



ŻYWNOŚĆ

Nauka Technologia Jakość

FOOD

Science Technology Quality

Nr 2 (111)

Kraków 2017

Rok 24

Redaktor naczelny: prof. dr hab. Lesław Juszczyk; e-mail: rrjuszcz@cyf-kr.edu.pl; tel. 12 662-47-78
Zastępca redaktora naczelnego: dr hab. Mariusz Witczak; e-mail: rrwitcza@cyf-kr.edu.pl
Sekretarz redakcji (kontakt z autorami): mgr inż. Jadwiga Ślawska; e-mail: redakcja@pttz.org; tel. 12 662-48-30

Redaktorzy tematyczni: prof. dr hab. Grażyna Jaworska (żywność pochodzenia roślinnego), prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska (mikrobiologia, bezpieczeństwo i higiena żywności), prof. dr hab. Krzysztof Krygier (technologia tłuszczów, żywność funkcjonalna), prof. dr hab. Irena Ozimek (zachowania konsumentów na rynku żywności), prof. dr hab. Edward Pospiech (nauka o mięsie), dr hab. Anna S. Tarczyńska (mleczarstwo, zarządzanie jakością)

Redaktor językowy (język polski): dr Anna Piechnik

Native speaker: Stanley Holt (Bolton, UK)

Redaktor statystyczny: dr hab. Mariusz Witczak

Stali współpracownicy: dr Grażyna Morkis (Kraków)

Rada Naukowa: prof. dr hab. Tadeusz Sikora (przewodniczący), prof. dr hab. Barbara Baraniak, prof. dr hab. Nina Baryłko-Pikielna, prof. dr hab. Włodzimierz Bednarski, prof. dr hab. Janusz Czapski, prof. dr Henryk Daun (USA), prof. dr hab. Teresa Fortuna, prof. dr hab. Mariola Friedrich, prof. dr hab. Jan Gawęcki, prof. dr hab. Waldemar Gustaw, prof. dr Jerzy Jankun (USA), prof. dr hab. Agnieszka Kita, prof. dr Józef Korolczuk (Francja), prof. dr hab. Andrzej Lenart, prof. dr hab. Zdzisława Libudysz, prof. dr hab. Jan Oszmiański, prof. dr hab. Mariusz Piskula, prof. dr Jan Pokorny (Czechy), prof. dr Roman Przybylski (Kanada), prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, prof. dr Antoni Rutkowski, prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski, dr Andrzej Sośnicki (USA), dr Alina Surmacka-Szcześniak (USA), prof. dr hab. Krzysztof Surówka, 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).

WYDAWCA: POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI WYDAWNICTWO NAUKOWE PTTŻ

W latach 1994-1999 wydawcą czasopisma był Oddział Małopolski PTTŻ

© *Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków 2017*
Printed in Poland

e-ISSN 2451-0777 ISSN 2451-0769

Czasopismo w postaci elektronicznej jest wersją główną (pierwotną)

ADRES REDAKCJI: 30-149 KRAKÓW, ul. Balicka 122

Projekt okładki: Jolanta Czarnecka

Zdjęcie na okładce: mikelaptev-Fotolia.com

SKŁAD I DRUK:



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków

Tel. 608 024 572

e-mail: wn@akapit.krakow.pl; www.akapit.krakow.pl

ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość

Organ naukowy PTTŻ – kwartalnik

Nr 2 (111)

Kraków 2017

Rok 24

SPIS TREŚCI

Od Redakcji.....	3
AGATA ANTONIEWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA, AGATA ADAMSKA: Charakterystyka owoców pigwowca japońskiego oraz ich zastosowanie w przemyśle spożywczym	5
MARTA WILK: Soja źródłem cennych składników żywienia.....	16
DOROTA KOWALSKA: Zawartość chloropropanodioli w kwasowych hydrolizatach białek roślinnych i sosach sojowych	26
NATALIA KRZEMIŃSKA, GRAŻYNA BORTNOWSKA: Wpływ skrobi natywnej z kukurydzy woskowej na właściwości fizykochemiczne modelowych sosów przygotowanych z udziałem mięsa drobiowego.....	40
TERESA WITCZAK: Temperatura przejścia szklistego i krytyczne parametry przechowywania skrobi ziemniaczanej i jej pochodnych	51
ALICJA ZACHARA, DOROTA GAŁKOWSKA, LESŁAW JUSZCZAK: Występowanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wybranych produktach zbożowych.....	67
ANNA MIKULEC, STANISŁAW KOWALSKI, GABRIELA ZIĘĆ: Wpływ dodatku mąki jaglanej na jakość pieczywa.....	78
KAROLINA MICHALSKA, ROBERT KLEWICKI, MACIEJ WOJTCZAK: Odwadnianie osmotyczne mrożonych gruszek w roztworach sacharozy z dodatkiem wybranych soli wapnia	88
ALEKSANDRA M. KOCOT, MONIKA S. MRUK, MAGDALENA A. OLSZEWSKA: Fluorescencyjna hybrydyzacja <i>in situ</i> w identyfikacji i ocenie aktywności fizjologicznej <i>Lactobacillus</i> spp. w soku z jagód goji.....	106
IZABELA PODGÓRSKA, EWA SOLARSKA: Ocena jakości mikrobiologicznej herbat ziołowych w saszetkach	120
MAGDALENA OLEKSY, ELŻBIETA KLEWICKA: Selekcja bakterii z rodzaju <i>Lactobacillus</i> sp. wydajnych w syntezie egzopolisacharydów	130
MAŁGORZATA WRZOSEK, BEATA BILSKA, DANUTA KOŁOŻYŃ-KRAJEWSKA, KAROL KRAJEWSKI: Zastosowanie analizy ryzyka do opracowania innowacyjnego systemu ograniczania strat i marnowania żywności w handlu detalicznym (system MOST)	140
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym	156
LESŁAW JUSZCZAK: Nowe książki.....	160
Twórcy polskiej nauki o żywności: Prof. dr hab. inż. Bronisław Drozdowski (1928 - 2017)	164
XXII Sesja Naukowa Sekcji Młodej Kadry Naukowej „Żywność – dzisiaj i jutro”	168
Technolog Żywności.....	171

Zamieszczone artykuły są recenzowane

Czasopismo jest referowane przez: Chemical Abstracts Service, IFIS, Scopus, AGRO, BazEkon, Index Copernicus, CrossRef

FOOD. Science. Technology. Quality

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

No 2 (111)

Kraków 2017

Vol. 24

CONTENTS

From the Editor.....	3
AGATA ANTONIEWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA, AGATA ADAMSKA: Profile of Japanese quince fruit and its application in food industry	5
MARTA WILK: Soya as a source of valuable nutrients	16
DOROTA KOWALSKA: Content of chloropropanediols in acid hydrolysates of vegetable proteins and in soy sauces	26
NATALIA KRZEMIŃSKA, GRAŻYNA BORTNOWSKA: Effects of native waxy maize starch on physicochemical properties of model sauces made using poultry meat.....	40
TERESA WITCZAK: Glass transition temperature and critical storage parameters for potato starch and its derivatives	51
ALICJA ZACHARA, DOROTA GAŁKOWSKA, LESŁAW JUSZCZAK: Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in selected cereal products	67
ANNA MIKULEC, STANISŁAW KOWALSKI, GABRIELA ZIĘĆ: Effect of millet flour additive on bread quality	78
KAROLINA MICHALSKA, ROBERT KLEWICKI, MACIEJ WOJTCZAK: Osmotic dehydration of frozen pears in saccharose solutions with selected calcium salts added	88
ALEKSANDRA M. KOCOT, MONIKA S. MRUK, MAGDALENA A. OLSZEWSKA: Fluorescent <i>in situ</i> hybridization applied to identify and evaluate physiological activity of <i>Lactobacillus</i> spp. in goji berry juice	106
IZABELA PODGÓRSKA, EWA SOLARSKA: Assessment of microbiological quality of herbal teas in sachets	120
MAGDALENA OLEKSY, ELŻBIETA KLEWICKA: Screening of efficient exopolysaccharide-producing strains of <i>Lactobacillus</i> sp.....	130
MAŁGORZATA WRZOSEK, BEATA BILSKA, DANUTA KOŁOŻYŃ-KRAJEWSKA, KAROL KRAJEWSKI: Applying risk analysis to develop innovative food loss and waste reduction system in retail trade (MOST system)	140
GRAŻYNA MORKIS: Food problems in Polish and EU legislation	156
LESŁAW JUSZCZAK: Book reviews	160
Creators of the Polish food science: Prof. dr hab. inż. Bronisław Drozdowski (1928 - 2017).....	164
XXII Session of Young Scientific Staff „Food – Today and Tomorrow”	168
The Food Technologist.....	171

Only reviewed papers are published

Covered by: Chemical Abstracts Service, IFIS, Scopus, AGRO, BazEkon, Index Copernicus, CrossRef

OD REDAKCJI

Szanowni Czytelnicy,

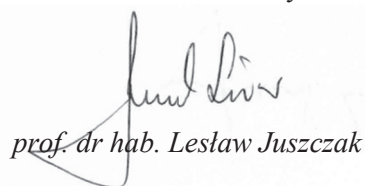
Przekazujemy Państwu nr 2 (111) czasopisma *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, w którym publikujemy artykuły naukowe o zróżnicowanej tematyce, zawierające wyniki badań z krajowych ośrodków zajmujących się szeroko pojętą nauką o żywności. Zapraszamy również do lektury tzw. działów stałych, gdzie zamieściliśmy m.in. informacje o wybranych konferencjach współorganizowanych przez PTTŻ.

Zapraszamy Państwa do odwiedzania strony internetowej Wydawnictwa pod adresem: <http://wydawnictwo.pttz.org>

Przypominamy również o zmianie adresu e-mail Redakcji i w związku z tym, korespondencję prosimy kierować na adres: redakcja@pttz.org

Kraków, czerwiec 2017 r.

Redaktor Naczelny



prof. dr hab. Lesław Juszcak

KOMUNIKAT

W roku 2017 Wydawnictwo Naukowe PTTŻ realizuje dwa zadania z zakresu upowszechniania publikacji naukowych, które ukazały się na łamach czasopisma *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*:

1. Digitalizacja publikacji naukowych wydanych w czasopiśmie *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* w latach 1994 - 2003 w celu zapewnienia otwartego dostępu do nich przez sieć Internet.
2. Utworzenie na stronie internetowej czasopisma bazy danych, która będzie podstawą do wyszukiwania oraz zainstalowanie wyszukiwarki do przeglądu tych danych.



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Oba zadania finansowane są w ramach umowy nr 727/P-DUN/2017 ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność upowszechniającą naukę.

AGATA ANTONIEWSKA, JAROSŁAWA RUTKOWSKA, AGATA ADAMSKA

CHARAKTERYSTYKA OWOCÓW PIGWOWCA JAPOŃSKIEGO ORAZ ICH ZASTOSOWANIE W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

Streszczenie

Celem pracy było usystematyzowanie aktualnej wiedzy dotyczącej charakterystyki, składu chemicznego i aktywności biologicznej owoców pigwowca japońskiego (*Chaenomeles japonica*) oraz przydatności technologicznej owoców i nasion. Wyniki wielu badań potwierdzają właściwości prozdrowotne owoców i ekstraktu *Chaenomeles japonica*. Owoce pigwowca zawierają związki polifenolowe – flawan-3-ole (katechinę, epikatechinę, oligomery procyanidyn). Głównymi związkami fenolowymi w owocach są proantocyjanidyny wykazujące potencjalne właściwości przeciwnowotworowe. Owoce pigwowca zawierają dużo kwasów organicznych, błonnika, pektyn oraz witaminy C. Należą one do grupy owoców o małej zawartości cukrów prostych oraz o dobrych proporcjach fruktozy i glukozy. Owoce pigwowca mogą być wykorzystywane jako naturalny składnik zakwaszający. Ze względu na niskie pH ($2,4 \div 2,9$) nie nadają się do bezpośredniego spożycia. Szczególne cechy sensoryczne owoców warunkują ich szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym jako surowca do produkcji soków, dżemów, przecierów i owoców kandyzowanych. Ponadto są one stosowane jako dodatek do herbat, jogurtów, lemoniad, lodów, twarogu czy wyrobów cukierniczych w celu polepszenia ich właściwości sensorycznych. Z powodzeniem są wykorzystywane jako składnik przetworów wieloskładnikowych, nadając produktom atrakcyjny i oryginalny smak oraz aromat. Wartościowym surowcem odpadowym powstającym w procesie przetwarzania owoców pigwowca japońskiego są nasiona, które mogą być wykorzystywane do pozyskiwania oleju technologią tłoczenia na zimno. Olej z nasion pigwowca charakteryzuje się małą zawartością pierwotnych i wtórnych produktów utleniania oraz składem porównywalnym ze składem powszechnie stosowanych olejów roślinnych.

Słowa kluczowe: pigwowiec japoński, właściwości przeciwtleniające, skład chemiczny, przemysł spożywczy

Mgr inż. A. Antoniewska, dr hab. J. Rutkowska, prof. nadzw. SGGW, dr inż. A. Adamska, Zakład Analiz Instrumentalnych, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa.

Kontakt: agata_antoniewska@sggw.pl

Wprowadzenie

Technolodzy żywności zainteresowani są wykorzystaniem niedocenianych lub mało znanych gatunków roślin. Obserwowany w dwóch ostatnich dekadach wzrost zainteresowania owocami pigwowca (*Chaenomeles*) wynika z możliwości ich uprawy w Europie. Jednak dostępna literatura dotycząca składu chemicznego owoców pigwowca jest ograniczona. W Polsce badania nad składem oraz zastosowaniem wybranych gatunków z rodzaju *Chaenomeles* jako surowca o wysokim potencjalnie przemysłowym od 1978 roku prowadziła Lesińska [8, 9, 10].

Owoce pigwowca są przykładem surowców o dużym potencjale przetwórczym. Z uwagi na wartość odżywczą i atrakcyjny aromat znalazły one wiele zastosowań w przemyśle spożywczym zarówno w Europie, jak i w Polsce. Pigwowiec japoński w porównaniu z innymi owocami krajowymi wyróżnia wysoka aktywność przeciwutleniająca i zawartość polifenoli [8, 14, 25].

Celem niniejszej pracy było przedstawienie aktualnego stanu i usystematyzowanie wiedzy na temat składu, właściwości prozdrowotnych oraz możliwości wykorzystania owoców pigwowca japońskiego.

Charakterystyka gatunku

Pigwowce (*Chaenomeles*) należą do rodziny różowatych (*Rosaecae*), podrodziny jabłkowych (*Pomoideae*). Do *Chaenomeles* zaliczane są cztery gatunki: *C. japonica* (Thumb) Lindl., *C. speciosa* (Sweet) Nakai, *C. cathayensis* (Hemsl.) Schenider, *C. tibetica* Yü oraz ich mieszańce ze względu na łatwość krzyżowania w obrębie rodzaju [12].

Pigwowiec japoński jest gatunkiem endemicznym wywodzącym się z Japonii, a w Europie pojawił się w 1869 roku. Dawniej ten krzew ceniony był głównie ze względu na walory dekoracyjne (ceglastoczerwone kwiaty) [8, 14]. Obecnie uprawy *C. japonica* obejmują całą strefę umiarkowaną, a największy areal znajduje się w takich krajach basenu morza Bałtyckiego, jak: Litwa, Łotwa, Estonia, Szwecja i Finlandia [4]. Krzewy *Chaenomeles japonica* nie wykazują specyficznych wymagań glebowych, a dodatkowo są stosunkowo odporne na zmienne warunki środowiska [8].

Charakterystyka morfologiczna owoców pigwowca

Owoce pigwowca są kuliste, o nieregularnych kształtach przypominających jabłko. Ich wielkość jest zróżnicowana, a masa nie przekracza 50 g. Niedojrzałe mają barwę zieloną, natomiast dojrzałe przybierają barwę żółtą i pokrywają się warstwą kutikuli, czasem pojawia się na nich rumieniec. Dojrzałe owoce są twarde o lekko lepkiej skórce, trwałym i silnym aromacie oraz cierpko-kwaśnym smaku. W komorze nasiennej owoców pigwowca znajduje się aż 50 ÷ 80 brązowych nasion (ich liczba jest róż-

nicowana). W miąższu owoców praktycznie nie występują komórki kamienne, a owoce po przekrojeniu długo zachowują barwę wyjściową. Pomimo cienkiej skórki owoce pigwowca dobrze znoszą transport i przechowywanie, w chłodnych warunkach zachowują świeżość nawet kilka miesięcy [8, 14].

Pigwowiec (C. japonica) a pigwa pospolita

Owoce rodzaju *Chaenomeles* (fot. 1) często mylone są z owocami pigwy pospolitej rodzaju *Pseudocydonia* (fot. 2). Wspomniane gatunki pomimo pewnych cech wspólnych wykazują wiele znaczących różnic w wymaganiach klimatycznych uprawy, budowie owoców czy składzie chemicznym [8]. Owoce pigwy mają kształt zbliżony do gruszki lub jabłka i masę średnią ok. 100 ÷ 200 g, co znacznie przekracza masę owoców pigwowca japońskiego i może być jednym z podstawowych kryteriów umożliwiającym identyfikację gatunku [28]. Ponadto nasiona w komorze nasiennej pigwy umieszczone są w galaretowatej masie, co nie występuje w przypadku pigwowca [8]. Dojrzały owoc pigwy cechuje się żółtą lub żółto-żółtą barwą, a charakterystyczną cechą jest pokrycie owocu kutnerem (gęstym meszkiem), który może ulec starciu podczas dojrzewania [28]. Znaczącą wadą owoców pigwy jest ich duża podatność na reakcje ciemnienia enzymatycznego [18]. Owoce pigwy pospolitej, podobnie jak pigwowca, należą do silnie aromatycznych, lecz wyczuwalne nuty zapachowe przypominają bardziej aromat pomarańczy czy ananasa [28].



Fot. 1. Owoce pigwowca japońskiego
Photo 1. *Chaenomeles japonica* fruit



Fot. 2. Owoce pigwy pospolitej
Photo 2. *Cydonia oblonga* Miller fruit

Skład chemiczny owoców pigwowca japońskiego

Owoce pigwowca japońskiego *C. japonica* należą do ubogich w cukry proste, przy zawartości glukozy trzykrotnie większej niż fruktozy, natomiast pozostałe cukry to głównie sacharoza oraz sorbitol należący do polioli. Zawartość cukrów redukujących oraz ich proporcje upodobią owoce pigwowca do owoców moreli, śliwek czy jeżyn, ale nie do jabłek, z którymi wykazują bliskie pokrewieństwo [25].

Poszczególne części owoców pigwowca japońskiego wykazują znaczącą zawartość cennego pod względem żywieniowym błonnika pokarmowego ($28 \div 38$ g/100 g suchych owoców), przy czym najwięcej występuje go w miąższu [26]. Średnia zawartość pektyn w owocach, wynosząca 11 g/100 g suchych owoców lub 1,4 g/100 g owoców świeżych dorównuje wartościom oznaczonym w jabłkach [27]. Owoce pigwowca japońskiego cechuje zawartość suchej masy w zakresie $13 \div 18$ %, zależnie od warunków klimatycznych podczas uprawy, w szczególności od stopnia nasłonecznienia [25, 27].

Niewątpliwie charakterystyczną cechą owoców pigwowca japońskiego jest wysoka kwasowość wynosząca $3,5 \div 4,5$ % [12, 25]. Wartości te przewyższają kwasowość oznaczoną w czarnych porzeczkach i są porównywalne z cytryną. W związku z powyższym owoce klasyfikowane są jako wybitnie kwaśne, nienadające się do bezpośredniego spożycia [25]. Kwasowość owoców pigwowca wynika z dużej zawartości kwasów organicznych głównie jabłkowego, chinowego i bursztynowego. Sok pozyskany z owoców pigwowca charakteryzuje również bardzo niska wartość pH ($2,4 \div 2,9$), porównywalna z odczynem soku z grejpfruta ($2,8 \div 3,0$) czy cytryny ($2,0 \div 2,3$) [19].

Zarówno owoce, jak i sok z pigwowca, zawierają stosunkowo dużo witaminy C, na poziomie $55 \div 92$ mg/100 g owoców, w zależności od odmiany [2, 19].

Owoce pigwowca japońskiego należą też do zasobnych w składniki mineralne: żelazo, magnez, fosfor, cynk, molibden, miedź [9].

Szczególnie cennymi składnikami występującymi w owocach pigwowca japońskiego są związki polifenolowe. Tarko i wsp. [25] stwierdzili silne właściwości przeciwutleniające owoców pigwowca (10512 μ M Trolox/100 g), jak również oznaczyli znaczną zawartość polifenoli ogółem (924 mg katechiny/100 g). Dużą zawartość polifenoli (645 mg/100 g sumy polifenoli) w owocach *C. japonica* potwierdzono również w innych badaniach [2]. Szczegółowe badanie profilu flawan-3-oli techniką HPLC-DAD/ESI-MS/MS wykazało obecność 20 związków, w tym m.in. katechiny, epikatechiny, procyanidyny B2 i B1, monomerów, dimerów, trimerów oraz pentamerów procyanidyn [1]. Co więcej przetworzone owoce także mogą być źródłem cennych proantocyjanidyn. Ponadto w owocni oznaczono glikozydy kwercetyny, kwas chlorogenowy oraz triterpeny kwasu ursolowego i oleanolowego [1, 14].

Kolejną cechą wyróżniającą owoce pigwowca japońskiego spośród innych gatunków rodzaju *Chaenomeles* jest bogaty i atrakcyjny profil zapachowy opisywany jako „kwiatowy”, „owocowy” czy „słodki”, na który składa się obecność wielu związków lotnych, głównie estrów, alkoholi oraz aldehydów i ketonów. Dominującymi związkami odpowiadającym za zapach *C. japonica* są alkohole: metanol, etanol i 1-penten-3-ol. Drugą grupą związków istotną w kształtowaniu aromatu są aldehydy. W świeżym soku *C. japonica* w największej ilości występował aldehyd walerianowy [7].

Aktywność biologiczna i właściwości prozdrowotne owoców pigwowca japońskiego

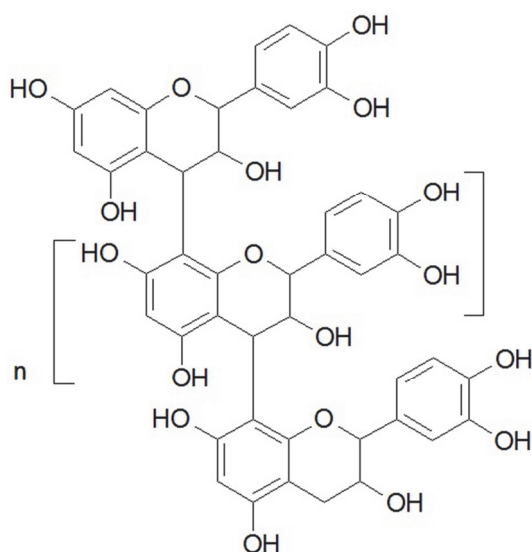
Zarówno duża zawartość polifenoli, charakteryzujących się aktywnością przeciwutleniającą, jak również ich bogaty profil, wpłynęły na zainteresowanie owocami pigwowca japońskiego jako środka stosowanego w różnych dolegliwościach w tradycyjnej medycynie chińskiej. Spożywanie owoców z rodzaju *Chaenomeles* zalecane było w: reumatyzmie, chorobie beri-beri, cholercie, czerwonce, zapaleniu jelit, jak również w łagodzeniu objawów biegunki i wymiotów [14]. Potwierdzono w sposób naukowy biologiczne i prozdrowotne właściwości poszczególnych gatunków pigwowców, wśród których najsilniejsze działanie wykazywał gatunek *C. speciosa*. Podkreśla się działanie przeciwzapalne, przeciwbólowe, przeciwskurczowe, antyoksydacyjne, immunoregulacyjne, przeciwbakteryjne, antynocycyptywne owoców tego gatunku [29]. Stwierdzono również, że metabolity wtórne obecne w poszczególnych gatunkach pigwowców mogą mieć zastosowanie w leczeniu choroby Parkinsona, jak również wykazują działanie ochronne na wątrobę [29]. W szczególności owoce pigwowca japońskiego mogą być wykorzystywane w terapii chorób żołądka [14].

Oligomery procyjanidyn obecne w ekstrakcie z owoców pigwowca japońskiego wykazują działanie hamujące aktywność metaloproteinaz macierzy MMP-2 i MMP-9. Wskazano więc na możliwość zastosowania frakcji polifenolowej w chemoprewencji nowotworów, gdyż wiadomo, że enzymy ze wspomnianej grupy pełnią określone funkcje w procesie rozwoju nowotworów. Konieczne jest jednak przeprowadzenie dalszych badań nad mechanizmami ich aktywności biologicznej [24]. Gorlach i wsp. [3] udowodnili, że ekstrahowane z owoców pigwowca japońskiego procyjanidyny wykazują aktywność proapoptotyczną komórek raka okrężnicy HT-29 oraz jelita grubego Caco-2. Ponadto wykazano, że większą aktywnością proapoptotyczną charakteryzują się frakcje o dużej zawartości wyższych oligomerów proantocyjanidynowych.

Procyjanidyny są przykładem związków występujących naturalnie, niewykazujących działania toksycznego, dostarczanych do organizmu człowieka wraz z codziennym pożywieniem. Związki te, podobnie jak antocyjany, ze względu na złożoną strukturę polimeryczną (rys. 1) jedynie w niewielkim stopniu ulegają wchłanianiu podczas pasażu przez układ pokarmowy, osiągając w ten sposób stężenie kilkuset mikromoli

w litrze treści jelitowej okrężnicy. Dzięki temu procyanidyny mogą wykazywać efektywne miejscowe działanie przeciwnowotworowe [17].

W ostatnich latach w badaniach *in vitro* wykazano hamujące działanie preparatu flawonoli pozyskiwanego z owoców pigwowca japońskiego w odniesieniu do ludzkich komórek nowotworowych prostaty i sutka. Stwierdzono, że flawonole charakteryzuje silne działanie antyproliferacyjne wobec komórek nowotworowych objawiające się hamowaniem ich inwazyjności oraz obniżaniem poziomu ekspresji genów zaangażowanych w procesach apoptozy, angiogenezy i przerzutu [11].



Rys. 1. Struktura procyanidyn

Fig. 1. Structure of procyanidins

Pigwowiec japoński jako surowiec w przemyśle spożywczym

Owoce

Owoce pigwowca japońskiego znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle spożywczym. W roku 2002 na Łotwie opracowano i opatentowano technologię przetwarzania pigwowca japońskiego (RL patent Nr. LV 12779 B) [30] przygotowaną przez Państwowy Instytut Sadownictwa i Akademię Rolniczą w celu poszerzenia asortymentu produktów wytwarzanych z tego surowca. W rezultacie otrzymano dwa produkty – syrop i owoce kandyzowane (pozyskane w wyniku mechanicznego zniszczenia komórek lub z zastosowaniem niskich temperatur). W procesie suszenia wykorzystano

metodę suszenia konwekcyjnego oraz próżniowe suszenie mikrofalowe, które, jak wykazano, pozwala zachować w produkcie większą zawartość polifenoli ogółem [23].

Ze względu na skład chemiczny, cechy sensoryczne oraz trwałość przechowalniczą owoce pigwowca japońskiego oferowane są do spożycia po przetworzeniu w postaci soku [19], jako dodatek do dżemów [15], przecierów [16] i owoców kandyzowanych [23]. Mogą stanowić także dodatek do lodów, lemoniady, twarogu i jogurtu [22], galaretek [20] oraz jako dodatek do herbat [14] i wyrobów cukierniczych [10].

W wielu pracach badawczych wykazano, że procesy przetwórcze owoców pigwowca japońskiego nie wpływają na obniżenie ich wartości odżywczej i właściwości przeciwutleniających. Przykładowo Rubinskiene i wsp. [21] w kandyzowanych owocach pigwowca oznaczyli znaczną zawartość kwasu askorbinowego (116 ÷ 124 mg/100 g produktu) i związków fenolowych (917 mg/100 g) oraz wykazali ich silne właściwości przeciwutleniające. We wcześniejszych pracach wykazano, że próżniowe suszenie mikrofalowe zapewnia wysoką jakość kandyzowanych owoców pigwowca. Optymalny czas przechowywania wytworzonych produktów to dwa miesiące [23].

Ros i wsp. [19] wykazali, że z owoców pigwowca japońskiego uzyskuje się 41 ÷ 52 % soku, który może być cennym surowcem dla przemysłu spożywczego jako środek zakwaszający (pH 2,6, kwasowość miareczkowa – 3,5 % w przeliczeniu na kwas cytrynowy), jak również jako dodatek charakteryzujący się silnymi właściwościami przeciwutleniającymi. W soku zawartość białka wynosi 26 mg/100 ml, witaminy C – 59 mg/100 ml i związków polifenolowych – 284 mg/100 ml.

Kolejną propozycją wykorzystania niedocenianych w Polsce owoców pigwowca są dżemy. Zespół Nawirskiej-Olszańskiej [15] zaproponował technologię dżemów z owoców dyni z 50- i 30-procentowym (m/m) udziałem owoców pigwowca. Przygotowanie dżemów z 50-procentowym dodatkiem sacharozy obejmowało: podgrzanie mieszaniny surowców przez 10 min w Termomixie do temp. 90 °C i utrzymanie tej temp. przez 3 min, dozowanie 1 % dodatku roztworu pektyn i podgrzewanie w temp. 90 °C przez kolejne 2 min, a na końcu pakowanie (rozlewanie do słoików). Stwierdzono, że dodatek przecieru z pigwowca wpłynął na wzbogacenie dżemów z dyni w związki polifenolowe, witaminę C oraz zwiększenie ich aktywności przeciwutleniającej. Otrzymane produkty charakteryzowały się jasną, delikatną i atrakcyjną barwą. Analizowano również zastosowanie dodatku przecieru z owoców pigwowca japońskiego na poziomie 10, 20 i 30 % do przecieru z dyni. Próby przecieru dyniowego wzbogacone przecierem z pigwowca, podobnie jak dżemy z dodatkiem tego surowca, odznaczały się większą zawartością polifenoli, witaminy C oraz aktywnością przeciwutleniającą. Akceptacja sensoryczna tych produktów w porównaniu z przecierami z dyni była większa. Opracowane warianty przecieru mogą stanowić składnik nektarów, smoothies, produktów typu puree dla dzieci, jak również mogą być spożywane

jako gotowe wyroby [16]. Przecier z owoców pigwowca może być również proponowany jako składnik do produkcji nadzienia do wyrobów cukierniczych oraz marmolad wieloskładnikowych [10]. Z kolei Royer i wsp. [20] wykazali, że dodatek pigwowca zastosowany w galaretkach z wyłoków z jabłek pozostałych po produkcji soku był istotnym czynnikiem poprawiającym smakowość produktu końcowego.

W badaniach preferencji konsumentów w Szwecji wykazano dużą akceptację produktów wytworzonych z dodatkiem owoców pigwowca japońskiego. Lody z pigwowcem zostały wysoko ocenione pod względem sensorycznym przez konsumentów, którzy deklaruwali również chęć zakupu tego typu produktu, jeżeli będzie on dostępny na rynku. W ankiecie doceniono również walory sensoryczne lemoniady i twarogu z dodatkiem pigwowca, jednak koncepcja tego ostatniego produktu była oceniana przez konsumentów jako niezrozumiała. Nieco niżej ocenionymi produktami na bazie owoców pigwowca były dżem i jogurt, których receptury wymagają dalszego dopracowania [22].

Nasiona

Nasiona pigwowca japońskiego są zwykle produktem ubocznym pozostającym po procesie pozyskiwania miąższu owoców tej rośliny [5]. Mogą być wykorzystane do pozyskania cennego oleju o składzie porównywalnym ze składem typowych olejów roślinnych [4, 5]. Jego udział w świeżych owocach wynosi 5 ÷ 9 % masy. Zawartość oleju w nasionach wynosi od 6,1 do nawet 16,8 % suchej masy nasion [6]. Wytłoczony olej jest płynny w temp. 4 °C, ma intensywną żółtą barwę (efekt wysokiej zawartości karotenoidów) i charakterystyczny przyjemny aromat. Mała zawartość pierwotnych i wtórnych produktów utleniania lipidów oraz mała zawartość wolnych kwasów tłuszczowych świadczą o dobrej jakości oleju z nasion pigwowca japońskiego oraz możliwości jego długotrwałego przechowywania bez potrzeby przeprowadzania procesu rafinacji. Wysokie wartości liczby zmydlania oraz zawartość substancji niezmydlających w oleju umożliwiają natomiast uzyskanie z niego mydeł o dobrej rozpuszczalności [5].

Najkorzystniejszą metodą pozyskiwania oleju z nasion pigwowca jest tłoczenie na zimno [4, 5]. Górnaś i wsp. [5] proces tłoczenia oleju prowadzili w prasie hydraulicznej przez 40 min, w temp. 60 ± 10 °C wewnątrz prasy i 15 ± 2 °C w pomieszczeniu. Temperatura uzyskanego oleju wynosiła 39 ± 2 °C. Po wytłoczeniu olej natychmiast pakowano próżniowo i przechowywano w temp. 4 °C bez dostępu światła. Produkt wytworzony tą metodą charakteryzował się wysoką jakością zarówno pod względem składu chemicznego (tab. 1), jak i akceptacji sensorycznej. Przedstawiona metoda tłoczenia oleju ogranicza także ekstrakcję z nasion pigwowca toksycznego związku – amygdaliny. Związek ten jest naturalnym diglikozydem z rodnikiem cyjankowym, występującym głównie w roślinach z rodziny *Rosaceae* [4].

Tabela 1. Skład i aktywność przeciwutleniająca oleju z nasion pigwowca japońskiego tłoczonego na zimno

Table 1. Composition and antioxidant activity of cold-pressed Japanese quince seed oil

Zawartość / Content						Wygaszenie rodnika DPPH DPPH Scavenging
Polifenole Polyphenols	β -karoten β -carotene	Chlorofil Chlorophyll	Skwalen Squalene	Tokoferole i tokotrienole Tocopherols and tocotrienols	Najważniejsze ilościowo kwasy tłuszczowe / The most quantitatively important fatty acids	
[mg/kg]				[mg/100 g]	[%]	[%]
64,03	10,77	0,12	0,67	72,62	C18:2 <i>9c12c</i> – 52,36 C18:1 <i>9c</i> – 33,80 C16:0 – 9,46	84,49

Źródło / Source: [4, 5]

W badaniach nad wykorzystaniem oleju z nasion pigwowca japońskiego Mierina i wsp. [13] wykazali, że dodatek tego oleju (jak również ekstraktu) do olejów roślinnych (rzepakowego i konopnego) może zwiększyć ich stabilność oksydacyjną. W związku z powyższym zasadne jest promowanie zwiększenia areалу upraw pigwowca japońskiego jako rośliny o niskich wymaganiach uprawowych oraz cennego surowca do wykorzystania w przetwórstwie spożywczym.

Podsumowanie

Owoce pigwowca japońskiego (*Chaenomeles japonica*) ze względu zarówno na skład, aktywność biologiczną związków w nich występujących, jak i oryginalne właściwości sensoryczne mogą być cennym surowcem w polskim przetwórstwie spożywczym. Warte uwagi jest poszukiwanie innowacyjnych możliwości wykorzystania tego surowca w celu poszerzenia asortymentu oferowanych na rynku produktów.

Literatura

- [1] Du H., Wu J., Li H., Zhong P.-X., Xu Y.-J., Li C.-H., Ji K.-X., Wang L.-Sh.: Polyphenols and triterpenes from *Chaenomeles* fruits: Chemical analysis and antioxidant activities assessment. Food Chem., 2013, 141, 4260-4268.
- [2] Fronc A., Oszmiański J.: Pigwowiec i aronia – surowce do produkcji herbat owocowych. Wiad. Ziel., 1994, 1, 19-20.
- [3] Gorlach S., Wagner W., Podsedek A., Szewczyk K., Koziolkiewicz M., Dastych J.: Procyanidins from Japanese quince (*Chaenomeles japonica*) fruit induce apoptosis in human colon cancer Caco-2 cells in a degree of polymerization-dependent manner. Nutr. Cancer., 2011, 63 (8), 1348-1360.
- [4] Górnaś P., Siger A., Juhnėvica K., Laciš G., Elga S., Sne D., Seglina D.: Cold-pressed quince (*Chaenomeles japonica* (Thunb.) Lindl. Ex Spach) seed oil as a rich source of α -tocopherol, carotenoids and phenolics: A comparison of the composition and antioxidant activity with nine other plant oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2014, 116, 563-570.

- [5] Górnaś P., Siger A., Seglina D.: Physicochemical characteristic of cold-pressed Japanese quince seed oil: New promising unconventional bio-oil from by-products for the pharmaceutical and cosmetic industry. *Ind. Crop. Prod.*, 2013, 48, 178-182.
- [6] Granados M.V., Vila R., Laencina J., Rumpunen K., Ros J.M.: Characteristics and composition of *Chaenomeles* seed oil. In: *Japanese Quince – Potential Fruit Crop for Northern Europe*. Ed. K. Rumpunen. Department of Crop Science, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala 2003, pp. 141-147.
- [7] Jordan M.J., Vila R., Hellin P., Laencina J., Rumpunen K., Ros J.M.: Volatile compounds associated with fragrance and flavor of *Chaenomeles* juice In: *Japanese Quince – Potential Fruit Crop for Northern Europe*. Ed. K. Rumpunen. Department of Crop Science, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala 2003, pp. 149-157.
- [8] Lesińska E., Kraus D.: Charakterystyka morfologiczna owoców pigwowca. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 1987, 220 (17), 47-59.
- [9] Lesińska E.: Zawartość składników mineralnych w owocach pigwowca. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 1985, 192 (20), 175-183.
- [10] Lesińska E.: Zastosowanie owoców i przecieru pigwowcowego do produkcji wyrobów cukierniczych. *Przegl. Piek. Cuk.*, 1990, 6, 14-18.
- [11] Lewandowska U., Szewczyk K., Owczarek K., Hrabec Z., Podsędek A., Koziolkiewicz M., Hrabec E.: Flavonols from Japanese quince (*Chaenomeles japonica*) fruit inhibit human prostate and breast cancer cell line invasiveness and cause favorable changes in Bax/Bcl-2 mRNA ratio. *Nutr. Cancer.*, 2013, 65 (2), 273-285.
- [12] Lopez R.V.: Caracterización físico-química del membrillo japonés (*Chaenomeles sp.* Lindl). *Desarrollo fisiológico y conservación frigorífica*. Universidad de Murcia, Murcia 2006.
- [13] Mierina I., Rasma S., Mara J.: Seeds of Japanese quince – a potential source of natural antioxidants. In: *7th Euro Fed Lipid Congress. Lipids, fats and oils*. European Federation of the Science and Technology of Lipids, Graz 2009, pp. 281-287.
- [14] Nahorska A., Dzwoniarska M., Thiem B.: Owoce pigwowca japońskiego (*Chaenomeles japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach) źródłem substancji biologicznie aktywnych. *Postępy Fitoterapii*, 2014, 4, 239-246.
- [15] Nawirska-Olszańska A., Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Biesiada A.: Ocena jakości dżemów z dyni wzbogaconych pigwowcem, dereniem i truskawkami. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 1 (68), 40-48.
- [16] Nawirska-Olszańska A., Biesiada A., Sokół-Łętowska A., Kucharska A.Z.: Content of bioactive compounds and antioxidant capacity of pumpkin puree enriched with Japanese quince, cornelian cherry, strawberry and apples. *Acta Sci. Polonorum Technol. Aliment.*, 2011, 10 (1), 51-60.
- [17] Olejnik A., Tomczyk J., Kowalska K., Grajek W.: Rola naturalnych składników diety w chemioprewencji nowotworów jelita grubego. *Postępy Hig. Med. Dośw.*, 2010, 64, 175-187.
- [18] Orenes-Pinero E., Garcia-Carmona F., Sanchez-Ferrer A.: Latent polyphenol oxidase from quince fruit pulp (*Cydonia oblonga*): Purification, activation and some properties. *J. Sci. Food Agric.*, 2006, 86, 2172-2178.
- [19] Ros J.M., Laencina J., Hellin P., Jordan M.J., Vila R., Rumpunen K.: Characterization of juice in fruits of different *Chaenomeles* species. *LWT Food Sci. Technol.*, 2004, 37, 301-307.
- [20] Royer G., Madieta E., Symoneaux R., Jourjon F.: Preliminary study of the production of apple pomace and quince jelly. *LWT Food Sci. Technol.*, 2006, 39, 1022-1025.
- [21] Rubinskienė M., Viškelis P., Viškelis J., Bobinaitė R., Shalkevich M., Pigul M., Urbonavičienė D.: Biochemical composition and antioxidant activity of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*) fruit, their syrup and candied fruit slices. *Institute of Horticulture, Lithuanian Research Centre for Agriculture and Forestry, Aleksandras Stulginskis University*, 2014, 33 (1-2), 45-52.
- [22] Rumpunen K., Göransson E.: Consumer preferences for Japanese quince (*Chaenomeles japonica*) products. In: *Japanese Quince – Potential Fruit Crop for Northern Europe*. Ed. K. Rumpunen. Department of Crop Science, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala 2003, pp. 177-180.
- [23] Seglina D., Krasnova I., Heidemane G., Ruīsa S.: Influence of drying technology on the quality of dried candied *Chaenomeles japonica* during storage. *Latvian J. Agron.*, 2010, 12, 113-118.

- [24] Streck M., Górlach S., Podsedek A., Sosnowska D., Koziolkiewicz M., Hrabec Z., Hrabec E.: Procyanidin oligomers from Japanese quince (*Chaenomeles japonica*) fruit inhibit activity of MMP-2 and MMP-9 metalloproteinases. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55 (16), 6447-6452.
- [25] Tarko T., Duda-Chodak A., Pogoń P.: Charakterystyka owoców pigwowca japońskiego i derenia jadalnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 6 (73), 100-108.
- [26] Thomas M., Crepeau M.J., Rumpunen K., Thibault J.-F.: Dietary fibre and cell-wall polysaccharides in the fruits of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*). *LWT Food Sci. Technol.*, 2000, 33, 124-131.
- [27] Thomas M., Guillemin F., Guillon F., Thibault J.-F.: Pectins in the fruits of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*). *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53, 361-372.
- [28] Wojdyło A., Oszmiański J.: Owoce pigwy pospolitej – potencjalny surowiec dla przetwórstwa. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2010, 9, 7-16.
- [29] Zhang S.Y., Han L.Y., Zhang H., Xin H.L.: *Chaenomeles speciosa*: A review of chemistry and pharmacology. *Biomed Rep.*, 2014, 2 (1), 12-18.
- [30] Japanese quince candies, patent No. LV 12779 B, 2001.

PROFILE OF JAPANESE QUINCE FRUIT AND ITS APPLICATION IN FOOD INDUSTRY

S u m m a r y

The objective of the research study was to systematize the current knowledge on the profile, chemical composition, and biological activity of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*) fruit as well as on the technological application of fruit and seeds. The results of many studies also confirm therapeutic properties of *Chaenomeles japonica* fruit and extracts. The fruit of Japanese quince contains polyphenolic compounds: flavan-3-ols (catechin, epicatechin, and procyanidin oligomers). The major phenolic compounds in fruit, proanthocyanidins, show potential anticancer properties. The quince fruit has a high amount of organic acids, dietary fibre, pectins, and vitamin C. It belongs to the group of fruits with a low content of monosaccharides and the glucose and fructose proportion therein is good. The quince fruit can be used as a natural acidifying component. Owing to its low pH (2.4 ÷ 2.9) value, it is not suitable for direct consumption. The unique sensory qualities of this fruit cause that it has a wide scope of applications in the food industry, i.e. in producing juices, jams, purees and candied fruits. Moreover, it is added to teas, yogurts, lemonades, ice cream, cottage cheese, and confectionery products in order to improve sensory properties thereof. It is successfully applied as a component of compound food preserves since it gives them an attractive original taste and flavour. The seeds of the Japanese quince fruit are a valuable waste material obtained while processing the fruit; they can be utilized to produce a cold-pressed oil. The *Chaenomeles japonica* seed oil is characterized by a low content of primary and secondary oxidation products and its composition is comparable to the commonly used oils.

Key words: *Chaenomeles japonica*, antioxidant properties, chemical composition, food industry ☒

MARTA WILK

SOJA ŹRÓDŁEM CENNYCH SKŁADNIKÓW ŻYWIENIOWYCH

Streszczenie

Tradycja spożywania produktów na bazie soi sięga krajów Dalekiego Wschodu i niektórych rejonów Afryki, dzisiaj jednak produkty takie można spotkać na półkach sklepowych wielu krajów rozwiniętych i rozwijających się. Miso, tofu, tempe czy sos sojowy to tradycyjne produkty na bazie nasion soi lub mleka sojowego, spożywane w formie sfermentowanej bądź niesfermentowanej. Soja jest rośliną, której nasiona charakteryzują się dużą wartością odżywczą i możliwością wszechstronnego wykorzystania. Produkuje się z niej pasty, substytuty produktów zbożowych (chleb, makaron, mąkę), mleczarskich (mleko sojowe, ser) czy substytuty mięsa. Jest to surowiec wysokobiałkowy, dzięki czemu z powodzeniem zastępuje białko zwierzęce w wielu dietach. Uważa się, że azjatycka dieta bogata w soję pozwala zmniejszyć ryzyko przewlekłych chorób niezakaźnych, czyli chorób serca, osteoporozy czy niektórych form raka. Pozostaje pytanie, dlaczego soja ma tak pozytywny wpływ na organizm ludzki. Celem niniejszej pracy było przedstawienie właściwości odżywczej nasion soi, w tym białka, nienasyconych kwasów tłuszczowych, bioaktywnego peptydu – lunazyny oraz fitohormonów pod postacią izoflawonów. Oprócz prozdrowotnych właściwości soi przedstawiono także zagrożenia i negatywne efekty mogące być wynikiem spożywania produktów sojowych.

Słowa kluczowe: soja, składniki bioaktywne, nienasycone kwasy tłuszczowe, fitohormony, alergeny

Wprowadzenie

Soja należy do rodziny roślin bobowatych. Spośród jej kilkunastu gatunków najbardziej popularna jest soja uprawna, zwana soją warzywną (*Glycine max* (L.) Merr.). Stosowana jest do produkcji pasz dla zwierząt, a także zajmuje ważną pozycję w diecie ludzi. Wśród roślin strączkowych nasiona soi wyróżniają się dużą zawartością białka (40 % suchej masy nasion) i tłuszczu (ok. 20 % suchej masy nasion). Dzięki zawartości tłuszczów 100 g nasion soi dostarcza 385 kcal. Wartość odżywczą nasion soi wzbogaca duża ilość nienasyconych kwasów tłuszczowych. Są one ponadto ważnym źródłem

Dr inż. Marta Wilk, Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydz. Inżynieryjno-Ekonomiczny, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, ul. Komandorska 118-120, 53-345 Wrocław.
Kontakt: marta.wilk@ue.wroc.pl

witamin z grupy B oraz składników mineralnych, takich jak: azot, potas, magnez, żelazo, wapń czy fosfor. Choć nasiona soi w surowej postaci są dla człowieka toksyczne, to termostabilność większości jej białek pozwala na termiczną obróbkę soi i produkcję żywności [44].

