego mięsa drobiowego,
- wykorzystanie mięsa drobiowego mechanicznie odkostnionego.

Wymienione badania miały charakter zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny. Zostały wyróżnione nagrodą zespołową I stopnia Ministra Nauki Szkolnictwa Wyższego i Techniki w roku 1980 oraz nagrodą II stopnia Państwowej Agencji Atomistyki w 1984 roku oraz indywidualną nagrodą I stopnia MNiSWT w 1988 za działalność dydaktyczno-wdrożeniową.

Działalność zawodowa prof. A. Niewiarowicza znalazła uznanie w formie wyboru: na członka World's Poultry Science Association i zaproszenie do wygłaszania referatów, na członka Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN od 1967 roku, na zastępcę przewodniczącego Rady Naukowo-Technicznej Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Drobiarstwa, na zastępcę przewodniczącego Rady Naukowej Centralnego Laboratorium Chłodnictwa oraz na członka Rady Naukowej Instytutu Przemysłu Skórzanego. Profesor został również zaangażowany przez FAO w latach 1974 - 1975 do współorganizowania Instytutu Drobiarstwa w Karaczi (Pakistan) oraz do projektowanej rzeźni i przetwórni drobiu w Etiopii w 1980 roku.

Profesor A. Niewiarowicz został odznaczony Krzyżem Kawalerskim OOP w 1973 roku, Odznaką Honorową miasta Poznania, Złotą Odznaką Zasłużony Pracownik Przemysłu Spożywczego i Skupu, Zasłużony Nauczyciel PRL.

Zmarł w Poznaniu 31 marca 1993 roku i został pochowany na cmentarzu parafialnym św. Jana Vianneya w Poznaniu. Właśnie minęła 20. rocznica Jego śmierci.

Prof. Adam Niewiarowicz był wzorem rzetelnego naukowca, wzorem kultury osobistej i etycznej postawy prawdziwego wychowawcy i nauczyciela. Cechowała Go skromność, życzliwość i szacunek dla wszystkich oraz umiejętność dzielenia się swoimi sukcesami.

Jacek Kijowski

TECHNOLOG ŻYWNOŚCI

INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI

Rok 23 Nr 2

kwiecień 2013

DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

Zarząd Główny

ZG PTTŻ jako lider zgłosił w partnerstwie z: Instytutem Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Federacją Polskich Banków Żywności, Centralnym Ośrodkiem Badań nad Opakowaniami i firmą Mlekovita projekt do konkursu Innowacje Społeczne pt.: „Model ograniczania strat i marnowania żywności – MOST”. Celem projektu jest opracowanie i wdrożenie do podmiotów (przedsiębiorstw) w łańcuchu żywnościowym procedur ograniczania strat i marnowania żywności na rzecz społeczeństwa, z wykorzystaniem innowacyjnego systemu MOST, na przykładzie sektora mleczarskiego, w tym lidera - firmy OSM Mlekovita i federacji organizacji społecznych – Banków Żywności. Założeniem projektu jest zdiagnozowanie i przeprowadzenie analizy strat i marnowania produktów żywnościowych na przykładzie wybranego łańcucha produkcji i dystrybucji, na podstawie których będzie możliwe opracowanie innowacyjnych procedur, mających na celu ograniczenie tych niekorzystnych zjawisk. Zaproponowane procedury będą oparte na obowiązkowym systemie HACCP.

WAŻNIEJSZE MIĘDZYKRAJOWE 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 ŻYWNOCI

Przy Zarządzie Głównym: **TCHIBO – WARSZAWA Sp. z o.o. Marki, BUNGE POLSKA Sp. z o.o. Karczew, HORTIMEX Plus Spółka komandytowa Konin.**
Przy Oddziale Małopolskim: **ZAKŁADY PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO BIELMAR Sp. z o.o., Bielsko-Biała.**

Material zawarty w Nr 2 (87)/2013 Biuletynu podano według stanu informacji do 15 kwietnia 2013 r. Materiały do Nr 3 (88)/2013 prosimy nadsyłać do 1 czerwca 2013 r. na adres Redakcji czasopisma.

KOMUNIKAT

Informujemy P.T. Autorów, że *Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne* publikujemy na stronie <http://www.pttz.org/zyw/index.html>

**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. Chełmońskiego 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	WSIiZ, 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. Waclaw Leszczyński Technologii Węglowodanów	UP, ul. Chełmońskiego 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