Nasiona soi i ich przetwory, takie jak: mleko sojowe, sos sojowy, miso, tofu, tempe, od wieków są ważnym składnikiem jadłospisu w krajach azjatyckich. Produkują się z nich pasty, substytuty produktów zbożowych (chleb, makaron, mąkę), mleczarskich (mleko sojowe, ser) czy substytuty mięsa. W Japonii, gdzie tradycyjnie spożycie produktów sojowych jest duże, dorosły konsument spożywa dziennie od 6 do 11 g białka sojowego [27]. Z badań wynika, że w ostatnich latach w tym kraju spożycie produktów sojowych zmniejsza się, co wiąże się prawdopodobnie z większą różnorodnością diety. Inaczej przedstawia się wielkość konsumpcji soi na świecie. Na przestrzeni lat 2010 - 2015 ilość spożywanych nasion soi wzrosła o ok. 23 %, a w kolejnych latach przewiduje się wzrost o kolejne 1,6 ÷ 2,5 % rocznie [31]. W krajach Zachodu nasiona soi zyskują popularność z uwagi na specyficzny smak, dzięki któremu możliwe jest istotne urozmaicenie diety. Soja i jej przetwory mają szczególne znaczenie dla wegetarian i wegan, którzy spożywają je jako substytut mięsa [30]. W Polsce soja spożywana jest głównie pośrednio w postaci mięsa i jego przetworów, które pochodzą ze zwierząt skarmianych paszami zawierającymi soję [44]. W roku gospodarczym 2014/2015 spożycie nasion soi wyniosło 37 tys. t, oleju sojowego 16 tys. t, natomiast na produkcję pasz zużyto 2018 tys. t makuchu sojowego, 16 tys. t oleju i 4 tys. t nasion. Warto podkreślić, że całość zużytego makuchu sojowego pochodziła z importu, a w kraju wyprodukowano zaledwie 2 tys. t nasion soi [33]. Zdecydowana większość zużywanej w Polsce soi pochodzi z upraw roślin genetycznie zmodyfikowanych (GM). Wiele środowisk wyraża jednak opinię, że żywność i pasze GM są zagrożeniem dla zdrowia człowieka. Do konsumentów docierają wiadomości z akcji propagandowych o sprzeciwie dotyczącym wykorzystywania roślin GM. Agencja Żywności i Leków (FDA) USA i Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), organizacje odpowiedzialne za bezpieczeństwo żywności i leków, po przeprowadzeniu bardzo rygorystycznych badań wykazały, że produkty otrzymywane z roślin GM są bezpieczne. Wykorzystanie w gospodarce organizmów zmodyfikowanych genetycznie stanowczo popiera Komitet Biotechnologii PAN, ale zastosowanie tych zaleceń w praktyce uzależnione jest w dużej mierze od przepisów prawa krajowego [38]. Należy podkreślić, że spożycie nasion soi i przetworów sojowych wiąże się z dostarczeniem do organizmu wielu wartościowych składników żywieniowych.

Wartość żywieniowa białka

Białko sojowe charakteryzuje się dużą wartością żywieniową i jest dobrze trawione, a jego skład aminokwasowy w znacznym stopniu odpowiada zapotrzebowaniu

człowieka na poszczególne aminokwasy. Jest lepszym źródłem lizyny niż większość białek roślinnych, chociaż podobnie jak one jest stosunkowo ubogie w inny egzogeny dla człowieka aminokwas – metioninę [37]. Niektóre badania wskazują, że jakość sojowych odżywek dla niemowląt poprawia dodatek metioniny, chociaż już dorośli, dla których podstawowym źródłem białka jest soja, takiej suplementacji nie potrzebują [7, 9]. Dodatkowym walorem żywieniowym białka sojowego jest uwalnianie się z niego podczas trawienia w przewodzie pokarmowym, jak również podczas procesów technologicznych lub fermentacyjnych, biologicznie czynnych peptydów. Związki te mają charakter nutraceutyków, a dzięki znacznej termostabilności pozostają też w produktach poddanych obróbce termicznej. Omawiane peptydy chronią przed otyłością i nadciśnieniem, obniżają poziom cholesterolu we krwi, wykazują działanie przeciwutleniające, przeciwnowotworowe i przeciwcukrzycowe [9, 34, 36].

Charakterystyka i właściwości lunazyny

Najważniejszym i wnikliwie badanym związkiem nasion soi z grupy peptydów biologicznie czynnych jest lunazyna. Jest ona izolowana także z nasion innych roślin, m.in. z żyta, owsa, pszenicy i słonecznika, chociaż w mniejszych ilościach. Związek ten zbudowany z 43 aminokwasów o masie cząsteczkowej równej $5,5 \cdot 10^3$ Da jest zakodowany w genie GM2S-1 odpowiedzialnym za wytwarzanie albuminy 2S. Produkty sojowe zawierają w 100 g $50 \div 810$ mg lunazyny [21]. Pomiarów wskazują, że procesy selekcji odmian wysoko plennych prowadzą jednak do uzyskania roślin pozbawionych omawianego, cennego peptydu [48]. Lunazyna ma udokumentowane właściwości prozdrowotne, głównie przeciwnowotworowe, przeciwutleniające i przeciwzapalne. Jest nadto termostabilna i może być wykorzystywana jako cenny suplement diety, także w produktach poddawanych obróbce termicznej [5, 22]. W przewodzie pokarmowym nie ulega degradacji pod wpływem obecnych tam proteinaz i peptydaz, dzięki czemu może docierać do narządów i tkanek bez utraty aktywności [48]. W badaniach nad lunazyną najwięcej uwagi poświęcono jej właściwościom przeciwnowotworowym. Wykazano hamowanie podziałów komórek nowotworowych przez omawiany peptyd *in vitro*, a także w badaniach na modelach zwierzęcych i w badaniach klinicznych [14, 16, 48].

Szczegółowe badania pozwoliły przedstawić kilka możliwych mechanizmów przeciwnowotworowego działania lunazyny. Opisano mechanizm hamowania przez ten peptyd mitozy w komórkach *E. coli*. Wykazano, że lunazyna w komórkach ssaków hamuje działanie chemicznych i wirusowych onkogenów, chociaż nie wpływa na podziały komórek immortalizowanych lub nowotworowych [22]. Opisano też mechanizm przeciwnowotworowego działania lunazyny polegający na hamowaniu transkrypcji genów wprowadzających komórkę w fazę podziału mitotycznego. Peptyd oddziałuje na histony regulujące transkrypcję genów kodujących czynniki uruchamiające podział

komórki, powoduje zakłócenie prawidłowych procesów acetylacji histonów i indukuje apoptozę komórki [5, 16, 22, 48]. Przeciwnowotworowe działanie lunazyny wynika też pośrednio z właściwości przeciwzapalnych [6, 10] oraz przeciwutleniających tego związku, który, jak wskazują badania, jest aktywnym neutralizatorem wolnych rodników [10, 14, 22, 36]. Wykazano też, że lunazyna ma cechy adiuwanta – wzmacnia wrodzoną lub szczepienną odporność organizmów [42].

Właściwości prozdrowotne izoflawonów

Znaczna część prowadzonych przez ostatnie ćwierćwiecze prac nad efektami spożywania soi skupia się na badaniu natury i działania obecnych w jej nasionach izoflawonów. Związki te występują w ziarnach soi w postaci glikozydów, a tylko mniej niż 2 % izoflawonów występuje w formie niezwiązanej z cukrami. Najważniejsze związki z omawianej grupy to genistoina, która stanowi ok. 50 % sojowych izoflawonów, daidzeina i glicyteina, których udział w puli izoflawonów wynosi odpowiednio: 40 i 10 % [28]. Poziom izoflawonów w ziarnach soi zmienia się w zakresie 560 ÷ 3810 mg/kg, w zależności od odmiany i warunków uprawy roślin. W koncentratkach białka sojowego oznaczono 466 ÷ 615 mg/kg omawianych związków, a w mleku sojowym – 13 ÷ 2030 mg/kg w zależności od użytego surowca, sposobu otrzymywania i końcowej zawartości wody [8]. Izoflawony określane są jako fitoestrogeny, ponieważ wykazują powinowactwo do części receptorów estrogenowych [20]. Dzięki tym właściwościom izoflawony sojowe mogą być stosowane przy leczeniu dolegliwości związanych z menopauzą jako alternatywa konwencjonalnej terapii hormonalnej [29]. Zdaniem wielu autorów zdolność oddziaływania z receptorami estrogenowymi jest podstawą działania prewencyjnego i mechanizmu hamowania przez omawiane związki rozwoju nowotworów sutka [40, 45, 47] i nowotworów prostaty [23, 29, 35]. Obserwacje epidemiologiczne wskazują, że częstość zachorowań na wspomniane nowotwory zależy od nawyków żywieniowych. W krajach azjatyckich, w których tradycyjnie spożywane są produkty sojowe, ten typ nowotworów jest diagnozowany rzadziej niż np. w Europie [28, 35]. Wykazano, że izoflawony hamują działanie części enzymów istotnych w procesie karcinogenezy [45] i promują kierowanie komórek nowotworowych na ścieżkę apoptozy. Powodują też obniżenie poziomu antygenu PSA u chorych cierpiących na raka prostaty [23, 35]. Nie bez znaczenia dla przeciwnowotworowych właściwości izoflawonów jest ich bezpośrednie działanie przeciwutleniające oraz udokumentowane działanie hamujące angiogenezę [23, 35, 45]. Pojawiły się też doniesienia wskazujące, że spożywanie izoflawonów może przeciwdziałać rozwojowi i być pomocne w leczeniu cukrzycy typu 2. Jednak analiza wyników dotychczasowych badań epidemiologicznych i prób klinicznych nie pozwala jednoznacznie potwierdzić przeciwcukrzycowego działania izoflawonów [41]. Na podstawie dotychczas opublikowanych badań nie można rekomendować izoflawonów jako leku lub środka chroniącego przed cu-

krzywą, jednak produkty sojowe należy uznać za cenny składnik zdrowej diety, także w aspekcie zapobiegania cukrzycy. Podobnie formułowana w niektórych opracowaniach teza, że izoflawony chronią przed osteoporozą nie została poparta wystarczającymi dowodami. Sugeruje się, że spożywanie izoflawonów może wpływać dodatnio na gęstość kości, jednak potwierdzenie tej tezy wymaga badań szczegółowych. Ponadto pozytywna korelacja między spożywaniem soi i mniejszą łamliwością kości może być też wynikiem zastępowania w diecie białka zwierzęcego białkiem sojowym. Białka roślinne są uboższe od zwierzęcych w cytozynę i metioninę, których metabolizm prowadzi do powstawania kwasowych produktów wpływających niekorzystnie na gospodarkę wapniową organizmu [28].

Izoflawony oddziałują z receptorami estrogenowymi, stąd powstała wątpliwość, czy systematyczne spożywanie produktów sojowych nie będzie zaburzać gospodarki hormonalnej. W eksperymentach prowadzonych na zwierzętach wykazano możliwy wpływ fitoestrogenów na płodność lub zaburzenia rozwoju płciowego u samców szczurów. Należy jednak podkreślić, że we krwi mężczyzn, którym podawano izoflawony lub spożywających bogate w te związki produkty sojowe, nie stwierdzono zmian w stężeniu estrogenu i testosteronu [17, 28]. Nie ma także dowodów na niekorzystny wpływ izoflawonów na niemowlęta karmione odżywkami sojowymi lub zawierającymi produkty sojowe, chociaż w ich krwi poziom izoflawonów jest wysoki. Wydaje się więc, że ten aspekt działania fitohormonów wymaga jeszcze dodatkowych badań szczegółowych [4, 43].

Olej sojowy i zawarte w nim kwasy tłuszczowe

Soja jest jednym z najważniejszych światowych źródeł oleju roślinnego. Uzyskiwanie oleju sojowego w latach 2014 - 2015 stanowiło 27,7 % światowej produkcji olejów roślinnych [24]. Lipidy stanowią 16 ÷ 20 % suchej masy ziaren soi, a głównym składnikiem oleju sojowego są acyloglicerole. Na szczególną uwagę zasługują zawarte w nich wielonienasycone kwasy tłuszczowe, tj. kwas linolowy (C18:2, typ omega-6) i kwas linolenowy (C18:3, typ omega-3). Uważa się je za niezbędne i szczególnie korzystne dla zdrowia. Kwasy te stanowią w puli sojowych kwasów tłuszczowych odpowiednio: 54 i 7,5 % [18, 25, 37]. Zawartość kwasu linolowego w oleju sojowym jest nieznacznie mniejsza niż w olejach kukurydzianym i słonecznikowym, ale ponad dwukrotnie większa niż w oleju rzepakowym. Soja i rzepak to rośliny oleiste charakteryzujące się stosunkowo dużą zawartością kwasu linolenowego. Kwas linolenowy uważany jest za niezbędny dla zdrowia człowieka i obniżający ryzyko chorób serca, natomiast kwas linolowy przyczynia się do obniżania poziomu frakcji LDL cholesterolu we krwi [50].

Okolo 24 % kwasów tłuszczowych oleju sojowego stanowi ważny fizjologicznie kwas oleinowy. Dla porównania, w olejach rzepakowym i z oliwek kwas oleinowy

stanowi odpowiednio 61 i 75 % puli kwasów tłuszczowych. Oleje bogate w te jednonienasycone kwasy tłuszczowe uważane są za zdrowsze i zwykle mają dłuższą trwałość i zwiększoną odporność na utlenianie [3]. W składzie kwasów tłuszczowych oleju sojowego przeważa wielonienasycony kwas linolowy. Ze względu na obecność dwóch izolowanych wiązań podwójnych jest on wrażliwy na utlenianie i degradację podczas obróbki termicznej [2]. W celu zwiększenia stabilności oksydacyjnej i okresu przydatności do spożycia producenci oleju sojowego sprzedają oleje częściowo utwardzone poprzez ich wcześniejsze uwodornienie. Z tego typu surowców chętnie korzysta branża spożywcza (produkcja chipsów, batonów, ciastek itp.). Podczas utwardzania oleju sojowego zachodzi jednak izomeryzacja wielonienasyconych kwasów tłuszczowych *cis* do *trans*, które stanowią zagrożenie dla zdrowia. Wykazano, że spożywanie kwasów tłuszczowych *trans* w nadmiarze może podwyższyć stężenie lipoprotein o niskiej gęstości w osoczu oraz przyczynić się do chorób serca i miażdżycy. Naukowcy próbujący zaradzić problemom związanym z tworzeniem kwasów tłuszczowych *trans* opracowali odmianę soi, która charakteryzuje się małą zawartością wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Dzięki mutacji genów kodujących desaturazy kwasów tłuszczowych odnotowano wzrost stężenia kwasu oleinowego z 20 do 80 % z jednoczesnym zmniejszeniem stężenia kwasu linolowego z 50 do poniżej 4 % [13]. Uprawa takiej soi pozwoliłaby na poprawę jakości tłuszczów sojowych, ale olej sojowy nieutwardzony i spożywany na zimno pozostaje cennym źródłem niezbędnych kwasów tłuszczowych.

Zagrożenia związane ze spożywaniem soi

Niedobór niektórych makro- i mikroelementów

Z raportu Centrum Badania Opinii Społecznej wynika, że w 2014 roku wegetarianie stanowili 1 % społeczeństwa polskiego [49]. U konsumentów spożywających produkty sojowe, a zwłaszcza w grupie wegetarian i wegan istnieje możliwość powstawania niedoborów Fe, Zn i Ca. Wynika to z obecności w nasionach soi fitynianów wiążących kowalencyjnie kationy metali. W szczegółowych badaniach nie wykazano, aby przy stosowaniu dobrze zbilansowanej diety należało obawiać się takich zagrożeń [28]. Obecnie zaleca się, aby u dzieci z dietą wegetariańską monitorować poziom Fe oraz Zn i w razie potrzeby zapewnić im odpowiednią suplementację [11].

Właściwości alergenne

Poważną wadą soi i produktów sojowych są właściwości alergenne. Soja została zaliczona do grupy 8 (obok mleka, jaj, ryb, owoców morza, orzechów, orzechów arachidowych, pszenicy) wielkich alergenów, które są przyczyną 90 % alergii pokarmowych typu IgE [21, 46]. W literaturze przedmiotu opisano 15 (niektóre źródła podają 16) potencjalnie alergizujących białek sojowych. Są to podjednostki najważniejszych

zapasowych białek występujących w nasionach soi – β -konglicyniny i glicyniny [15, 19], a także białka należące do rodziny wicylin i białek 2S [39]. Alergeny sojowe charakteryzują się znaczną termostabilnością, dlatego można je znaleźć także w produktach po obróbce termicznej [39]. Na przykład w lecytynie sojowej, powszechnie stosowanej jako emulgator, mogą pozostać niewielkie ilości białek alergizujących [1, 12]. Nie dziwi więc, że przeprowadzono wiele prac w celu uzyskania hipoalergicznym odmian ziarna sojowego i produktów sojowych. Zastosowane metody hodowlane i techniki inżynierii genetycznej pozwoliły uzyskać hipoalergiczne ziarno sojowe [21]. Opracowano technologię, dzięki której po serii zabiegów fizykochemicznych lub enzymatycznych można uzyskać produkty sojowe o wyraźnie zmniejszonej alergenicności. Przy stosowaniu techniki wysalania i wirowania w starannie dobranych warunkach usunięto z mleka sojowego główne alergeny i otrzymano produkt, który mogło spożywać ok. 80 % konsumentów uczulonych na soję [32]. Opisano też badania, w których dzięki obróbce enzymatycznej z izolatów białka sojowego usunięto 96 \pm 100 % głównych alergenów [26].

Podsumowanie

Pomimo odnotowywanych właściwości uczulających soja i jej produkty powinny pozostać ważnym składnikiem diety. O ich wartości decydują odżywcze walory białka sojowego, korzystny skład kwasów tłuszczowych, jak również obecność biologicznie czynnych związków, przede wszystkim lizyniny i izoflawonów. Prozdrowotne działanie tych związków zostało już szeroko opisane, chociaż szczegółowy mechanizm ich działania wymaga wciąż precyzyjnych badań biochemicznych i klinicznych.

Podziękowania

Autorka dziękuje dr hab. Marii Trzcńskiej za pomysł na publikację i cenne wskazówki podczas jej opracowania.

Literatura

- [1] Balińska-Miśkiewicz W.: Diagnostyka molekularna alergii pokarmowej – czy wiemy więcej? *Post. Hig. Med. Dośw.*, 2014, 68, 754-767.
- [2] Chen J., Tai C.Y., Chen Y.C., Chen B.H.: Effects of conjugated linoleic acid on the oxidation stability of model lipids during heating and illumination. *Food Chem.*, 2001, 72 (2), 199-206.
- [3] Clemente T.E., Cahoon E.B.: Soybean oil: Genetic approaches for modification of functionality and total content. *Plant Physiol.*, 2009, 151 (3), 1030-1040.
- [4] Czupryńska K., Marchlewicz M., Wiszniewska B.: Wpływ ksenoestrogenów na męski układ płciowy. *Post. Biol. Komórki*, 2007, 34 (2), 317-333.
- [5] De Lumen B.O.: Lunasin: A novel cancer preventive seed peptide that modifies chromatin. *J. AOAC Int.*, 2008, 91 (4), 932-935.
- [6] De Mejia E.G., Dia V.P.: Lunasin and lunasin-like peptides inhibit inflammation through suppression of NF- κ B pathway in the macrophage. *Peptides*, 2009, 30 (12), 2388-2298.

- [7] De Oliveira J.E., de Souza N., Jordão A.A. Jr, Marchin J.S.: Methionine supplementation of soya products: Effects on nitrogen balance parameters. *Arch. Latinoam. Nutr.*, 1998, 48 (1), 5-40.
- [8] Fletcher R.J.: Food sources of phyto-oestrogens and their precursors in Europe. *Brit. J. Nutr.*, 2003, 89 (1), 39-43.
- [9] Friedman M., Brandon D.L.: Nutritional and health benefits of soy proteins. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49 (3), 1069-1086.
- [10] Garcia-Nebot M.J., Recio I., Hernández-Ledesma B.: Antioxidant activity and protective effects of peptide lunasin against oxidative stress in intestinal Caco-2 cells. *Food Chem. Toxicol.*, 2014, 65, 155-161.
- [11] Gibson R.S., Heath A.L., Szymlek-Gay E.A.: Is iron and zinc nutrition a concern for vegetarian infants and young children in industrialized countries? *Am. J. Clin. Nutr.*, 2014, 100 (1), 459-468.
- [12] Gu X.L., Beardslee T., Zeece M., Sarath G., Markwell J.: Identification of IgE-binding proteins in soy lecithin. *Int. Arch. Allergy Immunol.*, 2001, 126 (3), 218-225.
- [13] Haun W., Coffman A., Clasen B.M., Demorest Z.L., Lowy A., Ray E., Retterath A., Stoddard T., Juillerat A., Cedrone F., Mathis L., Voytas D.F., Zhang F.: Improved soybean oil quality by targeted mutagenesis of the fatty acid desaturase 2 gene family. *Plant Biotech. J.*, 2014, 12 (7), 934-940.
- [14] Hernández-Ledesma B., Hsieh C.C., de Lumen B.O.: Chemopreventive properties of peptide lunasin: A review. *Protein Pept. Lett.*, 2013, 20 (4), 424-432.
- [15] Holzhauser T., Wackermann O., Ballmer-Weber B.K., Bindslev-Jensen C., Scibilia J., Perono-Garoffo L., Utsumi S., Poulsen L.K., Vieths S.: Soybean (*Glycine max*) allergen Europe: Gly m 5 (beta-conglycinin) and Gly m 6 (glycinin) are potential diagnostic markers for severe allergic reactions to soy. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2009, 123 (2), 452-458.
- [16] Inaba J., McConnell E.J., Davis K.R.: Lunasin sensitivity in non-small cell lung cancer cells is linked to suppression of integrin signaling and changes in histone acetylation. *Int. J. Mol. Sci.*, 2014, 15 (12), 23705-23724.
- [17] Jargin S.J.: Soy and phytoestrogens: Possible side effects. *GMS Ger. Med. Sci.*, 2014, 12 (Doc 18), DOI: 10.3205/000203.
- [18] Kania M., Żbikowski P., Gogolewski M.: Transizomeryzacja podczas rafinacji oleju sojowego. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.*, 2002, 1 (2), 47-53.
- [19] Krishnan H.B., Kim W.S., Jang S., Kerley M.S.: All three subunits of soybean beta-conglycinin are potential food allergens. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57 (3), 938-943.
- [20] Kuiper G.G., Lemmen J.G., Carlsson B., Corton J.C., Safe S.H., van der Saag P.T., van der Burg B., Gustafsson J.A.: Interaction of estrogenic chemicals and phytoestrogens with estrogen receptor beta. *Endocrinology*, 1998, 139 (10), 4252-4263.
- [21] L'Hocine L., Boye J.I.: Allergenicity of soybean: New developments in identification of allergenic proteins, cross-reactivities and hypoallergenization technologies. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2007, 47 (2), 127-143.
- [22] Lule V.K., Garg S., Pophaly S.D., Hitesh S., Tomar S.K.: Potential health benefits of lunasin: A multifaceted soy-derived bioactive peptide. *J. Food Sci.*, 2015, 80 (3), 485-494.
- [23] Mahmoud A.M., Yang W., Bosland M.C.: Soy isoflavones and prostate cancer: A review of molecular mechanisms. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, 2014, 140, 116-132.
- [24] Major vegetable oils: World supply and distribution (commodity view). [online]. FAS USDA. Dostęp w Internecie [17.10.2016]: <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/>
- [25] Marciniak-Lukasiak K.: Rola i znaczenie kwasów tłuszczowych omega-3. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 6 (79), 24-35.
- [26] Meinschmidt P., Sussmann D., Schweiggert-Weisz U., Eisner P.: Enzymatic treatment of soy protein isolates: Effects on the potential allergenicity, technofunctionality, and sensory properties. *Food Sci. Nutr.*, 2015, 4 (1), 11-23.
- [27] Messina M., Kucuk O., Lampe J.W.: An overview of the health effects of isoflavones with an emphasis on prostate cancer risk and prostate-specific antigen levels. *J. AOAC Int.*, 2006, 89 (4), 1121-1134.
- [28] Messina M., Messina V.: The role of soy in vegetarian diets. *Nutrients*, 2010, 2 (8), 855-888.

- [29] Messina M.: Soy foods, isoflavones, and the health of postmenopausal women. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2014, 100 (1), 423-430.
- [30] Nowak A.: Jakość mikrobiologiczna sera tofu pakowanego próżniowo. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, 1 (46) Supl., 73-79.
- [31] OECD-FAO Agricultural Outlook (Edition 2016), OECD Agriculture Statistics (database). [online]. OECD/FAO. Dostęp w Internecie [4.10.2016]: DOI: <http://dx.doi.org/10.1787/60b7ee42-en>
- [32] Ogawa A., Samoto M., Takahashi K.: Soybean allergens and hypoallergenic soybean products. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 2000, 46 (6), 271-279.
- [33] Rolnictwo w 2015 roku. GUS. Warszawa 2016.
- [34] Rosell M.S., Appleby P.N., Spencer E.A., Key T.J.: Soy intake and blood cholesterol concentrations: A cross-sectional study of 1033 pre- and postmenopausal women in the Oxford arm of the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2004, 80 (5), 1391-1396.
- [35] Sarkar F.H., Li Y.: Soy isoflavones and cancer prevention. *Cancer Invest.*, 2003, 21 (5), 744-757.
- [36] Singh B.P., Vij S., Hati S.: Functional significance of bioactive peptides derived from soybean. *Peptides*, 2014, 54, 171-179.
- [37] Singh P., Kumar R., Sabapathy S.N., Bawa A.S.: Functional and edible uses of soy protein products. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2008, 7 (1), 14-28.
- [38] Stanowisko Komitetu Biotechnologii Polskiej Akademii Nauk: Nowe technologie szansą polskiej gospodarki: GMO dla przemysłu i rolnictwa. 2012. [online]. Dostęp w Internecie [13.12.2016]: http://kbiotech.pan.pl/images/stories/pdfy/stanowisko_uzasadnienie_kb_pan_ws_gmo.pdf
- [39] Sung D., Ahn K.M., Lim S.Y., Oh S.: Allergenicity of an enzymatic hydrolysate of soybean 2S protein. *J. Sci. Food Agric.*, 2014, 94 (12), 2482-2487.
- [40] Takagi A., Kano M., Kaga C.: Possibility of breast cancer prevention: Use of soy isoflavones and fermented soy beverage produced using probiotics. *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, 16 (5), 10907-10920.
- [41] Talaei M., Pan A.: Role of phytoestrogens in prevention and management of type 2 diabetes. *World J. Diabets*, 2015, 6 (2), 271-283.
- [42] Tung C.Y., Lewis D.E., Han L., Jaja M., Yao S., Li F., Robertson M.J., Zhou B., Sun J., Chang H.C.: Activation of dendritic cell function by soy peptide lunasin as a novel vaccine adjuvant. *Vaccine*, 2014, 32 (42), 5411-5419.
- [43] Tuohy P.G.: Soy infant formula and phytoestrogens. *J. Paediatr. Child Health.*, 2003, 39 (6), 401-405.
- [44] Tyczewska A., Gracz J., Twardowski T., Małyska A.: Soja przyszłością polskiego rolnictwa? *Nauka*, 2014, 4, 121-138.
- [45] Varinska L., Gal P., Mojziso G., Mirossay L., Mojzisz J.: Soy and breast cancer: Focus on angiogenesis. *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, 16 (5), 11728-11749.
- [46] Wei Y.K., Gamra I., Davenport A., Lester R., Zhao L., Wei Y.: Genistein induces cytochrome P450 1B1 gene expression and cell proliferation in human breast cancer MCF-7 cells. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*, 2015, 34 (2), 153-159.
- [47] Wilson S., Blaschek K., de Mejia E.: Allergenic proteins in soybean: Processing and reduction of P34 allergenicity. *Nutr. Rev.*, 2005, 63 (2), 47-58.
- [48] Wołosik K., Markowska A., Kuźmich I.: Lunazyna – peptyd o właściwościach przeciwnowotworowych. *Postępy Biochemii*, 2014, 60 (1), 84-89.
- [49] Zachowania żywieniowe Polaków. Komunikat z badań CBOS, Warszawa 2014. NR 115/2014. [online]. Dostęp w Internecie [13.12.2016]: http://www.cbos.pl/SPISKOM.POL/2014/K_115_14.PDF
- [50] Zaręba D.: Profil kwasów tłuszczowych mleka sojowego fermentowanego różnymi szczepami bakterii fermentacji mlekowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, 6 (67), 59-71.

SOYA AS A SOURCE OF VALUABLE NUTRIENTS**S u m m a r y**

The tradition of eating soya-based products lies in the Far East and in some regions in Africa, but today they can be found on the shelves in many developed and developing countries. Miso, tofu, tempeh, or soy sauce are traditional products based on soya or soy milk, which are consumed as fermented or non-fermented products. Soya is a plant the seeds of which are characterized by a high nutritional value and versatile possibilities of use. Soya is used to make pastes, to produce substitutes for cereal products (bread, noodles, flour) and dairy products (soy milk, cheese), and meat substitutes. It is a high-protein plant; therefore, it can advantageously replace animal protein in many diets. It is believed that the soya-rich Asian diet reduces the risk of chronic non-infectious diseases, i.e. heart diseases, osteoporosis or certain forms of cancer. The question remains why soya has such a positive effect on the human body? The objective of the research study was to show the properties of the nutrients contained in soya, such as: protein, unsaturated fatty acids, bioactive peptide: lunazine and phytohormones in the form of isoflavones. In addition to the healthy properties of soya, the risks and negative effects are also shown, those, which might result from the consumption of soya products.

Key words: soya, bioactive agents, unsaturated fatty acids, phytohormones, allergens ☒

DOROTA KOWALSKA

ZAWARTOŚĆ CHLOROPROPANODIOLI W KWASOWYCH HYDROLIZATACH BIAŁEK ROŚLINNYCH I SOSACH SOJOWYCH

Streszczenie

W wielu krajach azjatyckich sosy sojowe są tradycyjnymi, od wieków stosowanymi przyprawami smakowo-zapachowymi dodawanymi do żywności w toku produkcji wyrobów spożywczych, jak i przyprawami stołowymi do indywidualnego uznania konsumenta. Światowa roczna produkcja sosu sojowego wynosi ponad 10 mld litrów (10 mln ton). Największym producentem sosu sojowego są Chiny (5 mln ton). Chiny są również głównym jego eksporterem (ponad 94 tys. ton). Obserwowana jest ekspansja tych produktów na rynki krajów Europy i Ameryki. Stosuje się dwie główne grupy metod produkcji sosów sojowych: fermentacyjne i polegające na kwasowej hydrolizie białek. Produkcja sosów sojowych według technologii tradycyjnych (metody fermentacyjne) jest długotrwała, a przez to kosztowna. Rozwijane są zatem technologie polegające na fermentacji “przyspieszonej” bądź wykorzystujące surowce semisyntetyczne (kwasowe hydrolizaty białek roślinnych – HVP). Na przełomie lat 70. i 80. XX w. stwierdzono obecność w HVP i produkowanych na bazie HVP sosach sojowych 3-monochloropropanodiolu (3-MCPD), a potem obecność 2-MCPD, dichloropropanoli (DCP) oraz estrów chloropochodnych propanodioli i propanolu z kwasami tłuszczowymi. Związki te są szkodliwe dla zdrowia, a spożywane w większych ilościach wywołują zmiany rakotwórcze, choroby nerek i zaburzenia reprodukcyjne. W niniejszej pracy przedstawiono przegląd literaturowy dotyczący produkcji sosów sojowych. Celem tego przeglądu było zebranie informacji dotyczących technologii produkcji sosów sojowych. Szczególną uwagę zwrócono na obecność 3-MCPD. Omówiono regulacje prawne i metody analityczne dotyczące oznaczania 3-monochloropropanodiolu.

Słowa kluczowe: HVP, kwasowe hydrolizaty białkowe, sos sojowy, chloropropanodiol, chloropropanole, 3-MCPD

Wprowadzenie

Sosy sojowe produkowane są w krajach wschodniej Azji i występują pod nazwami: Shoyu, Tamari Shoyu (Japonia), Jiang You (Chiny), Ketjap/Kecap (Indonezja),

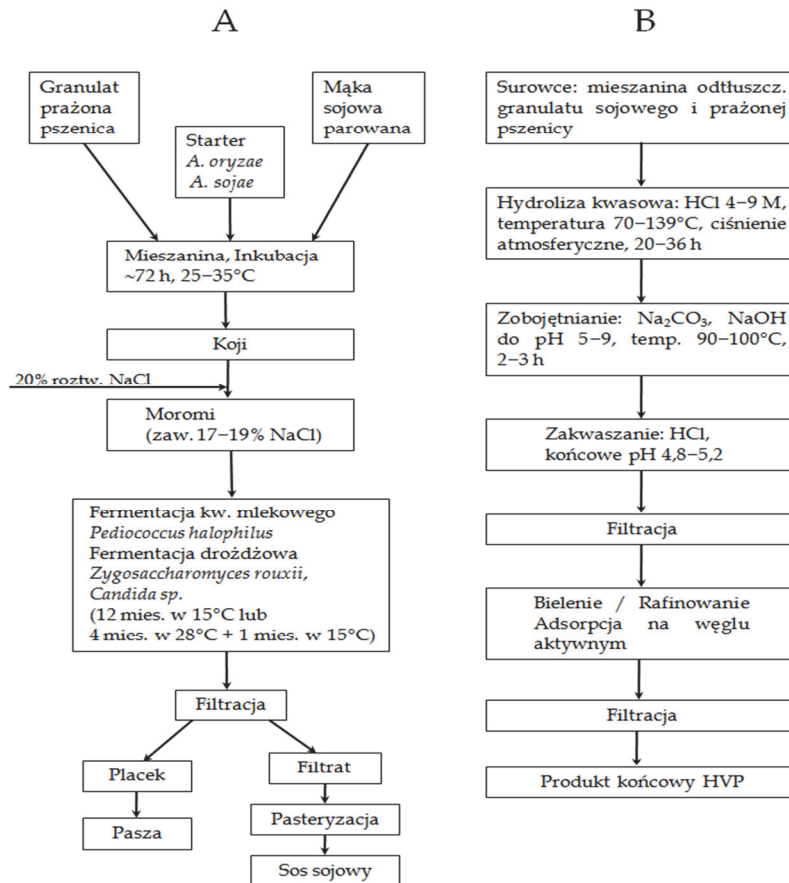
Dr D. Kowalska, Katedra Chemii, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa. Kontakt: dorota_kowalska@sggw.pl

Kicap (Malezja), Kanhang/Ganjang (Korea), Toyo (Filipiny), Si-iw (Tajlandia), Nuoc tuong, Xi dau (Wietnam). Charakteryzują się ostrym, słonym smakiem i stanowią jedną z ważniejszych przypraw stosowanych w wymienionych krajach do produkcji żywności i potraw domowych [15-17, 43, 47]. Skład sosów sojowych i ich walory smakowo-zapachowe zależą od technologii produkcji. Obok związków kształtujących te walory sosy sojowe mogą zawierać związki szkodliwe dla zdrowia, w tym chloropochodne propanolu. W niniejszej pracy przedstawiono stan wiedzy dotyczący produkcji sosów sojowych i obecności w nich chloropropanodioli i chloropropanoli.

Fermentacyjne technologie otrzymywania sosów sojowych

Produkcja sosów sojowych według tradycyjnych metod ich wytwarzania składa się zwykle z trzech etapów (rys. 1A). Pierwszy to wytworzenie tzw. *koji*, który polega na poddawaniu mieszaniny odtłuszczanych granulatów soi i prażonej pszenicy (1:1 m/m), ostudzonych i o naturalnej wilgotności, procesowi kilkudniowej fermentacji w obecności starterów (*Aspergillus oryzae* i/lub *Aspergillus sojae*). Stosunki ilościowe używanych surowców zależą od rodzaju wytwarzanego sosu sojowego i stosowanego oprzyrządowania. Proces fermentacji przebiega w fazie stałej, na drewnianych tacach w temp. ok. 25 °C. Po 2 ÷ 3 dniach fermentowana warstwa grubości 3 ÷ 5 cm pokrywa się żółto-zieloną pleśnią, a cały produkt tego etapu jest określany w Japonii terminem *koji*. Niezwykle istotne dla późniejszej jakości produktu jest regularne mieszanie warstw *koji*, tak aby temperatura nie przekraczała 25 ÷ 28 °C oraz wcześniejsza staranna selekcja najlepszych preparatów szczepów *A. oryzae* i *A. sojae*. W tradycyjnych technologiach wszystkie czynności wykonywano ręcznie, obecnie wykonuje się je mechanicznie [15], co, zdaniem wielu technologicznych konserwatystów z rejonów wschodniej Azji, wpływa negatywnie na jakość produktu finalnego.

W drugim etapie uzyskany produkt miesza się z solanką (~20 %) i tak przygotowany zacier, określany terminem *moromi*, zawierający 17 ÷ 19 % soli poddawany jest tzw. fermentacji solankowej (*brine fermentation*). Swoisty autostarter (*koji*) zawierający powstałe w nim bakterie (*Pediococcus halophilus*) i drożdże (*Zygosaccharomyces rouxii*, *Candida sp.*, *Candida versatilis*, *Candida etchellsii*) powoduje, że fermentacja *brine* jest wyjątkowo złożonym, głównie o charakterze fermentacji kwasowo-alkoholowej (kwas mlekowy, etanol oraz inne produkty) i długotrwałym (6 ÷ 9 miesięcy) procesem. W końcowej fazie fermentacji mieszanina może być wzbogacana w preparaty regulujące przebieg procesu tak, aby pH układu nie zmniejszało się poniżej 5,0, a temperatura nie wzrosła powyżej 28 °C. Stosowane jest także napowietrzanie. Stężenie etanolu po fermentacji wynosi 2 ÷ 3 % i może być wcześniej regulowane dodatkiem preparatów immobilizowanych drożdży [24]. Podczas fermentacji enzymy



Objaśnienia / Explanatory notes:

A

Granulat, prażona pszenica / Granulate, roasted wheat
 Mąka sojowa parowana / Soy flour, steamed
 Mieszanina, inkubacja / Mixture, incubation
 Fermentacja kw. mlekowego / Lactic acid fermentation
 Fermentacja drożdżowa / Yeast fermentation
 Filtracja / Filtration
 Placek, pasza / Cake, feed
 Filtrat / Filtrate
 Pasteryzacja / Pasteurization
 Sos sojowy / Soy sauce

B

Surowce / Raw materials
 Mieszanina odtłuszcz. granulatu sojowego i prażonej pszenicy / Defatted mixture of soy granulate and roasted wheat
 Hydroliza kwasowa / Acid hydrolysis
 Temperatura / Temperature
 Ciśnienie atmosferyczne / Atmospheric pressure
 Zobojętnianie / Neutralization
 Zakwaszanie / Acidification
 Końcowe pH / Final pH
 Filtracja / Filtration
 Bielenie, rafinowanie, adsorpcja na węglu aktywnym / Bleaching, refinement, adsorption on activated carbon
 Produkt końcowy HVP / Final product HVP

Rys. 1. Schematy: A. Produkcji sosu sojowego. B. Produkcji kwasowych hydrolizatów białek roślinnych HVP

Fig. 1. Flow-charts: A. Production of soy sauce, B. Production of acid hydrolyzed vegetable proteins HVP
 Opracowano na podstawie / Based on: [20, 35].

proteolityczne z koji hydrolizują białka sojowe i pszeniczne, z których uwalniane są aminokwasy i niskocząsteczkowe peptydy. Zawarta w surowcach skrobia jest przekształcana w cukry proste, które dalej fermentowane są do kwasu mlekowego, etanolu i dwutlenku węgla. W trakcie procesu powstaje wiele ($> 150 \div 200$) lotnych i trudno lotnych związków o specyficznych walorach smakowo-zapachowych. Ich stężenia wynoszą zwykle od kilku do kilkuset ppm. Są to izomeryczne alkohole, furfurole i furanony, laktony, ketony, merkaptanole. Analitycy zwracają uwagę na obecność HEMF (4-hydrokso-5-etylo-5-(2H)-furanonu) i jego pochodnych), HDMF (4-hydrokso-2,5-dimetylo-3(2H)-furanonu), HMMF (4-hydrokso-5-metylo-3(2H)-furanonu), a także 4-EG (4-etylogwajakolu, 4-etylo-2-metoksyfenolu), 4-etylofenolu i wielu innych związków tworzących “bukiet” smakowo-zapachowy sosów sojowych. Szczegółową analizę związków determinujących smak i zapach fermentowanych w fazie stałej 5 chińskich sosów sojowych podali Yanfang i Wenyl [59]. Podobną pracę z chemometrycznym opracowaniem wyników oraz analizą sensoryczną opublikowali Feng i wsp. [14]. Sun i wsp. [45] przeprowadzili analizy chemiczne 12 rodzajów chińskich sosów sojowych otrzymywanych w technologii HSDSF (*High-Salt-Diluted State Fermentation*) przy użyciu metody HS-SPME-GC-MS. Zidentyfikowano w lotnych frakcjach sosów sojowych 80 różnych składników (alkohole, estry, aldehydy i ketony, kwasy, furany, fenole, pirazyny i inne), z których 34 było wspólnych dla każdego sosu. Wyniki oznaczeń pozwoliły na przeprowadzenie według metodyki PCA (*Principal Component Analysis*) podziału badanych sosów na 4 grupy. Zgodnie z metodyką opracowaną przez Tsenga i wsp. [49], występujące w sosach aminokwasy kształtujące smak podzielono na grupy wnoszące deskryptory określane jako: cierpki, słodki, gorzki, “umami”, “MSG-like” (MSG – glutaminian monosodowy).

Analizy lotnych związków z tych sosów wykazały obecność 82 różnego rodzaju związków chemicznych [59] należących do grup: alkoholi (12 związków), kwasów (16), estrów (5), aldehydów (10), ketonów (10), fenoli (5), związków heterocyklicznych (17), alkanów (6), węglowodorów aromatycznych (1). Większość tych lotnych związków determinujących walory smakowo-zapachowe została zidentyfikowana. W trakcie procesu produkcyjnego, podczas fermentacji alkoholowej powstają także niewielkie ilości ($15 \div 70$ ppb) karbaminianu etylu, powszechnie znanego groźnego zanieczyszczenia procesowego produktów gorzelnicznych [55]. Z drugiej strony podkreślane są korzystne cechy sosów sojowych wynikające z ich działania antymutagennego i aktywności przeciwutleniającej [54]. Rygorystyczne zarządzenia dotyczące produkcji sosu sojowego obowiązujące np. w Japonii wymagają, aby mieszanina po fermentacji podlegała obowiązkowo starzeniu (*aging*), po czym następowałyby filtracja i pasteryzacja oraz konfekcjonowanie. Są to operacje stanowiące trzeci etap produkcji sosu sojowego [20]. We współczesnych technologiach fermentacyjnych sosu sojowego starzenie jest często pomijane [35], co prowadzi do sporów proceduralnych

i terminologicznych. Schematy technologiczne przykładowych fermentacyjnych procesów produkcji sosu sojowego w wersji tradycyjnej i współczesnej (przyśpieszonej) przedstawiono w pracach [15, 20, 35, 45, 47].

Produkcja sosu sojowego z kwasowych hydrolizatów białek roślinnych (HVP)

Technologie fermentacyjne produkcji sosu sojowego są bardzo czasochłonne, a przez to drogie. Od dawna poszukiwano metod redukcji kosztów wytwarzania sosu sojowego, modyfikując i mechanizując etapy fermentacji. Dodatkowo stwierdzono, że równoległe z fermentacją masy *moromi* w wyniku działania enzymów proteolitycznych pochodzących z koji w masie poreakcyjnej znacząco wzrasta zawartość wolnych aminokwasów. W typowym japońskim sosie sojowym *Koikuchi* (*Koikuchi soya sauce*) udział poszczególnych aminokwasów w całkowitej ich ilości jest następujący: ok. 22,5 % kwasu glutaminowego, 10,5 % kwasu asparaginowego, 7,3 % leucyny, po 6,5 % lizyny i proliny, po $5,5 \pm 0,2$ % seryny, waliny i ornityny, po $4,4 \pm 0,4$ % fenyloalaniny, treoniny, izoleucyny i alaniny. Zawartość pozostałych aminokwasów nie przekracza $1 \div 2$ %. Przy nasilającej się presji ekonomicznej oczywista staje się zatem możliwość zastąpienia w produkcji sosu sojowego procesów fermentacyjnych procesami chemicznymi. Przeprowadzono kwasowe hydrolizy ($4 \div 9$ molowy HCl, temp. $90 \div 130$ °C) mieszanin granulatów sojowych i pszenicznych, w wyniku których w ciągu kilkudniowej operacji produkcyjnej otrzymywano hydrolizaty (HVP), z których wytwarzano handlowe sosy sojowe mniej lub bardziej przypominające oryginalne wyroby otrzymywane technologiami fermentacyjnymi [31]. Przykładowy schemat technologiczny wytwarzania HVP przedstawiono na rys. 1B, nieco inne rozwiązania przedstawiono w publikacjach [5, 15]. Charakterystyki chemiczne i sensoryczne takich hydrolizatów przedstawiane są w publikacjach [1, 2] ze względu na to, że HVP stosowane są nie tylko do produkcji sosu sojowego, ale także do wielu innych regionalnych i etnicznych produktów spożywczych. Stosowanie HVP do produkcji sosu sojowego bądź dodawanie HVP do fermentacyjnych sosów sojowych od początku napotykało na opór i protesty legislacyjne (Japonia, Chiny) organizacji stanowiących prawo żywnościowe w różnych krajach [8]. Jest to tym bardziej zasadne, że istniały obawy stosowania i innych niż sojowe hydrolizatów kwasowych produkowanych np. z otrąb ryżowych [25]. Należy zaznaczyć, że istnieją metody, polegające na analizie lotnych związków w fermentowanych i wytwarzanych z HVP oraz ich mieszaninach lub na podstawie monitorowania zawartości kwasu lewulinowego (4-oksowalerianowego), oznaczania obecności HVP w sosach sojowych [32, 42, 45]. Względy ekonomiczne i rynek wymusiły jednak to, że wyroby etykietowane jako sos sojowy, a produkowane na bazie HVP bez podawania tej informacji znajdują się w handlu.

Odrębnym problemem są nieliczne jak dotychczas wdrożone technologie wytwarzania sosów sojowych typu instant (w postaci proszków) produkowane przez rozpyłowe suszenie koncentratów sosu sojowego.

Według szacunków z 2015 roku [31] roczna światowa produkcja sosu sojowego wynosi ok. 10 mld litrów. Konsumpcja sosu sojowego w przeliczeniu na mieszkańca wynosi rocznie w USA 0,8 litra, a w Japonii 9 litrów. Szacuje się, że dzienna konsumpcja sosu sojowego w Chinach wynosi 9 ml na osobę. Jak podają Feng i wsp. [14] oraz Sun i wsp. [45], roczna produkcja sosu sojowego w Chinach wynosi ok. 5 mln ton. W 2011 roku głównymi eksporterami sosu sojowego były Chiny (94143 tony) i Holandia (34673 tony), a głównymi importerami USA (59298 ton), Hong Kong (22519 ton) i Wielka Brytania (19576 ton). W ostatnich latach obserwowana jest znacząca ekspansja tego produktu na rynki europejskie, w tym także na rynek polski [45, 46].

3-MCPD w sosach sojowych – regulacje prawne

Na przełomie lat 70. i 80. ubiegłego wieku stwierdzono obecność 3-chloropropano-1,2-diolu (3-MCPD) w kwasowych hydrolizatach białek roślinnych (HVP) stosowanych do produkcji sosu sojowego [10, 51, 52]. Z czasem stwierdzono także obecność innych chloropochodnych propanoli i propanodioli. Związki tego typu są szkodliwe dla zdrowia, a spożywane w większych ilościach wywołują zmiany rakotwórcze [48].

Należy zwrócić uwagę, że HVP i sosy sojowe są jedynymi produktami spożywczymi objętymi regulacjami prawnymi Unii Europejskiej w odniesieniu do zawartości 3-MCPD. W Rozporządzeniu nr 1881/2006, przyjętym 20 grudnia 2006 roku przez Komisję Kodyfikacyjną UE, ustanowiono tzw. Dopuszczalne Dienne Spożycie 3-MCPD w HVP lub sosie sojowym (DDS) na poziomie 2 µg/kg masy ciała konsumenta. Maksymalna dopuszczalna zawartość 3-MCPD w HVP i sosie sojowym wynosi do 20 µg/kg masy produktu. Określony limit zawartości 3-MCPD został wyznaczony przy założeniu, że ciekły produkt zawiera 40 % suchej masy, co odpowiada zawartości w niej 3-MCPD maksymalnie 50 µg/kg [41]. Liczne informacje o obecności chloropropanoli, chloropropanodioli, glicydotu oraz estrów tych związków z kwasami tłuszczowymi w różnych rodzajach żywności doprowadziły do wydania przez Komisję Europejską Zalecenia z dnia 10 września 2014 r. w sprawie monitorowania występowania w żywności 2- i 3-MCPD, ich estrów z kwasami tłuszczowymi oraz glicydotu i jego estrów [60]. Należy podkreślić, że chloropropanodiol (3-MCPD, 2-MCPD), dichloropropanole (1,2 i 1,3 DCP) oraz glicydol znajdują się na liście OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) jako związki powodujące raka i zaburzenia reprodukcyjne [40]. W tab. 1. podano informacje o maksymalnych, dopuszczal-

nych zawartościach 3-MCPD i 1,3-DCP w HVP i w sosach sojowych w przepisach prawnych różnych krajów.

Tabela 1. Limity zawartości 3-MCPD i 1,3-dichloropropanolu (1,3-DCP) w HVP i sosach sojowych pochodzących z różnych krajów

Table 1. International maximum limits for 3-MCPD and 1,3-dichloropropanol (1,3-DCP) in HVP and soy sauces

Kraj (Region) Country (Region)	3-MCPD [mg/kg]	1,3-DCP [mg/kg]	Produkt / Product
Australia / Australia	0,2	0,005	Sos sojowy / Soy sauce
Nowa Zelandia / New Zealand	0,2	0,005	Sos sojowy / Soy sauce
Kanada / Canada	1		Sos sojowy / Soy sauce
Chiny / China	1		HVP
Unia Europejska European Community	0,02		HVP i sos sojowy HVP and soy sauce
Korea / Korea	0,3		Sos sojowy z HVP / Soy sauce with HVP
	1		HVP
Malezja / Malaysia	0,02		Płyny spoż. z HVP / Liquid foods with HVP
	1		HVP
Szwajcaria / Switzerland	0,2	0,05	Sos sojowy / Soy sauce
Tajlandia / Thailand	1		HVP
USA / USA	1	0,05	HVP

Oznaczane w sosach sojowych zawartości 3-MCPD, 2-MCPD i 1,3-DCP są wynikami badań naukowych służących zazwyczaj monitorowaniu produktów rynkowych. Rzadziej dyskutowane są realne zagrożenia dotyczące zdrowia konsumentów. Przeprowadzone w 2011 r. w Nowej Zelandii badania zawartości 3-MCPD i 1,3-DCP w 125 próbkach głównie importowanych sosów sojowych [37] wykazały, że zdecydowana większość badanych próbek spełniała wymagania stawiane sosom sojowym pod względem zawartości w nich 3-MCPD. Stwierdzona w jednej próbce zawartość 3-MCPD wynosząca 2,5 mg/kg wskazuje, że dorosły konsument musiałby spożywać każdego dnia 57 g takiego sosu sojowego, aby osiągnąć graniczną wartość dopuszczalnego dziennego spożycia (2 µg/kg masy ciała). Byłaby to ilość wykraczająca poza stwierdzone w badaniach indywidualne spożycie sosów sojowych. Podobną opinię formułują Wong i wsp. [56] po oznaczeniu w latach 2000 ÷ 2002 zawartości 3-MCPD w 421 próbkach sosów sojowych i ostrygowych pochodzących z sieci handlowej w Singapurze.

3-Monochloropropanodiol (3-MCPD) i inne chloropochodne propanodioli i propanoli w sosach sojowych - występowanie i metody oznaczania

Metody oznaczania MCPD, DCP i glicydolu w produktach spożywczych dzielą się na pośrednie – wymagające otrzymywania pochodnych tych związków oraz bezpośrednie – niewymagające derywatyzacji. Większość publikowanych prac dotyczy metod pośrednich. Coraz częstsze w użyciu metody bezpośrednie, charakteryzujące się wysokimi wymaganiami aparaturowymi i szerokimi zbiorami wzorców analitycznych, są stosowane od ok. 6 ÷ 7 lat [19, 30, 37, 58].

Metody pośrednie stosowane są od dawna. Z uwagi na to, że w większości próbek żywności MCPD, DCP i glicydol występują w postaci estrów z kwasami tłuszczowymi istotnym problemem metod pośrednich jest metodyka uwalniania (hydroliza lub częściej metanoliza) chloropropanodioli i dichloropropanoli z ich estrów. Stosowane transestryfikacje metanolem prowadzone są w środowisku alkalicznym (katalizator MeO-Na – metoda Kuhlmana lub SGS) [30] albo w kwaśnym (katalizator kwas siarkowy(VI) – metoda Unilever) [13]. W obydwu metodach stosuje się przekształcanie glicydolu w stabilny 3-monobromopropan-1,2-diol (3-MBPD), aby zapobiec powstawaniu 3-MCPD z glicydolu. Następnie otrzymywane są pochodne MCPD i glicydolu z heptafluorobutyroimidazolem (HFBI), kwasem fenyloborowym (PBA) czy ketonami (aceton, 4-heptanon, cykloheksanon) według reakcji przedstawionych w innych publikacjach [4, 11, 28, 29]. Metoda Unilever uzyskała walidację American Oil Chem. Society i stała się oficjalną metodą (Official AOCS Method Cd 29a-13) tej organizacji [3]. Charakterystyki odczynników i metod stosowanych do otrzymywania pochodnych i dalszych oznaczeń wolnego 3-MCPD podali Lee i Khor [31]. Przeprowadzone przez zespół analityków z Centrum Badawczego firmy Nestle oznaczenia estrów 3-MCPD w oleju palmowym metodami: bezpośrednią i pośrednią wykazały, że otrzymywane w tych metodach wyniki są porównywalne [12].

Metody pośrednich oznaczeń MCPD, glicydolu i ich estrów z kwasami tłuszczowymi są w zasadzie uniwersalne i mogą być stosowane praktycznie do dowolnego asortymentu produktów spożywczych po właściwym przygotowaniu próbki do etapu otrzymania odpowiedniej pochodnej. W literaturze przedmiotu jest jednak wiele prac ukierunkowanych na dany rodzaj żywności. Na uwagę zasługuje wprowadzanie metod elektrochemicznych w połączeniu z osiągnięciami nanotechnologii do oznaczania i monitorowania zawartości 3-MCPD i innych chloropochodnych propanodioli i propanoli [44].

Zespół analityków z Politechniki Gdańskiej [26] przeprowadził analizę 17 procedur oznaczania 3-MCPD w sosach sojowych i produktach pochodnych. Wykonana metodą PROMETHEE (*Preference Ranking Organization Method of Enrichment Evaluation*) analiza pozwoliła na ustanowienie rankingu badanych procedur w aspekcie kryteriów: metrologicznego, ekonomicznego i środowiskowego. Otrzymane wyniki

okazały się kompatybilne z wymaganiami stawianymi technologiom, które spełniają zasady zielonej chemii.

Tabela 2. Zawartość 3-MCPD w sosach sojowych i produktach pochodnych (PP) pochodzących z różnych krajów

Table 2. Content of 3-MCPD in soy sauces and derived products (PP) from different countries

Kraj Country	Granica wykrywalności Limit of detection (LoD)	Sosy sojowe i prod. pochodne (PP) Soy sauces and related products (PP)	Próbki Samples n/n*	Zakres zawartości Range of contents	Lit. Ref.
Wielka Brytania UK	0,01 mg/kg	sosy sojowe	369/264	0,01 - 93,1 mg/kg	[31]
USA	0,005 mg/kg	sosy sojowe i PP	55/18	2,40 - 876,0 mg/kg	[31,39]
Japonia / Japan	-	sosy sojowe	22/7	LoD - 0,009 mg/kg	[38]
Chiny / China	< 5 µg/kg	sosy sojowe sosy sojowe z HVP	629/629	0,005 - 189 mg/kg 0,01 - 117,7 mg/kg	[34] [34]
Tajwan / Taiwan	0,01 µg/ml	sosy sojowe	214/104	0,01 - 10,0 mg/kg	[6]
Korea Płd. South Korea	-	sosy sojowe	72/69	< 0,3 - 3,13 mg/kg	[27]
Singapur / Singapore	0,01 mg/kg	sosy sojowe	317/44	< 0,01 - 3,0 mg/kg	[56]
Australia	0,01 mg/kg	sosy sojowe i ostrygowe	39/18	0,01 - 150 mg/kg	[31]
Malezja / Malaysia	-	sosy sojowe	5/1	LoD - 0,005 mg/kg	[38]
Brazylia / Brazil	0,9 µg/kg	sosy sojowe sosy sojowe z HVP	35/3 4/4	LoD - 663 µg/kg 144 - 4405 µg/kg	[53] [53]
Tajlandia / Thailand	-	sosy sojowe	12/6	0,005 - 0,03 mg/kg	[38]
Austria	-	sosy sojowe i PP	316/130	LoD - 104,0 mg/kg	[31]
Bułgaria / Bulgaria	2,3 µg/kg	sosy sojowe	21/21	3,7 - 185,6 µg/kg	[7]
Dania / Denmark	-	sosy sojowe i PP	43/27	LoD - 90,0 mg/kg	[31]
Finlandia / Finland	-	sosy sojowe i PP	103/53	LoD - 145 mg/kg	[31]
Francja / France	-	sosy sojowe i PP	73/39	LoD - 145 mg/kg	[31]
Hiszpania / Spain	0,001 µg/ml	sosy sojowe	5/5	0,28 - 20 µg/kg	[33]
Holandia Netherlands	-	sosy sojowe i PP	273/77	LoD - 108 mg/kg	[31]
Irlandia / Ireland	-	sosy sojowe i PP	178/47	LoD - 1779 mg/kg	[31]
Niemcy / Germany	-	sosy sojowe i PP	692/198	LoD - 158 mg/kg	[31]
Norwegia Norway	-	sosy sojowe i PP	51/47	LoD - 146 mg/kg	[31]
Polska / Poland	1,84 µg/kg	sosy sojowe	9/9	2,7 - 8,3 µg/kg	[18]
Szwecja / Sweden	-	sosy sojowe i PP	76/31	LoD - 79,9 mg/kg	[31]

Objaśnienia / Explanatory notes:

n – liczba próbek / number of samples; n* – liczba próbek zawierających 3-MCPD / number of samples containing 3-MCPD

W tab. 2. przedstawiono przykładowe dane literaturowe dotyczące zawartości 3-MCPD w sosach sojowych. Podawane w literaturze zawartości chloropochodnych propanodioli i propanolu w kwasowo hydrolizowanych białkach sojowych (HVP) są zdecydowanie większe niż w tradycyjnie produkowanych sosach sojowych. Ogólnie przyjęła się opinia, że białka sojowe kwasowo hydrolizowane zawierają przeciętnie $100 \div 800$ mg/kg 3-MCPD, zawartość 2-MCPD w HVP sięga zwykle $10 \div 90$ mg/kg. W literaturze podawane są zróżnicowane zawartości 3-MCPD w HVP ($19,4 \div 549$ mg/kg [50], $1,66 \div 27,5$ μ g/g [22], 798 μ g/kg [18]). Dane z tab. 2. dotyczące zawartości 3-MCPD w sosach sojowych i produktach pochodnych są dyskutowane w publikacjach sygnalizowanych w tej tabeli jako źródło oraz w dużej części w pracy, którą przedstawili Lee i Khora [31].

Podsumowanie

Występowanie i zawartość 3-MCPD oraz innych chloropochodnych propanodioli i propanolu (2-MCPD, 1,2 i 2,3-DCP) w HVP i sosach sojowych są dokumentowane od 38 lat. Większość opublikowanych prac dotyczy zawartości 3-MCPD w sosach sojowych. 3-MCPD jest związkiem szkodliwym, określonym przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) jako “możliwe, że kancerogeny – Grupa 2B”. HVP i sosy sojowe są jak do tej pory jedynymi produktami spożywczymi, w stosunku do których istnieją ustanowione przez UE limity dopuszczalnej zawartości 3-MCPD.

Przedstawiony artykuł jest przeglądem literaturowym obejmującym prace poświęcone badaniu i oznaczaniu zawartości 3-MCPD w HVP i sosach sojowych opublikowane do końca 2015 roku. Scharakteryzowano tradycyjne i przyspieszone technologie produkcji sosów sojowych oraz omówiono ich właściwości chemiczne i skład ze szczególnym uwzględnieniem związków chemicznych determinujących właściwości sensoryczne. Sosy sojowe są tradycyjnymi wyrobami spożywczymi produkowanymi od wieków w krajach wschodniej Azji. W ostatnim czasie obserwuje się znaczący wzrost eksportu tych produktów do Europy, w tym do Polski. Stąd uzasadnione jest podanie istotnych informacji o tych wyrobach i zwrócenie uwagi na występowanie w nich związków szkodliwych, w tym chloropochodnych propanolu i propanodioli. Jest to tym bardziej uzasadnione, że produkty handlowe nie zawierają takich informacji na etykietach detalicznych opakowań handlowych. Z drugiej strony należy podkreślić, że naukowe informacje literaturowe dotyczące zawartości 3-MCPD i związków pokrewnych w sosach sojowych konfrontowane ze zwyczajami żywieniowymi konsumentów nie powinny powodować obaw bezpośredniego zagrożenia zdrowotnego.

Praca zrealizowana w ramach badań własnych Katedry Chemii, Wydział Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.

Literatura

- [1] Aaslyng M.D., Elmore J.S., Mottram S.: Comparison of the aroma characteristics of acid-hydrolyzed and enzyme-hydrolyzed vegetable proteins produced from soy. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46 (12), 5225-5231.
- [2] Aaslyng M.D., Martens M., Poll L., Nielsen P.M., Flyge H., Larsen L.M.: Chemical and sensory characterization of hydrolyzed vegetable protein, a savory flavoring. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46 (2), 481-489.
- [3] AOCS: Official Method Cd 29a-13 Approved 2013. 2-and 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils and fats by acid transesterification.
- [4] Bęcalski A., Zhao T.X.M., Sit D.: Cyclohexanone/sulfonated polymer catalyst: A new simple derivatizing procedure for GC-MS determination of 2-and 3-monochloropropanediols. *Food Energy Security*, 2013, 2, 157-165.
- [5] CAC/RCP 64-2008. Codex Alimentarius CAC/RCP. Code of practice for the reduction of 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) during the production of Acid-HVPs and products that contain Acid-HVPs., 2008, pp. 1-7.
- [6] Cheng W.-C., Chen H.-C., Lin Y.-P., Lee H.-F., Chang P.-C., Chou S.-S.: Survey on 3-monochloro-1,2-propandiol (3-MCPD) contents of soy sauce products during fiscal year 2002 in Taiwan. *J. Food Drug Anal.*, 2004, 12 (4), 336-341.
- [7] Christova-Bagdassarian V., Tishkova J.A., Vrabcheva T.M.: 3-Monochloro-1,2-propandiol (3-MCPD) in soy sauce from the Bulgarian market. *Food Addit. Contam. Part B.*, 2013, 6, 163-167.
- [8] Codex Alimentarius Commission, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Proposed Draft Codex Standard for soy sauce, CX/PFV 04/22/8 Add.1. Sept. 2004.
- [9] Crews C., Hasnip S., Chapman S., Hough P., Potter N., Todd J., Brereton P., Matthews W.: Survey of chloropropanols in soy sauces and related products purchased in the UK in 2000 and 2002. *Food Addit. Contam.*, 2003, 20 (10), 916-922.
- [10] Davidek J., Velisek J., Kubelka V., Janicek G., Simicova Z.: Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid. *Zeit. Lebensmitt. Unters. Forsch.*, 1980, 171, 14-17.
- [11] Dayrit F.M., Ninonuevo M.R.: Development of an analytical method for 3-monochloropropane-1,2-diol in soy sauce using 4-heptanone as derivatizing agent. *Food Addit. Contam.*, 2004, 21 (3), 204-209.
- [12] Dubois M., Tarres A., Goldman T., Donaubaer A., Seefelder W.: Comparison of indirect and direct quantification of esters of monochloropropanediol in vegetable oil. *J. Chromatogr. A.*, 2012, 1236, 189-201.
- [13] Ermacora A., Hrnčirik K.: A novel method for simultaneous monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidyl esters in oil and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2013, 90, 1-8.
- [14] Feng J., Zhan X.-B., Zheng Z.-Y., Wang D., Zhang L.-M., Lin C.-C.: New model for flavour quality evaluation of soy sauce. *Czech J. Food Sci.*, 2013, 31, 292-305.
- [15] Fukushima D.: Industrialization of fermented soy sauce production centering about Japanese Shoyu. In: *Industrialization of Indigenous Fermented Foods*. Second Ed. Ed. K.H. Steinkraus. Marcel Dekker Inc., New York 2004, pp. 1-78.
- [16] Fukutome N.: Soy sauces of Asia. Korea's use of ganjang. *Food Culture*, 2014, 24, 14-25.
- [17] Fukutome N.: Soy sauces of Asia. Soy sauce usage in the Philippines, Thailand and Vietnam. *Food Culture*, 2015, 25, 14-21.
- [18] Gawarska H., Sawilska-Rautenstrauch D., Starski A., Karłowski K.: Występowanie 3-monochloropropano-1,2-diolu (3-MCPD) w produktach spożywczych. *Roczn. PZH*, 2009, 60 (3), 213-216.
- [19] Haines T.D., Adlaf K.J., Pierceal R.M., Lee I., Venkitasubramanian P., Collison M.W.: Direct determination of MCPD fatty esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOF-MS. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, 88, 1-14.
- [20] Hamada T., Fukushima Y., Motai H.: Continuous production of soy sauce in a bioreactor. In: *Applications of Biotechnology to Traditional Fermented Foods*. National Academy Press,

- Washington, D.C., USA, 1992, pp. 114-118.
- [21] Hori K., Koriyama N., Omori H., Kuriyama M., Arishima T., Tsumura K.: Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2012, 48, 204-208.
- [22] Huang M., Jiang G., He B., Liu J., Zhou Q., Fu W., Wu Y.: Determination of 3-chloropropane-1,2-diol on liquid hydrolyzed vegetable proteins and soy sauce by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 2005, 21 (11), 1343-1347.
- [23] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking water. Vol. 101. IARC, Lyon 2012, pp. 349-374.
- [24] Iwasaki K., Nakajima M., Sasahara H., Watanabe A.: Rapid ethanol fermentation for soy sauce production by immobilized yeast cells. *Agric. Biol. Chem.*, 1991, 55 (9), 2201-2207.
- [25] Jarunrattanasri A., Theerakulkait C., Cadwallader K.R.: Aroma components of acid-hydrolyzed vegetable protein made by partial hydrolysis of rice bran protein. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55 (8), 3044-3050.
- [26] Jędrkiewicz R., Orłowski A., Namieśnik J., Tobiszewski M.: Green analytical chemistry introduction to chloropropanols determination at no economic and analytical performance costs. *Talanta*, 2016, 147, 283-288.
- [27] Kim H.J., Ha J.H., Chun H.S., Cho E.J.: Estimation of daily exposure to 3-monochloropropane-1,2-diol from commercial soy sauces in Korea. *Food Sci. Biotechnol.*, 2006, 15, 768-772.
- [28] Kowalska D., Gruczyńska E., Tarnowska K.: Estry chloropropanoli, chloropropanodiolu i glicydolu – termicznie indukowane procesowe zanieczyszczenia żywności. *Problemy Hig. Epidemiol.*, 2017, 98 (1), 9-16.
- [29] Kowalska D., Gruczyńska E., Kowalska M., Kozłowska M., Kowalski B.: Chloropropanole, chloropropanodiolu i ich estry w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2015, 4 (101), 5-20.
- [30] Kuhlmann J.: Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2011, 113, 335-344.
- [31] Lee B.Q., Khor S.M.: 3-Chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in soy sauce: A Review on the formation, reduction and detection of this potential carcinogen. *Compr. Revs. Food Sci. Food Safety*, 2015, 14, 48-66.
- [32] Lee S.M., Seo B.C., Kim Y.-S.: Volatile compounds in fermented and acid hydrolyzed soy sauces. *J. Food Sci.*, 2006, 71 (3), C146-C156.
- [33] Leon N., Yusa V., Pardo O., Pastor A.: Determination of 3-MCPD by GC-MS/MS with PTV-LV injector used for a survey of Spanish foodstuffs. *Talanta*, 2008, 75, 824-831.
- [34] Li S., Wu S., Chen Y.-H., Xu X.-R., Deng G.-F., Xia E.-Q., Zhou J., Li H.-B.: Source and analytical methods of chloropropanols in food. *Intern. J. Food Nutr. Safety*, 2012, 1 (3), 107-119.
- [35] Luh B.S.: Industrial production of soy sauce. *J. Ind. Microbiol.*, 1995, 14, 467-471.
- [36] Macarthur R., Crews C., Davies A., Brereton P., Hough P., Harvey D.: 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in soy sauces and similar products available from retail outlets in the UK. *Food Addit. Contam.*, 2000, 17 (11), 903-906.
- [37] Mac Mahon S., Begley T.H., Diachenko G.W.: Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in the United States. *Food Addit. Contam., Part A – Chem. Anal. Control. Expo. Risk. Assess.*, 2013, 30, 2081-2092.
- [38] New Zealand Ministry of Agriculture and Forestry. Survey of chloropropanols in soy sauce. MAF NZ Standards, June 2011. [online]. Dostęp w Internecie [20.11.2016]: <http://www.foodsafety.govt.nz/industry/importing/monitoring-and-review/surveys.htm>
- [39] Nyman P.J., Diachenko G.W., Perfetti G.A.: Survey of chloropropanols in soy sauces and related products. *Food Addit. Contam.*, 2003, 20, 909-915.
- [40] OEHHA: Proposition 65 List. Chemicals known to the state to cause cancer or reproductive toxicity. May 11, 2015.
- [41] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1881/2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. U. UE*, L 364 z 20.12.2006 s. 5.

- [42] Sano A., Satoh T., Oguma T., Nakatoh A., Satoh J.-I., Ohgawara T.: Determination of levulinic acid in soy sauce by liquid chromatography with mass spectrometric detection. *Food Chem.*, 2007, 105 (3), 1242-1247.
- [43] Shurtleff W., Aoyagi A.: *History of soy sauce (160 CE to 2012)*. Soyinfo Center, Lafayette, California, USA, 2012.
- [44] Sun X., Zhang L., Zhang H., Qian H., Zhang Y., Tang L., Li Z.: Development and application of 3-chloro-1,2-propanediol electrochemical sensor based on a polyaminothiophenol modified molecularly imprinted film. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, 62 (20), 4552-4557.
- [45] Sun S.Y., Jiang W.G., Zhao Y.P.: Profile of volatile compounds in 12 Chinese soy sauces produced by a high-salt-diluted state fermentation. *J. Inst. Brewing*, 2010, 116 (3), 316-328.
- [46] Steinhaus P., Schieberle P.: Characterization of the key aroma compounds in soy sauce using approaches of molecular sensory science. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55, 6262-6269.
- [47] Tachi H.: Characteristics of Japanese soy sauce. *Food Culture*, 2015, 25, 3-4.
- [48] Tomar R.S., Tsai F.C., Sandy M.S.: Evidence of the carcinogenicity of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD). OEHHA. Sept. 2010, pp. 1-38.
- [49] Tseng Y.L., Lee Y.L., Li R.C., Mau J.L.: Non-volatile flavor components of *Ganoderma tsugae*. *Food Chem.*, 2005, 90, 409-415.
- [50] Van Bergen C.A., Collier P.D., Cromie D.D.O., Lucas R.A., Preston H.D., Sissons D.J.: Determination of chloropropanols in protein hydrolysates. *J. Chromatography*, 1992, 589, 109-119.
- [51] Velisek J., Davidek J., Hajslova J., Kubelka V., Janicek G., Mankova G.: Chlorohydrins in protein hydrolyzates. *Zeit. Lebensmitt. Unters. Forsch.*, 1978, 167, 241-244.
- [52] Velisek J., Davidek J., Kubelka V., Bartosova J., Tuckova A., Hajslova J., Janicek G.: Formation of volatile chlorohydrins from glycerol (triacetin, tributyrin) and hydrochloric acid. *Lebensmittel-Wissenschaft Technol.*, 1979, 12, 234-236.
- [53] Vicente E., Ariseto A.P., Furlani R.P.Z., Monteiro V., Goncalves L.M., Pereira A.L.D., Toledo M.C.F.: Levels of 3-MCPD in selected processed foods from the Brazilian market. *Food Res. Int.*, 2015, 77 (3), 310-314.
- [54] Wang H., Jenner A.M., Lee C.Y., Shui G., Tang S.Y., Whiteman M., Wenk M., Halliwell B.: The identification of antioxidants in dark soy sauce. *Free Radical Res.*, 2007, 41 (4), 479-488.
- [55] Weber J.V., Sharypov V.I.: Ethyl carbamate in foods and beverages: A review. *Environ. Chem. Lett.*, 2009, 7 (3), 233-247.
- [56] Wong K.O., Cheong Y.H., Seah H.L.: 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in soy and oyster sauces: Occurrence and dietary intake assessment. *Food Control*, 2006, 17, 408-413.
- [57] Xu X., Ren Y., Wu P., Shen X., Han J., Feng X.: The simultaneous separation and determination of chloropropanols in soy sauce and other flavoring with gas chromatography-mass spectrometry in negative chemical and electron impact ionization modes. *Food Addit. Contam.*, 2006, 23 (2), 110-119.
- [58] Xu X.-M., Wu H.-W., He H.-L., Huang B.-F., Han J.-L., Ren J.-P.: Study of chloropropanols in soy sauce by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry with coupled column separation without derivatisation. *Food Addit. Contam., Part A*, 2013, 30, 421-429.
- [59] Yanfang Z., Wenyi T.: Flavour and taste compounds analysis in Chinese solid fermented soy sauce. *African J. Biotechnol.*, 2009, 8 (4), 673-681.
- [60] Zalecenie Komisji z dnia 10 września 2014 r. w sprawie monitorowania występowania w żywności 2- i 3-monochloropropano-1,2-diolu (2- i 3-MCPD), estrów kwasów tłuszczowych 2- i 3- MCPD oraz estrów glicydowych kwasów tłuszczowych. *Dz. Urz. UE*, L 271/93. (2014/661/UE – Tłumaczenie na język polski).

**CONTENT OF CHLOROPROPANEDIOLS IN ACID HYDROLYSATES
OF VEGETABLE PROTEINS AND IN SOY SAUCES**

S u m m a r y

In many Asian countries, soy sauces are traditional products that have been used for ages as aromatic and flavouring spices added to foods during their manufacture; they are also used as table condiments applied at the individual discretion of consumers. The annual world production of soy sauces amounts to over 10 billion (bn) litres (10 m tonnes). China is the largest producer of soy sauces (5 m tonnes) and their main exporter (over 94 thousand tonnes). Currently, soy sauces are reported to expand into the European and American markets. Two main groups of methods are applied to produce soy sauces: fermentation processes and procedures based on acid-hydrolysis of proteins. The production of soy sauces using the traditional (fermentation methods) technologies is time consuming and, thus, expensive. So, the technologies have been developed, which consist in the 'accelerated' fermentation or utilize semi-synthetic materials (HVP acid-hydrolyzed vegetable proteins). At the turn of 1970s and 1980s in the 20th century, 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) were found in HVP and in HVP-based soy sauces, and, later, 2-MCPD, dichloropropanols (DCP), and esters of chlorinated propanediols and propanol with fatty acids. Those compounds are harmful to health and, if eaten in larger quantities, they induce carcinogenic changes, kidney diseases, and reproductive disorders. In this research study, a review of reference literature is presented on the production of soy sauces. The objective of the review was to compile information on the production technologies of soy sauces. In particular, the occurrence of 3-MCPD was highlighted. Law regulations were discussed as were the analytical methods of determining 3-MCPD.

Key words: HVP, acid hydrolysates of proteins, soy sauce, chloropropanediols, chloropropanols, 3-MCPD ☒

NATALIA KRZEMIŃSKA, GRAŻYNA BORTNOWSKA

WPLYW SKROBI NATYWNEJ Z KUKURYDZY WOSKOWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE MODELOWYCH SOSÓW PRZYGOTOWANYCH Z UDZIAŁEM MIĘSA DROBIOWEGO

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu dodatku skrobi z kukurydzy woskowej na stabilność, wybrane właściwości reologiczne i sensoryczne modelowych, niskotłuszczowych sosów przygotowanych z udziałem mięsa drobiowego (piersi kurcząt). Badania reologiczne obejmowały oznaczenie: granicy płynięcia, lepkości pozornej, konsystencji, zwartości, adhezyjności, kohezyjności i parametrów określających cechy lepko-sprężyste. Wszystkie układy charakteryzowały się właściwościami cieczy rozrzedzanych ścinaniem, dla których wartości granicy płynięcia (σ_0) oraz współczynnika konsystencji (K) obliczone z równania Herschel-Bulkleya zawierały się w przedziałach odpowiednio: $0,42 \div 2,42$ Pa oraz $0,30 \div 5,46$ Pa·sⁿ, przy zawartości skrobi (ZS) $0 \div 6$ %. Wzrost ZS w większym wymiarze zwiększał wartości modułu zachowawczego (G') niż stratności (G''), a tangens kąta przesunięcia fazowego ($\tan \delta$, 1 Hz) mieścił się w zakresie $1,50 \div 0,21$, co wskazuje na postępujący proces tworzenia się struktury żelowej. W badaniach wykonanych metodą ekstruzji wstecznej (ang. *back-extrusion*) wykazano, że wzrost wartości parametrów tekstury (zwartości, konsystencji, kohezyjności i adhezyjności), szczególnie wyraźnie występował przy $ZS \geq 5$ %. Z analizy testów przyspieszonego starzenia (ESCP) oraz rozdziału grawitacyjnego (ESCG) wynika, że użycie mięsa z piersi kurcząt umożliwiało dobrą stabilizację fizyczną fazy zdyspergowanej (brak wydzielania oleju). Dodatek skrobi wpływał na progresywny wzrost wskaźników stabilności, których 100-procentowe wartości obserwowano przy $ZS = 6$ % i ≥ 5 % odpowiednio w teście ESCP i ESCG. Barwę, teksturę i zapach modelowych sosów oceniano z użyciem 9-punktowej skali hedonicznej, a z uzyskanych wyników obliczano indeks ogólnej atrakcyjności sensorycznej (ang. *overall sensory desirability index*, D), który najwyższe wartości wraz ze wzrostem ZS przyjmował w układzie zawierającym 5 % zagęstnika. Uzyskane wyniki mogą mieć praktyczne zastosowanie w przemysłowej produkcji sosów z udziałem mięsa drobiowego i skrobi woskowych.

Słowa kluczowe: sosy niskotłuszczowe, skrobia, stabilność, właściwości reologiczne

Wprowadzenie

Sosy jako ważny dodatek do potraw są stosowane w celu nadania lub wzbogacenia walorów smakowo-zapachowych, barwy, wartości odżywczej, a także łączenia stałych składników oraz zabezpieczenia ich przed dostępem powietrza i światła [3, 8]. W zdecydowanej większości należą do emulsji typu olej w wodzie (o/w) i zawierają takie podstawowe składniki, jak: tłuszcze w postaci płynnej, substancje powierzchniowo czynne (emulgatory) oraz zagęszczające, a także kształtujące cechy sensoryczne i inne [4, 6]. Olej rzepakowy jest bardzo przydatny do produkcji sosów, ponieważ charakteryzuje się korzystnym profilem nienasyconych kwasów tłuszczowych, a ponadto łatwo ulega emulgowaniu i odznacza się większą lepkością niż inne oleje roślinne [5, 11]. Alternatywą emulgatorów spożywczych do stabilizacji dyspersji olejowo-wodnych mogą być białka mięsa zwierząt rzeźnych [9, 19]. W literaturze przedmiotu zwraca się uwagę, że stosunkowo wysokim wskaźnikiem jakości żywieniowej białka (ang. *Index Nutritional Quality*, INQ) charakteryzuje się mięso drobiowe (z indyka – INQ = 6,77; z kurcząt – INQ = 5,17), w odniesieniu do innych mięs zwierząt rzeźnych (baranina – INQ = 2,8; wieprzowina – INQ = 2,5) [2]. Z badań doświadczalnych wynika ponadto, że mięso kurcząt wykazuje dobre właściwości emulgująco-żelujące [12]. Oczekiwania konsumentów w zakresie prozdrowotnych walorów żywności zmuszają producentów do maksymalnej możliwej redukcji zawartości tłuszczu [14]. Emulsje typu o/w zawierające poniżej 60 % fazy olejowej są jednak kinetycznie niestabilne, dlatego wymagają dodatku substancji o właściwościach zagęszczająco-stabilizujących [3]. Wysoką przydatność technologiczną w tym zakresie wykazują skrobie natywne o dużej zawartości amylopektyny [6, 12]. Sosy stabilizowane składnikami naturalnymi mogą być przedmiotem zainteresowania producentów żywności profilowanej w kierunku prozdrowotnym. Jednocześnie w dostępnej literaturze nie napotkano wyników badań dotyczących kompleksowej oceny stabilności i właściwości fizykochemicznych tego typu produktów przygotowanych z udziałem mięsa drobiowego oraz natywnych skrobi woskowych.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu dodatku natywnej skrobi z kukurydzy woskowej na właściwości reologiczne, stabilność oraz ogólną atrakcyjność sensoryczną modelowych niskotłuszczowych sosów, wytwarzanych z udziałem mięsa drobiowego.

Material i metody badań

Do przygotowywania sosów używano: mięsa drobiowego z piersi kurcząt (MasAR Sp. z o.o. Szczecin), oleju rzepakowego „Kujawski” (zakupionego w handlu detalicznym), skrobi natywnej z kukurydzy woskowej (o zawartości ~99 % amylopektyny) (Ingredion, Niemcy), fosforanu dipotasowego – K_2HPO_4 oraz chlorku sodu – NaCl

(Hartim, Szczecin). Skład chemiczny mięsa określano zgodnie z AOAC [1]. Oznaczano zawartość: wody (950.46) – metodą suszenia (105 °C) w suszarce APT Line Serie VD (Binder GmbH, Niemcy), tłuszczu (960.39) – metodą Soxhleta przy użyciu aparatu Soxtec HT 1043 (Foss Tecator AB, Höganäs, Szwecja) oraz białka ogólnego (928.08, N × 6,25) – metodą Kjeldahla z zastosowaniem aparatu Kjeltec 1026 (Foss Tecator AB, Höganäs, Szwecja). Sosy wytwarzano według Bortnowskiej i wsp. [4] z modyfikacją przy użyciu robota kuchennego K4555 (KitchenAid Inc., St. Joseph Michigan, USA). Do stabilizacji zdyspergowanej fazy olejowej używano homogenatu mięsa kurcząt przygotowanego z dodatkiem mieszaniny ekstrakcyjnej (2,5 % NaCl i 0,5 % K₂HPO₄) oraz żele skrobiowe (kleikowane w temp. 90 ± 0,5 °C w ciągu 20 min). Końcowa zawartość składników sosu wynosiła: 2,5 % mięsa, 20 % oleju rzepakowego, 0,05 % sorbinianu potasu oraz: 0, 2, 4, 5 lub 6 % skrobi (m/m). Stabilność fizyczną sosów mierzono w temp. 4 ± 0,5 °C według Krzezińskiej [12]. Stosowano testy: rozdziału faz pod wpływem oddziaływania ziemskiego pola grawitacyjnego (48 h) oraz przyspieszonego starzenia (2400 × g; 10 min) przy użyciu wirówki MPW-350 (Med. Instruments, Warszawa). Stabilność sosów obliczano z równania: ESC [%] = (HE/HT) × 100, gdzie: HE oraz HT – utrzymująca się oraz początkowa wysokość fazy emulsyjno-żelowej. Krzywe płynięcia (20 ± 0,5 °C) z kontrolowaną wzrastającą i malejącą szybkością ścinania w zakresie: 3,0 ÷ 1312 s⁻¹ wyznaczano z użyciem reometru Rheotest 2 ÷ 50 Hz, RV 2 (Medingen GmbH, Niemcy), stosowano współosiowy układ cylindrów S/S₁. Uzyskane wartości opisano równaniem Herschel-Bulkleya: $\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$, gdzie: σ – naprężenie ścinające [Pa], σ_0 – granica płynięcia [Pa], $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s⁻¹], K – współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ] i n – wskaźnik płynięcia. Względne wartości pola powierzchni pętli histerezy obliczano według Bortnowskiej i wsp. [6] z zależności: $A_r [\%] = [(A_u - A_d)/A_u] \times 100$, gdzie: A_u i A_d – pola powierzchni pod krzywymi odpowiednio: przy zwiększającej się i malejącej szybkości ścinania. Zależność lepkości pozornej ($\dot{\gamma} = 145,8 \text{ s}^{-1}$) od temperatury (20 ÷ 50 ± 0,5 °C) wyznaczano z równania Arrheniusa: $\eta_p = \eta_{\text{ep}} \cdot \exp(E_a/RT)$, gdzie: η_p – lepkość pozorna [Pa·s], η_{ep} – stała materiałowa [Pa·s], E_a – energia aktywacji płynięcia [J/mol], R – stała gazowa [J/K·mol], T – temperatura [K]. Zmiany η_p w funkcji czasu (0 ÷ 60 min) mierzono w temp. 20 °C ($\dot{\gamma} = 145,8 \text{ s}^{-1}$), a eksperymentalnie uzyskane krzywe opisano modelem Weltmana: $\sigma = A_w + B \cdot \ln(t)$, gdzie: A_w – parametr strukturalny [Pa], B – współczynnik niszczenia struktury tiksotropowej [Pa·s⁻¹] [6]. Właściwości lepkość-prężyste mierzono z użyciem reometru AR 2000ex (TA Instruments, New Castle, DE, USA), stosowano dynamiczny test ścinania oscylacyjnego (0,1 ÷ 79,5 Hz) w obszarze liniowej lepkość-prężystości, przy stałym naprężeniu ścinającym 0,6 Pa. Wyznaczano wartości modułów: zachowawczego – G' [Pa], stratności – G'' [Pa] i zespolonego – G* [Pa] = (G'² + G''²)^{1/2} oraz tangens kąta przesunięcia fazowego: $\text{tg } \delta = G''/G'$. Parametry

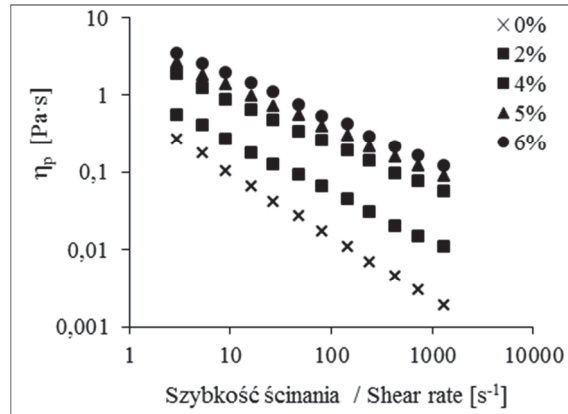
tekstury (zwartość [N], konsystencja [N·s], kohezijność [N] oraz adhezyjność [N·s]) mierzono według Bortnowskiej i wsp. [5] metodą ekstruzji wstecznej (ang. *back extrusion*) z użyciem analizatora tekstury typu TA-XT2 (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK). Modelowe sosy poddawano wstępnej ocenie sensorycznej według Bortnowskiej i wsp. [4, 6] z użyciem skali hedonicznej: 1 (bardzo nie lubię) ÷ 9 (bardzo lubię). Oceny cech sensorycznych (barwy, tekstury i zapachu) wykonywał 20-osobowy zespół spełniający podstawowe wymagania w zakresie wrażliwości sensorycznej według PN-EN ISO 8586 [17] w warunkach zgodnych z PN-ISO 8589 [16]. Z uzyskanych wyników obliczano indeks ogólnej atrakcyjności sensorycznej – D (ang. *overall sensory desirability index*) według Janga i wsp. [7] z równania: $D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n)^{1/n} = (\prod_{i=1}^n d_i)^{1/n}$, gdzie: d_i – atrakcyjność określonej cechy, n – liczba ocenianych cech. Wartości D interpretowano jako najmniejszą (0) i największą (1) atrakcyjność.

Wpływ zawartości skrobi na mierzone parametry oceniano jednoczynnikową analizą wariancji ANOVA (F-statystyka, $p < 0,05$, $p < 0,01$, $p < 0,001$) z użyciem programu Statistica 8.0 (StatSoft, Polska). Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi wyznaczano testem Tukeya ($p < 0,05$). Współzależność pomiędzy zmiennymi określano obliczając współczynniki korelacji liniowej Pearsona (r).

Wyniki i dyskusja

Sosy przygotowane z udziałem: (i) mięsa kurcząt (białko ogólne – $22,96 \pm 0,82$ %, tłuszcz – $1,92 \pm 0,43$ %, woda – $73,97 \pm 1,29$ %) wprowadzonego do układu w celu stabilizacji zdyspergowanej fazy tłuszczowej oraz (ii) natywnej skrobi z kukurydzy woskowej w ilości 1 ÷ 6 %, charakteryzowały się zróżnicowaną stabilnością fizyczną, właściwościami reologicznymi i sensorycznymi. Krzywe lepkości pozornej (η_p) sosów przy wzrastającej i malejącej szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) wyznaczano w temp. $20 \pm 0,5$ °C, a wyniki przy rosnących wartościach $\dot{\gamma}$ przedstawiono na rys. 1.

Wszystkie próbki wykazywały właściwości cieczy rozrzedzanych ścinaniem, przy różnicach η_p (najmniejsza – największa $\dot{\gamma}$) mieszczących się w zakresie $0,26 \div 3,32$ Pa·s odpowiednio dla układów zawierających 0 ÷ 6 % skrobi. Wzrost zawartości skrobi (ZS) w układzie w zakresie 0 ÷ 6 % zwiększał η_p , której wartości przy $\dot{\gamma} = 48,6$ s⁻¹ (warunki konsumpcji) zmieniały się od 0,03 do 0,76 Pa·s. Zjawisko rozrzedzania ścinaniem można m.in. odnosić do narastającego efektu załamywania struktury sosu, układania się cząstek w kierunku wymuszonego przepływu i częściowej ich deformacji oraz niszczenia międzymolekularnych interakcji pomiędzy składnikami emulsji. Z kolei wzrost η_p spowodowany dodatkiem skrobi można tłumaczyć



Rys. 1. Lepkość pozorna (η_p) sosów w zależności od zawartości skrobi [% m/m]

Fig. 1. Apparent viscosity (η_p) of sauces depending on starch content [% w/w]

powstającą zwartą żelową strukturą oraz zwiększającymi się interakcjami pomiędzy zaadsorbowanymi na cząstkach fazy rozproszonej molekułami białek i polisacharydu w fazie ciągłej [5, 8, 12, 13]. Wyznaczone w teście ścinania krzywe płynięcia opisano modelem Herschel-Bulkleya (H-B) przy $R^2 > 0,9896$, a uzyskane wartości parametrów (σ_0 , K , n) zamieszczono w tab. 1. Wykazano, że wzrost zawartości skrobi (ZS) miał statystycznie istotny ($p < 0,001$) wpływ na parametry równania H-B, szczególnie w odniesieniu do K ($F = 375,6$, $p < 0,001$). Wszystkie mierzone wielkości (σ_0 , K , n) były dodatnio skorelowane ze zwiększającą się ZS przy stosunkowo wysokich wartościach ($r \geq 0,954$, $p < 0,05$) w odniesieniu do σ_0 i K . Parametr K charakteryzuje lepkie właściwości sosów, a wzrost jego wartości wskazuje na powstawanie struktury przeciwdziałającej zjawisku płynięcia pod wpływem przyłożonych sił ścinających [4, 18]. Właściwości tiksotropowe sosów analizowano przy zmieniającym się kierunku i szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) oraz stałej wartości tego parametru i wzrastającym czasie ścinania. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci względnych wartości pola powierzchni pętli histerezy (A_r , %) oraz współczynników (A_w , B) równania Weltmana (tab. 1). Wykazano, że w odniesieniu do zwiększającej się ZS, parametry A_r i B charakteryzowały się odpowiednio dodatnią oraz ujemną wartością współczynnika korelacji: $r = 0,986$, $p < 0,01$ i $r = -0,931$, $p < 0,05$. Ujemne wartości B wskazują, że naprężenie ścinające (lub η_p) zmniejszało się wraz z czasem ścinania, co potwierdza występowanie zjawiska tiksotropii obserwowanego w teście pomiaru A_r . Wykazano również istotną ($p < 0,05$) korelację A_r i bezwzględnych wartości B . Wyniki tego testu wskazują zatem, że wraz z dodatkiem skrobi zwiększała się reologiczna niestabilność sosów (wzrost bezwzględnych wartości B) oraz ilość energii potrzebnej do zniszczenia tiksotropowej struktury układów [6, 8].

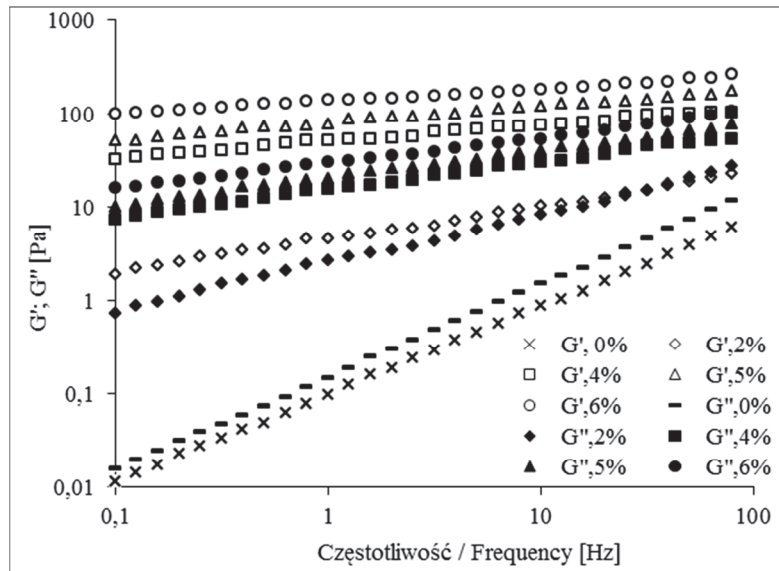
Tabela 1. Wartości parametrów równań: Herschel-Bulkleya (σ_0 , K, n), Weltmana (A_W , B), Arrheniusa (E_a , η_{osp}) oraz względne pola powierzchni (A_r) pętli histerezy wyrażone w [%]Table 1. Parameters values from equations: Herschel-Bulkley (σ_0 , K, n), Weltman (A_W , B), Arrhenius (E_a , η_{osp}) and relative hysteresis areas (A_r) expressed as [%]

Parametr Parameter	Zawartość skrobi [% m/m] / Starch content [% w/w]				
	0	2	4	5	6
σ_0 [Pa]	0,42 ^d ± 0,02	0,54 ^d ± 0,03	1,33 ^c ± 0,05	1,89 ^b ± 0,09	2,42 ^a ± 0,15
K [Pa·s ⁿ]	0,30 ^e ± 0,01	0,82 ^d ± 0,03	2,45 ^c ± 0,12	3,69 ^b ± 0,19	5,46 ^a ± 0,35
n [-]	0,27 ^c ± 0,01	0,39 ^b ± 0,01	0,47 ^a ± 0,02	0,48 ^a ± 0,03	0,47 ^a ± 0,03
A_r [%]	17,1 ^c ± 0,68	19,4 ^c ± 0,77	26,2 ^b ± 1,31	28,1 ^{ab} ± 1,24	29,8 ^a ± 1,79
A_W [Pa]	3,69 ^e ± 0,11	10,50 ^d ± 0,43	35,2 ^c ± 1,29	59,1 ^b ± 2,13	79,8 ^a ± 2,94
-B [Pa·s ⁻¹]	0,37 ^a ± 0,01	0,96 ^b ± 0,03	1,65 ^c ± 0,07	3,23 ^d ± 0,16	4,56 ^e ± 0,29
E_a [kJ·mol ⁻¹]	19,1 ^a ± 0,76	11,2 ^b ± 0,45	5,35 ^c ± 0,27	5,08 ^c ± 0,28	4,01 ^d ± 0,26
η_{osp} [Pa·s] × 10 ⁻³	0,04 ^e ± 0,00	0,47 ^d ± 0,00	21,2 ^c ± 1,08	37,6 ^b ± 2,11	82,6 ^a ± 3,21

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviations; n = 3; wartości średnie oznaczone różnymi literami w wierszach różnią się statystycznie istotnie (p < 0,05) / within the rows, mean values denoted by different letters are statistically significantly different (p < 0.05).

Parametr A_W , będący miarą naprężenia w początkowym czasie trwania testu, był dodatnio skorelowany z ZS ($r = 0,956$, $p < 0,05$) oraz σ_0 ($r = 0,998$, $p < 0,001$), a jego wartość wskazuje, jak duże naprężenie ścinające musi być przyłożone, żeby układ zaczął płynąć. Wielkości A_W i σ_0 są dobrymi wskaźnikami sosów zagęszczanych hydrokoloidami w zakresie: spójności, żelowania i innych właściwości określających ich przydatność technologiczną. Układy charakteryzujące się odpowiednią wielkością tych parametrów zachowują swój pierwotny kształt, np. po nałożeniu ich na zimne przekąski i zwiększają tym samym atrakcyjność sensoryczną potraw [13, 18]. Wpływ temperatury ($20 \div 50 \pm 0,5$ °C) na η_p opisano równaniem Arrheniusa, a wyznaczone wartości energii aktywacji (E_a) oraz stałej materiałowej (η_{osp}) zamieszczono w tab. 1. Wykazano, że E_a ($F = 324,6$, $p < 0,001$) oraz η_{osp} ($F = 121,7$, $p < 0,001$) w istotny sposób zależały od ZS i wielkości te były skorelowane odpowiednio ujemnie ($r = -0,965$, $p < 0,01$) oraz dodatnio ($r = 0,873$, $p < 0,05$). Uzyskane wyniki badań w zakresie trendu są zbieżne z przedstawionymi przez Bortnowską i wsp. [4, 6] i wskazują, że zwiększająca się ilość zagęstnika w układzie zmniejszała podatność sosów w zakresie oddziaływania temperatury na lepkość pozorną [10]. Karaman i wsp. [9] wykazali natomiast, że wzrost stężenia fazy tłuszczowej w emulsjach stabilizowanych mięsem wołowym wpływał na zwiększenie E_a i zmniejszenie η_{osp} . Spekttra mechaniczne sosów w zależności od ZS ($0 \div 6$ % m/m) przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wartości modułu zachowawczego (G') i stratności (G'') sosów w zależności od częstotliwości oscylacji i zawartości skrobi [% m/m]

Fig. 2. Values of storage modulus (G') and loss modulus (G'') of sauces depending on oscillation frequency and starch content [% w/w]

Wykazano, że za wyjątkiem próbek bez dodatku zagęstnika wartości modułu zachowawczego G' były większe od modułu stratności G'' , natomiast wartości tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\tan \delta$) zmniejszały się wraz ze wzrostem ZS (0 ÷ 6 %) w układzie ($r = -0,919$, $p < 0,05$) i przy częstotliwości oscylacji 1 Hz mieściły się w zakresie 1,50 ÷ 0,21 (tab. 2). Wyniki te wskazują, że dodatek skrobi miał istotny wpływ ($F = 248,1$, $p < 0,001$) na kształtowanie lepkosprężystych cech sosów, które zmieniały właściwości od rozcieńczonych dyspersji do słabych żeli, charakterystycznych dla produktów zaliczanych do grupy dressingów [5, 12]. Moduły G' , G'' oraz G^* opisano przy użyciu funkcji potęgowej w zależności od częstotliwości (ω), a uzyskane wartości współczynników zamieszczono w tab. 2.

Wartości współczynników konsystencji K' i K'' wykazywały dodatnią korelację z ZS odpowiednio: $r = 0,926$, $p < 0,05$ i $r = 0,966$, $p < 0,01$, a parametry n' i n'' – ujemną: $r = -0,911$, $p < 0,05$ i $r = -0,929$, $p < 0,05$. Wykazano, że wzrost ZS w większym wymiarze wpływał na K' ($F = 323,9$, $p < 0,001$) niż K'' ($F = 218,1$, $p < 0,001$). Zauważono także, że w odniesieniu do określonych ZS wartości K' były większe niż K'' , za wyjątkiem sosów bez dodatku zagęstnika, natomiast we wszystkich próbkach zachodziła zależność $n'' > n'$. Podobny trend w emulsjach stabilizowanych żółtkiem jaja lub

Tabela 2. Parametry równań potęgowych opisujących moduły: zachowawczy ($G' = K' \cdot \omega^n$), stratności ($G'' = K'' \cdot \omega^n$), zespolony ($G^* = A_B \cdot \omega^{1/2}$, równanie Bohlina) oraz tangens kąta przesunięcia fazowego ($\text{tg } \delta$, 1 Hz)

Table 2. Parameters of power law functions describing moduli: storage ($G' = K' \cdot \omega^n$), loss ($G'' = K'' \cdot \omega^n$), complex ($G^* = A_B \cdot \omega^{1/2}$, Bohlin equation) and tangent of phase angle ($\text{tg } \delta$, 1 Hz)

Parametr Parameter	Zawartość skrobi [% m/m] / Starch content [% w/w]				
	0	2	4	5	6
$\text{tg } \delta$ [-]	$1,50^a \pm 0,06$	$0,58^b \pm 0,03$	$0,31^c \pm 0,01$	$0,26^d \pm 0,01$	$0,21^d \pm 0,01$
K' [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$]	$0,11^e \pm 0,01$	$4,54^d \pm 0,18$	$50,3^c \pm 2,01$	$79,6^b \pm 4,29$	$137^a \pm 3,98$
n' [-]	$0,94^a \pm 0,03$	$0,35^b \pm 0,01$	$0,18^c \pm 0,01$	$0,17^c \pm 0,01$	$0,13^d \pm 0,01$
K'' [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$]	$0,15^e \pm 0,01$	$2,56^d \pm 0,09$	$15,2^c \pm 0,47$	$20,5^b \pm 1,05$	$29,6^a \pm 1,81$
n'' [-]	$0,99^a \pm 0,04$	$0,52^b \pm 0,02$	$0,30^c \pm 0,01$	$0,29^c \pm 0,02$	$0,28^c \pm 0,02$
A_B [$\text{Pa} \cdot \text{s}^{1/2}$]	$0,18^e \pm 0,01$	$5,28^d \pm 0,21$	$52,7^c \pm 2,11$	$82,4^b \pm 2,97$	$140^a \pm 4,64$
z [-]	$1,02^d \pm 0,04$	$2,47^c \pm 0,07$	$5,19^b \pm 0,26$	$5,36^b \pm 0,29$	$6,98^a \pm 0,43$

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

kazeinianem sodu i wstępnie skleikowaną skrobią z kukurydzy wykazali Bortnowska i wsp. [5] oraz Karaman i wsp. [9] w emulsjach mięsnych o różnej zawartości fazy olejowej. Obserwowany efekt można odnosić do zwiększającej się lepkości sprężystości układów [12, 15]. Zależności pomiędzy właściwościami reologicznymi oraz mikrostrukturą sosów wyznaczono z równania Bohlina poprzez obliczenie wartości parametrów A_B i z (tab. 2). Wielkości te były dodatkowo statystycznie istotnie skorelowane z ZS odpowiednio: $r = 0,929$, $p < 0,05$ i $r = 0,988$, $p < 0,01$. Wysoką korelację wykazano również pomiędzy A_B i σ_0 ($r = 0,989$, $p < 0,01$) oraz A_B i A_W ($r = 0,991$, $p < 0,01$). Parametr z jest miarą reologicznych jednostek tworzących trójwymiarową strukturę, natomiast A_B odnosi się do oddziaływań pomiędzy nimi [9, 13]. Wyniki te wskazują zatem na powstawanie coraz bardziej zwartej żelowej struktury sosów wraz ze zwiększającą się ZS i zbieżne są co do trendu z wynikami badań dotyczących układów zagęszczanych innymi rodzajami skrobi woskowych [6]. Wartości mierzonych parametrów tekstury przedstawiono w tab. 3. Wszystkie wielkości, tzn. zawartość, kohezynność, konsystencja i adhezyjność były dodatnio ($r \geq 0,802$) skorelowane z ZS w układzie, przy czym statystycznie istotnie w największym wymiarze ZS wpływała na kohezynność ($F = 373,1$, $p < 0,001$). Zawartość była dodatkowo skorelowana ($r = 0,972$, $p < 0,01$) z parametrem A_B , co również wykazali Laverse i wsp. [14] w odniesieniu do majonezów. Zauważono także istotną korelację konsystencji ze współczynnikiem K ($r = 0,948$, $p < 0,05$) z równania H-B oraz adhezyjności z lepkością pozorną ($\dot{\gamma} = 48,6 \text{ s}^{-1}$), $r = 0,926$, $p < 0,05$. Stabilność fizyczną sosów oceniano testami przyspieszonego starzenia (ESCP) oraz rozdziału grawitacyjnego (ESCG). Wykazano 100-procentową stabilność fazy zdyspergowanej (brak oznak wydzielania się oleju), co

wskazuje na dobrą przydatność białek ekstrahowanych z mięsa kurcząt w zakresie przeciwdziałania procesowi koalescencji [4, 12]. Wartości ESCP oraz ESCG w zależności od zawartości skrobi (0 ÷ 6 %) mieściły się w zakresach odpowiednio: 32,8 ÷ 100 % oraz 39,6 ÷ 100 %. Wykazano, że dodatek skrobi miał statystycznie istotny wpływ na stabilność sosów mierzoną zarówno testem ESCP ($F = 219,4$, $p < 0,001$), jak również ESCG ($F = 287,2$, $p < 0,001$). Większe wartości F wykazane w teście ESCG niż ESCP wskazują, że badane sosy (zawierające taką samą ilość skrobi) charakteryzowały się większymi wartościami mierzonego parametru stabilności (ESC) przy rozdziale grawitacyjnym niż w warunkach stosowania wielokrotności przyspieszenia ziemskiego. W badaniach ustalono ponadto, że parametr ESCP był dodatnio skorelowany z wielkościami A_B ($r = 0,924$, $p < 0,05$) i z ($r = 0,975$, $p < 0,01$) wyznaczonymi z równania Bohlina. Podobne statystycznie istotne korelacje wykazano pomiędzy ESCG i z ($r = 0,949$, $p < 0,05$).

Tabela 3. Stabilność sosów (test przyspieszonego starzenia – ESCP i rozdział grawitacyjny – ESCG), parametry tekstury (zwartość, kohezyjność, konsystencja, adhezyjność) oraz indeks ogólnej atrakcyjności sensorycznej (D)

Table 3. Stability of sauces (ESCP – accelerated ageing test and ESCG – gravitational separation test), texture parameters (firmness, cohesiveness, consistency, adhesiveness) and overall sensory desirability index (D)

Parametr Parameter	Zawartość skrobi [% m/m] / Starch content [% w/w]				
	0	2	4	5	6
Zwartość Firmness [N]	0,14 ^d ± 0,01	0,18 ^d ± 0,01	0,31 ^c ± 0,01	0,82 ^b ± 0,04	1,25 ^a ± 0,08
Kohezyjność Cohesiveness [N]	0,08 ^c ± 0,01	0,09 ^c ± 0,01	0,11 ^c ± 0,01	0,51 ^b ± 0,02	0,88 ^a ± 0,04
Konsystencja Consistency [N·s]	6,01 ^d ± 0,24	6,87 ^d ± 0,29	8,09 ^c ± 0,37	20,3 ^b ± 1,09	31,8 ^a ± 1,84
Adhezyjność Adhesiveness [N·s]	0,27 ^c ± 0,01	0,18 ^c ± 0,01	0,23 ^c ± 0,01	13,5 ^b ± 0,73	22,1 ^a ± 1,35
ESCP [%]	32,8 ^d ± 1,31	44,2 ^c ± 1,89	80,4 ^b ± 2,73	96,5 ^a ± 3,49	100 ^a ± 0,00
ESCG [%]	39,6 ^c ± 1,58	68,7 ^b ± 2,82	97,1 ^a ± 2,09	100 ^a ± 0,00	100 ^a ± 0,00
D	0,36 ^d ± 0,01	0,52 ^c ± 0,02	0,64 ^b ± 0,04	0,78 ^a ± 0,03	0,71 ^{ab} ± 0,04

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

Zauważono, że wzrost ZS miał statystycznie istotny ($F = 101,2$, $p < 0,05$) wpływ na wartości indeksu ogólnej atrakcyjności sensorycznej (D) wyznaczone w pomiarze cech, takich jak: barwa, zapach i tekstura (wyników nie zamieszczono w pracy), przy $r = 0,954$, $p < 0,05$. Wartości D mieściły się w zakresie 0,36 (0 % skrobi) ÷ 0,78 (5 %

skrobi). Jednocześnie wykazano, że dalszy wzrost ZS do 6 % nie wpływał statystycznie istotnie ($p > 0,05$) na wielkość tego parametru.

Wnioski

1. Mięso drobiowe (z piersi kurcząt) wykazywało dobrą przydatność do stabilizacji zdyspergowanej fazy olejowej w niskotłuszczowych sosach.
2. Dodatkiem skrobi natywnej z kukurydzy woskowej można w szerokim zakresie kształtować właściwości reologiczne sosów, takie jak: granica płynięcia, lepkość pozorna, konsystencja, zwartość, adhezyjność, kohezyjność i lepkość przężystość.
3. Współczynniki równania Bohlina umożliwiają wstępną ocenę stabilności sosów na etapie projektowania ich składu.
4. Biorąc pod uwagę wyniki badań reologicznych, oceny stabilności oraz ogólnej atrakcyjności sensorycznej, optymalne stężenie skrobi w niskotłuszczowych sosach powinno wynosić $5 \div 6$ %.

Literatura

- [1] AOAC: Official methods of analysis of AOAC international. 16th Ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1995.
- [2] Bartnikowska E., Zawadzka K., Szymańska M.: Wartość odżywcza mięsa zwierząt rzeźnych i drobiu. *Przem. Spoż.*, 2002, 56 (7), 17-20.
- [3] Bortnowska G.: Znaczenie sosów w gastronomii prozdrowotnej. W: Jakość usług turystycznych i żywieniowych. Red. D. Kołożyn-Krajewska i Z.J. Dolatowski. Wyd. WSzHiT, Częstochowa 2011, ss. 248-272.
- [4] Bortnowska G., Krzemińska N., Mojka K.: Effects of waxy maize and potato starches on the stability and physicochemical properties of model sauces prepared with fresh beef meat. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2013, 48, 2668-2675.
- [5] Bortnowska G., Balejko J., Tokarczyk G., Romanowska-Osuch A., Krzemińska N.: Effects of pregelatinized waxy maize starch on the physicochemical properties and stability of model low-fat oil-in-water food emulsions. *Food Hydrocoll.*, 2014, 36, 229-237.
- [6] Bortnowska G., Krudos A., Schube V., Krawczyńska W., Krzemińska N., Mojka K.: Effects of waxy rice and tapioca starches on the physicochemical and sensory properties of white sauces enriched with functional fibre. *Food Chem.*, 2016, 202, 31-39.
- [7] Jang M.S., Park J.E., Park H.Y.: Formulation optimization of salad dressing added with Chinese Quince (*Chaenomeles sinensis*) juice by mixture design. *Food Sci. Biotechnol.*, 2011, 20, 409-417.
- [8] Juszcak L., Oczadły Z., Galkowska D.: Effect of modified starches on rheological properties of ketchup. *Food Bioprocess Technol.*, 2013, 6, 1251-1260.
- [9] Karaman S., Yilmaz M.T., Dogan M., Yetim H., Kayacier A.: Dynamic oscillatory shear properties of o/w model system meat emulsions: Linear viscoelastic analysis for effect of temperature and oil concentration on protein network formation. *J. Food Eng.*, 2011, 107, 241-252.
- [10] Koocheki A., Taherian A.R., Bostan A.: Studies on the steady shear flow behavior and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum. *Food Res. Int.*, 2013, 50, 446-456.
- [11] Krygier K.: Olej rzepakowy – jego wartość żywieniowa i użytkowa. *Przem. Spoż.*, 2009, 63 (7), 16-20.

- [12] Krzemińska N.: Przydatność technologiczna mięsa zwierząt rzeźnych i skrobi funkcjonalnych do produkcji niskotłuszczowych sosów z dodatkiem substancji bioaktywnych. Praca doktorska. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2016.
- [13] Laca A., Sáenz M.C., Paredes B., Díaz M.: Rheological properties, stability and sensory evaluation of low-cholesterol mayonnaises prepared using egg yolk granules as emulsifying agent. *J. Food Eng.*, 2010, 97, 243-252.
- [14] Laverse J., Mastromatteo M., Frisullo P., Del Nobile M.A.: X-ray microtomography to study the microstructure of mayonnaise. *J. Food Eng.*, 2012, 108, 225-231.
- [15] Pietrzyk S., Juszczak L., Fortuna T., Królikowska K.: Wpływ kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi na ich właściwości reologiczne. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 3 (88), 125-139.
- [16] PN-EN ISO 8589:2010. Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne dotyczące projektowania pracowni analizy sensorycznej.
- [17] PN-EN ISO 8586:2014-03. Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania wybranych oceniających i ekspertów oceny sensorycznej.
- [18] Udomrati S., Ikeda S., Gohtani S.: Rheological properties and stability of oil-in-water emulsions containing tapioca maltodextrin in the aqueous phase. *J. Food Eng.*, 2013, 116, 170-175.
- [19] Yang J., Xiong Y.L.: Inhibition of lipid oxidation in oil-in-water emulsions by interface – adsorbed myofibrillar protein. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63, 8896-8904.

EFFECTS OF NATIVE WAXY MAIZE STARCH ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MODEL SAUCES MADE USING POULTRY MEAT

S u m m a r y

The objective of the research study was to assess the effect of adding the waxy maize starch on the stability and selected rheological and sensory properties of model low-fat sauces made with the use of poultry meat (chicken breast). The rheological tests included the determination of the following: yield stress, apparent viscosity, consistency, firmness, adhesiveness, cohesiveness, and the parameters describing the viscoelastic features. All the systems were characterized by the behaviour of shear thinning fluids, for which the values of yield stress (σ_0) and consistency coefficient (K), calculated from the Herschel-Bulkley equation, ranged from 0.42 to 2.42 Pa and from 0.30 to 5.46 Pa·sⁿ, respectively, with the starch content (SC; in Polish: ZS) being between 0 and 6 %. The increase in SC caused the values of storage modulus (G') to increase more than those of the loss modulus (G''), and the loss tangent ($\tan \delta$, 1 Hz) varied from 1.50 to 0.21; the latter fact points to an ongoing process of gel-like structure formation. The research study, performed using a back-extrusion method, confirmed that the increase in the values of texture parameters (firmness, consistency, cohesiveness, and adhesiveness) occurred particularly clearly when SC was ≥ 5 %. The accelerated ageing (ESCP) and gravitational separation (ESCG) tests showed that the use of chicken breast meat made it possible to properly physically stabilize the dispersed phase (no oiling off). The addition of starch induced a progressive increase in the stability parameters; in the ESCP and ESCG tests performed, their values of 100 % were reported for SC = 6 % and ≥ 5 %, respectively. The colour, texture, and odour of the model sauces were assessed using a 9-point hedonic scale. Based on the results obtained, an overall sensory desirability index (D) was calculated. Along with the increasing SC, the D parameter reached the highest values in the system composed of 5 % of the thickener. The results obtained may have practical applications in the industrial production of sauces with the use of poultry meat and waxy starches.

Key words: low-fat sauces, starch, stability, rheological properties 

TERESA WITCZAK

TEMPERATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO I KRYTYCZNE PARAMETRY PRZECHOWYWANIA SKROBI ZIEMNIACZANEJ I JEJ POCHODNYCH

Streszczenie

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu utleniania, acetylacji oraz podwójnej modyfikacji (acetylacji i utleniania) na temperaturę przejścia szklanego (T_g) i krytyczne parametry przechowywania skrobi ziemniaczanej. Utlenianie skrobi prowadzono z zastosowaniem chloranu(I) sodu, natomiast acetylację – z wykorzystaniem bezwodnika kwasu octowego. Próbkę o różnej aktywności wody (a_w) uzyskano metodą statyczno-eksykatorową po umieszczeniu wysuszonej skrobi i jej modyfikatorów w środowisku o różnej wilgotności. Temperaturę przejścia szklanego wyznaczono przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej. Wszystkie modyfikacje prowadziły do zmiany wartości temperatury przejścia szklanego w stosunku do skrobi natywnej, przy czym najbardziej do niej zbliżona była skrobia utleniona. Zależność temperatury przejścia szklanego od równowagowej zawartości wilgoci opisano równaniem Gordona-Taylora i zmodyfikowanym równaniem Couchman-Karasza. Temperatura przejścia szklanego bezwodnego biopolimeru (T_{gs}) zmieniła się w zakresie $241,5 \div 306,8$ °C w zależności od rodzaju skrobi oraz przyjętej temperatury odniesienia (temperatury przejścia szklanego wody – T_{gw}). Wartość T_g wszystkich próbek zmniejszała się ze wzrostem aktywności wody. Uzyskane wartości stałej k modelu Gordona-Taylora zawierały się w granicach $4,94 \div 6,86$, a zmiana pojemności cieplnej skrobi ΔC_{ps} , wyznaczona z modelu Couchman-Karasza – w zakresie $0,283 \div 0,393$ J·g⁻¹·K⁻¹. Zmiana krytycznych parametrów przechowywania (aktywność wody i temperatura przejścia szklanego) wskazuje na wzrost trwałości uzyskanych preparatów. Za najbardziej trwałą uznano skrobię acetylowaną.

Słowa kluczowe: biopolimer, skrobia, modyfikacja chemiczna, pojemność cieplna, acetylacja, utlenianie, równanie Gordona-Taylora

Wprowadzenie

Skrobia należy do polimerów najczęściej wykorzystywanych w przemyśle spożywczym. Skrobia naturalna występuje w postaci granul głównie w nasionach, korzeniach i bulwach, jak również w łodygach, liściach i owocach. Ziarna skrobi różnią się wielkością i kształtem głównie w zależności od pochodzenia botanicznego. Skrobia w ziarnach występuje w formie częściowo krystalicznej. Stopień krystaliczności zależy od pochodzenia botanicznego (stosunku amylozy do amylopektyny) [29] i w znaczącym stopniu wpływa na niektóre parametry charakterystyki skrobi. Pochodzenie botaniczne wpływa również w sposób istotny na dodatkowe substancje występujące w skrobi, które można określić jako towarzyszące. Ich rodzaj i ilość mają decydujące znaczenie dla jej właściwości fizykochemicznych i funkcjonalnych [23]. Naturalne skrobie mają niewielkie zastosowanie i często nie jest możliwe otrzymanie na ich bazie określonych cech produktów gotowych. Budowa skrobi umożliwia jednak łatwą zmianę jej cech. W zależności od pochodzenia, w dużej mierze warunkującego podatność na różne metody modyfikacji, uzyskuje się pochodne o odmiennych właściwościach i różnorodnym zastosowaniu zarówno w przemyśle spożywczym, jak i innych. Wynikiem tych procesów są pochodne skrobi (maltodekstryny, skrobie sieciowane, stabilizowane, syropy) o pożądanym właściwościach fizykochemicznych i reologicznych [24, 31, 35].

Stabilność skrobi i produktów skrobiowych silnie zależy od ich składu oraz parametrów charakteryzujących miejsce przechowywania (wilgotności względnej oraz temperatury) [3, 13, 22]. Do określenia właściwych ze względu na trwałość warunków charakteryzujących środowisko stosuje się dwa podstawowe sposoby. Pierwszy uwzględnia pojęcie aktywności wody, a następnie izotermy sorpcji [28]. Drugi bazuje na pojęciu temperatury krytycznej powiązanej z temperaturą przejścia szklistego – wielkości bardzo istotnej z uwagi na przemiany zachodzące w żywności. Jest ona miarą zmiany mobilności wody zawartej w produktach spożywczych i jest powiązana z oddziaływaniami pomiędzy molekułami wody a makromolekułami pozostałych składników żywności. Połączenie tych koncepcji – aktywności wody oraz temperatury zeszklenia – umożliwia przewidywanie przemian zachodzących w żywności i dobór właściwych warunków jej przechowywania. Sprawia to, że badania prowadzące do powiązania aktywności i zawartości wody z temperaturą zeszklenia są bardzo istotne w projektowaniu niektórych procesów przetwórstwa żywności oraz optymalizacji warunków jej przechowywania.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu modyfikacji chemicznej skrobi ziemniaczanej (utleniania, acetylacji oraz ich połączenia) na jej charakterystykę termiczną (temperaturę przejścia szklistego) i wartości krytycznych parametrów przechowywania.

Material i metody badań

Badaniom poddano skrobię ziemniaczaną (PS) wyprodukowaną przez AVEBE (Holandia) oraz skrobię ziemniaczaną: utlenioną (PSo), acetylowaną (PSa) oraz poddaną podwójnej modyfikacji (PSao). Skrobie modyfikowane uzyskano metodą przedstawioną przez Witczak i wsp. [36]. Skrobię utleniało chloranem(I) sodu (chlorydoksygenian(I) sodu) w 40-procentowej zawieszynie wodnej skrobi zgodnie z metodą, którą podali Forrsell i wsp. [10], w temp. 20 ± 2 °C. Zawiesinę mieszano w środowisku alkalicznym (pH 10,0) przez 50 min. Następnie mieszaninę reakcyjną neutralizowano 1 M roztworem H_2SO_4 do pH 7,0. Ilość użytego NaOCl do utleniania była równoważna 20 g Cl/kg skrobi. Po neutralizacji skrobię przemywano, suszono w temp. 20 ± 2 °C przez 48 h, rozdrabniano i przesiewano przez sita mechaniczne (średnica oczek 0,2 mm). Acetylację prowadzono metodą przedstawioną przez Mężyńskiego [17]. Do reaktora wprowadzano 200 g skrobi (w przeliczeniu na suchą masę) i uzupełniano wodą destylowaną do łącznej masy 560 g. Za pomocą 2-procentowego roztworu NaOH regulowano pH zawiesiny (pH $8 \div 9$). Następnie dodawano (ciągle mieszając) 15 cm^3 bezwodnika octowego w ilości $1\text{ cm}^3/\text{min}$ oraz 2-procentowy roztwór NaOH w celu uzyskania pH mieszaniny w zakresie $8 \div 9$. Po wprowadzeniu bezwodnika octowego zawiesinę mieszano przez 15 min, po czym zakwaszono 10-procentowym HCl do pH $5,2 \div 5,6$. Uzyskaną skrobię oddzielano na lejku ze spiekem, przepłukiwano wodą destylowaną w celu usunięcia resztek reagentów, suszono w temperaturze nieprzekraczającej 30 °C i przesiewano. Efektywność procesów utleniania oraz acetylacji prowadzono, oznaczając zawartość grup karboksylowych [14] oraz acetylowych [34]. W efekcie uzyskano preparaty zawierające 0,15 % grup karboksylowych (skrobia ziemniaczana utleniona) oraz 1,27 % (skrobia ziemniaczana acetylowana) i 1,47 % (skrobia ziemniaczana utleniona acetylowana) grup acetylowych.

Próbki o różnej aktywności wody otrzymywano metodą statyczno-eksykatorową, umieszczając wysuszoną skrobię i jej modyfikaty w środowisku o różnej wilgotności [36]. Skrobię oraz preparaty uzyskane w wyniku modyfikacji suszono sublimacyjnie w liofilizatorze (LAB CONCO Free Zone 6), po czym przechowywano przez dwa tygodnie nad P_2O_5 w celu dosuszenia. Następnie odważone ilości preparatu (ok. 0,5 g) przechowywano nad nasyconymi roztworami soli o różnej aktywności wody w zakresie $0,11 \div 0,91$ w temp. 25 °C aż do ustalenia się stanu równowagi wilgotnościowej. Badania wykonano w dwóch powtórzeniach. Uzyskany w ten sposób materiał posłużył do wyznaczenia izoterm sorpcji oraz temperatury przejścia szklanego.

Izotermy sorpcji opisano różnymi modelami matematycznymi [36]. Za najlepszy uznano model Pelega [21] i ten model zastosowano w algorytmie wyznaczenia krytycznych parametrów przechowywania [36].

Temperaturę przejścia szklanego analizowanych próbek wyznaczano z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej przy użyciu aparatu DSC 204F1 Phoenix

(Netzsch, Niemcy). Analizowane próbki (ok. 15 mg) zamykano hermetycznie w naczynkach aluminiowych, a następnie ogrzewano wstępnie do temp. 140 °C, chłodzono do temp. ok. 50 °C poniżej przewidywanej wartości T_g i ogrzewano do temp. ok. 50 °C powyżej przewidywanej wartości T_g . Temperatury charakterystyczne przemiany (T_{onset} , T_{mid} i T_{end}) wyznaczano z wykorzystaniem oprogramowania Proteus Analysis (Netzsch, Niemcy). Do dalszej analizy jako temperaturę przejścia szklistego przyjęto temperaturę środkową przemiany T_{mid} , oznaczoną dalej jako T_g . Badania wykonano w dwóch powtórzeniach.

Modelowanie i analizy statystyczne

Do opisu zależności T_g od równowagowej zawartości wilgoci wykorzystano równanie Gordona-Taylora [11]:

$$T_g = \frac{X_s T_{gs} + k X_w T_{gw}}{X_s + k X_w} \quad (1)$$

oraz zmodyfikowane równanie Couchman-Karasza [8, 30]:

$$T_g = \frac{X_s T_{gs} + \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta C_{ps}} X_w T_{gw}}{X_s + \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta C_{ps}} X_w} \quad (2)$$

gdzie T_g , T_{gs} , T_{gw} są odpowiednio: temperaturami przejścia szklistego wilgotnej próbki, bezwodnej próbki i wody; X_w i X_s są ułamekami masowymi wody i suchej substancji, ΔC_{pw} i ΔC_{ps} określają zmianę pojemności cieplnej wody i suchej substancji w temperaturze przejścia szklistego, a k jest stałą modelu Gordona-Taylora.

Należy zauważyć, że odpowiednie przekształcenie zmodyfikowanego równania Couchman-Karasza (równanie 2), zgodnie z Katkov i Levine [15], prowadzi do równania o identycznej postaci, jak równanie Gordona-Taylora (równanie 1). Różnica polega na interpretacji stałej k , która w przypadku równania Couchman-Karasza jest stosunkiem zmian pojemności cieplnych wody i suchej substancji ($\Delta C_{pw}/\Delta C_{ps} = k$). W niniejszej pracy przyjęto zatem jako bazowe równanie Gordona-Taylora, natomiast model Couchman-Karasza wykorzystano do wyznaczenia wartości zmiany pojemności cieplnej skrobi w temperaturze przejścia szklistego.

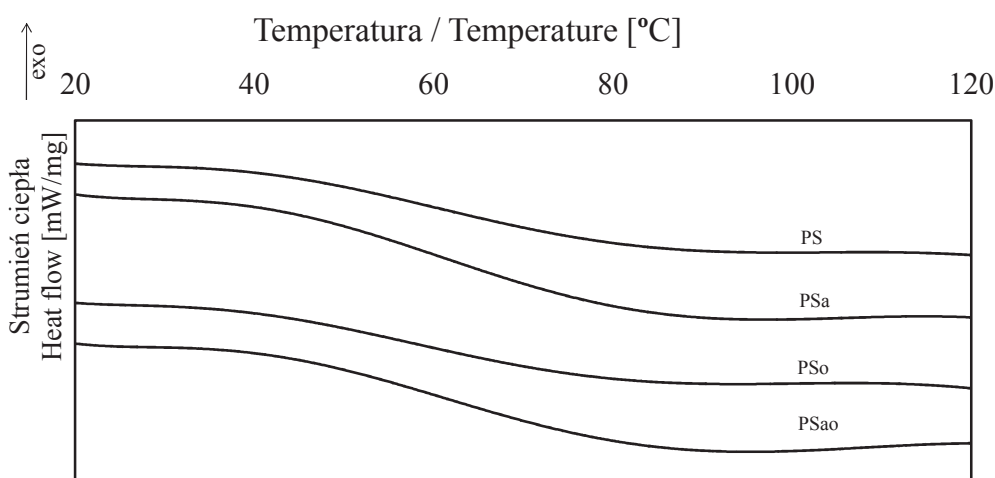
Wartości parametrów modelu Gordona-Taylora i zmodyfikowanego równania Couchman-Karasza wyznaczono z wykorzystaniem modułu estymacji nieliniowej (metoda Levenberga-Marquardta) programu Statistica 9.0. Jako kryterium oceny stosowano współczynnik determinacji R^2 oraz średni błąd kwadratowy (RMS) [7].

Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono przykładowe przejścia szkliste skrobi natywnej i jej pochodnych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych modyfikacji.

Wartość T_g wszystkich próbek ulegała zmniejszeniu ze wzrostem aktywności wody. Wszystkie zastosowane w pracy modyfikacje prowadziły do zmiany wartości temperatury przejścia szklistego w stosunku do skrobi natywnej, przy czym wartości T_g najbardziej zbliżone do skrobi natywnej uzyskano w przypadku skrobi utlenionej.

Dane eksperymentalne przedstawiające zależności temperatury przejścia szklistego od zawartości wody posłużyły do wyznaczenia stałych modelu Gordona i Taylora [11] oraz zmodyfikowanego równania Couchman-Karasza [8, 15]. Uzyskane wartości RMS oraz R^2 (tab. 1) wskazują, że modele te bardzo dobrze odzwierciedlają przebieg analizowanej zależności we wszystkich badanych próbkach.



Objaśnienia / Explanatory notes:

PS – skrobia ziemniaczana / potato starch; PSa – skrobia ziemniaczana acetylowana / acetylated potato starch; PSo – skrobia ziemniaczana utleniona / oxidised potato starch; PSao – skrobia ziemniaczana acetylowana i utleniona / acetylated and oxidised potato starch.

Rys. 1. Przejście szkliste skrobi przy $a_w = 0,65$

Fig. 1. Glass transition at $a_w = 0.65$

Równanie Gordona i Taylora [11] wynika z założenia, że badany produkt jest mieszaniną dwuskładnikową wody i substancji stałej. Uproszczenie to pozwoliło na szerokie wykorzystanie wspomnianego modelu do opisu uplastyczniającego wpływu wody w różnych artykułach spożywczych [2, 4, 9, 12, 26, 32].

Porównanie wyników uzyskanych z modelu Gordona i Taylora z danymi eksperymentalnymi w badanych skrobiach przedstawiono na rys. 2 - 5, a stałe modelu zestawiono w tab. 1. Modyfikacja chemiczna skrobi spowodowała zmniejszenie wartości temperatury przejścia szklistego. Największe obniżenie wartości T_g uzyskano w przypadku skrobi podwójnie modyfikowanej, a najmniejsze – gdy skrobię poddano utlenianiu. Zauważyć należy jednak, że skrobia utleniona miała co prawda niższą wartość T_g

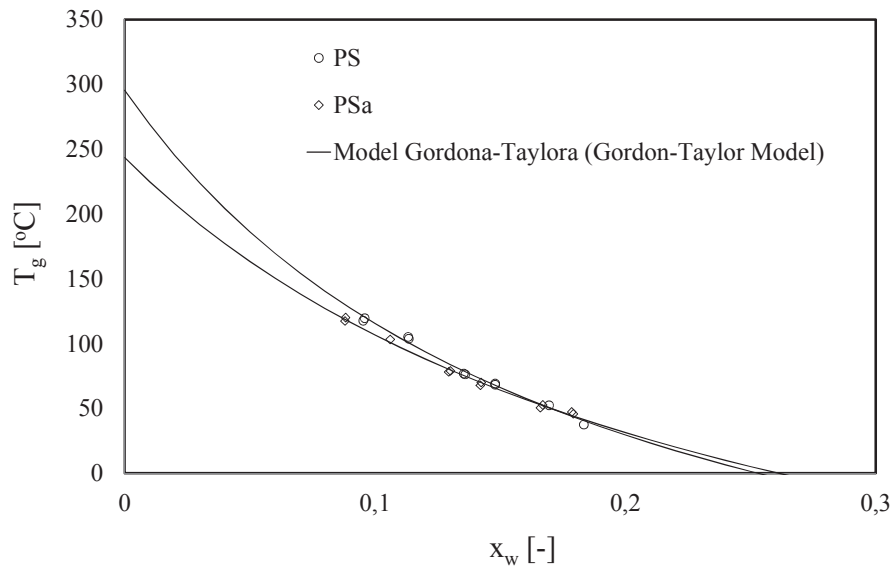
w stosunku do skrobi natywnej, ale taki sam charakter przebiegu zależności, co może sugerować, że spowodowane to było obniżeniem średniej masy cząsteczkowej. Podobną zależność stwierdzili Avaltroni i wsp. [1], którzy w przypadku maltodekstryn o różnej wartości DE wykazali obniżenie wartości T_g ze zmniejszeniem średniej masy cząsteczkowej. W przypadku acetylacji doszło nie tylko do zmiany wartości T_g , ale także kształtu krzywej (przecięcie się linii skrobi acetylowanej i natywnej przy dużych wartościach X_w). Wskazuje to, że w tym przypadku doszło nie tylko do zmniejszenia ilości adsorbowanej pary wodnej, ale także do częściowej zmiany mechanizmu wiązania wody. W obu przypadkach uwzględnić należy jednak możliwość zmiany zawartości substancji dodatkowych, wpływających na właściwości skrobi, również na mechanizm i ilość adsorbowanej pary wodnej.

Tabela 1. Parametry modelu Gordona-Taylora i Couchman-Karasza (przy różnych wartościach T_{gw})
Table 1. Parameters of Gordon-Taylor and Couchman-Karasza models (for different T_{gw} values)

T_{gw}	Parametr Parameter	Jednostka Unit	Skrobia / Starch			
			PS	PSa	PSo	PSao
-135 °C	k	-	6,47	5,11	6,86	6,33
	T_{gs}	[°C]	295,6	243,6	306,8	279,8
	ΔC_{ps}	[J·g ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,300	0,380	0,283	0,306
	R^2	-	0,991	0,995	0,996	0,993
	RMS	[%]	3,55	3,04	3,56	3,39
-139 °C	k	-	6,25	4,94	6,60	6,11
	T_{gs}	[°C]	292,1	241,5	302,6	276,6
	ΔC_{ps}	[J·g ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,310	0,393	0,294	0,318
	R^2	-	0,991	0,995	0,995	0,993
	RMS	[%]	4,86	3,78	4,03	4,38

Objaśnienia / Explanatory notes:

k – stała modelu Gordona i Taylora / constant of the Gordon and Taylor model; T_{gs} – temperatura przejścia szklanego bezwodnej próbki / glass transition temperature of anhydrous sample; ΔC_{ps} – zmiana pojemności cieplnej suchej substancji w temperaturze przejścia szklanego / change in the heat capacity of dry substance at the glass transition temperature; Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 1. / Other explanatory notes as in Fig. 1.

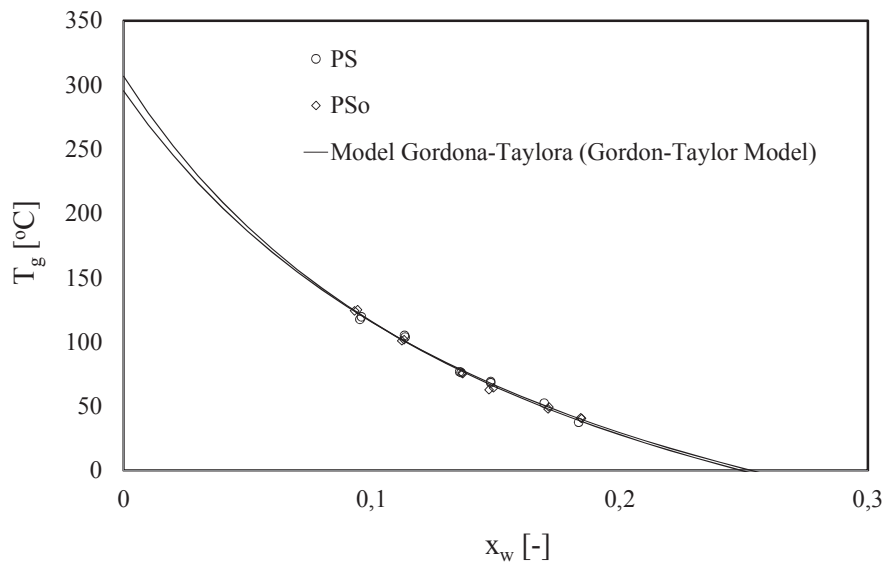


Objaśnienia / Explanatory notes:

T_g – temperatura przejścia szklistego / glass transition temperature; x_w – ułamek masowy wody / mass fraction of water; Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 1. / Other explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 2. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

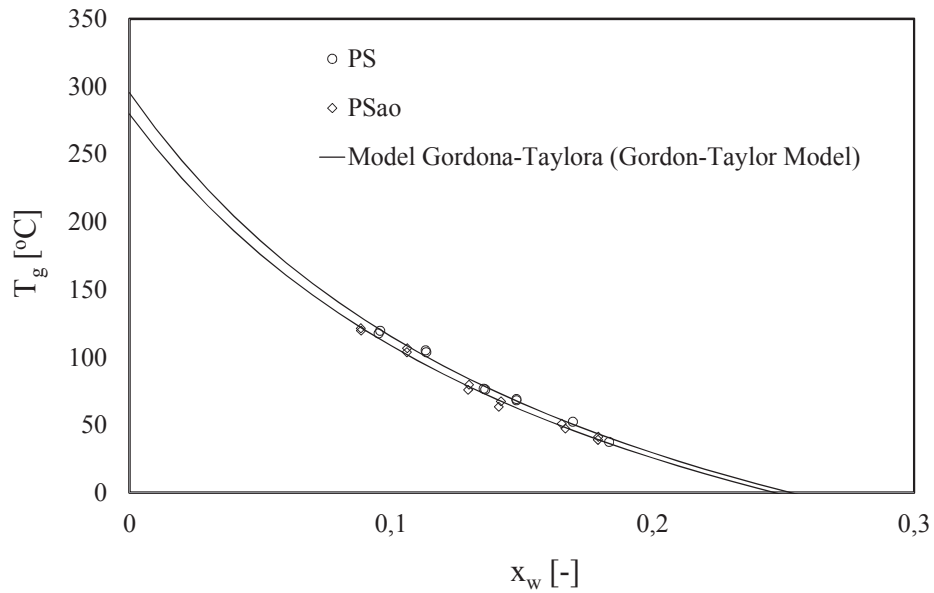
Fig. 2. Glass transition temperature as a function of water content



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

Rys. 3. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

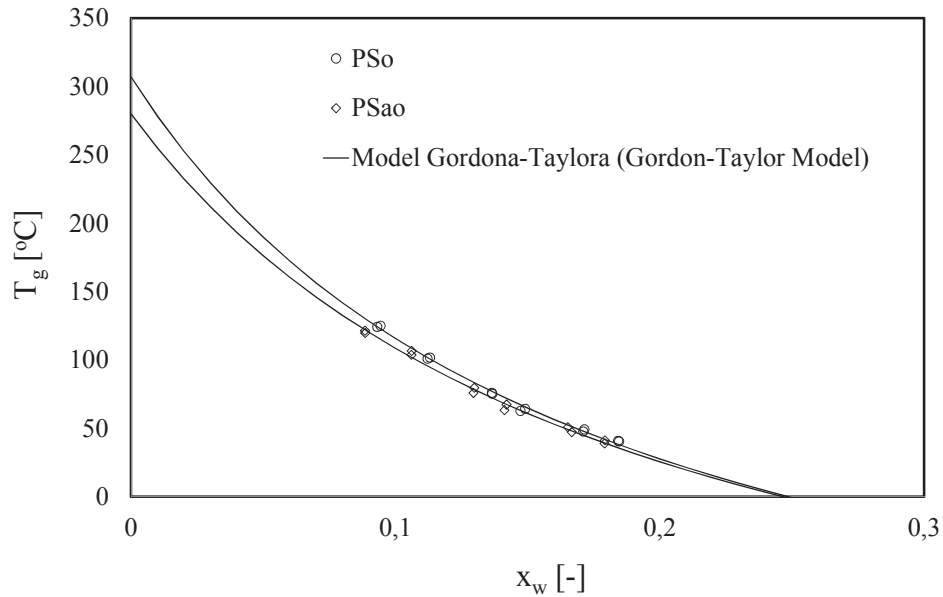
Fig. 3. Glass transition temperature as a function of water content



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

Rys. 4. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

Fig. 4. Glass transition temperature as function of water content



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

Rys. 5. Zależność temperatury przejścia szklistego od zawartości wody w skrobi

Fig. 5. Glass transition temperature as function of water content

Równanie Gordona i Taylora zawiera dwie stałe T_{gs} oraz k . W przedstawionych badaniach pierwsza z nich określa wartość temperatury przejścia szklanego suchej substancji skrobi i jej pochodnych. Nie można jej wyznaczyć eksperymentalnie, ponieważ jej wartość jest powyżej temperatury, w której dochodzi do termicznego rozkładu skrobi. Możliwa jest jednak estymacja jej wartości na bazie modeli opisujących zależność T_g od zawartości wody w materiale. W analizach takich stosowano dotychczas równania Couchman-Karasz i Fox i Flory [6, 16, 19, 27]. Wyznaczone w ten sposób wartości T_{gs} zawierają się w bardzo szerokim zakresie od 227 do nawet 330 °C w zależności od metody estymacji i rodzaju badanej skrobi. W skład skrobi wchodzi dwa polimery – liniowa amyloza oraz rozgałęziona amylopektyna. W pracy Nakamury i Tobolsky'ego [18] zastosowano ekstrapolację i w efekcie uzyskano wartość T_{gs} suchej amylozy wynoszącą 330 °C. Stosunkowo niską wartość temperatury obu biopolimerów, wynoszącą 227 °C, uzyskali z kolei Orford i wsp. [19]. Analizy polegały na ekstrapolacji temperatury przejścia szklanego maltooligosacharydów o różnym stopniu polimeryzacji. W przypadku skrobi wartości te najczęściej oscylują koło 300 °C. Whittam i wsp. [33] uzyskali 297 °C, Roos i Karel [27] – 243 °C, a Chung i wsp. [6] – 296 °C. Chung i wsp. [6] stwierdzili również zmniejszenie wartości T_g skrobi ryżowej poddanej kleikowaniu. Lourdin i wsp. [16] podają z kolei wartość T_{gs} skrobi ziemniaczanej na poziomie 589 K (316 °C). Należy jednak zwrócić uwagę, że na końcową wartość T_{gs} wpływa przyjęta wartość T_{gw} . Lourdin i wsp. [16] podają wartość 134 K (-139 °C), podobnie jak Chung i wsp. [6]. Wzrost zakładanej temperatury przejścia szklanego czystej wody powoduje z reguły zmniejszenie T_{gs} suchych składników, z kolei jej zmniejszenie powoduje wzrost tej wartości. Jak podają Katkov i Levine [15], temperatura przejścia szklanego wody zawiera się w przedziale -134 ÷ -138 °C, czyli różnica wynosi 4 °C. W niniejszej pracy przyjęto zatem dwie temperatury odniesienia: -139 °C (podawana w literaturze przy wyznaczaniu T_{gs} skrobi) oraz -135 °C (najczęściej podawana w literaturze) [6, 16, 20].

Uzyskane wartości T_{gs} zmieniały się w zakresie 241,5 ÷ 306,8 °C (tab. 1) w zależności od rodzaju skrobi oraz temperatury odniesienia (T_{gw}), z tym że przy niższej wartości T_{gw} uzyskano niższe wartości T_{gs} . Modyfikacje chemiczne skrobi wpływały na tę wielkość w sposób zróżnicowany. Acetylacja powodowała jej istotne zmniejszenie, utlenianie – niewielki wzrost, a podwójna modyfikacja obniżała wartości T_{gs} , ale w mniejszym stopniu niż sama acetylacja. Uzyskane wartości stałej k modelu Gordona i Taylora zmieniały się od 4,94 do 6,86 (tab. 1) i były zbliżone do wartości (5,52), które podali Katkov i Levine [15] w przypadku układu skrobia-woda i wartości (6,81) obliczonej na podstawie wartości ΔC_p dla wody i skrobi ($k = \Delta C_{pw} / \Delta C_{ps}$) podanych przez Chunga i wsp. [6].

W modelu Couchman-Karasz [8, 15, 30] stała k (model Gordona-Taylora) jest interpretowana jako stosunek zmian pojemności cieplnej suchej substancji i wody

w temperaturze przejścia szklistego. Interpretacja ta pozwala obliczyć wartość ΔC_p skrobi na podstawie wartości ΔC_p wody ($1,94 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) lub wartości k na podstawie znajomości ΔC_p składników układu. Zgodnie z tym wartość ΔC_p analizowanych skrobi (tab. 1) zmieniała się od 0,283 do $0,393 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ i była zbliżona do uzyskanej przez Chunga i wsp. [6], a obliczonej z równania Couchman-Karasza – wyznaczona wartość ΔC_p skrobi ryżowej wynosiła $0,285 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Tabela 2. Parametry krytyczne przechowywania skrobi i jej pochodnych
Table 2. Critical storage parameters of starch and its derivatives

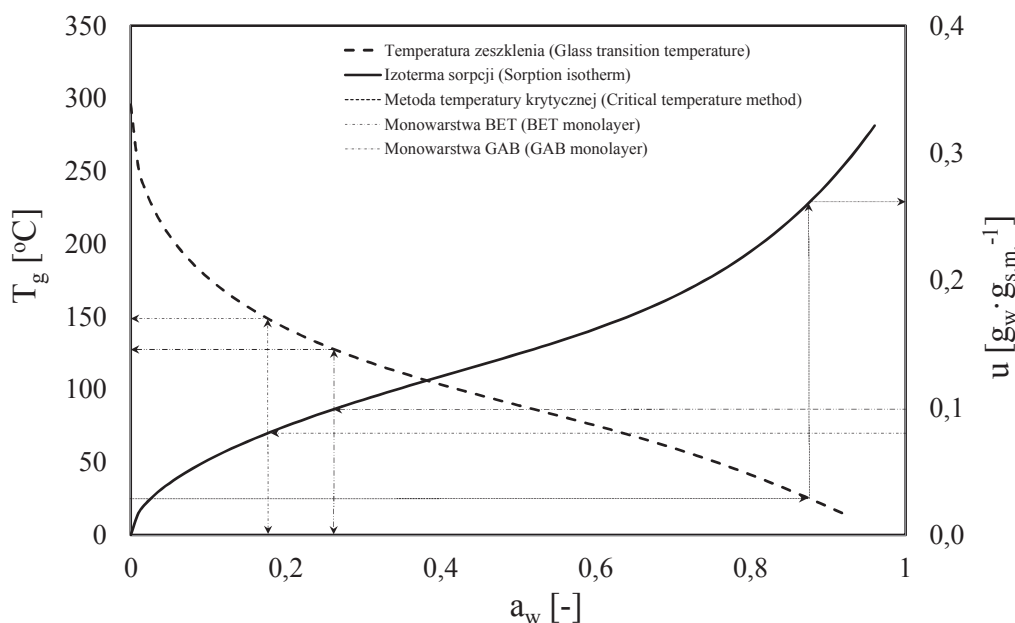
Koncepcja / Concept	Parametr Parameter	Jednostka Unit	Skrobia / Starch			
			PS	PSa	PSo	PSao
Monowarstwa BET BET monolayer	T	[°C]	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
	u_0	[g _w /g _{s.m.}]	0,0801	0,0740	0,0789	0,0738
	1a_w	-	0,177	0,180	0,176	0,174
	1T_g	[°C]	148,6	139,8	151,7	147,8
Monowarstwa GAB GAB monolayer	T	[°C]	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
	u_0	g _w /g _{s.m.}	0,0987	0,0960	0,1010	0,0962
	1a_w	-	0,262	0,293	0,280	0,291
	1T_g	[°C]	127,8	119,1	126,0	122,9
Temperatura krytyczna Critical temperature	T	[°C]	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
	a_{wk}	-	0,876	0,907	0,870	0,882
	X_{wk}	[g _w /g]	0,207	0,211	0,204	0,201
	u_k	[g _w /g _{s.m.}]	0,261	0,268	0,257	0,252

Objaśnienia / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli jak pod rys. 1. / Explanation of symbols as in Fig. 1; u_0 – zawartość wody w monowarstwie / water content in monolayer; a_{wk} – krytyczna aktywność wody / critical water activity; X_{wk} , u_k – krytyczna zawartość wody / critical water content; 1 – dla zawartości wody w monowarstwie / for water content in monolayer. Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 2. / Other explanatory notes as in Fig. 2.

W literaturze przedmiotu przedstawia się dwie koncepcje określania właściwych warunków przechowywania produktów spożywczych. Pierwsza związana jest z aktywnością wody i zakłada, że produkt jest najbardziej stabilny przy wilgotności równej zawartości wilgoci w monowarstwie BET i odpowiadającej jej aktywności wody. Trwałość produktu maleje zarówno przy wzroście tych wielkości, jak i przy ich zmniejszaniu [25]. Dostępne są także analizy bazujące na monowarstwie GAB [4, 5]. Wartości krytyczne uzyskane na podstawie tej koncepcji przedstawiono w tab. 2. Druga koncepcja związana jest z pojęciem temperatury krytycznej i zakłada w uproszczeniu, że produkt jest stabilny poniżej temperatury przejścia szklistego, a niestabilny powyżej tej temperatury. Na podstawie tej koncepcji można określić wilgotność oraz aktywność wody, przy której produkt jest trwały fizycznie. Wykorzystuje się w tym

celu odpowiednie zależności T_g i u (równowagowa zawartość wilgoci) od a_w w postaci wykresu lub równań określanych z wykorzystaniem izotermy sorpcji i modelu Gordona i Taylora oraz ich połączenia. Wyniki obliczeń uzyskane na podstawie tej koncepcji przedstawiono w tab. 2. W celu wyznaczenia tych wielkości sporządzono wykresy zależności T_g od a_w oraz izotermy sorpcji opisaną modelem Pelega (rys. 6 - 9). Wyznaczone wartości krytycznej zawartości wilgoci oraz aktywności wody zawierały się odpowiednio w zakresie $[g_w \cdot g_{s.m}^{-1}]$: od 0,252 (skrobia podwójnie modyfikowana) do 0,268 (skrobia acetylowana) oraz od 0,870 (skrobia utleniona) do 0,907 (skrobia acetylowana). Wyniki te wskazują na wzrost stabilności przechowalniczej skrobi w wyniku modyfikacji chemicznej pomimo zmniejszenia wartości T_g . Przy czym najwyższą trwałością charakteryzowała się skrobia acetylowana.

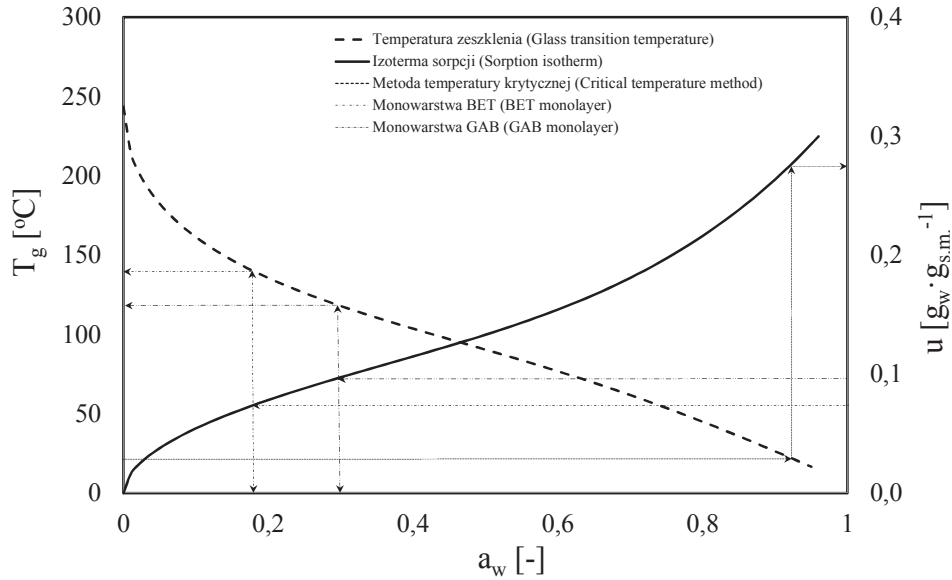


Objaśnienia / Explanatory notes:

a_w – aktywność wody / water activity; u – równowagowa zawartość wody / equilibrium water content; Pozostałe objaśnienia jak pod rys. 2. / Other explanatory notes as in Fig. 2.

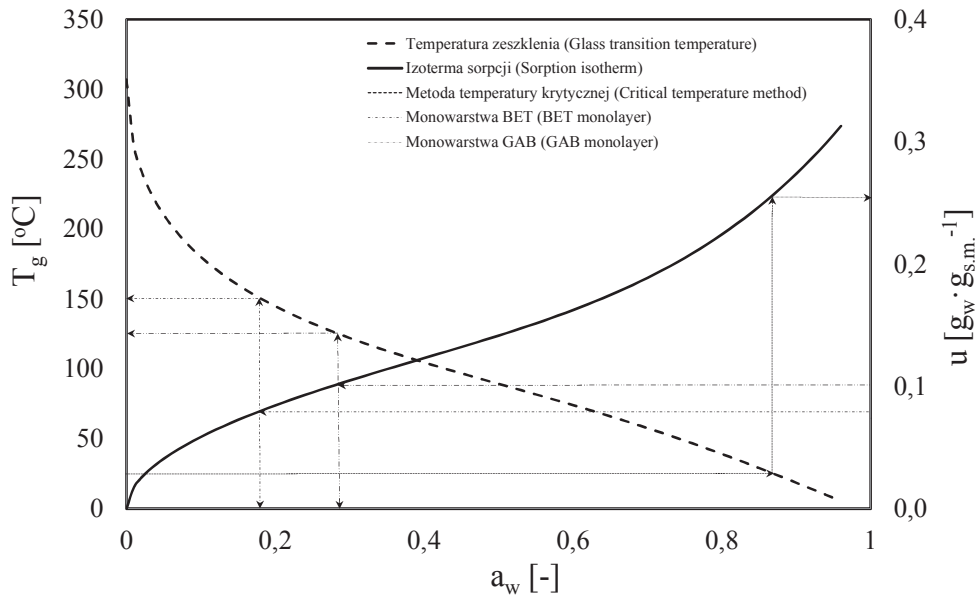
Rys. 6. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej natywnej

Fig. 6. Determination of critical parameters for native potato starch



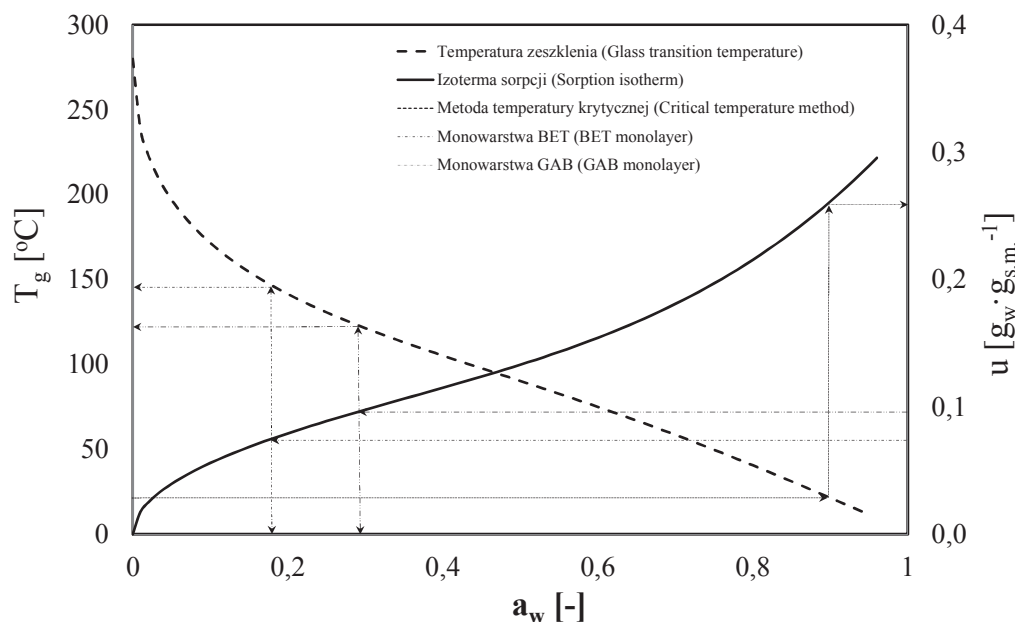
Objaśnienia jak pod rys. 6. / Explanatory notes as in Fig. 6.

Rys. 7. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej acetylowanej
Fig. 7. Determination of critical parameters for acetylated potato starch



Objaśnienia jak pod rys. 6. / Explanatory notes as in Fig. 6.

Rys. 8. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej utlenionej
Fig. 8. Determination of critical parameters for oxidised potato starch



Objaśnienia jak pod rys. 6. / Explanatory notes as in Fig. 6.

Rys. 9. Wyznaczanie parametrów krytycznych skrobi ziemniaczanej acetylowanej i utlenionej

Fig. 9. Determination of critical parameters for acetylated and oxidised potato starch

Wnioski

1. Model Gordona i Taylora dobrze opisuje zależność pomiędzy temperaturą przejścia szklistego i zawartością wody skrobi natywnej i skrobi modyfikowanych.
2. Modyfikacja skrobi powoduje zmianę wartości temperatury przejścia szklistego T_{gs} wyznaczonej na podstawie modelu Gordona i Taylora zarówno w przypadku utleniania, jak i acetylacji oraz zmienia zależność T_g od zawartości wody. Acetylacja powoduje zmniejszenie wartości T_{gs} , natomiast utlenianie – jej niewielkie zwiększenie.
3. Uzyskane wartości T_{gs} skrobi ziemniaczanej i modyfikowanych zawierają się w zakresach przedstawianych w literaturze przedmiotu w odniesieniu do skrobi różnego pochodzenia botanicznego.
4. Modyfikacja skrobi (utlenianie, acetylacja oraz podwójna modyfikacja) powodowały wzrost stabilności uzyskanych preparatów. Za najbardziej stabilną uznano skrobię acetylowaną.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/NZ9/01781.

Literatura

- [1] Avaltroni F., Bouquerand P.E., Normand V.: Maltodextrin molecular weight distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.*, 2004, 58, 323-334.
- [2] Bai Y., Rahman M.S., Perera C.O., Smith B., Melton L.D.: State diagram of apple slices: Glass transition and freezing curves. *Food Res. Int.*, 2001, 34, 89-95.
- [3] Bertuzzi M.A., Armada M., Gottifredi J.C.: Thermodynamic analysis of water vapour sorption of edible starch based films. *Food Sci. Technol. Int.*, 2003, 9 (2), 115-121.
- [4] Červenka L., Kubínová J., Juszczak L., Witczak M.: Moisture sorption isotherms and glass transition temperature of elecampe (*Inula helenium* L.) and burdock (*Arctium lappa* L.) roots at 25°C. *Food Sci. Technol. Int.*, 2012, 18, 81-91.
- [5] Červenka L., Kubínová J., Juszczak L., Witczak T.: Study of moisture adsorption process in comfrey (*Symphytum officinale* L.) roots at 25 Celsius degree. *Scientific Papers of the University of Pardubice. Series A*, 2010, 16, 5-18.
- [6] Chung H.J., Lee E.J., Lim S.T.: Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches. *Carbohydr. Polym.*, 2002, 48, 287-298.
- [7] Ciurzyńska A., Lenart A.: Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries. *J. Food Eng.*, 2010, 97, 267-274.
- [8] Couchman P.R., Karasz F.E.: A Classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*, 1978, 11, 117-119.
- [9] Díaz P., Lopez D., Matiacevich S., Osorio F., Enrione J.: State diagram of salmon (*Salmo salar*) gelatin films. *J. Sci. Food Agric.*, 2011, 91, 2558-2565.
- [10] Forsell P., Hamunen A., Autio K., Suorti T., Poutanen K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*, 1995, 47, 371-377.
- [11] Gordon M., Taylor J.S.: Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.*, 1952, 2 (9), 493-500.
- [12] Guizani N., Al-Saidi G.S., Rahman M.S., Bornaz S., Al-Alawi A.A.: State diagram of dates: Glass transition, freezing curve and maximal-freeze-concentration condition. *J. Food Eng.*, 2010, 99, 92-97.
- [13] Haque M.K., Roos Y.H.: Water sorption and plasticization behavior of spray-dried lactose/protein mixtures. *J. Food Sci.*, 2004, 69 (8), E384-E391.
- [14] ISO 11214:1996. Modified starch. Determination of carboxyl group content of oxidized starch.
- [15] Katkov I.I., Levine F.: Prediction of the glass transition temperature of water solutions: Comparison of different models. *Cryobiology*, 2004, 49, 62-82.
- [16] Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P.: Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 1997, 38, 5401-5406.
- [17] Mężyński L.: Acetylowanie skrobi. *Przem. Chem.*, 1972, 51, 5, 289-290.
- [18] Nakamura S., Tobolsky A.V.: Viscoelastic properties of plasticized amylose films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11, 1371-1386.
- [19] Orford P.D., Parker R., Ring S.G., Smith A.C.: Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1989, 11, 91-96.
- [20] Pałacha Z., Sitkiewicz I.: Temperatura przemiany szklistej – parametr stabilności żywności. *Przem. Spoż.*, 2008, 62 (9), 32-37.
- [21] Peleg M.: Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Process Eng.*, 1993, 16, 21-37.
- [22] Perdomo J., Cova A., Sandoval A.J., García L., Laredo E., Müller A.J.: Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydr. Polym.*, 2009, 76 (2), 305-313.

- [23] Pérez S., Bertoft E.: The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch-Stärke*, 2010, 62, 389-420.
- [24] Pietrzyk S., Juszczak L., Fortuna T., Królikowska K.: Wpływ kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi na ich właściwości reologiczne. *Żywność. Nauka Technologia. Jakość*, 2013, 3 (88), 125-139.
- [25] Rahman M.S.: Food stability determination by macro–micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature. *J. Food Eng.*, 2010, 99, 402-416.
- [26] Rahman M.S., Sablani S.S., Al-Habsi N., Al-Maskri S., Al-Belushi R.: State diagram of freeze-dried garlic powder by Differential Scanning Calorimetry and cooling curve methods. *J. Food Sci.*, 2005, 70, E135-E141.
- [27] Roos Y., Karel M.: Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models. *J. Food Sci.*, 1991, 56, 38-43.
- [28] Sablani S.S., Kasapis S., Rahman M.S., Al-Jabri A., Al-Habsi N.: Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Res. Int.*, 2004, 37, 915-924.
- [29] Singh N., Singh J., Kaur L., Sodhi N.S., Gill B.S.: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.*, 2003, 81, 219-231.
- [30] Steendam R., Frijlink H.W., Lerk C.F.: Plasticisation of amylopectin by moisture. Consequences for compaction behaviour and tablet properties. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2001, 14 (3), 245-254.
- [31] Tharanathan R.N.: Starch – value addition by modification. *Crit. Rev. Food Sci.*, 2005, 45, 371-384.
- [32] Velázquez-Gutiérrez S.K., Figueira A.C., Rodríguez-Huezo M.E., Román-Guerrero A., Carrillo-Navas H., Pérez-Alonso C.: Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Carbohydr. Polym.*, 2015, 121, 411-419.
- [33] Whittam M.A., Noel T.R., Ring S.G.: Melting behaviour of A-and B-type crystalline starch. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1990, 12, 359-362.
- [34] Wurzburg O.B.: Acetylation. In: *Method in Carbohydrate Chemistry*. Ed. R.L. Whistler, R.J. Smith, J.N. BeMiller, M.L. Wolfrom. Academic Press Inc., New York 1964, pp. 286-288.
- [35] Witczak M., Ziobro R., Juszczak L., Korus J.: Starch and starch derivatives in gluten-free systems – A review. *J. Cereal Sci.*, 2016, 67, 46-57.
- [36] Witczak T., Stępień A., Witczak M., Pietrzyk S., Bednarz A., Florkiewicz A.: Sorption properties of modified potato starch. *Nauka Przyr. Technol.*, 2016, 10 (4), #48, DOI: 10.17306/J.NPT.2016.4.48.

GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND CRITICAL STORAGE PARAMETERS FOR POTATO STARCH AND ITS DERIVATIVES

S u m m a r y

The objective of the research study was to assess the effect of oxidation, acetylation, and double modification (acetylation and oxidation) on the glass transition temperature (T_g) and critical storage parameters of potato starch. The starch oxidation was carried out using sodium chlorate(I) and acetylation with acetic anhydride. The samples with different water activity were obtained by a static-desiccator method applied after the dried starch and its derivatives had been placed in an environment with different humidity. The glass transition temperature was determined using the differential scanning calorimetry. All the modifications led to a change in the glass transition temperature compared to the native starch whereas the T_g of the oxidized starch was as close as possible to that of the native starch. The dependence of the glass transition temperature on the equilibrium moisture content was described by the Gordon-Taylor equation and by the modified Couchman-Karasch equation. The glass transition temperature of the anhydrous biopolymer varied from 241.5 °C to 306.8 °C, depending on the type of starch and the assumed reference temperature (glass transition temperature for water). As for all the analyzed samples, the T_g value decreased with the increasing water activity. The obtained values of k constant of the Gordon-Taylor model were within the

range between 4.94 and 6.86 while the change in the heat capacity of the analyzed samples, determined from the Couchman–Karasz model, was within the range from 0.283 to 0.393 J·g⁻¹·K⁻¹. The change in the critical storage parameters (water activity, glass transition temperature) shows an increasing stability of the formulations produced. The acetylated starch was considered to be the most durable.

Key words: biopolymer, starch, chemical modification, heat capacity, acetylation, oxidation, Gordon-Taylor equation ☒

ALICJA ZACHARA, DOROTA GAŁKOWSKA, LESŁAW JUSZCZAK

WYSTĘPOWANIE WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W WYBRANYCH PRODUKTACH ZBOŻOWYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie poziomu zanieczyszczenia różnych rodzajów produktów zbożowych związkami z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), tj. benzo(a)pirenem oraz sumą benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu. Zawartość tych związków w produktach przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci jest limitowana przez Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/1125. Materiał badany stanowiły dostępne handlowo płatki zbożowe, kasze, chleby, pieczywo chrupkie oraz musli, a także produkty dla niemowląt i dzieci: kaszki zbożowe i mleczno-zbożowe. Oznaczenie WWA przeprowadzono techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorymetryczną (HPLC-FLD) po uprzednim zmydleniu próbek oraz wyekstrahowaniu i oczyszczeniu frakcji węglowodorowej. Wyznaczone na etapie walidacji metody wartości granicy wykrywalności i granicy oznaczalności wynosiły odpowiednio: 0,18 µg/kg oraz 0,25 µg/kg i były znacznie niższe od odpowiednich wartości maksymalnych określonych w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 836/2011. W 73 % produktów zbożowych wykryto obecność badanych poliarénów, przy czym ich zawartość nie przekraczała 1 µg/kg. W próbkach płatków kukurydzianych oraz chlebów stwierdzono mniejsze zawartości sumy czterech WWA niż w próbkach kaszy, pieczywa chrupkiego i musli. Benzo(a)antracén, benzo(b)fluoranten i chryzen wykryto w 20 % badanych kaszek dla niemowląt i dzieci, natomiast w żadnej z nich nie wykryto benzo(a)pirenu.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzo(a)piren, produkty zbożowe, żywność dla dzieci

Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), obok takich związków jak mikotoksyny, nitrozoaminy, dioksyny, a także heterocykliczne aminy aromatyczne

Mgr inż. A. Zachara, dr inż. D. Gałkowska, prof. dr hab. inż. L. JuszczaK, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 31-149 Kraków. Kontakt: azachara@poczta.onet.pl

(HAA), należą do najbardziej aktywnych związków rakotwórczych występujących w żywności [15]. WWA występują powszechnie w środowisku (w powietrzu, w wodzie, w glebie) oraz w żywności. Związki te mogą dostawać się do organizmu ludzkiego drogą pokarmową, inhalacyjną oraz przez skórę. Zanieczyszczenie żywności WWA jest skutkiem zarówno zanieczyszczenia środowiska (katastrofy ekologiczne, wybuchy wulkanów, pożary, tzw. „niska emisja”), jak i procesów przetwarzania żywności (grillowanie, wędzenie, suszenie, smażenie) [9, 25]. Produktami wnoszącymi WWA do diety są tłuszcze roślinne i zwierzęce, produkty mięsne (szczególnie wędzone metodami tradycyjnymi) i rybne, owoce morza, warzywa, orzechy i rośliny strączkowe, a także kakao, herbata, suplementy diety. Ze względu na powszechne spożycie produkty zbożowe również uznawane są przez naukowców za źródło WWA w diecie człowieka [8, 11, 22]. Ze względu na lipofilowy charakter WWA kumulują się przede wszystkim w adipocytach. Kontaminacja produktów zbożowych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi może wynikać z zanieczyszczenia atmosfery oraz z zastosowanych procesów przetwórczych [11, 13, 23, 25]. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) nie wydał dotychczas regulacji prawnych odnośnie do maksymalnych dopuszczalnych zawartości benzo(a)pirenu (BaP) oraz sumy benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu (BaA), benzo(b)fluorantenu (BbFA) i chryzenu (Chr) w produktach zbożowych, choć wprowadzenie tych limitów było przedmiotem dyskusji. Ze względu na potencjalnie wysoki udział produktów zbożowych (w tym pieczywa oraz zbożowych produktów śniadaniowych) w diecie człowieka niezbędne jest prowadzenie badań służących oszacowaniu poziomu zanieczyszczenia tych produktów wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi [7, 18, 25]. Również badania produktów zbożowych przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci w aspekcie zawartości WWA są istotne ze względu na szczególną szkodliwość WWA dla tej grupy konsumentów. Maksymalne dopuszczalne zawartości benzo(a)pirenu oraz sumy benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu w produktach przeznaczonych do żywienia dzieci są określone w Rozporządzeniu Komisji (UE) 2015/1125 [20].

Celem pracy było określenie poziomu zanieczyszczenia różnych rodzajów handlowych produktów zbożowych (w tym produktów przeznaczonych dla niemowląt i dzieci) związkami z grupy WWA, tj. benzo(a)pirenem oraz sumą benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu.

Materiał i metody badań

Materiał badany stanowiły dostępne na lokalnym rynku produkty zbożowe: chleby, pieczywo chrupkie, kasze, płatki zbożowe, musli (15 próbek) oraz kaszki zbożowe przeznaczone dla niemowląt i małych dzieci (15 próbek). Próbkę pierwotne, tj. pobrane z jednej partii poszczególne sztuki lub zawartości opakowań jednostkowych produk-

tów, łączono w próbkę zbiorczą o masie co najmniej 1 kg zgodnie z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 836/2011 [19]. Próbki zbiorcze ujednolicono przez zmielenie w młynku nożowym (LMN 100, TESTCHEM, Polska), przy czym próbki chleba wstępnie drobno krojono i krótko mrożono, natomiast w przypadku kaszek zbożowych próbki zbiorcze dokładnie mieszano. Następnie z próbek zbiorczych odważano próbki laboratoryjne.

Do oznaczenia zawartości benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu oraz chryzenu zastosowano technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (HPLC-FLD). Metodyka przygotowania próbek do analizy chromatograficznej obejmowała zmydlanie próbki, ekstrakcję frakcji węglowodorowej i oczyszczanie jej w kolumnie wypełnionej tlenkiem glinu na drodze elucji eterem naftowym [24]. Analizy chromatograficzne przeprowadzano przy użyciu chromatografu cieczowego Dionex Ulti-Mate 3000 wyposażonego w pompę DGP – 3600A, autosampler WPS – 3000 TSL, detektor fluorescencyjny Dionex FLD RF 2000 oraz kolumnę chromatograficzną Hypersil Green PAH (250 × 4,6 mm, 5 μm) wraz z prekolumną, (Thermo Scientific, Waltham, USA). Fazę ruchomą stanowił układ: acetonitryl / woda, przepływający z szybkością 1 ml/min. Zastosowano elucję gradientową: 0 ÷ 15 min, 60 : 40 (v/v), 15 ÷ 53 min: 100 : 0 (v/v) oraz następujące długości fali wzbudzenia i emisji (Ex/Em): dla BaA i Chr – 260/420 nm, dla BbFA i BaP – 290/430 nm. Uzyskane dane przetwarzano i analizowano z wykorzystaniem oprogramowania Chromeleon (Dionex Corporation, Version 6,80 SP2 Build 2284, Dania). Wykreślono krzywe kalibracyjne, tj. zależności wielkości sygnału detektora od pól powierzchni pików substancji wzorcowych (AccuStandard, USA) na pięciu poziomach stężenia, w zakresie 0,2 ÷ 10,0 ng/ml. Sekwencja pomiarowa obejmowała dozowanie: próbek ślepych, próbek właściwych, dwóch roztworów kalibracyjnych oraz próbek wzbogaconych dodatkiem wzorca. Sprawdzano jednorodność zakresu krzywych kalibracyjnych wszystkich oznaczanych związków i obliczano współczynniki zmienności dla stężeń granicznych. Do oceny jednorodności współczynników zmienności zastosowano test F-Snedecora oraz obliczono współczynnik korelacji r. Granicę wykrywalności (LOD) określano jako sumę wartości stanowiącej średnią zawartość danego analitu w próbce ślepej (C_{sr}) i trzech odchyłeń standardowych (3·SD) dla tej wartości, natomiast granicę oznaczalności (LOQ) jako $C_{sr} + 6 SD$. Czułość metody stanowił stosunek przyrostu sygnału analitycznego do odpowiadającego mu przyrostu stężenia oznaczonego składnika (nachylenie krzywej kalibracyjnej). Selektywność metody potwierdzono poprzez badanie odzysku. Powtarzalność metody określano przez przeprowadzenie pełnej procedury analitycznej na próbkach kaszy kukurydzianej wzbogaconych mieszaniną wzorców. Ponadto w celu ustalenia zawartości WWA w matrycy wykonywano analizę zawartości badanych związków w próbce bez wzbogacenia oraz w próbkach ślepych. Odzysk i powtarzalność sprawdzano w przypadku każdej grupy

badanych produktów. Wyniki oznaczeń uzyskane na etapie walidacji metody poddano analizie statystycznej. Przeprowadzono test Q-Dixona na obecność błędów grubych, a następnie określono dla każdego badanego poziomu stężeń danego analitu: współczynnik odzysku (poprawność), wariancję, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności, niepewność standardową i rozszerzoną, przedział ufności oraz względne odchylenie standardowe powtarzalności. Oceny istotności różnic pomiędzy oznaczonymi zawartościami WWA w próbkach dokonano metodą porównań wielokrotnych wykorzystującą test Tukeya przy poziomie istotności 0,05. Obliczenia statystyczne przeprowadzono przy użyciu programu Statistica 12 (StatSoft, Polska).

Wyniki i dyskusja

Wartości granicy wykrywalności (LOD), granicy oznaczalności (LOQ), powtarzalności (RSDr) oraz odzysków wyznaczone dla każdego oznaczanego związku na etapie walidacji metody (tab. 1) były zgodne z kryteriami zawartymi w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 836/2011 [19]. Krzywe kalibracyjne wyznaczone dla badanych związków w zakresie stężeń $0,20 \div 10,00$ ng/ml opisano funkcjami liniowymi, a współczynniki korelacji przekraczały wartość 0,998. Krzywe kalibracyjne wykorzystano do sprawdzenia powtarzalności oraz precyzji metody na trzech poziomach stężeń [$\mu\text{g}/\text{kg}$]: 1,00, 2,00 i 20,00. Uzyskano w pełni akceptowalne wartości parametrów walidacyjnych, dlatego też stwierdzono możliwość stosowania niniejszej metody do oznaczania benzo(a)pirenu oraz sumy czterech WWA w zbożach i przetworach zbożowych.

Oszacowana na etapie walidacji niepewność oznaczenia wyniosła 15 % dla każdego z badanych związków. Zgodnie z wymaganiami zawartymi w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 836/2011 zestawione w tab. 2. i 3. wyniki uwzględniają rozszerzoną niepewność pomiaru przy zastosowaniu współczynnika rozszerzenia 2, co daje poziom ufności ok. 95 % [19].

Na rys. 1. przedstawiono chromatogram mieszaniny wzorcowej oznaczanych WWA, natomiast na rys. 2. przedstawiono przykładowy chromatogram otrzymany w wyniku analizy próbki kaszki owsiano-pszennej ze śliwką.

Podane w tab. 2. i 3. wyniki oznaczania zawartości WWA zostały skorygowane o odzyski uzyskane w poszczególnych seriach pomiarowych zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia Komisji (UE) nr 836/2011. We wszystkich przebadanych produktach zbożowych oznaczona zawartość sumy benzo(a)pirenu, benz(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu wynosiła poniżej $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ (tab. 2).

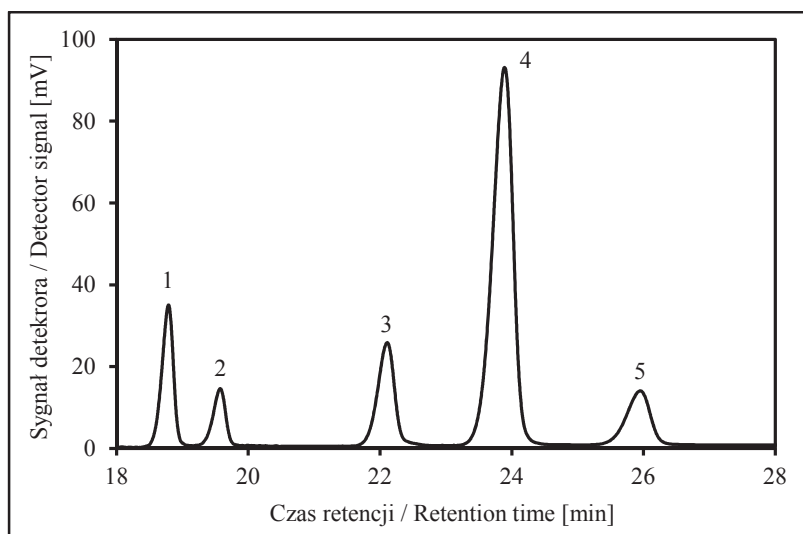
Tabela 1. Parametry walidacyjne zastosowanej metody oraz kryteria jej oceny

Table 1. Validation parameters of method used and criteria of assessing it

Parametr / Parameter		Analit / Analyte			
		BaA	Chr	BbFA	BaP
Liniowość – współczynnik korelacji liniowej Linearity – correlation coefficient		0,9999	1,0000	0,9999	1,0000
Czułość (slope) według równania regresji Sensitivity (slope) by regression equation		7,28	2,89	8,53	6,61
Granica wykrywalności (LOD) Limit of detection (LOD) [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		0,18	0,18	0,18	0,18
Granica oznaczalności (LOQ) / Limit of quantification (LOQ) [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		0,25	0,25	0,25	0,25
Odzysk Recovery [%]	poziom / level [$1,0 \mu\text{g}/\text{kg}$]	85,20	92,70	89,15	96,10
	poziom / level [$2,0 \mu\text{g}/\text{kg}$]	92,60	94,85	97,80	95,80
	poziom / level [$20,0 \mu\text{g}/\text{kg}$]	93,30	91,25	98,00	95,15
Powtarzalność RSD_r ¹ / Repeatability RSD_r [%] ¹		8,8	8,7	12,4	8,9
HORRAT _r ²		0,6	0,6	0,9	0,6

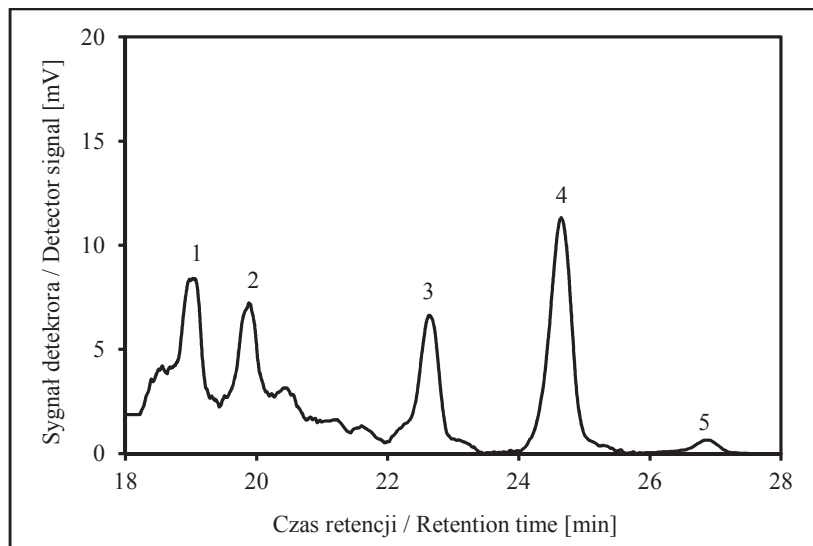
Objaśnienia: ¹Powtarzalność (względne odchylenie standardowe) / Repeatability (relative standard deviation),

²Rozporządzenie Komisji (EU) nr 836/2011 [19] / Commission Regulation (EU) No. 836/2011 [19]



Rys. 1. Chromatogram mieszaniny wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wzorca PAH Solution Mix (stężenie 1 ng/ml): benzo(a)antracenu (1), chryzenu (2), benzo(b)fluorantenu (3), benzo(k)fluorantenu (4) oraz benzo(a)pirenu (5)

Fig. 1. HPLC-FLD chromatogram profile of PAH Solution Mix standard (concentration of 1 ng/ml): benz(a)anthracene (1), chrysene (2), benzo(b)fluoranthene (3), benzo(k)fluoranthene (4), benzo(a)pyrene (5)



Rys. 2. Chromatogram próbki kaszki owsiano-pszennej ze śliwką

Fig. 2. HPLC-FLD chromatogram profile of oat-wheat gruel with plum for babies

Objaśnienia jak pod rys. 1 / Explanatory notes as in Fig. 1

Tabela 2. Zawartość WWA w produktach zbożowych

Table 2. Content of PAHs in cereal products

Środek spożywczy Foodstuff	BaA	Chr	BbFA	BaP	Σ4WWA Σ4PAHs
Płatki kukurydziane Corn flakes (n = 3)	ND - 0,18	ND	ND	ND	ND - 0,18
Kasze (jęczmienna, owsiana, kukurydziana) Groats (barley, oats, maize) (n = 3)	ND - 0,25	ND - 0,33	ND	ND	ND - 0,56
Chleb / Bread (n = 3)	ND	ND	ND	0,19 - 0,24	ND - 0,21
Pieczywo chrupkie Crispbread (n = 3)	ND	ND - 0,25	ND - 0,21	ND - 0,21	ND - 0,46
Musli / Muesli (n = 3)	ND	ND - 0,49	ND - 0,25	ND	ND - 0,74

Objaśnienia / Explanatory notes: W tabeli przedstawiono zawartości poszczególnych analitów [$\mu\text{g}/\text{kg}$]: minimalne – maksymalne / Table shows contents of individual analytes [$\mu\text{g}/\text{kg}$]: minimum – maximum; $\Sigma 4\text{WWA}$ – suma benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu / $\Sigma 4\text{PAHs}$ total of benzo(a)pyrene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene and chrysene; n – liczba próbek / n – number of samples, ND – nie wykryto / not detected.

W przypadku płatków kukurydzianych tylko w jednej próbce wykryto BaA i jego zawartość wynosiła 0,18 µg/kg, natomiast w pozostałych próbkach nie wykryto badanych poliarenow. Obecność BaA i Chr stwierdzono w kaszy kukurydzianej i owsianej (w ilości wynoszącej średnio 0,23 µg BaA/kg oraz 0,32 µg Chr/kg). W średnio wypieczonym pieczywie mieszanym pytlowym zawartość BaP wynosiła 0,19 ÷ 0,24 µg/kg i była porównywalna do ilości oznaczonej przez Ciemniak i Witczak [6] w średnio i mocno wypieczonym pieczywie mieszanym. W badaniach nad wpływem procesu pieczenia na zawartość WWA w pieczywie [6] stwierdzono, że wraz ze zwiększającym się stopniem wypieczenia zwiększa się zawartość WWA w gotowym produkcie. Poziom zanieczyszczenia skórki, tj. najbardziej wypieczonej warstwy chleba, bułek i bagietek, związkami WWA był wyższy niż poziom zanieczyszczenia miękiszu. Stwierdzono również liniową współzależność pomiędzy zawartością WWA w skórce i w miększu [6]. W innych badaniach [3] śladowe ilości poliarenow wykryto również w mące. Maksymalna zawartość BaP w próbkach zarówno mąki pszennej chlebowej typu 750, jak i pszennej razowej typu 2000 wynosiła 0,12 µg/kg [3]. Występowanie WWA w pieczywie może wynikać z zanieczyszczenia mąki, jednak głównymi czynnikami wpływającymi na obecność WWA w pieczywie są parametry procesu pieczenia oraz rodzaj czynnika grzewczego. W tym przypadku szczególną uwagę należy zwrócić na kontrolę procesu przebiegającego w piecach opalanych drewnem [14]. W nowoczesnych piekarniach proces wypieku jest ściśle kontrolowany, by nie nastąpiło zbyt mocne wypieczenie bądź przypalenie chleba. Ciecierska i Obiedziński [2] wykazali, że na powstawanie WWA w pieczywie wypiekany w piecach cyklotermicznych znacząco wpływa zastosowana temperatura. Autorzy ci stwierdzili również, że występujące w surowcach i w wyrobach gotowych poliarenny należą głównie do tzw. lekkich WWA. Ciemniak i Chraćol [4] stwierdzili, że zawartość BaP w przypalonych fragmentach chleba szesnastokrotnie przekroczyła zawartość tego związku w częściach odpowiednio wypieczonych. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) podaje, że zawartość BaP w chlebach osiąga maksymalnie 0,5 µg/kg, przy wartości mediany 0,18 µg/kg [8], a zatem wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy są zbliżone do tych danych. Również publikowane przez Kacmaz i wsp. [12] wyniki badań świadczą o niskim poziomie zanieczyszczenia poliarenami próbek chleba i zbożowych produktów śniadaniowych dostępnych w obrocie handlowym. W badaniach cytowanych wyżej autorów [12] średnie sumy zawartości czterech WWA w próbkach chleba oraz zbożowych produktów śniadaniowych mieściły się w zakresach odpowiednio: 0,11 ÷ 0,22 µg/kg oraz 0,23 ÷ 0,87 µg/kg. Również w pieczywie chrupkim oznaczono mało badanych poliarenow – maksymalna zawartość chryzenu, benzo(b)fluorantenu oraz benzo(a)pirenu wynosiła 0,21 ÷ 0,25 µg/kg. W żadnej z przebadanych próbek nie wykryto benzo(a)antracenu. Produkcja wyrobów ekstrudowanych wiąże się z zastosowaniem temperatury wynoszącej do 200 °C i ciśnienia – do 20 MPa, a zatem parametry

procesu ekstruzji nie powinny wpływać na powstawanie tzw. ciężkich WWA w pieczywie chrupkim.

Najwięcej badanych poliarenow oznaczono w próbce musli, w skład którego wchodziły płatki pszenne (48 %) oraz płatki owsiane pełnoziarniste (30 %), a także suszone rodzynki i orzechy laskowe. Zawartość chryzenu wyniosła $0,49 \pm 0,07 \mu\text{g/kg}$, a benzo(b)fluorantenu – $0,25 \pm 0,04 \mu\text{g/kg}$, natomiast nie wykryto benzo(a)antracenu i benzo(a)pirenu. Spośród pozostałych próbek musli w jednej nie wykryto badanych związków, natomiast w drugiej oznaczono tylko chryzen ($0,49 \pm 0,07 \mu\text{g/kg}$). Ciemiak i Chraćhol [4] wykazali bardzo dużą rozbieżność pod względem zawartości poszczególnych WWA w próbkach musli wyprodukowanych przez różnych producentów. Oznaczone przez nich maksymalne zawartości poliarenow (BaA – $3,6 \mu\text{g/kg}$, Chr – $1,0 \mu\text{g/kg}$, BbFA – $1,8 \mu\text{g/kg}$, BaP – $1,8 \mu\text{g/kg}$) były zdecydowanie większe niż te wykazane w niniejszej pracy (tab. 2).

Tabela 3. Zawartość limitowanych WWA w produktach dla niemowląt i dzieci [$\mu\text{g/kg}$]

Table 3. Contents of limited PAHs in product for infants and babies [$\mu\text{g/kg}$]

Środek spożywczy Foodstuff	BaA	Chr	BbFA	BaP	Σ 4WWA
Kaszki zbożowe Cereal gruels (n = 3)	ND - 0,18	ND - 0,66	ND	ND	ND - 0,87
Kaszki zbożowe z owocami Cereal gruels with fruits (n = 3)	ND - 0,23	ND - 0,32	ND - 0,31	ND	ND - 0,86
Kaszki zbożowe z lipą Cereal gruels with linden (n = 3)	ND	ND - 0,58	ND	ND	ND - 0,58
Kaszki mleczno-zbożowe Milk-cereal gruels (n = 3)	ND	ND	ND	ND	ND
Kaszki mleczno-zbożowe z owocami Milk-cereal gruels with fruits (n = 3)	ND	ND	ND	ND	ND

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

We wszystkich przebadanych kaszkach zbożowych i kaszkach mleczno-zbożowych oznaczone zawartości benzo(a)pirenu oraz sumy benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu (tab. 3) mieściły się w granicach dopuszczalnego poziomu ($1 \mu\text{g/kg}$) określonego w Rozporządzeniu (UE) 2015/1125 [20]. Tylko w trzech z piętnastu przebadanych próbek kaszek stwierdzono obecność BaA, Chr i BbFA na poziomie równym granicy wykrywalności lub wyższym. Benzo(a)antracenu oraz chryzenu oznaczono odpowiednio: $0,18 \mu\text{g/kg}$ i $0,66 \mu\text{g/kg}$ w kaszce zbożowej zawierającej w swoim składzie grysik pszenny i ryżowy, a w kaszce owsiano-pszennej ze śliwką odpowiednio: $0,23 \mu\text{g/kg}$ i $0,32 \mu\text{g/kg}$. W tej ostatniej oznaczono także BbFA w ilości $0,31 \mu\text{g/kg}$. Benzo(a)pirenu nie wykryto w żadnej

z przebadanych kaszek zbożowych i mleczno-zbożowych, także również w tych z dodatkiem owoców lub wzbogaconych ekstraktem kwiatu lipy. Podobne do powyższych małe zawartości benzo(a)pirenu oraz sumy benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu w preparatach do żywienia niemowląt i małych dzieci wykazano we wcześniejszych badaniach [1, 10]. Według Kalickiej i Zachary [10] oraz Ciecierskiej i Obiedzińskiego [1] zarówno w próbkach przetworzonej żywności na bazie zbóż dla niemowląt i małych dzieci, jak i w próbkach mleka początkowego i następnego poziom zanieczyszczenia WWA jest niewykrywalny lub bardzo niski.

Z kolei Ciemniak i Ochwat [5] stwierdzili występowanie kancerogennych WWA w kaszkach ryżowych przeznaczonych dla dzieci w ilości $5 \div 7,4$ % (w tym BaP w ilości $0,04 \div 0,09$ $\mu\text{g}/\text{kg}$). Są to jednak ilości WWA znacznie niższe od tych oznaczonych w ryżu [16, 21].

Wnioski

1. Zawartość benzo(a)pirenu oraz sumy benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu w żadnej z badanych próbek produktów zbożowych nie przekroczyła $1 \mu\text{g}/\text{kg}$, tj. ilości stanowiącej najwyższy dopuszczalny poziom w produktach przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia UE 2015/1125.
2. Oznaczane poliareny wykryto w jedenastu handlowych produktach zbożowych spośród piętnastu badanych. W płatkach kukurydzianych oraz w chlebach stwierdzono mniejsze zawartości sumy benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu niż w kaszkach, pieczywie chrupkim i musli.
3. Benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten i chryzen wykryto w trzech kaszkach zbożowych i mleczno-zbożowych przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci, natomiast w żadnej z badanych kaszek nie wykryto benzo(a)pirenu.

Podziękowania: Autorzy pracy dziękują mgr inż. Monice Hoły oraz Małgorzacie Kucab za pomoc techniczną przy wykonaniu badań.

Literatura

- [1] Ciecierska M., Obiedziński M.: Występowanie WWA w preparatach do początkowego i dalszego żywienia niemowląt oraz w żywności dla małych dzieci w odniesieniu do wymagań prawa żywnościowego Unii Europejskiej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, 1 (62), 37-45.
- [2] Ciecierska M., Obiedziński M.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain. *Food Chem.*, 2013, 141, 1-9.
- [3] Ciemniak A.: Wpływ zabiegów kulinarnych oraz procesów technologicznych na zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w żywności. Rozprawa habilitacyjna, Wyd. ZUT, Szczecin 2010.

- [4] Ciemniak A., Chračhol L.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w zbożowych produktach śniadaniowych. *Roczniki PZH*, 2008, 59 (3), 301-307.
- [5] Ciemniak A., Ochwat M.A.: Porównanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wybranych produktach przeznaczonych do żywienia niemowląt i małych dzieci. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008, XLI (1), 73-79.
- [6] Ciemniak A., Witczak A.: Porównanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w pieczywie. *Roczniki PZH*, 2010, 61 (2), 135-140.
- [7] European Food Safety Authority: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question N° EFSA-Q-2007-136). *The EFSA Journal*, 2008, 724, 1-114.
- [8] European Food Safety Authority: Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. [online]. Dostęp w Internecie [15.02.2017]: <http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/33r.pdf>
- [9] FAO/WHO: Food standards programme. Codex Alimentarius Commission. Codex committee on contaminants in foods, 8th Session, Hague, Netherlands, 31 March - 4 April 2014. Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF.
- [10] Kalicka D., Zachara A.: Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in products for infants and young children in the Podkarpackie region. In: *Food Quality and Perspectives. XX Conference of Young Researchers – 4th International Session*. Eds. M. Wesołowska, M. Dżugan. Wyd. Oddz. Rzeszowski PTTŻ, PTCh, URz, Rzeszów 2015, s. 55.
- [11] Kubiak M.S.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności. *Prob. Hig. Epidemiol.*, 2013, 94 (1), 31-36.
- [12] Kacmaz S., Zelinkova Z., Wenzl T.: Rapid and sensitive method for the determination of four EU marker polycyclic aromatic hydrocarbons in cereal-based foods using isotope-dilution GC/MS. *Food Addit. Contam.*, 2016, 33 (4), 631-638.
- [13] De Lima F.R., Dionello R.G., Peralba M.C.R., Barrionuevo S., Radunz L.L., Reichert Júnior F.W.: PAHs in corn grains submitted to drying with firewood. *Food Chem.*, 2017, 215, 165-170.
- [14] Orecchio S., Papuzza V.: Levels, fingerprint and daily in bread baked using wood as fuel. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164 (2-3), 876-883.
- [15] Nowak A., Libudzisz Z.: Karcynogeny w przewodzie pokarmowym człowieka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, 4 (59), 9-25.
- [16] Perelló G., Martí-Cid R., Castell V., Llobet J.M., Domingo J.L.: Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, hexachlorobenzene and polycyclic aromatic hydrocarbons in various foodstuffs before and after cooking. *Food Chem. Toxicol.*, 2009, 47, 709-715.
- [17] 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, z dn. 20.12.2006 z późn. zm.
- [18] 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, z dn. 20.08.2011.
- [19] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 836/2011 z dnia 19 sierpnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie 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 215*, s. 9, z dn. 20.08.2011.
- [20] Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/1125 z dnia 10 lipca 2015 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w katsuobushi (suszony bonito) oraz niektórych wędzonych śledziach bałtyckich. *Dz. Urz. UE L 215*, s. 4, z dn. 20.08.2011.
- [21] Tao S., Jiao X.C., Chen S.H., Liu W.X., Coveney Jr R.M., Zhu L.Z., Luo Y.M.: Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice (*Oryza sativa*). *Environ. Pollut.*, 2006, 140, 406-415.

- [22] Wieczorek J., Wieczorek Z.: Pobranie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z żywnością. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2011, XLIV (3), 725-731.
- [23] World Health Organization, International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC, Lyon 2010, p. 92.
- [24] Zachara A., Gałkowska D., Juszczak L.: Method validation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by HPLC-FLD. *Food Anal. Methods*, 2017, 10, 1078-1086.
- [25] Zachara A., Juszczak L.: Zanieczyszczenie żywności wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi – wymagania prawne i monitoring. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2016, 3 (106), 5-20.

OCURRENCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SELECTED CEREAL PRODUCTS

S u m m a r y

In the paper, the results are presented of the research the objective of which was to determine levels of contamination in different types of cereals products contaminated with the compounds from a group of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), i.e. with benzo(a)pyrene and with the total of benzo(a)pyrene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, and chrysene. In the Commission Regulation (UE) No. 2015/1125 the limits are set for the content of those compounds in infant and baby foods. The research materials were commercial-off-the-shelf (COTS) cereal flakes, groats, bread, crispbread, and muesli as well as infant and baby products: cereal gruels and milk-cereal gruels. To determine the PAHs, a high performance liquid chromatography was applied and a fluorescence detection method (HPLC-FLD) after samples saponification followed by the extraction and clean-up of the hydrocarbon fraction. The values of the detection and quantification limits, determined at the stage of validating the method, were 0.18 and 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, and they were significantly lower than the respective maximum values as set in the Commission Regulation (EU) No. 836/2011. The PAHs under study were found in 73 % of the cereals products; however, their content did not exceed 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Compared to groats, crispbread, and muesli, the contents of the total of the four PAHs found in the corn flakes samples were lower. Benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, and chrysene were detected in 20 % of the analysed infant and baby gruels while benzo(a)pyrene was found in none of them.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), benzo(a)pyrene, cereal products, foods for children ☒

ANNA MIKULEC, STANISŁAW KOWALSKI, GABRIELA ZIĘĆ

WPLYW DODATKU MĄKI JAGLANEJ NA JAKOŚĆ PIECZYWA

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu dodatku mąki jaglanej na cechy fizyczne oraz organoleptyczne chleba pszenno-jaglanego oceniane w dniu wypieku oraz podczas przechowywania.

Materiał doświadczalny stanowiły chleby pszenne oraz chleby, w których część mąki pszennej zastąpiono całościarną mąką jaglaną w ilości 15, 30 i 50 % w stosunku do masy mąki pszennej. Na podstawie masy zimnego chleba obliczono całkowitą stratę wypiekową. Wykonano pomiary objętości chleba, a testem penetracji przy użyciu analizatora tekstury TA.XT2 plus – cech mechanicznych miększu, takich jak: twardość, sprężystość, spójność, żujność, gumowatość i odbojność. Przeprowadzono także ocenę organoleptyczną chlebów oraz badano zmiany cech mechanicznych ich miększu podczas przechowywania.

Chleby z 30- i 50-procentowym udziałem mąki jaglanej wykazywały mniejszą stratę wypiekową, a także mniejszą objętość bochenków, w porównaniu z chlebem pszennym oraz z chlebem o 15-procentowym udziale mąki jaglanej. Udział mąki jaglanej w ilości 15 i 30 % istotnie wpłynął na obniżenie twardości miększu chleba podczas przechowywania, natomiast udział mąki jaglanej w ilości 30 i 50 % spowodował zmniejszenie wartości takich parametrów tekstury, jak: spójność, gumowatość, żujność i odbojność miększu. Na podstawie wyników oceny organoleptycznej i testu penetracji do produkcji przemysłowej można z powodzeniem polecić chleb z 15-procentowym udziałem mąki jaglanej.

Słowa kluczowe: chleb pszenno-jaglany, jakość pieczywa pszenno-jaglanego, cechy mechaniczne miększu, ocena organoleptyczna

Wprowadzenie

Pieczywo powinno stanowić podstawę zbilansowanej diety z uwagi na zaspokajanie potrzeb organizmu człowieka na węglowodany, białka, składniki mineralne, witaminy czy włókno pokarmowe [9]. Konsumenci coraz częściej nie tylko poszukują wyrobów różnorodnych pod względem smakowym, ale zwracają też uwagę na walory

Dr inż. A. Mikulec, Instytut Techniczny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Nowym Sączu, ul. Zamenhofa 1a, 33-300 Nowy Sącz, dr hab. inż. S. Kowalski, dr G. Zięć, Katedra Technologii Węglowodanów, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków. Kontakt amikulec@pwsz-ns.edu.pl

żywieniowe, wybierając żywność o określonych właściwościach prozdrowotnych. Zastosowanie dodatku zbóż niechlebowych czy pseudozbóż w produkcji piekarskiej wpływa na wzbogacenie tej grupy wyrobów w cenne składniki pokarmowe [9, 16, 17, 21].

Wśród dodatków do pieczywa na uwagę zasługuje proso, które jest bogatym źródłem składników mineralnych, takich jak: wapń, fosfor, potas, cynk czy żelazo, jak również włókna pokarmowego i białka o dużej wartości biologicznej [11, 22]. Ponadto stanowi cenne źródło składników funkcjonalnych, głównie antyoksydantów, dzięki czemu cechuje się m.in. właściwościami przeciwzapalnymi czy antykancerogennymi. Produkty z prosa polecane są dla osób cierpiących na nietolerancję glutenu, a jego ziarna są najmniej alergenne i najłatwiej strawne spośród zbóż [5, 7].

Celem pracy było określenie wpływu dodatku mąki jaglanej (15, 30 i 50 %) na cechy fizyczne oraz organoleptyczne chleba pszenno-jaglanego oceniane w dniu wypieku oraz podczas 3-dniowego przechowywania.

Material i metody badań

Materiał doświadczalny stanowiły chleby pszenne (PP) o masie 500 g, otrzymane z mąki pszennej typu 650 (PZZ Kraków) oraz chleby pszenne, w których część mąki pszennej typu 650 zastąpiono całościarną mąką jaglaną (BioPlanet), w ilości 15 (PJ15), 30 (PJ30) i 50 % (PJ50) w stosunku do masy mąki pszennej.

Podstawowa receptura na chleb zawierała: 10,5 kg mąki pszennej typu 650, 6,41 dm³ wody, 0,32 kg drożdży oraz 0,21 kg soli. Ciasto do wypieku pieczywa sporządzano metodą jednofazową w miazarce spiralnej, szybkoobrotowej MS 130 (Ibis, Polska). Po wstępnej fermentacji kęsy ciasta o masie 580 g formowano i umieszczano w metalowych foremkach. Po zakończeniu procesu fermentacji chleby wypiekano w piecu wsadowym MIWE IDEAL (MIWE Michael Wenz GmbH, Niemcy) w temp. 230 °C, przez 40 min. Z każdego ciasta uzyskano po 30 sztuk danego rodzaju pieczywa.

Po wypieczeniu chleby pozostawiano do ostygnięcia przez 4 h w temp. 20 °C, po czym poddawano je ocenie organoleptycznej. Ocenę zgodnie z normą [18] przeprowadzał 12-osobowy panel o sprawdzonej wrażliwości sensorycznej [12, 13, 19]. W ocenie uwzględniano: wygląd zewnętrzny, cechy skórki i miększu oraz smak i zapach. Do liczby uzyskanych punktów dodawano po 8 pkt za wskaźniki fizykochemiczne w celu uzyskania porównywalnej oceny. Chleby przeznaczone do badania zmian podczas przechowywania pakowano w polietylenowe woreczki foliowe (HDPE) i pozostawiano przez 72 h w temp. 20 ± 2 °C.

W dniu wypieku oznaczano masę ostudzonych bochenków w celu obliczenia całkowitej straty wypiekowej oraz objętość bochenków w materiale sypkim [14]. Późniejszy od dnia wypieku przez kolejne 4 dni oznaczano wilgotność miększu metodą

suszarkową [3] oraz wybrane cechy mechaniczne miękiszu, jak: twardość, sprężystość, gumowatość, żujność i odbojność, stosując test penetracji przy użyciu jednoramiennego analizatora tekstury TA.XT2 Plus (Stable Micro System, Wielka Brytania). Jako element pomiarowy zastosowano sondę aluminiową P/36R o średnicy 36 mm. Pomiarów wykonywano przy następujących ustawieniach: szybkość przesuwu sondy – $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 50-procentowe odkształcenie całkowitej wysokości próbki, 5 s przerwy pomiędzy pierwszą i drugą kompresją.

Wyniki przedstawiono jako wartości średnie z dwóch wypieków (po minimum 5 powtórzeń każdej analizy, w każdym z wypieków).

Uzyskane wyniki poddano analizie wariancji (ANOVA) przy użyciu programu komputerowego Statistica 12.0. Istotność różnic weryfikowano testem Duncana ($p = 0,05$).

Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano istotnie mniejszą masę zimnego bochenka chleba pszennego i z 15-procentowym udziałem mąki jaglanej, a tym samym istotnie większą stratę wypiekową całkowitą w porównaniu z chlebami z 30- i 50-procentowym jej dodatkiem (tab. 1).

Istotnie większą masę badanych chlebów z udziałem mąki jaglanej w ilości 30 i 50 % w porównaniu z chlebami PP i PJ15 można tłumaczyć większym związaniem wody przez mięksiz, co potwierdza także istotnie wyższa (oznaczona w dniu wypieku) wilgotność chlebów z dodatkiem mąki jaglanej (tab. 1). Większą wilgotność badanego materiału wraz ze wzrostem dodatku przetworów jaglanych obserwowali także Karup-pasamy i wsp. [15]. Pieczywo kontrolne (pszenne), a także z 15-procentowym udziałem mąki jaglanej charakteryzowało się istotnie większą objętością, w porównaniu z pozostałymi chlebami. Przy czym zaobserwowano istotne zmniejszenie objętości bochenków wraz ze wzrostem udziału mąki jaglanej (tab. 1). Podobne wyniki uzyskali Gavurniková i wsp. [10], którzy obserwowali istotne zmniejszenie objętości pieczywa począwszy od 20-procentowego dodatku mąki jaglanej. Sayed i wsp. [21] oraz Aprodu i Banu [4] również zaobserwowali wpływ dodatku mąki jaglanej na zmniejszenie objętości chlebów.

Przyczyną mniejszej objętości pieczywa wskutek dodatku mąki jaglanej jest zmniejszenie zawartości białek glutenowych, których mąka jaglana nie zawiera, jak i zwiększona zawartość błonnika wpływającego na zmniejszenie zdolności zatrzymywania gazów fermentacyjnych [2, 10, 24]. Jak już wspomniano, w dniu wypieku pieczywo z dodatkiem mąki jaglanej charakteryzowało się istotnie większą wilgotnością niż pieczywo kontrolne, jednak nie zaobserwowano różnic pod względem wilgotności miękiszu wraz ze wzrostem dodatku mąki jaglanej w chlebach (tab. 1). Uzyskane wyniki są zgodne z normą [23] określającą, że wilgotność chleba pszennego o kształcie

nadany formą i masie powyżej 200 g po 4 h od wypieku nie powinna wynosić więcej niż 47 %. Chleby pszenne i z 15-procentowym udziałem mąki jaglanej (PJ15) zostały lepiej ocenione i zakwalifikowane do I klasy jakości niż chleby z 30- i 50-procentowym jej dodatkiem (II klasa jakości) – tab. 1.

Tabela 1. Wybrane wyróżników jakościowe badanych chlebów w dniu wypieku
Table 1. Selected quality parameters of bread analyzed on baking day

Rodzaj chleba Kind of bread	Masa zimnego bochenka Mass of cold loaf [g]	Strata wypiekowa całkowita Total baking loss [%]	Objętość Volume [cm ³]	Wilgotność miękiszu Moisture of bread crumb [%]	Klasa jakości Quality class
PP	504,51 ^a ± 1,82	13,10 ^b ± 0,18	3035,7 ^c ± 4,3	44,53 ^a ± 0,09	I
PJ15	505,25 ^a ± 1,91	12,93 ^b ± 0,19	3033,1 ^c ± 3,2	45,35 ^b ± 0,11	I
PJ30	509,65 ^b ± 1,72	12,24 ^a ± 0,18	2897,4 ^b ± 5,4	45,46 ^b ± 0,12	II
PJ50	510,15 ^b ± 1,85	12,07 ^a ± 0,19	2623,9 ^a ± 4,1	45,24 ^b ± 0,19	II

Objaśnienia / Explanatory notes:

PP – chleb pszenny / wheat bread; PJ15 – chleb pszenny z 15-procentowym udziałem mąki jaglanej / wheat bread with 15 % content of millet flour; PJ30 – chleb pszenny z 30-procentowym udziałem mąki jaglanej / wheat bread with 30 % content of millet flour; PJ50 – chleb pszenny z 50-procentowym udziałem mąki jaglanej / wheat bread with 50 % content of millet flour.

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviations; n = 8; a, b, c – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różną się statystycznie istotnie (p = 0,05) / mean values in columns denoted by different letters differ statistically significantly (p = 0.05).

W ocenie punktowej pieczywo z 15-procentowym udziałem mąki jaglanej było, pod względem średnich ocen za poszczególne cechy, ocenione podobnie jak pieczywo pszenne (tab. 2). Chlebom z 30- i 50-procentowym udziałem mąki jaglanej przyznano zbliżoną liczbę punktów za badane cechy, jednak były one znacznie niższe w porównaniu z notami pieczywa PP i PJ15. Należy podkreślić, że smak i zapach wszystkich chlebów oceniono w zakresie od 5,2 (PJ30 i PJ50) do 5,4 (PJ15). Uzyskane wyniki różnią się od otrzymanych przez Gavurniková i wsp. [10]. Wymienieni autorzy obserwowali wyraźnie negatywny wpływ mąki jaglanej na jakość pieczywa już powyżej 10-procentowego jej dodatku, a za najbardziej negatywną cechę wynikającą z obecności mąki jaglanej uznano ziarnistość miękiszu, która była wyczuwalna już przy 5-procentowym jej udziale. Karuppasamy i wsp. [15] także obserwowali niekorzystny wpływ mąki jaglanej na parametry jakościowe chlebów, a za optymalny uznali 20-procentowy dodatek tej mąki. Sayed i wsp. [21] obserwowali obniżenie jakości chlebów z 50-procentowym udziałem mąki jaglanej w porównaniu z chlebami pszennymi, a zwłaszcza pogorszenie ich cech teksturalnych, smaku, zapachu i utratę miękkości.

Tabela 2. Wyniki cząstkowej oceny organoleptycznej badanych chlebów

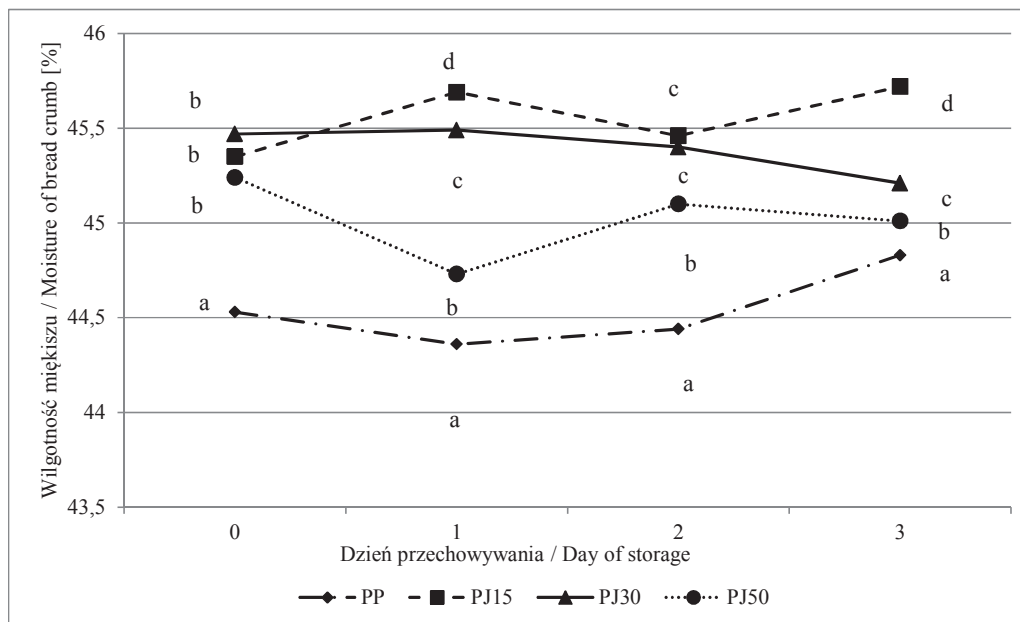
Table 2. Results of partial organoleptic assessment of bread tested

Wyróżniki jakości pieczywa Quality features of bread	PP	PJ15	PJ30	PJ50
Wygląd zewnętrzny Appearance	4,8 ± 0,39	4,8 ± 0,38	4,2 ± 0,46	4,1 ± 0,42
Skórka – barwa Colour of crust	2,8 ± 0,11	2,8 ± 0,09	2,2 ± 0,37	2,1 ± 0,39
Skórka – grubość Thickness of crust	3,8 ± 0,12	3,8 ± 0,11	3,2 ± 0,29	3,1 ± 0,31
Skórka – pozostałe cechy Other features of crust	3,9 ± 0,13	3,9 ± 0,14	3,2 ± 0,31	3,1 ± 0,35
Miękisz – elastyczność Springiness of crumb	4,0 ± 0,00	4,0 ± 0,00	3,4 ± 0,25	3,4 ± 0,38
Miękisz – porowatość Porosity of crumb	3,0 ± 0,00	3,0 ± 0,00	2,5 ± 0,28	2,4 ± 0,30
Miękisz – pozostałe cechy Other features of crumb	3,7 ± 0,17	3,7 ± 0,18	3,1 ± 0,32	3,2 ± 0,32
Smak i zapach Taste and smell	5,3 ± 0,48	5,4 ± 0,47	5,2 ± 0,49	5,2 ± 0,49
Wskaźniki fizykochemiczne Physicochemical indicators	8	8	8	8
Suma punktów Total points	39,3	39,4	35,0	34,6

Objaśnienia symboli jak w tab. 1. / Explanation of symbols as in Tab. 1.

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviations; n = 12.

Zarówno w dniu wypieku, jak i podczas przechowywania, wilgotność miękiszu badanych chlebów z dodatkiem mąki jaglanej była istotnie większa w porównaniu z chlebem pszennym (rys. 1). Od pierwszego dnia przechowywania można było zaobserwować istotne różnice pod względem wilgotności miękiszu wszystkich badanych chlebów, z wyjątkiem drugiego dnia, w którym wilgotność próbek PJ15 i PJ30 nie różniła się istotnie (rys. 1). Zmiany zachodzące w zakresie wilgotności miękiszu badanych chlebów potwierdzają, że utrata wody nie jest jedynym powodem starzenia się pieczywa [8]. Czerstwienie pieczywa to proces złożony, zależny od wielu czynników. Jednym z nich jest obecność glutenu, który wpływa na powstanie elastycznej struktury spowalniającej migrację wody z miękiszu do skórki, a także tworzenie się kompleksów pomiędzy polimerami skrobiowymi, tłuszczami oraz białkami obecnymi w pieczywie, przyczyniając się do zahamowania agregacji amylozy i amylopektyny i spowalniając proces czerstwienia pieczywa [8, 20].



Objaśnienia / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli jak w tab. 1. / Explanatory notes of symbols as in Tab. 1;

a, b, c, d - wartości średnie oznaczone różnymi literami różną się statystycznie istotnie ($p = 0,05$) / mean values denoted by different letters differ statistically significantly ($p = 0.05$).

Rys. 1. Zmiany wilgotności miększu badanych chlebów podczas przechowywania

Fig. 1. Changes in crumb moisture of bread tested during storage

Twardość miększu jest głównym wyznacznikiem świadczącym o jakości pieczywa i ściśle wiąże się z postrzeganiem przez konsumentów pieczywa jako świeże [1]. Parametry tekstury badanego pieczywa w dniu wypieku, jak i w trakcie 3-dniowego przechowywania, przedstawiono w tab. 3. W dniu wypieku wszystkie badane chleby cechowały się zbliżoną twardością miększu. Podczas przechowywania zaobserwowano znaczny wzrost twardości miększu we wszystkich badanych chlebach, co wynika głównie z retrogradacji amylozy w skrobi, zarówno pszennej, jak i jaglanej [8]. Od pierwszego dnia przechowywania istotnie mniejszą twardością charakteryzowało się pieczywo z 15- i 30-procentowym udziałem mąki jaglanej w porównaniu z próbą kontrolną (PP). Twardość miększu chleba pszennego i PJ50 nie różniła się natomiast statystycznie istotnie ($p = 0,05$) począwszy od pierwszego dnia przechowywania. Chleby te odznaczały się największą twardością miększu (tab. 3).

Tabela 3. Wybrane cechy mechaniczne miększu badanych chlebów podczas przechowywania
Table 3. Selected mechanical characteristics of crumb of bread tested during storage

Rodzaj chleba Kind of bread	Dzień przechowywania Day of storage	Twardość Hardness [N]	Sprężystość Springiness [-]	Spójność Cohesiveness [-]	Gumowatość Gumminess [-]	Żujność Chewiness [-]	Odbojność Resilience [-]
PP	0	9,29 ^a ± 1,18	0,88 ^b ± 0,18	0,84 ^b ± 0,03	7,82 ^b ± 0,78	7,02 ^b ± 1,91	0,51 ^c ± 0,04
PJ15		8,63 ^a ± 1,27	0,91 ^b ± 0,07	0,81 ^b ± 0,05	6,94 ^{ab} ± 1,1	6,5 ^{ab} ± 1,29	0,49 ^c ± 0,07
PJ30		8,13 ^a ± 0,31	0,96 ^b ± 0,01	0,71 ^a ± 0,02	5,79 ^a ± 0,13	5,57 ^a ± 0,13	0,40 ^b ± 0,02
PJ50		10,11 ^a ± 2,08	0,78 ^a ± 0,17	0,71 ^a ± 0,06	6,96 ^{ab} ± 1,04	6,58 ^{ab} ± 0,85	0,33 ^a ± 0,03
PP	1	15,09 ^b ± 0,58	0,96 ^a ± 0,01	0,74 ^d ± 0,01	11,16 ^c ± 0,44	10,71 ^c ± 0,43	0,39 ^d ± 0,01
PJ15		12,12 ^a ± 0,52	0,96 ^a ± 0,01	0,69 ^c ± 0,01	8,38 ^b ± 0,30	8,04 ^b ± 0,28	0,36 ^c ± 0,01
PJ30		12,57 ^a ± 2,02	0,94 ^a ± 0,01	0,54 ^b ± 0,01	6,84 ^a ± 1,06	6,42 ^a ± 0,94	0,24 ^b ± 0,01
PJ50		14,09 ^{ab} ± 1,29	0,91 ^a ± 0,02	0,48 ^{ab} ± 0,03	6,13 ^a ± 0,69	5,60 ^a ± 0,66	0,17 ^a ± 0,01
PP	2	20,57 ^c ± 1,68	0,95 ^a ± 0,02	0,63 ^d ± 0,01	13,01 ^c ± 1,27	12,68 ^c ± 1,35	0,29 ^c ± 0,01
PJ15		16,82 ^b ± 1,47	0,92 ^a ± 0,06	0,59 ^c ± 0,02	9,58 ^b ± 0,91	9,19 ^b ± 0,73	0,27 ^c ± 0,02
PJ30		14,41 ^a ± 0,56	0,94 ^a ± 0,02	0,43 ^b ± 0,02	6,41 ^a ± 0,75	6,03 ^a ± 0,63	0,15 ^b ± 0,01
PJ50		21,43 ^c ± 1,96	0,92 ^a ± 0,02	0,35 ^a ± 0,01	7,53 ^a ± 0,80	6,92 ^a ± 0,76	0,12 ^a ± 0,01
PP	3	20,30 ^c ± 1,87	0,95 ^a ± 0,01	0,57 ^d ± 0,03	11,68 ^c ± 1,05	11,01 ^c ± 1,04	0,26 ^c ± 0,02
PJ15		17,91 ^b ± 0,76	0,93 ^a ± 0,01	0,51 ^c ± 0,01	9,08 ^b ± 0,23	8,48 ^b ± 0,25	0,21 ^b ± 0,01
PJ30		14,02 ^a ± 1,61	0,92 ^a ± 0,04	0,38 ^b ± 0,02	5,32 ^a ± 0,72	4,91 ^a ± 0,85	0,13 ^a ± 0,01
PJ50		20,93 ^c ± 1,45	0,92 ^a ± 0,04	0,31 ^a ± 0,02	6,40 ^a ± 0,70	5,86 ^a ± 0,40	0,10 ^a ± 0,01

Objaśnienia / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli jak w tab. 1. / Explanation of symbols as in Tab. 1; 0 – dzień wypieku / baking day; 1 – pierwszy dzień po wypieku / the first day after baking; 2 – drugi dzień po wypieku / the second day after baking; 3 – trzeci dzień po wypieku / the third day after baking;

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviations; n = 8; a, b, c – wartości średnie oznaczone tymi samymi literami dla poszczególnych dni wypieku nie różnią się statystycznie istotnie (p = 0,05) / mean values denoted by the same letters and referring to individual days of baking do not differ statistically significantly (p = 0,05).

Poza dniem wypieku, w którym istotnie mniejszą sprężystością cechował się chleb z 50-procentowym udziałem mąki jaglanej, nie obserwowano różnic pod względem sprężystości miękiszu (tab. 3). Mięksiz chlebów PP i PJ15 charakteryzował się istotnie większą spójnością w dniu wypieku w porównaniu z PJ30 i PJ50. Podczas przechowywania obserwowano istotne zmniejszenie spójności miękiszu we wszystkich chlebach z dodatkiem mąki jaglanej. Spójność istotnie malała wraz ze wzrostem udziału mąki jaglanej (tab. 3). Największą gumowatością i żujnością charakteryzował się chleb pszenney, począwszy od dnia wypieku, natomiast najmniejszą – chleby z 30- i 50-procentowym udziałem mąki jaglanej (tab. 3). Dodatek mąki jaglanej wpłynął istotnie na zmniejszenie odbojności (tab. 3). Chleby pszenne, zarówno w dniu wypieku, jak i przez cały okres przechowywania cechowały się istotnie wyższą odbojnością w porównaniu z pieczywem pszenno-jaglanym, mimo że w dniu wypieku, jak i w drugim dniu przechowywania, odbojność PJ15 nie różniła się istotnie od tej cechy chleba pszennego. Istotne zmniejszenie odbojności miękiszu można było obserwować wraz ze wzrostem dodatku mąki jaglanej w chlebach począwszy od dnia wypieku do drugiego dnia przechowywania. W trzecim dniu nie zaobserwowano różnic pod względem odbojności miękiszu chlebów PJ30 i PJ50 (tab. 3). Podobne wyniki uzyskali Karuppasamy i wsp. [15], którzy obserwowali wzrost twardości oraz zmniejszenie spójności i odbojności miękiszu w dniu wypieku w chlebach z dodatkiem różnych odmian prosa. Sayed i wsp. [21] odnotowali natomiast zmniejszenie spójności i odbojności chlebów wraz ze wzrostem zawartości mąki jaglanej począwszy od pierwszego dnia po wypieku. Także Ballolli i wsp. [6] obserwowali wzrost twardości i ziarnistości chlebów z udziałem mąki jaglanej.

Wnioski

1. Zastąpienie mąki pszennej mąką jaglaną w ilości 30 i 50 % wpłynęło istotnie na zmniejszenie objętości pieczywa i ograniczenie straty wypiekowej w porównaniu z chlebem kontrolnym.
2. Dodatek mąki jaglanej w ilości 15 i 30 % wpłynął istotnie na zmniejszenie twardości miękiszu chleba podczas jego przechowywania.
3. Dodatek mąki jaglanej w ilości 30 i 50 % wpłynął na statystycznie istotne zmniejszenie spójności, gumowatości, żujności i odbojności miękiszu.
4. Mając na uwadze ocenę organoleptyczną i wyróżniki testu penetracji, do praktycznego zastosowania zaleca się 15-procentowy dodatek mąki jaglanej do wypieku chleba pszennego.

Badania zostały sfinansowane ze środków MniSW.

Literatura

- [1] Ahlborn G.J., Pike O.A., Hendrix S.B., Hess W.M., Huber C.S.: Sensory, mechanical and microscopic evaluation of staling in low-protein and gluten-free breads. *Cereal Chem.*, 2005, 82 (3), 328-335.
- [2] Angioloni A., Collar C.: Suitability of oat, millet and sorghum in bread making. *Food Bioprocess Tech.*, 2012, 6 (6), 1486-1493.
- [3] AOAC: Official Methods of Analysis, 18th ed. Association of Analytical Chemists International, Gaithersburg 2006.
- [4] Aprodu I., Banu I.: Rheological, thermomechanical and baking properties of wheat-millet flour blends. *Food Sci. Technol. Int.*, 2015, 21 (5), 342-353.
- [5] Ayo J.A., Nkama I.: Effect of acha (*Digitaria exilis*) grain flour on the physico-chemical and sensory properties of bread. *Int. J. Food Prop.*, 2004, 7, 561-569.
- [6] Ballolli U., Malagi U., Yenagi N., Orsat V., Gariepym Y.: Development and quality evaluation of foxtail millet *Setaria italica* (L.) incorporated breads. *J. Agric. Sci.*, 2014, 27 (1), 52-54.
- [7] Chandrasekara A., Shahidi F.: Bioactivities and antiradical properties of millet grains and hulls. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 59, 9563-9571.
- [8] Fik M.: Czerstwienie pieczywa i sposoby przedłużania jego świeżości. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, 2 (39), 5-22.
- [9] Gambuś H., Zięć G., Gibiński M., Pastuszka D., Nowakowski K.: Wykorzystanie resztkowej mąki owsianej do wypieku chleba. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2011, 566, 49-60.
- [10] Gavurniková S., Havrlentová M., Mendel L., Čičova I., Bieliková M., Kraic J.: Parameters of wheat flour, dough and bread fortified by buckwheat and millet flours. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, 2011, 57 (4), 144-153.
- [11] Hadimani N.A., Malleshi N.G.: Studies on milling, physico-chemical properties, nutritive composition and dietary fiber content of millets. *J. Food Sci. Technol.*, 1993, 30, 17-20.
- [12] ISO 6658:2017. Sensory analysis. Methodology. General guidance.
- [13] PN-EN ISO 8586:2014-03. Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania wybranych oceniających i ekspertów oceny sensorycznej.
- [14] Jakubczyk T., Haber T.: Analiza zbóż i przetworów zbożowych. Wyd. SGGW-AR, Warszawa 1983.
- [15] Karuppasamy P., Malathi D., Banumathi P., Varadharaju N., Seetharaman K.: Evaluation of quality characteristics of bread from kodo, little and foxtail millets. *Int. J. Food Nutr. Sci.*, 2013, 2 (2), 35-39.
- [16] Lange E.: Produkty owsiane jako żywność funkcjonalna. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 3 (70), 7-24.
- [17] Litwinek D., Gambuś H., Zięć G., Sabat R., Wywrocka-Gurgul A., Berski W.: The comparison of quality and chemical composition of breads baked with residual and commercial oat flours and wheat flour. *J. Microb. Biotech. Food Sci.*, 2013, 2 (Special issue on BQRMF), 1734-1743.
- [18] PN-A-74108:1996. Pieczywo. Metody badań.
- [19] PN-ISO 3972:2016-07. Analiza sensoryczna. Metodyka. Metody badania wrażliwości smakowej.
- [20] Ronda F., Ross Y.H.: Staling of fresh and frozen gluten-free bread. *J. Cereal Sci.*, 2011, 53, 340-346.
- [21] Sayed H.S., Sakr A.M., Hassan N.M.M.: Effect of pseudo cereal flours on technological, chemical and sensory properties of pan bread. *World J. Dairy Food Sci.*, 2016, 11 (1), 10-17.
- [22] Singh K.P., Mishra A., Mishra H.N.: Fuzzy analysis of sensory attributes of bread prepared from millet-based composite flours. *J. Food Sci.*, 2012, 48 (2), 276-282.
- [23] Sobczyk M., Malon A.: Wpływ czasu zapiekania na jakość bułek kajzerek w technologii odroczonego wypieku. *Nauka Przym. Technol.*, 2009, 3 (4), #147.
- [24] Sullivan P., O'Flaherty J., Brunton N., Arendt E., Gallagher E.: The utilization of barley middling's to add value and health benefits to white breads. *J. Food. Eng.*, 2011, 105 (3), 493-502.

EFFECT OF MILLET FLOUR ADDITIVE ON BREAD QUALITY**S u m m a r y**

The objective of the research study was to determine the effect of millet flour additive on physical, mechanical, and organoleptic properties of wheat-millet bread assessed on the day of baking the bread and during storage.

The experimental material consisted of wheat bread and bread where a portion of wheat flour was replaced by wholegrain millet flour amounting to 15, 30 and 50 % of the wheat flour mass. Based on the mass of cold bread, the total baking loss was calculated. The bread volume was measured as were some mechanical properties of the crumb, such as: hardness, springiness, cohesiveness, chewiness, gumminess, and resilience using a penetration test with a TA.XT Plus Texture Analyzer. An organoleptic analysis of bread was also performed and changes in the mechanical properties of the bread crumb were examined during storage.

Compared to the wheat bread and the bread with the 15-percent content of millet flour, in the bread with the 30- and 50-percent content of millet flour, a smaller baking loss was found and, also, a smaller volume of loaves thereof was reported. The 15 and 30 % content of millet flour significantly impacted the decrease in crumb hardness during storage. Then again, the millet flour added in the amount of 30 and 50 % caused the following texture parameters of crumb to decrease: cohesiveness, gumminess, chewiness, and resilience. Based on the results of the organoleptic assessment and penetration test, it is possible to successfully recommend bread with the 15 % content of millet flour.

Key words: wheat-millet bread, quality of wheat-millet breads, mechanical properties of bread crumb, organoleptic assessment ☒

KAROLINA MICHALSKA, ROBERT KLEWICKI, MACIEJ WOJTCZAK

ODWADNIANIE OSMOTYCZNE MROŻONYCH GRUSZEK W ROZTWORACH SACHAROZY Z DODATKIEM WYBRANYCH SOLI WAPNIA

Streszczenie

Odwadnianie osmotyczne może być wykorzystywane m.in. jako technika suplementacji owoców i warzyw w wapń, co korzystnie wpływa na ich jakość i wartość odżywczą. Celem pracy było określenie wpływu wybranych parametrów procesu (temperatury, czasu i stężenia soli wapnia) na przebieg odwadniania osmotycznego mrożonych gruszek oraz poziom wapnia w odwadnianym materiale. W doświadczeniach użyto roztworów sacharozy o stężeniu 50 °Bx i temp. 20 ÷ 50 °C, zawierających mleczan lub glukonian wapnia o stężeniu 0,014 ÷ 0,072 M. Wykazano, że mrożone gruszki łatwo poddają się odwadnianiu w testowanych warunkach. We wszystkich zastosowanych wariantach uzyskano ponad dwukrotny wzrost zawartości suchej substancji już po 1 h odwadniania. Po 2 ÷ 3 h wzrost zawartości suchej substancji był już znikomy. Nie obserwowano zależności ilości suchej substancji migrującej do owoców z syropu od temperatury procesu ani zastosowanej soli. W obecności mleczanu wapnia wahała się ona w granicach 1,01 ÷ 1,48 g s.s./g p.s.s, w obecności glukonianu wapnia – 0,92 ÷ 1,56 g s.s./g p.s.s. Średni ubytek wody po pierwszej godzinie odwadniania w temp. 20, 30, 40 i 50 °C wyniósł w przypadku mleczanu wapnia odpowiednio: 2,43; 2,70; 2,70 i 2,84 g H₂O/g p.s.s, a w przypadku glukonianu wapnia: 2,27; 2,74; 2,78 i 2,50 g H₂O/g p.s.s. W tym czasie wystąpił jednocześnie największy przyrost zawartości wapnia w owocach, chociaż występował on także w dalszym etapie. Najwyższy poziom wapnia odnotowano po 5 h procesu prowadzonego w temp. 50 °C z użyciem 0,072 M glukonianu wapnia – wyniósł on 1808 mg/kg. W analogicznych warunkach w obecności mleczanu wapnia zawartość ta wzrosła do 1720 mg/kg. Po pierwszej godzinie w przypadku obydwu soli poziom wapnia osiągnął wartość ok. 1300 mg/kg.

Słowa kluczowe: gruszki mrożone, odwadnianie osmotyczne, wapń, ubytek wody, przyrost suchej masy

Wprowadzenie

Odwadnianie osmotyczne jest techniką utrwalania i przetwarzania żywności, która polega na usunięciu części wody w wyniku zanurzenia materiału o strukturze tkan-

Mgr inż. K. Michalska, dr hab. inż. R. Klewicki, dr inż. M. Wojtczak, Instytut Technologii i Analizy Żywności, Wydz. Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź. Kontakt: robert.klewicki@p.lodz.pl

kowej w stężonym roztworze substancji osmoaktywnej, najczęściej sacharydów lub soli. Brak przemiany fazowej wody czyni tę technikę atrakcyjną, ponieważ pozwala zachować w znacznym stopniu cechy wyjściowe surowca [10] oraz obniżyć zużycie energii. W celu intensyfikacji wymiany masy oraz polepszenia jakości materiału odwadnianego testowane są różne dodatkowe techniki, jak użycie pola elektrycznego, podciśnienia [21] czy obróbki enzymatycznej [15, 27].

Ważną zaletą odwadniania osmotycznego jest możliwość migracji substancji o działaniu prozdrowotnym, jeśli są obecne w roztworze hipertonicznym, do odwadnianego materiału [22]. Do takich związków, wpływających na zdrowie człowieka, a jednocześnie modyfikujących właściwości produktów żywnościowych, należą sole wapnia. Pierwiastek ten ważny jest m.in. dla utrzymania należytego stanu kości, gdyż zapobiega osteoporozie i łamliwości. Jak wskazują badania, ilość wapnia w produktach spożywanych przez ludzi młodych, gdy następuje formowanie się kośćca, jest poniżej zalecanych wartości [4]. Zwraca się też uwagę na prawdopodobną rolę wapnia w zmniejszaniu ryzyka występowania nowotworów [13]. W grupie osób spożywających więcej tego pierwiastka obserwowano także efekt obniżania ciśnienia krwi [12]. Wapń ważny jest także dla właściwej przepuszczalności błon komórkowych, w utrzymaniu pobudliwości tkanek, przewodnictwie tkanki nerwowej, kurczliwości tkanki mięśniowej, w utrzymywaniu równowagi kwasowo-zasadowej oraz w wykorzystaniu żelaza. Wapń jest aktywatorem lub inhibitorem wielu enzymów [8].

Pod względem technologicznym dodatek wapnia do owoców też może okazać się korzystny. Wiadomo, że pierwiastek ten łączy się z pektynami tworząc mostki, wzmacniając ścianę komórkową i poprawiając strukturalną integralność tkanki. Owoce odwadniane osmotycznie w obecności soli wapnia wykazują większą twardość [24]. Traktowanie solami wapnia przed magazynowaniem może także zwiększyć trwałość materiału roślinnego, co wykazali Chardonnet i wsp. [7], którzy stosowali ciśnieniową impregnację jabłek roztworem CaCl_2 . Według Martín-Diana i wsp. [17], z uwagi na kształtowanie pożądanych cech sensorycznych produktu końcowego korzystniejsze jest stosowanie soli wapnia kwasu mlekowego i glukonowego niż chlorku wapnia, którego użycie wiąże się z powstawaniem gorzkiego smaku produktów. Osmotycznie odwodnione owoce traktowane są najczęściej jako półprodukt do dalszego wykorzystania, np. jako wkład owocowy do jogurtów lub po dodatkowym suszeniu konwekcyjnym jako składniki musli albo batonów.

Celem pracy było określenie wpływu dodatku dwóch rodzajów soli wapnia (mleczanu i glukonianu), o różnych stężeniach, na przebieg odwadniania osmotycznego mrożonych gruszek oraz poziom wapnia w owocach.

Material i metody badań

Materiałem doświadczalnym były gruszki odmiany ‘Concorde’ w fazie dojrzałości konsumpcyjnej. Świeże owoce obierano, krojono w kostkę o boku 1 cm i umieszczano w torebkach foliowych z zamknięciem strunowym. Torebki umieszczano w zamrażarce w temp. $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ i w tych warunkach przechowywano przez okres prowadzenia doświadczeń (dwa miesiące). Używano owoców mrożonych i krojonych w kostkę ze względu na to, że w takiej postaci jabłka i gruszki znajdują się na rynku jako półprodukt wykorzystywany w przemyśle spożywczym. Modyfikacja ich cech poprzez odwadnianie umożliwi projektowanie i wytwarzanie produktu końcowego o założonych właściwościach, np. prozdrowotnych (w przypadku podjętych badań – o odpowiednim poziomie wapnia).

Zamrożone owoce w ilości $10 \pm 1\text{ g}$ umieszczano w zakręcanych pojemnikach. Do każdego pojemnika dodawano roztwór sacharozy o stężeniu $50\text{ }^{\circ}\text{Bx}$ tak, aby stosunek masy surowca do masy roztworu wynosił 1 : 4. Roztwór zawierał dodatkowo mleczan wapnia lub glukonian wapnia o stężeniu [M]: 0,014, 0,043 lub 0,072, co odpowiada zawartości ok. [% (m/v)]: 0,3, 0,9 i 1,5 w przypadku mleczanu wapnia oraz ok. [% (m/v)]: 0,6, 1,9 i 3,1 w przypadku glukonianu wapnia. Wartości te zawierają się w zakresie stężeń soli wapnia (do 4 %) najczęściej stosowanych w odwadnianiu osmotycznym [5, 6, 11, 19, 20, 24, 25, 26]. Odwadnianie prowadzono w łaźni wodnej z wytrząsaniem (150 cykli/min) (GFL 1086, Gesellschaft für Labortechnik mbH, Niemcy) przez 5 h w temp. 20, 30, 40 i $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po każdej godzinie pobierano dwie próbki (dwa pojemniki). Kostki oddzielano od roztworu na sicie, dwukrotnie zanurzano w wodzie destylowanej i osuszano na bibule filtracyjnej. Każda z dwóch pobranych próbek była oddzielnie rozdrabniana i dzielona na dwie części. Jedna część była poddawana analizie na zawartość suchej substancji, druga na zawartość wapnia.

Oznaczenie zawartości suchej substancji wykonywano metodą suszarkową w temp. $105 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Do naczynek wagowych odważano ok. 4 g próbki i suszono do stałej masy (4 h) [2].

W celu zbadania przebiegu procesu odwadniania osmotycznego wyznaczano następujące wielkości [14]:

– ubytek wody (WL) [g H_2O /g p.s.s.]:

$$\text{WL} = \frac{m_o(1 - s_o) - m_k(1 - s_k)}{m_o s_o}$$

– przyrost rozpuszczalnej suchej masy (SG) [g s.s. /g p.s.s.]:

$$\text{SG} = \frac{m_k s_k - m_o s_o}{m_o s_o}$$

gdzie:

m_o – początkowa masa próbki [g],

m_k – masa próbki po odwadnianiu [g],

s_o – początkowa zawartość suchej substancji [g s.s./g],

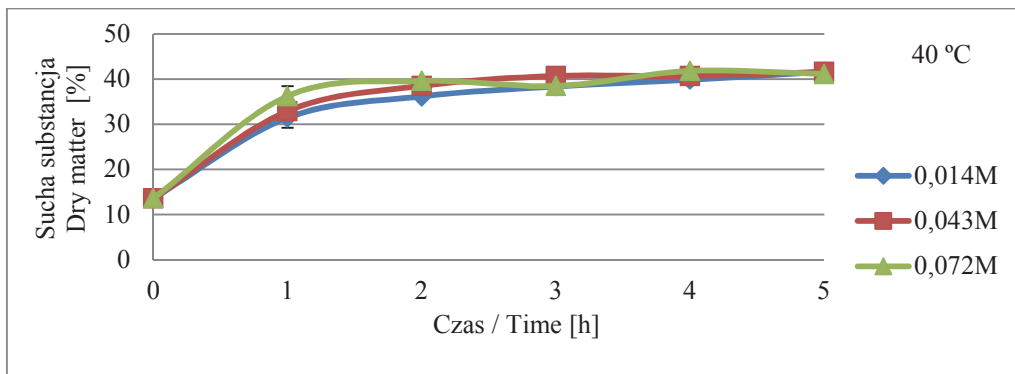
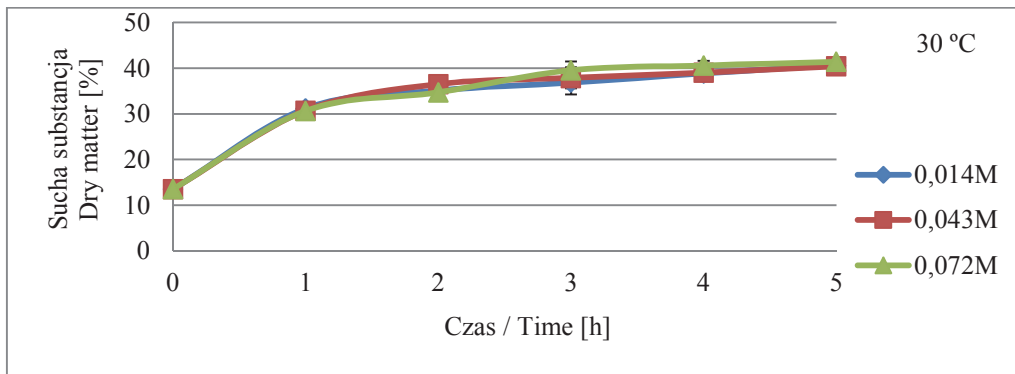
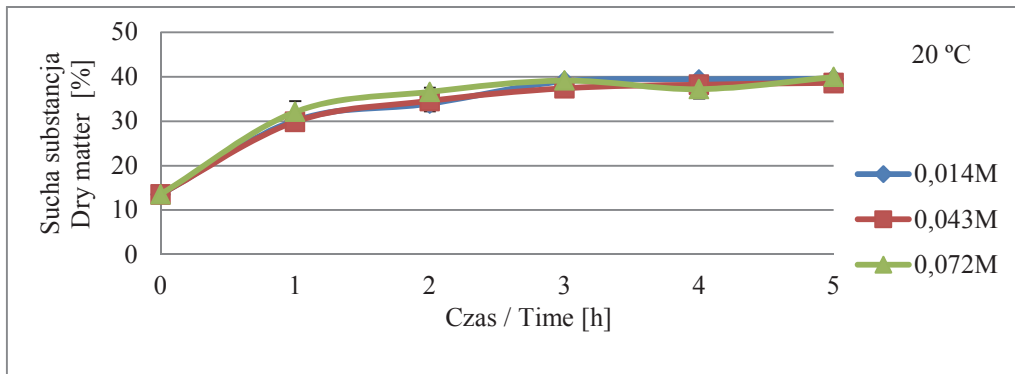
s_k – końcowa zawartość suchej substancji [g s.s./g].

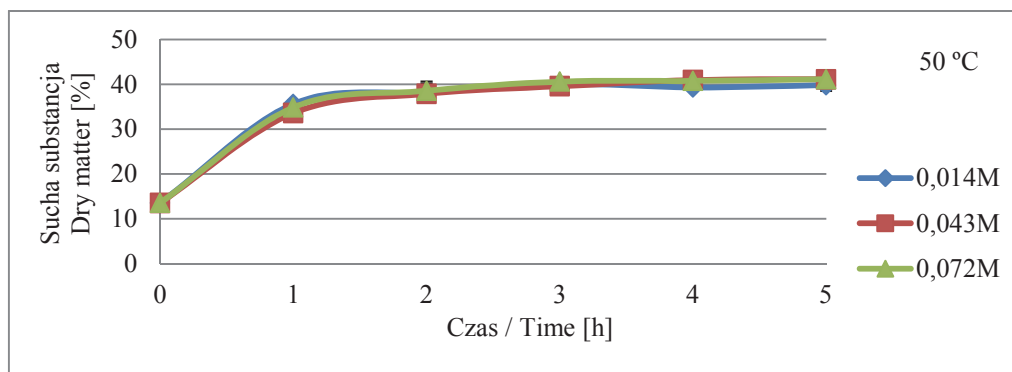
W celu oznaczenia zawartości wapnia w próbkach przeprowadzano ich mineralizację na mokro. W kolbie Kieldahla o pojemności 100 ml umieszczano ok. 4 g próbki, 30 ml 96-procentowego HNO_3 i 0,5 ml 30-procentowej H_2O_2 . Mieszaninę ogrzewano za pomocą czasy grzejnej do zakończenia wydzielania brunatnych dymów, następnie dodawano 20 ml wody redestylowanej i utrzymywano w stanie wrzenia przez 10 min. Po ostudzeniu całość przenoszono do kolby miarowej 100 ml za pomocą wody redestylowanej. Następnie wykonywano pomiar za pomocą spektrometru absorpcji atomowej UNICAM 969 (Unicam, Wielka Brytania) [28].

Analizę statystyczną wyników (ANOVA, test Duncana) wykonano z użyciem programu Statistica 10 (Stat Soft Polska, Sp. z o.o.).

Wyniki i dyskusja

Z danych przedstawionych na rys. 1. i 2. wynika, że mrożone gruszki łatwo poddają się odwadnianiu osmotycznemu w roztworze sacharozy o stężeniu 50 °Bx z dodatkiem soli wapniowych, także w niskich temperaturach. Największy wzrost zawartości suchej substancji zaobserwowano w czasie pierwszej godziny, niezależnie od zastosowanej temperatury oraz użytej soli wapniowej. W obecności mleczanu wapnia w temp. 20 i 30 °C zawartość ta wzrosła w tym czasie z 13,6 % do ok. 30 %, a w przypadku temp. 40 °C – do 31,4 ÷ 36,2 %. Stężenie ok. 35 % uzyskano po godzinnym odwadnianiu w temp. 50 °C. Podobne rezultaty osiągnięto po zastąpieniu mleczanu wapnia glukonianem wapnia. W przypadku obydwu soli maksymalna zawartość suchej substancji wyniosła ok. 40 %, w temp. 20 °C w obecności mleczanu wapnia wahała się w granicach 38,6 ÷ 39,9 %, natomiast w pozostałych przypadkach przekroczyła 40 %. Największą zawartość suchej substancji w owocach odnotowano po zastosowaniu roztworu sacharozy z dodatkiem glukonianu wapnia o temp. 50 °C po 5 h odwadniania (41,4 ÷ 42,6 %). Ze względu na to, że po 2 ÷ 3 h wzrost zawartości suchej substancji był już znikomy, przedłużanie czasu procesu ponad tę wartość nie jest wskazane.

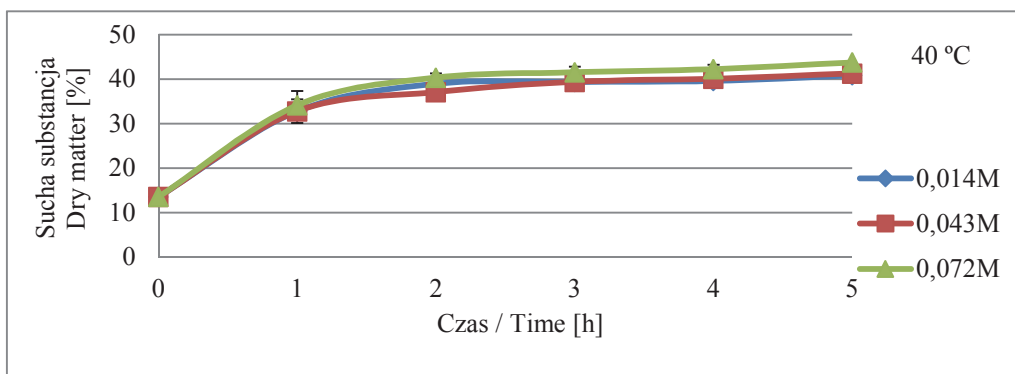
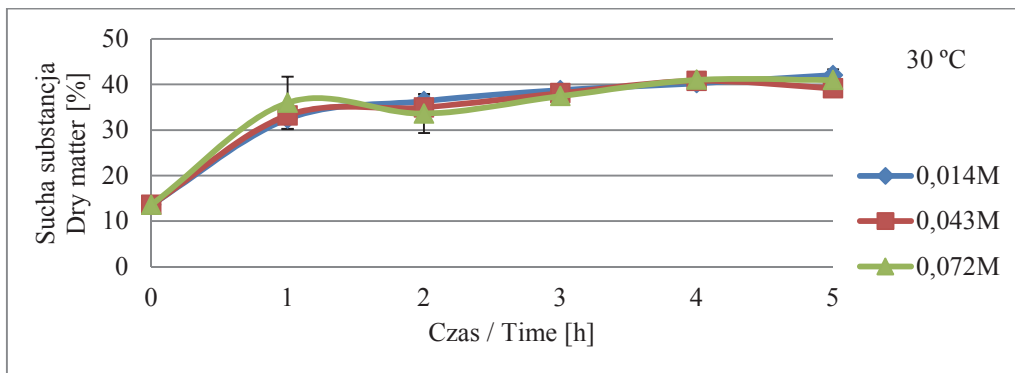
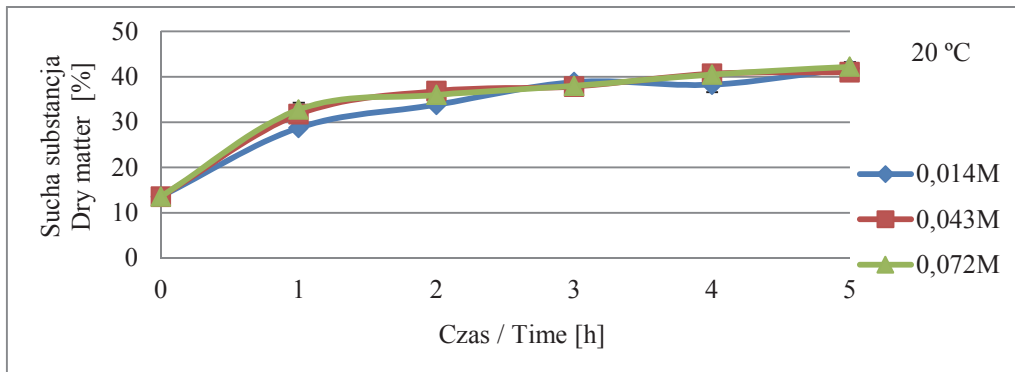


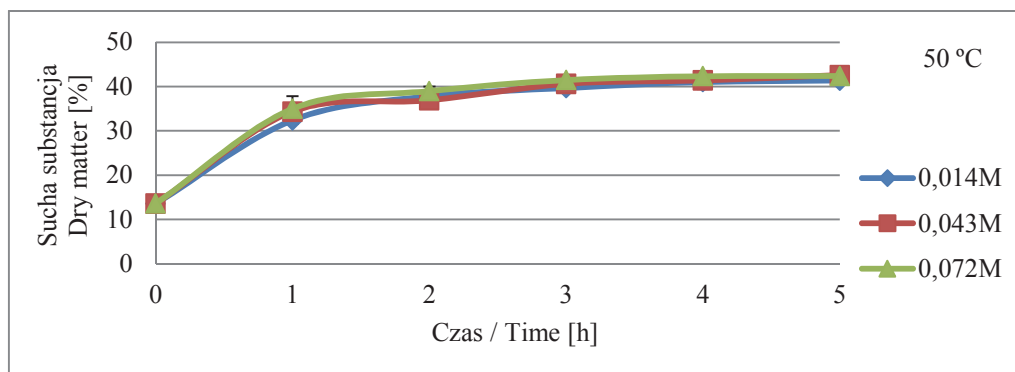


Rys. 1. Zmiany zawartości suchej substancji w mrożonych gruszkach odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozy o stężeniu 50 °Bx, zawierających mleczan wapnia o różnych stężeniach (0,012 ÷ 0,072 M). Temperatura procesu: 20 ÷ 50 °C, czas: 1 ÷ 5 h

Fig. 1. Changes in dry matter content in frozen pears osmodehydrated in 50 °Bx sucrose solutions containing calcium lactate of different concentrations (0.012 ÷ 0.072 M). Process temperature: 20 ÷ 50 °C, time: 1 ÷ 5 h

Stwierdzono stosunkowo niewielki wpływ temperatury prowadzenia odwadniania osmotycznego na wzrost zawartości suchej substancji, chociaż dane literaturowe wskazują raczej na istotną rolę tego parametru w skracaniu analizowanego procesu [1]. Może to być spowodowane faktem, że mrożenie przed odwadnianiem narusza w znacznym stopniu tkankę owoców (błony komórkowe), co sprzyja zwiększonej migracji roztworu hipertonicznego do tkanki poprzez dyfuzję [14]. W przypadku mrożonych gruszek uzyskiwano, niezależnie od temperatury oraz zastosowanej soli wapniowej i jej stężenia, porównywalne wartości przyrostu rozpuszczalnej suchej substancji spowodowanego migracją sacharozy i soli wapnia do owoców (tab. 1 i 2). Analiza danych wskazuje, że w przypadku obydwu stosowanych soli istotne zmiany tego parametru występowały przede wszystkim w ciągu pierwszej i drugiej godziny odwadniania. Na przykład wartości te po 3 h odwadniania w temp. 20, 30, 40 i 50 °C w roztworze zawierającym mleczan wapnia zawierały się w granicach odpowiednio [g s.s./g p.s.s.]: 1,26 ÷ 1,47, 1,01 ÷ 1,37, 1,34 ÷ 1,48 i 1,42 ÷ 1,45. W roztworach z glukonianem wapnia były to wartości odpowiednio [g s.s./g p.s.s.]: 1,46 ÷ 1,51, 1,11 ÷ 1,46, 1,15 ÷ 1,50 i 0,92 ÷ 1,56.





Rys. 2. Zmiany zawartości suchej substancji w mrożonych gruszkach odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozy o stężeniu 50 °Bx, zawierających glukonian wapnia o różnych stężeniach (0,012 ÷ 0,072 M). Temperatura procesu: 20 ÷ 50 °C, czas: 1 ÷ 5 h

Fig. 2. Changes in dry matter content in frozen pears osmodehydrated in 50 °Bx sucrose solutions containing calcium gluconate of different concentrations (0.012 ÷ 0.072 M). Process temperature: 20 ÷ 50 °C, time: 1 ÷ 5 h

Głównym czynnikiem decydującym o poziomie suchej substancji owoców odwadnianych osmotycznie jest ubytek wody. Już po pierwszej godzinie procesu był on porównywalny do wartości otrzymanywanych w dalszych etapach odwadniania. Po tym czasie w obecności mleczanu wapnia (w danym przedziale stężeń soli 0,014 ÷ 0,072 M) ubytek wody wahał się w granicach [g H₂O/g p.s.s.]: 2,36 ÷ 2,55, 2,38 ÷ 3,17, 2,39 ÷ 2,94 i 2,36 ÷ 3,50 w temp. odpowiednio [°C]: 20, 30, 40 i 50. W obecności glukonianu wapnia było to odpowiednio [g H₂O/g p.s.s.]: 1,95 ÷ 2,43, 2,02 ÷ 3,30, 2,64 ÷ 2,90 i 2,28 ÷ 2,67. Stosowanie różnych stężeń danej soli pozostało bez istotnego wpływu na ilość migrującej wody. Porównanie wyników otrzymanych po zastosowaniu mleczanu i glukonianu wapnia (analizę statystyczną wykonano dla dwóch pierwszych godzin) prowadzi do stwierdzenia, że obecność różnych soli nie miała także istotnego wpływu na wartość tego parametru. Wykazano również, że pomimo obserwowanej zmienności uzyskanych wartości, w większości badanych przypadków (przy porównaniu wyników uzyskanych dla danej soli o stałym stężeniu, po danym czasie) nie uzyskano różnic statystycznie istotnych po zastosowaniu różnych temperatur. Średni ubytek wody po godzinie odwadniania w temp. [°C]: 20, 30, 40 i 50, liczony z wartości dla trzech stężeń soli wapniowej, wyniósł w przypadku mleczanu wapnia odpowiednio [g H₂O/g p.s.s.]: 2,43, 2,70, 2,70 i 2,84, a w przypadku glukonianu wapnia [g H₂O/g p.s.s.]: 2,27, 2,74, 2,78 i 2,50.

Tabela 1. Ubytek wody i przyrost rozpuszczalnej suchej masy podczas odwadniania osmotycznego mrożonych gruszek w roztworach sacharozy o stężeniu 50^{Bx}, zawierających mleczan wapnia o różnych stężeniach (0,012 ÷ 0,072 M). Temperatura procesu: 20 ÷ 50 °C, czas: 1 ÷ 5 h
 Table 1. Water loss and gain in solids during osmotic dehydration of frozen pears in 50^{Bx} sucrose solutions containing calcium lactate of different concentrations (0.012 ÷ 0.072 M). Process temperature: 20 ÷ 50 °C, time: 1 ÷ 5 h

Roztwór Solution [M]	T [°C]	Ubytek wody / Water loss [g H ₂ O / g p.s.s.] / [g H ₂ O / g i.d.m.]					Przyrost rozpuszczalnej suchej masy / Gain in soluble solids [g s.s. / g p.s.s.] / [g d.m. / g i.d.m.]				
		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
0,014	20	2,55 ^{A,a,X*} ± 0,32	2,42 ^{A,a,X*} ± 0,10	2,74 ^{A,a,X,Y} ± 0,12	2,57 ^{A,a,X} ± 0,03	2,68 ^{A,a,X} ± 0,23	0,65 ^{A,a,X*} ± 0,07	1,03 ^{B,a,X*} ± 0,11	1,32 ^{C,a,X} ± 0,04	1,47 ^{C,a,X} ± 0,02	1,41 ^{C,a,X} ± 0,04
		2,36 ^{A,a,X*} ± 0,05	2,75 ^{A,a,X*} ± 0,30	2,59 ^{A,a,X} ± 0,05	2,49 ^{A,a,X} ± 0,01	2,54 ^{A,a,X} ± 0,25	0,71 ^{A,a,X*} ± 0,01	0,92 ^{A,a,X*} ± 0,22	1,26 ^{B,a,X,Y} ± 0,07	1,40 ^{B,a,X} ± 0,07	1,41 ^{B,a,X} ± 0,04
		2,38 ^{A,a,X*} ± 0,41	2,32 ^{A,a,X*} ± 0,09	2,53 ^{A,a,X} ± 0,18	2,31 ^{A,a,X} ± 0,20	2,75 ^{A,a,X} ± 0,29	0,87 ^{A,b,X*} ± 0,02	1,34 ^{B,a,X*} ± 0,04	1,47 ^{B,a,X} ± 0,09	1,40 ^{B,a,X} ± 0,10	1,41 ^{B,a,X} ± 0,12
0,014	30	3,17 ^{A,a,X,Y*} ± 0,53	3,31 ^{A,a,Y*} ± 0,35	2,93 ^{A,a,X} ± 0,08	2,68 ^{A,a,X} ± 0,02	2,88 ^{A,a,X} ± 0,28	1,19 ^{A,a,X*} ± 0,40	0,96 ^{A,a,X*} ± 0,37	1,01 ^{A,a,Y} ± 0,06	1,00 ^{A,a,X} ± 0,09	0,58 ^{A,a,Y} ± 0,09
		2,55 ^{A,a,X*} ± 0,02	2,99 ^{A,a,X*} ± 0,30	2,85 ^{A,a,X} ± 0,38	2,57 ^{A,a,X,Y} ± 0,07	2,95 ^{A,a,X} ± 0,28	0,69 ^{A,a,X*} ± 0,09	0,94 ^{A,B,a,X*} ± 0,17	1,14 ^{B,D,a,Y} ± 0,09	1,43 ^{C,b,X} ± 0,10	1,32 ^{C,D,b,X} ± 0,01
		2,38 ^{A,a,X*} ± 0,21	2,60 ^{A,a,Y*} ± 0,02	2,75 ^{B,a,X} ± 0,15	2,66 ^{A,a,X,Z} ± 0,00	2,88 ^{B,a,X} ± 0,07	0,77 ^{A,a,X*} ± 0,20	1,01 ^{A,a,X*} ± 0,09	1,37 ^{B,a,X} ± 0,16	1,54 ^{B,b,X} ± 0,11	1,47 ^{B,b,X} ± 0,02
0,014	40	2,39 ^{A,a,X*} ± 0,25	2,78 ^{B,a,b,X*} ± 0,03	2,61 ^{A,B,a,b,Y} ± 0,10	3,14 ^{C,a,b,X} ± 0,10	3,14 ^{C,a,b,X} ± 0,02	0,82 ^{A,a,X*} ± 0,08	1,03 ^{B,a,X*} ± 0,03	1,34 ^{C,a,X} ± 0,09	1,14 ^{B,D,a,b,X} ± 0,07	1,30 ^{C,D,a,X} ± 0,01
		2,78 ^{A,a,X*} ± 0,55	2,94 ^{A,a,X*} ± 0,01	2,91 ^{A,a,X} ± 0,10	2,90 ^{A,a,Y} ± 0,09	2,64 ^{A,a,X} ± 0,29	0,77 ^{A,a,X*} ± 0,39	1,15 ^{A,B,b,X*} ± 0,03	1,37 ^{B,C,a,X} ± 0,01	1,38 ^{B,C,a,X} ± 0,04	1,66 ^{C,b,Y} ± 0,13
		2,94 ^{A,a,X*} ± 0,16	2,63 ^{A,b,Y*} ± 0,09	2,40 ^{B,b,X} ± 0,20	3,56 ^{C,b,Y} ± 0,22	3,52 ^{C,b,Y} ± 0,13	0,95 ^{A,a,X,Y*} ± 0,10	1,24 ^{B,b,X*} ± 0,03	1,48 ^{C,a,X} ± 0,04	1,02 ^{A,B,b,Y} ± 0,17	0,99 ^{A,c,Y} ± 0,00
0,014	50	3,50 ^{A,a,Y*} ± 0,09	2,66 ^{A,a,X*} ± 0,30	2,76 ^{A,a,X,Y} ± 0,08	3,62 ^{A,a,X} ± 1,04	2,81 ^{A,a,X} ± 0,11	0,59 ^{A,a,X*} ± 0,11	1,30 ^{A,B,a,X*} ± 0,01	1,42 ^{A,B,a,X} ± 0,01	2,20 ^{B,a,X} ± 1,33	1,36 ^{A,B,a,X} ± 0,06
		2,66 ^{A,a,b,X*} ± 0,28	2,98 ^{A,a,X*} ± 0,27	2,64 ^{A,a,X} ± 0,12	2,81 ^{A,a,X,Y} ± 0,26	2,97 ^{A,a,X} ± 0,04	0,88 ^{A,a,b,X*} ± 0,13	1,07 ^{A,a,X*} ± 0,15	1,45 ^{B,a,X} ± 0,11	1,47 ^{B,a,X} ± 0,13	1,38 ^{B,a,X} ± 0,03
		2,36 ^{A,b,X*} ± 0,49	2,80 ^{A,a,Y*} ± 0,16	2,83 ^{A,a,X} ± 0,14	2,81 ^{A,a,Z} ± 0,09	2,90 ^{A,a,X} ± 0,08	1,15 ^{A,b,Y*} ± 0,13	1,26 ^{A,a,X*} ± 0,30	1,43 ^{A,a,X} ± 0,16	1,46 ^{A,a,X} ± 0,06	1,43 ^{A,a,X} ± 0,04

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie \pm odchylenia standardowe / Table shows mean values \pm standard deviations; s.s. – sucha substancja / d.m. – dry matter; p.s.s. – początkowa sucha substancja / i.d.m. – initial dry matter; A, B, C, D – wartości średnie (uzyskane dla danego stężenia i temperatury oraz różnych wartości czasu) oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / mean values (obtained for given concentration and temperature and for different times) denoted by different letters differ statistically significantly ($p < 0,05$); a, b, c – wartości średnie (uzyskane dla danej temperatury i czasu oraz różnych stężeń) oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / mean values (obtained for given temperature and time and for different concentrations) denoted by different letters differ statistically significantly ($p < 0,05$); X, Y, Z – wartości średnie (uzyskane dla danego stężenia i czasu oraz różnych wartości temperatury) oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / mean values (obtained for given concentration and time and for different temperatures) denoted by different letters differ statistically significantly ($p < 0,05$); *, ** – wartości średnie (uzyskane dla danej temperatury, stężenia i czasu oraz różnych soli – dane w tab. 1 i 2) oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / mean values (obtained for given temperature, concentration, and time and for different salts – data in Tab. 1 and 2) denoted by different letters differ statistically significantly ($p < 0,05$).

Tabela 2. Ubytek wody i przyrost rozpuszczalnej suchej masy podczas odwadniania osmotycznego mrożonych gruszek w roztworach sacharozy o stężeniu 50 °Bx, zawierających glukonian wapnia o różnych stężeniach (0,012 ÷ 0,072 M). Temperatura procesu: 20 ÷ 50 °C, czas: 1 ÷ 5 h
 Water loss and gain in solids during osmotic dehydration of frozen pears in 50 °Bx sucrose solutions containing calcium gluconate of different concentrations (0.012 ÷ 0.072 M). Process temperature: 20 ÷ 50 °C, time: 1 ÷ 5 h

Roztwór Solution [M]	T [°C]	Ubytek wody / Water loss [g H ₂ O / g p.s.s.] / [g H ₂ O / g i.d.m.]					Przyrost rozpuszczalnej suchej masy / Gain in soluble solids [g s.s. / g p.s.s.] / [g d.m. / g i.d.m.]				
		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
		20	1,95 ^{A,a,X*} ± 0,46	2,28 ^{A,a,X*} ± 0,25	2,42 ^{A,a,X*} ± 0,21	2,40 ^{A,a,X*} ± 0,21	2,77 ^{B,a,X,Y} ± 0,01	0,79 ^{A,a,X*} ± 0,21	1,09 ^{B,a,X*} ± 0,07	1,51 ^{C,a,X} ± 0,10	1,46 ^{C,a,X,Y} ± 0,05
0,043	2,43 ^{A,a,X*} ± 0,20	2,70 ^{B,a,X*} ± 0,03	2,33 ^{A,a,X*} ± 0,06	2,43 ^{A,a,X*} ± 0,09	2,45 ^{A,B,b,X} ± 0,02	0,83 ^{A,a,X*} ± 0,12	1,14 ^{B,a,X*} ± 0,09	1,47 ^{C,a,X} ± 0,09	1,70 ^{D,b,X} ± 0,03	1,73 ^{D,a,X} ± 0,01	
0,072	2,43 ^{A,a,X*} ± 0,15	2,42 ^{A,a,X*} ± 0,25	2,37 ^{A,a,X} ± 0,11	2,58 ^{A,a,X} ± 0,05	2,56 ^{A,a,b,X} ± 0,12	0,93 ^{A,a,X*} ± 0,15	1,22 ^{A,B,a,X*} ± 0,18	1,46 ^{B,C,a,X} ± 0,05	1,58 ^{B,C,a,b,X} ± 0,11	1,79 ^{C,a,X} ± 0,25	
0,014	2,02 ^{A,a,X*} ± 0,02	2,85 ^{B,a,X*} ± 0,07	2,49 ^{C,a,X} ± 0,11	2,55 ^{C,a,X} ± 0,10	2,54 ^{C,a,X} ± 0,15	1,09 ^{A,C,a,X*} ± 0,21	1,01 ^{A,B,a,X*} ± 0,09	1,46 ^{C,D,a,X,Y} ± 0,08	1,58 ^{D,a,X} ± 0,02	1,79 ^{D,a,X} ± 0,25	
0,043	3,30 ^{A,b,Y*} ± 0,37	2,75 ^{A,B,a,X*} ± 0,04	2,45 ^{B,a,X*} ± 0,06	2,94 ^{A,B,a,X} ± 0,48	2,29 ^{B,a,X} ± 0,35	0,99 ^{A,a,X*} ± 0,13	0,95 ^{A,a,Y*} ± 0,00	1,41 ^{A,B,a,X} ± 0,12	1,37 ^{A,B,a,X} ± 0,34	1,63 ^{B,a,X} ± 0,22	
0,072	2,89 ^{A,b,X*} ± 0,19	2,35 ^{A,b,X*} ± 0,09	2,85 ^{A,a,X} ± 0,68	2,82 ^{A,a,X,Y} ± 0,10	2,53 ^{A,a,X} ± 0,48	0,97 ^{A,a,X*} ± 0,39	1,06 ^{A,a,X*} ± 0,44	1,11 ^{A,a,X} ± 0,43	1,48 ^{A,a,X} ± 0,21	1,43 ^{A,a,X} ± 0,00	
0,014	2,64 ^{A,a,X*} ± 0,50	2,70 ^{A,a,X*} ± 0,25	3,06 ^{A,a,X,Y} ± 0,30	2,87 ^{A,a,X,Y} ± 0,04	3,01 ^{A,a,Y} ± 0,05	0,81 ^{A,C,a,X*} ± 0,03	1,34 ^{B,a,b,X*} ± 0,13	1,15 ^{B,C,a,Y,Z} ± 0,21	1,30 ^{B,a,X,Y} ± 0,14	1,33 ^{B,a,X} ± 0,14	
0,043	2,90 ^{A,a,X,Y*} ± 0,09	2,87 ^{A,a,X*} ± 0,08	2,53 ^{B,a,X} ± 0,01	2,86 ^{A,a,X} ± 0,02	2,81 ^{A,a,X,Y} ± 0,00	0,69 ^{A,a,X*} ± 0,01	1,07 ^{B,a,X,Y*} ± 0,04	1,50 ^{C,a,X} ± 0,07	1,36 ^{D,a,X} ± 0,06	1,51 ^{C,a,b,X} ± 0,04	
0,072	2,80 ^{A,a,X*} ± 0,13	2,81 ^{A,a,X*} ± 0,26	2,89 ^{A,a,X} ± 0,10	2,78 ^{A,a,X,Y} ± 0,27	2,85 ^{A,a,X} ± 0,11	0,86 ^{A,a,X*} ± 0,20	1,41 ^{B,b,X*} ± 0,08	1,47 ^{B,C,a,X} ± 0,06	1,63 ^{B,C,a,X} ± 0,09	1,74 ^{C,b,X} ± 0,08	
0,014	2,28 ^{A,a,X*} ± 0,07	2,62 ^{A,a,X*} ± 0,30	3,46 ^{B,a,Y} ± 0,15	3,18 ^{B,a,Y} ± 0,01	3,13 ^{B,a,Y} ± 0,21	0,96 ^{A,a,X*} ± 0,11	1,28 ^{A,a,X*} ± 0,18	0,92 ^{A,a,Z} ± 0,03	1,22 ^{A,a,Y} ± 0,15	1,29 ^{A,a,X} ± 0,22	
0,043	2,67 ^{A,a,X,Y*} ± 0,16	2,72 ^{A,a,X*} ± 0,21	2,93 ^{A,b,Y} ± 0,12	2,73 ^{A,a,X} ± 0,27	3,06 ^{A,a,Y} ± 0,14	0,94 ^{A,a,X*} ± 0,11	1,13 ^{A,C,a,X*} ± 0,06	1,35 ^{B,C,a,X} ± 0,08	1,58 ^{B,a,X} ± 0,18	1,46 ^{B,a,X} ± 0,08	
0,072	2,55 ^{A,a,X*} ± 0,23	2,76 ^{A,a,X*} ± 0,19	2,75 ^{A,b,X} ± 0,05	3,00 ^{B,a,Y} ± 0,01	2,94 ^{A,a,X} ± 0,21	1,06 ^{A,a,X*} ± 0,13	1,31 ^{A,B,a,X*} ± 0,02	1,56 ^{B,a,X} ± 0,05	1,48 ^{B,a,X} ± 0,08	1,53 ^{B,a,X} ± 0,24	

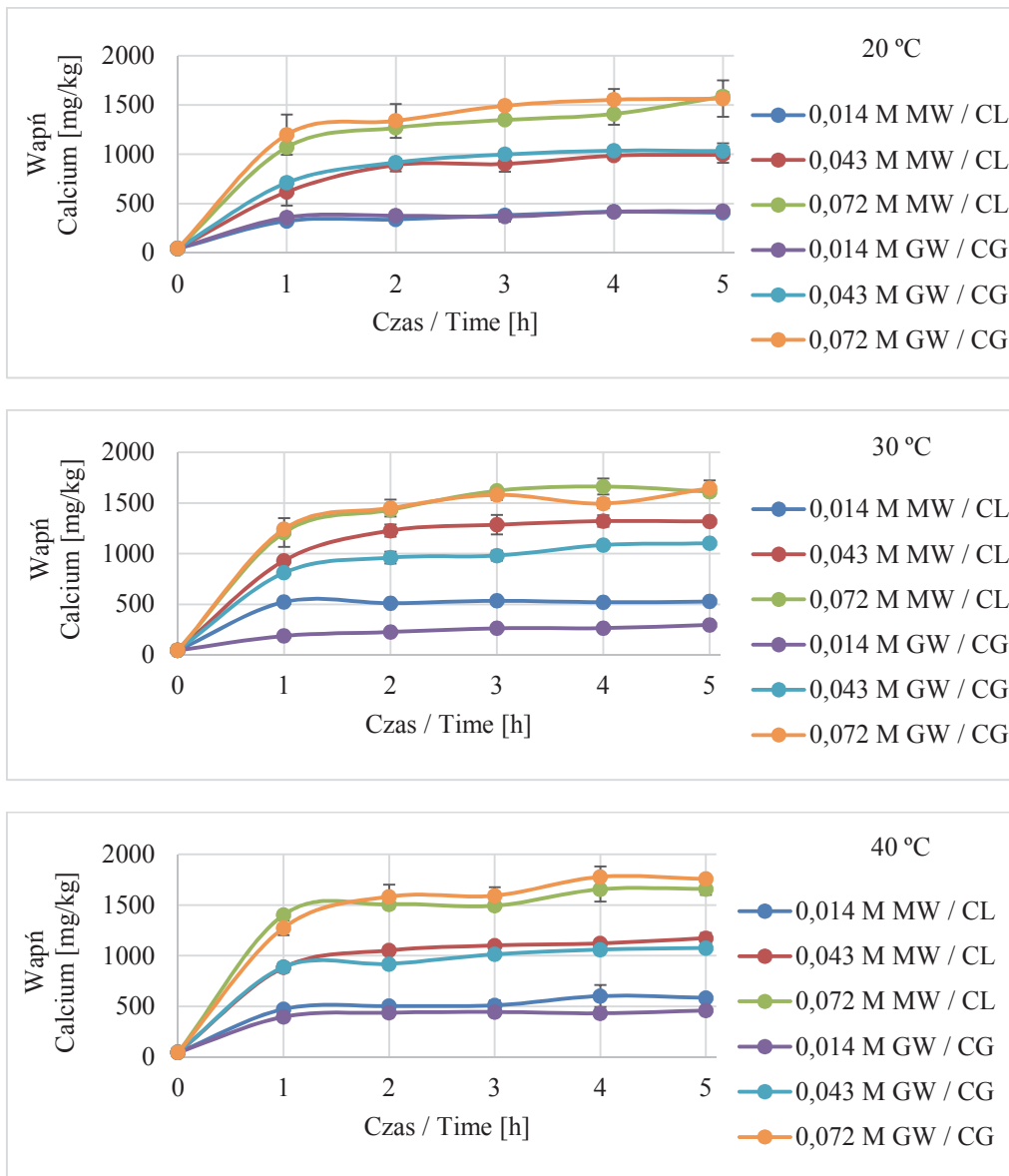
Objasnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

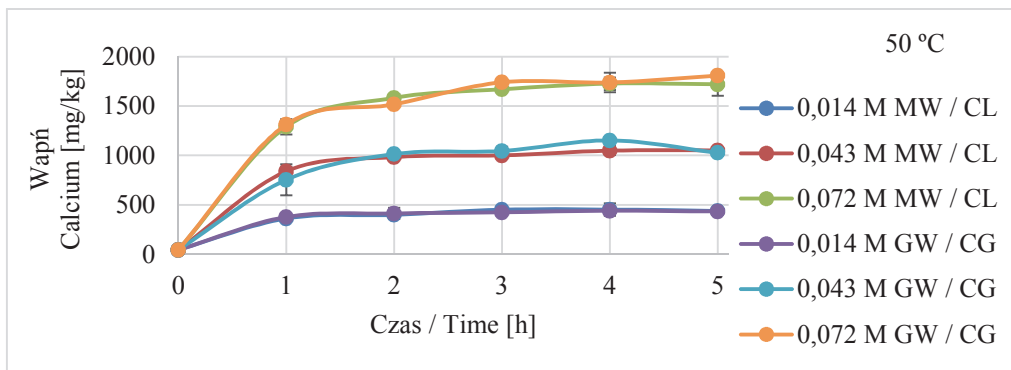
Obecność soli wapniowych w roztworze hipertonicznym może wpływać intensyfikująco, jak i hamująco na transfer masy z i do tkanki materiału odwadnianego. Gu-iamba i wsp. [11] zintensyfikowali utratę wody z owoców mango odwadnianych w roztworze sacharozy o stężeniu 45 °Bx po dodaniu chlorku wapnia (1 %) do roztworu hipertonicznego. Dodatek soli spowodował jednocześnie zmniejszenie ilości cukru transferowanego z roztworu do owoców. Efekt mniejszej migracji sacharozy do owoców mango w podobnych warunkach odwadniania stwierdzili również Torres i wsp. [26], co tłumaczy się mniejszą przepuszczalnością ścian komórkowych po wytworzeniu mostków wapniowych [11]. Zwiększenie ubytku wody i mniejsze ilości migrującej sacharozy obserwowali Mastrantonio i wsp. [18] w przypadku gujawy odwadnianej w roztworze maltozy o stężeniu 40 i 60 °Bx po dodaniu 0,6 ÷ 1,2 % mleczanu wapnia. Lewicki i wsp. [16] porównywali transport masy w pomidorach wstępnie traktowanych 2-procentowym roztworem CaCl_2 przed odwadnianiem osmotycznym (61,5-procentowym roztworem sacharozy) oraz odwadnianych w obecności soli wapnia. Wykazali, że w pierwszym przypadku zarówno ubytek wody, jak i przyrost sacharozy w warzywach był większy (tworzenie mostków wapniowych na etapie namaczania w chlorku wapnia przed odwadnianiem osmotycznym ma tworzyć bardziej otwartą strukturę ułatwiającą późniejszą wymianę masy). Intensywniejszy ubytek wody i jednocześnie zwiększoną migrację sacharozy wykazali Ferrari i wsp. [9] podczas odwadniania melona w roztworze sacharozy o stężeniu 60 °Bx zawierającym 1 ÷ 1,5 % mleczanu wapnia. Z kolei w przypadku jabłek odwadnianych w roztworze sacharozy o stężeniu 55 °Bx dodatek 1 % mleczanu wapnia spowodował obniżenie tempa zarówno odwadniania, jak i migracji sacharozy [5].

Ze względu na wartość odżywczą w roztworze hipertonicznym istotna jest obecność wapnia, która wpływa na poziom tego pierwiastka w odwadnianym produkcie (rys. 3). W przypadku obydwu użytych soli poziom wapnia w odwadnianych gruszkach uzależniony był od stężenia soli wapnia w roztworze hipertonicznym, czasu odwadniania oraz temperatury. Przykładowo w temp. 20 °C po upływie 3 h uzyskano zawartość wapnia równą 381 mg/kg w przypadku stosowania 0,014 M mleczanu wapnia i 1348 mg/kg – w przypadku stosowania 0,072 M mleczanu wapnia. W przypadku temp. 50 °C wartości te wyniosły odpowiednio: 451 i 1669 mg/kg.

Nie zaobserwowano zależności między poziomem wapnia w produkcie odwodnionym a wielkością cząsteczki użytej soli (masa cząsteczkowa mleczanu wapnia – 218, glukonianu wapnia – 430). W przypadku obydwu związków poziomy te były zbliżone. Mniejsze wymiary mleczanu wapnia nie były zatem czynnikiem faworyzującym migrację tego związku do tkanki gruszki w porównaniu z większymi cząsteczkami glukonianu. Na przykład po 3 h odwadniania w obecności 0,014 M roztworu soli uzyskano zawartość wapnia w granicach 381 ÷ 534 mg/kg w przypadku stosowania soli kwasu mlekowego oraz 368 ÷ 443 mg/kg – w przypadku użycia glukonianu (war-

tości w różnych temperaturach). Po 3 h odwadniania w obecności 0,072 M roztworu soli zawartość wapnia wyniosła $1348 \div 1669$ mg/kg (mleczan wapnia) oraz $1492 \div 1740$ mg/kg (glukonian wapnia).





Rys. 3. Zmiany zawartości wapnia w mrożonych gruszkach odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozy o stężeniu 50 °Bx, zawierających mleczan (MW) lub glukonian (GW) wapnia o różnych stężeniach (0,012 ÷ 0,072 M). Temperatura procesu: 20 ÷ 50 °C, czas: 1 ÷ 5 h

Fig. 3. Changes in calcium content in frozen pears osmodehydrated in 50 °Bx sucrose solution containing calcium lactate (CL) or gluconate (CG) of different concentrations (0.012 ÷ 0.072 M). Process temperature: 20 ÷ 50 °C, time: 1 ÷ 5 h

Z uwagi na poziom wapnia w produkcie największe znaczenie miała pierwsza godzina odwadniania, chociaż w dalszym etapie także obserwowano wzrost zawartości tego pierwiastka. Największą zawartość wapnia (1808 mg/kg) stwierdzono po 5 h procesu prowadzonego w temp. 50 °C z użyciem 0,072 M glukonianu wapnia. W takich samych warunkach w obecności mleczanu wapnia zawartość wapnia wyniosła 1720 mg/kg. Po pierwszej godzinie procesu wartości te w przypadku obydwu soli wyniosły ok. 1300 mg/kg.

Literatura przedmiotu dostarcza informacji na temat wprowadzania wapnia do owoców, jednak innych niż mrożone gruszki. Silva i wsp. [25] odwadniali ananasy w 50-procentowym roztworze sacharozy o temp. 27 °C, z 4-procentowym dodatkiem mleczanu wapnia. Po 4 h uzyskali zawartość wapnia na poziomie ok. 750 mg/kg produktu. W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy, w podobnych warunkach (30 °C, 50-procentowy roztwór sacharozy), wartość ta zawierała się między 519 mg/kg w przypadku 0,014 M mleczanu wapnia a 1321 mg/kg – gdy zastosowano 0,043 M roztwór. Mauro i wsp. [19] prowadzili doświadczenia z wykorzystaniem jabłek, stosując 40-procentowy roztwór sacharozy z dodatkiem 4 % mleczanu wapnia, w temperaturze pokojowej. Po pierwszej godzinie odwadniania uzyskali zawartość wapnia na poziomie 1107 mg/kg, natomiast po 4 h – 1634 mg/kg. W niniejszej pracy podczas odwadniania mrożonych gruszek przy zastosowaniu tego samego roztworu hipertonicznego o stężeniu 50 °Bx, zawierającego 0,072 M mleczanu wapnia, w tej samej temperaturze, otrzymano podobne wyniki (1 h – 1070 mg/kg, 4 h – 1585 mg/kg). Ferrari i wsp. [9] poddawali odwadnianiu owoce melona. Stosowali roztwór sacharozy

o stężeniu 40 lub 60 °Bx (30 °C, 2 h) i uzyskali największą zawartość wapnia (3831 mg/kg s.s.) po zastosowaniu 2 % mleczanu wapnia. Zbliżone do tych wyników zawartości wapnia w gruszkach otrzymano w badaniach własnych po zastosowaniu dwóch wyższych stężeń mleczanu wapnia, tj. 0,043 oraz 0,072 M roztworu. Skutkowało to zawartością wapnia odpowiednio: 3358 i 4124 mg/kg s.s. (obliczoną z wartości na rys. 3. po uwzględnieniu zawartości suchej substancji). Torres i wsp. [26] zastosowali roztwór sacharozy o stężeniu 45 °Bx z 2-procentowym dodatkiem mleczanu wapnia (30 °C, 421 min) i uzyskali zwiększenie zawartości tego pierwiastka do ok. 700 mg/kg. Podkreślić jednak trzeba stosunkowo długi czas procesu (7 h niezbędne do podwojenia zawartości suchej substancji w soku). W przypadku gruszek 0,014 M roztwór mleczanu wapnia już po godzinie zapewnił zbliżoną zawartość wapnia (522 mg/kg), a roztwór 0,043 M – wartość wyższą (930 mg/kg). Jedna godzina odwadniania w takich warunkach wystarcza do dwukrotnego wzrostu zawartości suchej substancji w mrożonych gruszkach. Jednym z najpopularniejszych owoców poddawanych odwadnianiu osmotycznemu są jabłka. Także ten owoc był wykorzystywany jako materiał wzbogacany w wapń. Barrera i wsp. [6] połączyli odwadnianie osmotyczne (55 °Bx, 30 °C, 3 h) z wcześniejszą podciśnieniową impregnacją w roztworze sacharozy (112,3 g/l, 10 min + 10 min wyrównywania ciśnienia) zawierającym mleczan wapnia (44,2 g/l). Po tej operacji jabłka zawierały wapń w ilości ok. 750 mg/kg. Sama podciśnieniowa impregnacja pozwoliła na uzyskanie stężenia rzędu 1200 mg/kg. Także Anino i wsp. [3] zastosowali podciśnieniową impregnację roztworem glukozy z solą wapniową (10,9 %, 5266 ppm, 10 min + 10 min wyrównywania ciśnienia) do wzbogacania jabłek w wapń. Jego zawartość w materiale odwodnionym wahała się w granicach 1150 ÷ 2050 mg/kg, zatem w ilościach porównywalnych z uzyskanymi w przypadku odwadniania mrożonych gruszek. Moraga i wsp. [20] zastosowali podciśnienie przez pierwsze 10 min osmotycznego odwadniania grejpfrutów w roztworze sacharozy o stężeniu 55 °Bx (30 °C, 180 min) z dodatkiem 0,2 % mleczanu wapnia. Stężenie wapnia w produkcie wzrosło do 561 mg/kg, zatem było na poziomie porównywalnym z wartościami uzyskiwanymi w gruszkach odwadnianych z dodatkiem najniższej dawki soli wapniowych (0,014 M). Zaznaczyć należy, że prowadzenie odwadniania osmotycznego bez dodatku wapnia w roztworze hipertonicznym powoduje jego znaczne ubytki w owocach. Dowiedli tego Peirò-Mena i wsp. [23], którzy odwadniali ananasy w 55-procentowym roztworze sacharozy (30 °C). Zawartość wapnia po dwugodzinnym odwadnianiu zmalała o ponad 80 %.

Wnioski

1. Mrożone gruszki łatwo poddają się odwadnianiu osmotycznemu w roztworze sacharozy o stężeniu 50 °Bx, z dodatkiem 0,014 ÷ 0,072 M mleczanu lub glukonianu wapnia, w przedziale temperatur 20 ÷ 50 °C. Ponad dwukrotny wzrost zawartości

- suchej substancji uzyskano już po 1 h odwadniania. Z uwagi na zawartość suchej substancji nie jest celowe przedłużanie czasu odwadniania ponad 2 ÷ 3 h.
2. Najintensywniejsza migracja wody występowała w pierwszej godzinie procesu. Ubytek wody po tym czasie wahał się w przypadku mleczanu wapnia w granicach 2,36 ÷ 3,50 g H₂O/g p.s.s., a w przypadku glukonianu wapnia – 1,95 ÷ 3,30 g H₂O/g p.s.s.
 3. Nie obserwowano zależności ilości suchej substancji migrującej do owoców od temperatury procesu ani zastosowanej soli. Przyrost suchej masy po 3 h odwadniania w przedziale temperatur 20 ÷ 50 °C i w obecności mleczanu wapnia wynosił w granicach 1,01 ÷ 1,48 g s.s./g p.s.s., a w obecności glukonianu wapnia – 0,92 ÷ 1,56 g s.s./g p.s.s.
 4. W przypadku użycia obydwu związków największą zawartość wapnia w gruszkach, ok. 1700 ÷ 1800 mg/kg, uzyskano po 5 h procesu prowadzonego w temp. 50 °C z użyciem 0,072 M soli. Najintensywniejszy wzrost poziomu wapnia – do zawartości ok. 1300 mg/kg – występował w pierwszej godzinie odwadniania.

Literatura

- [1] Ahmed I., Quazi I.M., Jamal S.: Developments in osmotic dehydration technique for the preservation of fruits and vegetables. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2016, 34, 29-43.
- [2] Ahn J.Y., Kil D.Y., Kong C., Kim B.G.: Comparison of oven-drying methods for determination of moisture content in feed ingredients. *Asian-Australas J. Anim. Sci.*, 2014, 27, 1615-1622.
- [3] Anino S.V., Salvatori D.M., Alzamora S.M.: Changes in calcium level and mechanical properties of apple tissue due to impregnation with calcium salts. *Food Res. Int.*, 2006, 39, 154-164.
- [4] De Assumpção D., Dias M.R., de Azevedo Barros M.B., Fisberg R.M., de Azevedo Barros Filho A.: Calcium intake by adolescents: A population-based health survey. *J. Pediatr. (Rio J.)*, 2016, 92, 251-259.
- [5] Barrera C., Betoret N., Corell P., Fito P.: Effect of osmotic dehydration on the stability of calcium-fortified apple slices (var. Granny Smith): Influence of operating variables on process kinetics and compositional changes. *J. Food Eng.*, 2009, 92, 416-424.
- [6] Barrera C., Betoret N., Fito P.: Ca²⁺ and Fe²⁺ influence on the osmotic dehydration kinetics of apple slices (var. Granny Smith). *J. Food Eng.*, 2004, 65, 9-14.
- [7] Chardonnet C.O., Charron C.S., Sams C.E., Conway W.S.: Chemical changes in the cortical tissue and cell walls of calcium-infiltrated 'Golden Delicious' apples during storage. *Postharvest Biol. Tec.*, 2003, 28, 97-111.
- [8] Ciborowska H., Rudnicka A.: *Dietetyka żywienie zdrowego i chorego człowieka*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2007.
- [9] Ferrari C.C., Carmello-Guerreiro S.M., Bolini H.M.A., Hubinger M.D.: Structural changes, mechanical properties and sensory preference of osmodehydrated melon pieces with sucrose and calcium lactate solutions. *Int. J. Food Prop.*, 2010, 13, 112-130.
- [10] García-Martínez E., Martínez-Monzó J., Camacho M.M., Martínez-Navarrete N.: Characterization of reused osmotic solution as ingredient in new product formulation. *Food Res. Int.*, 2002, 35, 307-313.
- [11] Guiamba I., Ahrne L., Khan M.A.M., Svanberg U.: Retention of β-carotene and vitamin C in dried mango osmotically pretreated with osmotic solution containing calcium or ascorbic acid. *Food Bioprod. Process.*, 2016, 98, 320-326.

- [12] Hofmeyr G.J., Seuc A.H., Betrán A.P., Purnat T.D., Ciganda A., Munjanja S.P., Manyame S., Singata M., Fawcus S., Frank K., Hall D.R., Cormick G., Roberts J.M., Bergel E.F., Drebit S.K., von Dadelszen P., Belizan J.M.: The effect of calcium supplementation on blood pressure in non-pregnant women with previous pre-eclampsia: An exploratory, randomized placebo controlled study. *Pregnancy Hypertens Int. J. Women's Cardiovascular Health*, 2015, 5, 273-279.
- [13] Jang Y.-S., Sim J.J., Ji E., Jeong K.-Y., Kim H.M.: Investigation of lactate calcium salt-induced β -catenin destabilization in colorectal cancer cells. *Life Sci.*, 2015, 139, 160-165.
- [14] Kowalska H., Lenart A., Leszczyk D.: The effect of blanching and freezing on osmotic dehydration of pumpkin. *J. Food Eng.*, 2008, 86, 30-38.
- [15] Kucner A., Klewicki R., Sójka M., Klewicka E.: Osmotic concentration of gooseberry fruit. *Food Technol. Biotechnol.*, 2014, 52 (4), 411-419.
- [16] Lewicki P.P., Le H.V., Pomarańska-Lazuka W.: Effect of pre-treatment on convective drying of tomatoes. *J. Food Eng.*, 2002, 54, 141-146.
- [17] Martín-Diana A.B., Ricoa D., Frías J.M., Barab J.M., Henehana G.T.M., Barry-Ryana C.: Calcium for extending the shelf life of fresh whole and minimally processed fruits and vegetables: A review. *Trends Food Sci. Technol.*, 2007, 18, 210-218.
- [18] Mastrantonio S.D.S., Pereira L.M., Hubinger M.D.: Osmotic dehydration kinetics of guavas in maltose solutions with calcium salt. *Aliment. Nutr.*, 2005, 16, 309-314.
- [19] Mauro M.A., Dellarosa N., Tylewicz U., Tappi S., Laghi L., Rocculi P., Dalla Rosa M.: Calcium and ascorbic acid affect cellular structure and water mobility in apple tissue during osmotic dehydration in sucrose solution. *Food Chem.*, 2016, 195, 19-28.
- [20] Moraga M.J., Moraga G., Fito P.J., Martínez-Navarrete N.: Effect of vacuum impregnation with calcium lactate on the osmotic dehydration kinetics and quality of osmodehydrated grapefruit. *J. Food Eng.*, 2009, 90, 372-379.
- [21] Moreno J., Gonzales M., Zúñiga P., Petzold G., Mella K., Muñoz O.: Ohmic heating and pulsed vacuum effect on dehydration processes and polyphenol component retention of osmodehydrated blueberries (cv. Tifblue). *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2016, 36, 112-119.
- [22] Nambiar S.S., Basu A., Shetty N.P., Rastogi N.K., Prapulla S.G.: Infusion of fructooligosaccharide in Indian gooseberry (*Emblica officinalis*) fruit using osmotic treatment and its effect on the antioxidant activity of the fruit. *J. Food Eng.*, 2016, 190, 139-146.
- [23] Peiró-Mena R., Cammacho M.M., Martínez-Navarrete N.: Compositional and physicochemical changes associated to successive osmodehydration cycles of pineapple (*Ananas comosus*). *J. Food Eng.*, 2007, 79, 842-849.
- [24] Silva K.S., Fernandes M.A., Mauro M.A.: Effect of calcium on the osmotic kinetics and quality of pineapple. *J. Food Eng.*, 2014, 134, 37-44.
- [25] Silva K.S., Fernandes M.A., Mauro M.A.: Osmotic dehydration of pineapple with impregnation of sucrose, calcium and ascorbic acid. *Food Bioprocess. Technol.*, 2014, 7, 385-397.
- [26] Torres J.D., Talens P., Escriche I., Chiralt A.: Influence of process conditions on mechanical properties of osmotically dehydrated mango. *J. Food Eng.*, 2006, 74, 240-246.
- [27] Van Buggenhout S., Grauwet T., van Loey A., Hendrickx M.: Use of pectinmethylesterase and calcium in osmotic dehydration and osmodehydrofreezing of strawberries. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, 226, 1145-1154.
- [28] Wojtczak M.: Content and composition of insoluble matter in white sugar. *Zuckerind*, 2006, 131, 567-571.

**OSMOTIC DEHYDRATION OF FROZEN PEARS IN SACCHAROSE SOLUTIONS WITH
SELECTED CALCIUM SALTS ADDED**

S u m m a r y

Osmotic dehydration can be utilized, among other things, as a technique to supplement fruits and vegetables with calcium, which beneficially affects their quality and nutritional value. The objective of the research study was to determine the effect of the selected process parameters (temperature, time, and calcium salts concentration) on the course of osmotic dehydration of frozen pears and the calcium level in the dehydrated material. In the experiments, 50 °Bx saccharose solutions were used containing 0.014-0.072 M calcium lactate or gluconate; the temperature of the solutions ranged between 20 and 50 °C. It was proved that the frozen pears were easy to dehydrate under the tested conditions. In all the variants used, the dry matter content increased more than twice in just one hour after dehydration. After 2-3 hours, the increase in the dry matter content was insignificant. No dependence was found between the amount of solids migrating into the fruits from the syrup and the process temperature nor between it and the kind of salt used. In the presence of calcium lactate, the value of the gain in solids ranged between 1.01 ÷ 1.48 g d.m./g i.d.m., and in the presence of calcium gluconate between 0.92 ÷ 1.56 g d.m./g i.d.m. After the first hour of dehydration at a temperature of 20, 30, 40, and 50 °C, as for the calcium lactate, the mean water loss amounted to: 2.43; 2.70; 2.70 and 2.84 g H₂O/g i.d.m, respectively; in the case of calcium gluconate, it was: 2.27; 2.74; 2.78 and 2.50 g H₂O/g i.d.m. During the same time, the highest increase occurred in the calcium level in the fruits although it was also reported at the subsequent stages. The highest level of calcium was recorded after 5 hours of the process carried out at 50 °C with the use of 0.072 M calcium gluconate: the amount of calcium was 1808 mg/kg. Under the same conditions, in the presence of calcium lactate, the content of calcium increased to 1720 mg/kg. After one-hour dehydration, for the two salts, the calcium level was approx. 1300 mg/kg.

Key words: frozen pears, osmotic dehydration, calcium, water loss, gain in solids ☒

ALEKSANDRA M. KOCOT, MONIKA S. MRUK,
MAGDALENA A. OLSZEWSKA

**FLUORESCENCYJNA HYBRYDYZACJA *IN SITU*
W IDENTYFIKACJI I OCENIE AKTYWNOŚCI FIZJOLOGICZNEJ
LACTOBACILLUS SPP. W SOKU Z JAGÓD GOJI**

Streszczenie

W związku z popularyzacją trendu „Super Food” konsumenci oczekują obecności na rynku produktów o szerokim spektrum oddziaływania na organizm człowieka. Sok z jagód goji charakteryzuje się wieloma dobroczynnymi właściwościami, a wzbogacenie go w potencjalnie probiotyczne kultury *Lactobacillus* spp. może dodatkowo zwiększyć jego wartość biologiczną pod warunkiem zachowania przez szczepy żywotności. Celem pracy była identyfikacja i ocena aktywności fizjologicznej komórek *Lactobacillus* spp. w soku z jagód goji z zastosowaniem metody fluorescencyjnej hybrydyzacji *in situ* (FISH). W celu identyfikacji *Lactobacillus* spp. przeprowadzono hybrydyzację z sondami oligonukleotydowymi rRNA, w tym z sondą dla domeny Eubacteria (Eub338), nonsensowną (Non338), a także dla grupy bakterii fermentacji mlekowej (Lab158) i 11 sond specyficznych dla różnych gatunków z rodzaju *Lactobacillus*. Analizę aktywności fizjologicznej komórek *Lactobacillus* spp. w soku z jagód goji przeprowadzono sondą Eub338 bezpośrednio po zaszczepieniu oraz 3., 8., 15., 22. i 29. dnia przechowywania w temp. 20 °C (± 2 °C) oraz 6 °C i porównano z wynikami metody płytkowej. Metoda FISH pozwoliła na określenie przynależności gatunkowej 8 z 9 badanych szczepów, które zaklasyfikowano do *L. plantarum* oraz *L. brevis*. Wykazano ponadto, że w wyniku przechowywania soku z jagód goji w temp. 20 °C (± 2 °C) aktywność fizjologiczna komórek podlegała znacznym zmianom, czyli zmniejszyła się w ostatnim dniu przechowywania i po porównaniu z wynikami metody płytkowej można wskazać na stan niehodowalności komórek. Natomiast po przechowywaniu w temp. 6 °C aktywność fizjologiczna była stabilna, gdyż liczba komórek utrzymywała się na wysokim poziomie do ostatniego dnia przechowywania. Badania przeprowadzone w tym zakresie wskazują na przydatność metody FISH w detekcji i poznawaniu fizjologii pałeczek *Lactobacillus* spp.

Słowa kluczowe: *Lactobacillus* spp., fluorescencyjna hybrydyzacja *in situ*, identyfikacja, aktywność fizjologiczna

Wprowadzenie

Fluorescencyjna hybrydyzacja *in situ* (FISH) jest dobrze poznana w kontekście identyfikacji drobnoustrojów, ma jednak szersze spektrum aplikacji, jak np. analizę aktywności fizjologicznej komórek drobnoustrojów [17]. W tym przypadku FISH umożliwia detekcję komórek bez względu na to, czy są hodowalne, czy nie i pozwala porównać sygnał z FISH z tempem wzrostu komórek. W metodzie stosowane są sondy, czyli krótkie (15 ÷ 30) sekwencje oligonukleotydowe znakowane barwnikami fluorescencyjnymi w pozycji 5', które hybrydują z komplementarnymi sekwencjami rRNA komórek bakteryjnych [3, 6]. Intensywność fluorescencji komórek może być zatem wykorzystana jako wskaźnik ogólnej aktywności fizjologicznej, ponieważ w trakcie wzrostu jest on sprzężony z wydajnością syntezy białek i w związku z tym liczbą rybosomów zawierających rRNA [7]. Potencjał FISH jako odpowiednika aktywności fizjologicznej komórek zależy jednak od szybkości dekompozycji rRNA po śmierci komórek, na którą wpływ ma poziom enzymów katalizujących rozpad RNA - RNAz oraz stopień permeabilizacji błon cytoplazmatycznych [17].

Rozszerzenie asortymentu żywności o tzw. żywność „Super Food” jest wynikiem zwiększonego zapotrzebowania konsumenta na żywność funkcjonalną, czyli pełniącą wielorakie funkcje w organizmie człowieka. Szczególnie ważny jest aspekt prozdrowotny żywności. Jedną z naturalnych i szeroko dostępnych form takiej żywności są produkty fermentowane, a wśród nich fermentowane soki warzywne i warzywno-owocowe. Coraz większą popularnością cieszą się także soki z owoców w Polsce niespotykanych, jak np. z jagód goji. Owoce te pochodzą z Chin, Tybetu oraz Mongolii i zaliczane są do tzw. „super żywności”. W medycynie azjatyckiej dobroczynne właściwości tych owoców znane są od 2300 lat [13]. Charakteryzują się wysoką zawartością witaminy C, szeregiem witamin z grupy B i związków mineralnych. Jagody goji są także bogatym źródłem polifenoli, czyli bioaktywnych związków o właściwościach antyoksydacyjnych, spośród których wymienić można kwercetynę, rutynę, kwas kawowy i kwas chlorogenowy [16]. Wysoką aktywność antyoksydacyjną owoce te zawdzięczają również kompleksowi LBP (*Lycium Barbarum Polysaccharides*), który stymuluje układ odpornościowy [1, 21]. Ponadto aktywność tego kompleksu opóźnia procesy starzenia się organizmu, a także hamuje objawy wielu stanów chorobowych [1].

Celem pracy była identyfikacja izolatów pałeczek fermentacji mlekowej z zastosowaniem FISH, a także zastosowanie tej metody w ocenie aktywności fizjologicznej *Lactobacillus* spp. w soku z jagód goji podczas 29-dniowego przechowywania w temp. 20 °C (± 2 °C) i w 6 °C. Aktywność fizjologiczną komórek określono bezpośrednio po zaszczepieniu oraz 3., 8., 15., 22. i 29. dnia przechowywania i porównano z wynikami metody płytkowej.

Materiały i metody badań

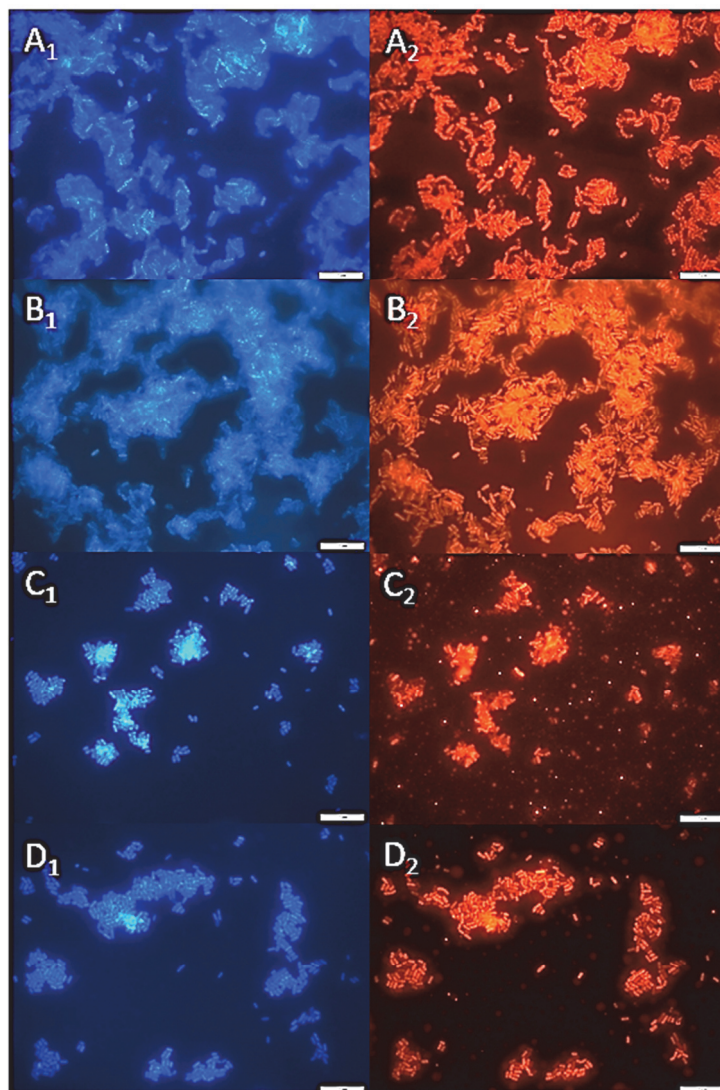
Materiał doświadczalny stanowiło 9 izolatów pałeczek fermentacji mlekowej, z których 8 wyizolowano z piekarskich razowych zakwasów żytnich pochodzących z różnych regionów Polski i jeden z kiszonych ogórków (nr 5.1). Bakterie te poddano fluorescencyjnej hybrydyzacji *in situ* z użyciem sond oligonukleotydowych znakowanych fluorescencyjnie (Bionovo). Zastosowano sondę dla domeny Eubacteria: 5' GCT GCC TCC CGT AGG AGT 3' znakowana cyjaniną 3 (Eub338) [2], jako kontrolę negatywną zastosowano sondę nonsensowną: 5' ACT CCT ACG GGA GGC AGC 3' znakowana cyjaniną 3 (Non338) [25], sondę dla bakterii fermentacji mlekowej: 5' GGT ATT AGC AYC TGT TTC CA 3' znakowana cyjaniną 3 (Lab158) [3] oraz 11 sond specyficznych dla różnych gatunków z rodzaju *Lactobacillus*: *L. brevis*: 5' CAT TCA ACG GAA GCT CGT TC 3' znakowana cyjaniną 3 (Lbre) [4], *L. casei/L. paracasei*: 5' GTT CCA TGT TGA ATC TCG G 3' znakowana cyjaniną 5 (Lpara) [4], *L. hilgardii*: 5' CAA CTT CAT TGA CCA AGA CGCG 3' znakowana cyjaniną 5 (Lhilg) [4], *L. plantarum*: 5' CCA ATC AAT ACC AGG AGT TCG 3' znakowana cyjaniną 3 (Lplan) [4], *L. plantarum*: 5' CCG TCA ATA CCT GAA CAG 3' znakowana cyjaniną 3 (LbpV3) [10], *L. curvatus*: 5' ATG ATA ATA CCC 3' znakowana cyjaniną 3 (Lcur) [6]; *L. fermentum*: 5' GCG ACC AAA ATC AAT CAG G 3' znakowana cyjaniną 3 (Lbfr) [23], *L. sanfranciscensis*: 5' TAA GAA TCA ATT GGG CGA C 3' znakowana cyjaniną 3 (Lbsa) [24], *L. acidophilus*: 5' TCT TTC GAT GCA TCC ACA 3' znakowana cyjaniną 3 (Lba) [24], *L. amylovorus*: 5' GTA AAT CTG TTG GTT CCG C 3' znakowana cyjaniną 3 (Lbam) [9], *L. delbrueckii*: 5' AAG GAT AGC ATG TCT GCA 3' znakowana 6-karboksyfluoresceiną - 6-FAM (Lbd) [12]. Szczepy przechowywano w mikrobankach (Microbank™, Pro-Lab Diagnostics), natomiast uaktywniano w pożywce MRS-bulion (Merck) po 24 h hodowli w temp. 30 °C. Uaktywnione szczepy stosowano do zaszczepiania 50 ml soku z jagód goji w postaci 3 % inokulum. W badaniach zastosowano 100-procentowy pasteryzowany sok bez dodatku cukru firmy EkaMedica. Soki przechowywano przez 29 dni w dwóch wariantach temperaturowych – w temp. 20 °C (± 2 °C) oraz w 6 °C. Próbkę soku pobierano bezpośrednio po zaszczepieniu oraz 3., 8., 15., 22. i 29. dnia przechowywania i wykonywano analizę ilościową z zastosowaniem FISH i sondy Eub338 znakowanej cyjaniną 3 oraz posiewów płytkowych. Ta sama procedura FISH posłużyła identyfikacji oraz ocenie ilościowej komórek bakteryjnych w poszczególnych dniach przechowywania soku z jagód goji. Komórki bakteryjne osadzone na filtrach (Ø 13 mm, 0,22 µm; Isopore, Millipore, Darmstadt, Germany) z zastosowaniem wieży filtracyjnej (Merck Millipore) poddawano hybrydyzacji z sondami w następujących warunkach: temp. 48 °C, 3 h. Następnie wypłukiwano nadmiar sondy (48 °C, 15 min) i zabarwiano DAPI (4',6-diamidyno-2-fenylindolem, 1 mg/ml, 5 min, temp. 20 °C (± 2 °C), bez dostępu światła), po czym przygotowywano preparaty mikroskopowe. Analizy preparatów

wykonywano przy użyciu mikroskopu epifluorescencyjnego (Olympus BX51), zaopatrzonego we właściwe zestawy filtrów oraz kamerę Digital Colour XC10 (Olympus). Do analizy obrazu i zliczania komórek posłużył program cellSens Dimension 1.5 (Olympus). Komórki liczono z 10 obrazów mikroskopowych, a wyniki wyrażano w log kom./ml. Posiewy powierzchniowe w dwóch powtórzeniach z odpowiednich dziesięciokrotnych rozcieńczeń soku wykonywano na podłożu MRS-agar (Merck) i poddawano inkubacji w temp. 30 °C w warunkach beztlenowych (Anaerocult[®]C, Merck) przez 48 h. Po tym czasie liczono kolonie, a wynik wyrażano w log jtk/ml.

Wyniki i dyskusja

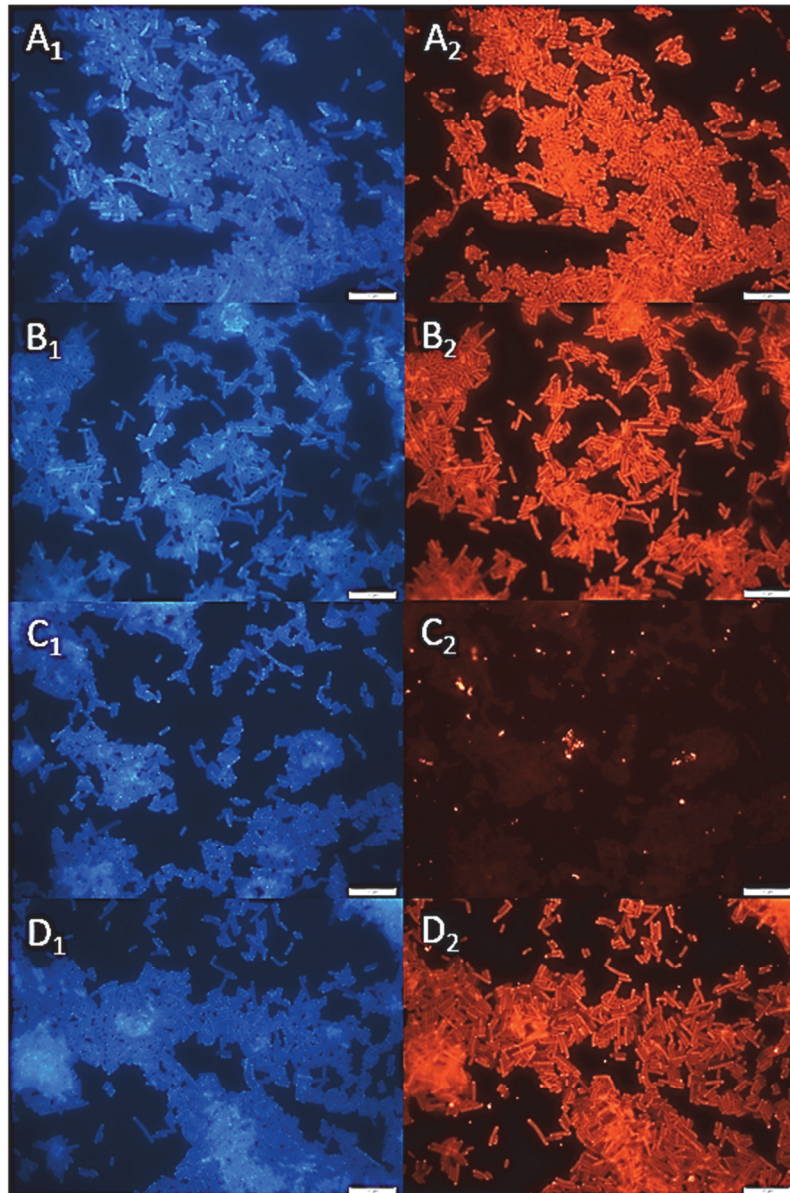
Wszystkie badane izolaty zaklasyfikowano do pałeczek fermentacji mlekowej (Lab158+). Spośród 9 szczepów 5 określono jako *Lactobacillus plantarum* (Lplan/LbpV3+), 3 – jako *Lactobacillus brevis* (Lbrev+), a 1 pozostał taksonomicznie przypisany jedynie do poziomu rodzaju (tab. 1). Przynależność określano na podstawie występowania sygnału fluorescencyjnego po hybrydyzacji ze specyficzną sondą w odniesieniu do kontroli negatywnej i porównaniu z sygnałem barwnika DAPI (fot. 1 i 2). Przydatność metody FISH do identyfikacji bakterii fermentacji mlekowej z fermentowanych surowców pochodzenia roślinnego opisano we wcześniejszych badaniach [19]. Po zastosowaniu tych samych sond również zidentyfikowano dwa typowe dla surowców roślinnych gatunki, *L. plantarum* i *L. brevis*. Ponadto Blasco i wsp. [4] zastosowali FISH z użyciem sond specyficznych dla różnych gatunków z rodzajów *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus* i *Oenococcus* na izolatach pochodzących z moszczu i wina. Oceniono specyficzność sond i wykazano, że za wadliwą fermentację wina odpowiadał *Oenococcus oeni*, natomiast wysoki poziom amin biogennych w winie najprawdopodobniej spowodowany był obecnością gatunku *Lactobacillus brevis*. Metoda FISH została także zastosowana w badaniach różnorodności i rozmieszczenia pałeczek fermentacji mlekowej w serze Stilton [10]. Oprócz sondy dla domeny Eubacteria wykorzystano sondy dla gatunków *Lactobacillus lactis* i *Lactobacillus plantarum*, których rozkład przestrzenny różnił się w zależności od warstwy sera. Biorąc powyższe pod uwagę, potencjał metody FISH nie jest jeszcze wyczerpany. Projektowanie nowych sond dla licznych gatunków z rodzaju *Lactobacillus* oraz znalezienie ich nowych zastosowań w badaniach żywności to zagadnienia ciągle niezbadane.

Ocena aktywności fizjologicznej pozwoliła wykazać dobrą przeżywalność szczepów *Lactobacillus* spp. w soku z jagód goji (rys. 1 i 2). Po przechowywaniu w temp. 6 °C zaobserwowano niewielki przyrost populacji *Lactobacillus* spp. do 8. dnia (rys. 1A, rys. 1B), czyli średnio z 8,09 do 8,32 jednostek logarytmicznych w 1 ml (metoda płytkowa) i z 8,11 do 8,35 jednostek logarytmicznych w 1 ml soku (FISH) (rys. 1C). W ostatnim dniu przechowywania średnia liczba komórek nie obniżyła się poniżej 7,70



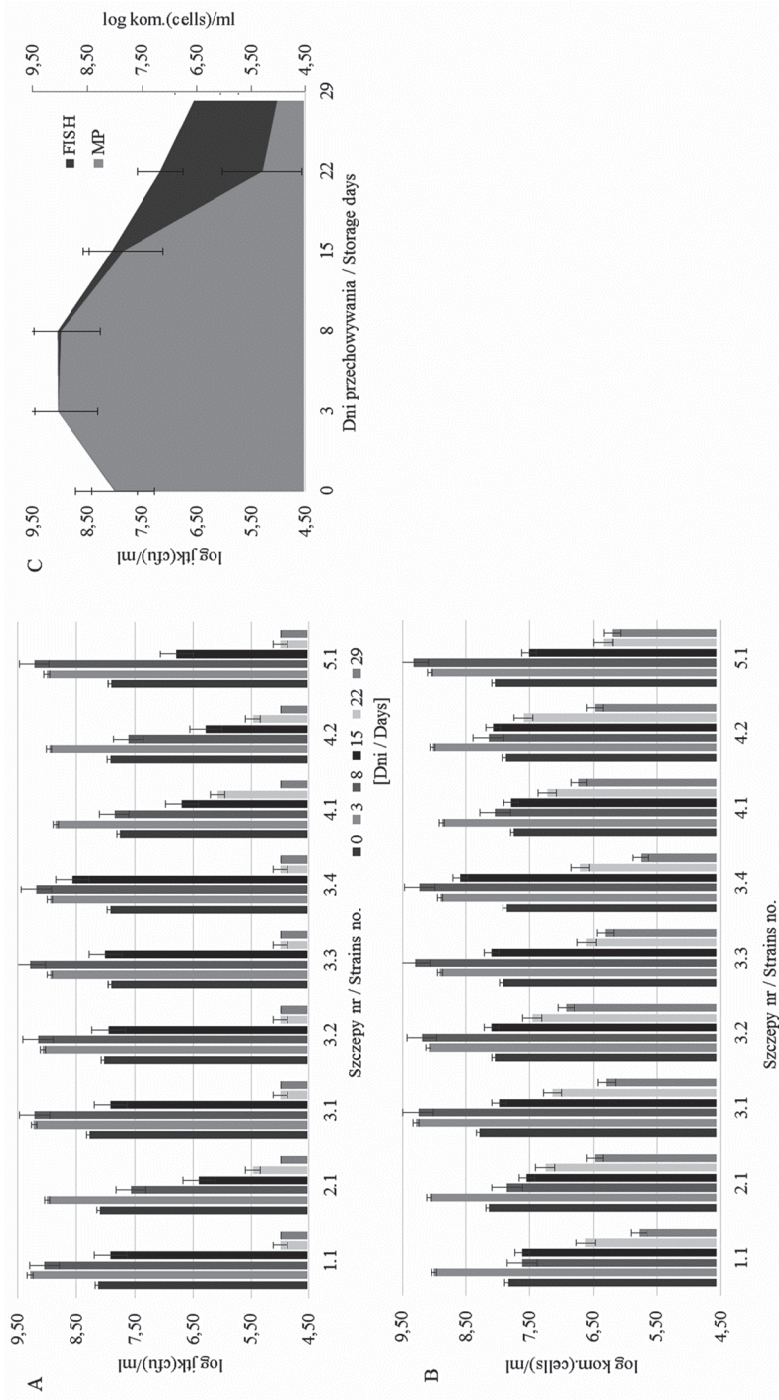
Fot. 1. Fluorescencyjna hybrydyzacja *in situ* *Lactobacillus plantarum* 1.1; komórki barwione DAPI [A₁, B₁, C₁, D₁]; komórki po hybrydyzacji z sondą Eub338 [A₂]; komórki po hybrydyzacji z sondą Lab158 [B₂]; komórki po hybrydyzacji z sondą Lplan [C₂]; komórki po hybrydyzacji z sondą LbpV3 [D₂]

Photo 1. Fluorescent *in situ* hybridization of *Lactobacillus plantarum* 1.1; cells stained with DAPI [A₁, B₁, C₁, D₁]; cells hybridized with Eub338 probe [A₂]; cells hybridized with Lab158 probe [B₂]; cells hybridized with Lplan probe [C₂]; cells hybridized with LbpV3probe [D₂]



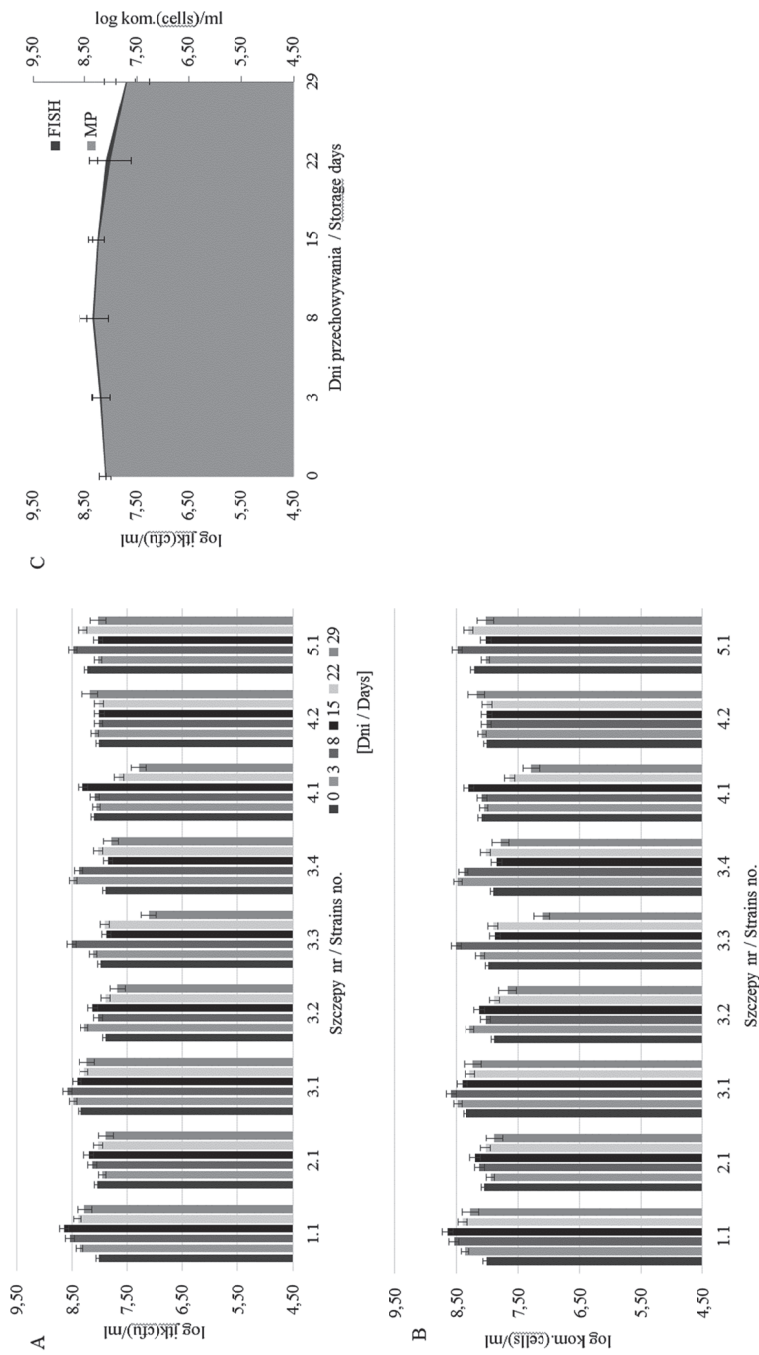
Fot. 2. Fluorescencyjna hybrydyzacja *in situ* *Lactobacillus brevis* 3.2; komórki barwione DAPI [A₁, B₁, C₁, D₁]; komórki po hybrydyzacji z sondą Eub338 [A₂]; komórki po hybrydyzacji z sondą Lab158 [B₂]; komórki po hybrydyzacji z sondą LbpV3 [C₂]; komórki po hybrydyzacji z sondą Lbrev [D₂]

Photo 2. Fluorescent *in situ* hybridization of *Lactobacillus brevis* 3.2; cells stained with DAPI [A₁, B₁, C₁, D₁]; cells hybridized with Eub338 probe [A₂]; cells hybridized with Lab158 probe [B₂]; Lactobacilli cells hybridized with LbpV3 probe [C₂]; cells hybridized with Lbrev probe [D₂]



Rys. 1. Zmiany liczby *Lactobacillus* w soku z jagód goji podczas przechowywania w 6 °C. A – wyniki metody płytkowej dla szczepów; B – wyniki metody FISH dla szczepów; C – wyniki metody płytkowej i FISH wspólnie dla *Lactobacillus* spp.

Fig. 1. Changes in *Lactobacillus* counts in goji berry juice during storage at 6 °C. A – results of plate count method for strains; B – results of FISH method for strains; C – results of plate and FISH method together for *Lactobacillus* spp.



Rys. 2. Zmiany liczby *Lactobacillus* w soku z jagód goji podczas przechowywania w 20 °C (\pm 2 °C). A – wyniki metody płytkowej dla szczepów; B – wyniki metody FISH dla szczepów; C – wyniki metody płytkowej i FISH wspólnie dla *Lactobacillus* spp.

Fig. 2. Changes in *Lactobacillus* counts in goji berry juice during storage at 20 °C (\pm 2 °C). A – results of plate count method for strains; B – results of FISH method for strains; C – results of plate and FISH method together for *Lactobacillus* spp.

Zmiana stanu fizjologicznego komórek w temp. 20 °C (± 2 °C) nastąpiła po szybkim rozwoju populacji do ponad 9 jednostek logarytmicznych, wynikiem czego było brunatnienie soku. Następnie zaobserwowano zamieranie populacji wywołane czynnikami stresowymi, np. wyczerpaniem składników odżywczych soku i tym samym obniżenie aktywności i hodowalności. Natomiast w niskiej temperaturze, wymagającej zaadaptowania się komórek w temp. 6 °C, rozwój oraz zamieranie populacji były mniejsze i spowolnione, osiągając stabilność w środowisku soku z jagód goji.

Badania przeżywalności szczepów z rodzaju *Lactobacillus* w soku prowadzili także Young i wsp. [23], którzy zbadali przeżywalność szczepów *Lactobacillus acidophilus* LA39, *Lactobacillus plantarum* C3, *Lactobacillus casei* A4 i *Lactobacillus delbrueckii* D7 w fermentowanym soku pomidorowym podczas 4 tygodni przechowywania w temp. 4 °C. Analizy ilościowej dokonali z zastosowaniem metody płytkowej. W przypadku szczepów *Lactobacillus acidophilus* LA39 i *Lactobacillus delbrueckii* D7 liczby komórek zmieniły się nieznacznie i wyniosły odpowiednio: 9,15 i 8,91 jednostek logarytmicznych w 1 ml soku. Szczep *Lactobacillus casei* A4 wykazał stosunkowo dużą przeżywalność i w 4. tygodniu liczba komórek była na poziomie 8,23 jednostek logarytmicznych w 1 ml. Zaobserwowano, że spośród badanych szczepów *Lactobacillus plantarum* C3 wykazał najmniejszą przeżywalność, gdyż liczba komórek w ostatnim tygodniu przechowywania soku wyniosła 3,40 jednostek logarytmicznych w 1 ml. Pereira i wsp. [20] zbadali przeżywalność szczepu *Lactobacillus casei* w soku z jabłek nanercza w temp. 4 °C przez 42 dni. Oznaczenia ilościowe wykonali metodą płytkową. Wykazali, że liczba komórek do 21. dnia zwiększyła się z 8,41 do 8,72 jednostek logarytmicznych w 1 ml, a od 35. dnia następowało powolne ich zamieranie, gdyż liczba komórek obniżyła się do 8,62 jednostek logarytmicznych w 1 ml soku. Pomimo stopniowego zamierania populacji, liczba komórek oznaczona w ostatnim dniu nie obniżyła się poniżej 8 jednostek logarytmicznych w 1 ml. Z kolei Yoon i wsp. [22] poddali fermentacji sok z kapusty przez trzy szczepy bakterii fermentacji mlekowej: *Lactobacillus plantarum* C3, *Lactobacillus casei* A4 i *Lactobacillus delbrueckii* D7 oraz zbadali ich przeżywalność podczas późniejszego przechowywania w temp. 4 °C. Liczba komórek *Lactobacillus casei* A4 oraz *Lactobacillus plantarum* C3 po fermentacji wyniosła odpowiednio: 9,04 oraz 9,24 jednostek logarytmicznych w 1 ml. Analiza przeżywalności szczepów pozwoliła zaobserwować zamieranie *Lactobacillus casei* A4 już po 2 tygodniach przechowywania soku. Z kolei szczepy *Lactobacillus plantarum* C3 i *Lactobacillus delbrueckii* D7 odznaczały się lepszą przeżywalnością i po 4 tygodniach przechowywania liczba komórek wynosiła odpowiednio: 7,61 i 5,65 jednostek logarytmicznych w 1 ml badanego soku. Ding i Shan [8] zbadali natomiast przeżywalność 8 szczepów (*Lactobacillus rhamnosus*, *Bifidobacterium longum*, *Lactobacillus salivarius*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus paracasei*, *Bifidobacterium lactis* typu Bi-04 i *Bifidobacterium lactis* Bi-07) w formie

„wolnej” oraz mikrokapsułkowanej w soku jabłkowym i pomarańczowym, przechowywanych przez 6 tygodni w temp. 4 °C. Liczbę komórek oznaczyli w interwałach tygodniowych, stosując metodę płytkową. Wyniki przeżywalności bakterii w obu sokach były zbliżone. Wymienieni autorzy wykazali, że w przypadku formy „wolnej” komórek wszystkie szczepy charakteryzowały się szybkim zamieraniem populacji. W soku pomarańczowym nie stwierdzono obecności żywych komórek po 4, a w soku jabłkowym – po 5 tygodniach przechowywania. W przypadku formy mikrokapsułkowanej komórek zaobserwowano wolniejsze zamieranie szczepów i w obu sokach oznaczono liczbę komórek kształtującą się na poziomie ok. 5 jednostek logarytmicznych w 1 ml soku po 6 tygodniach przechowywania. Również Kocot i wsp. [15] zbadali przeżywalność *Lactobacillus* spp. w fermentowanych sokach warzywnych przechowywanych w temp. 6 °C przez 20 dni. Oznaczenia ilościowe wykonano metodami płytkową oraz barwienia fluorescencyjnego CFDA/PI (dioctan karboksylfluoresceiny/jodek propidyny). Barwienie umożliwiło zróżnicowanie populacji komórek *Lactobacillus* spp. na komórki żywe i martwe na podstawie aktywności wewnątrzkomórkowych esteraz (CFDA) oraz zachowania ciągłości błon cytoplazmatycznych (PI). Wykazano, że przeżywalność pałeczek *Lactobacillus* zależała od soku wybranego do fermentacji oraz od czasu przechowywania. W soku wielowarzywnym i pomidorowym rozwój populacji był bardziej intensywny niż w soku z buraków ćwikłowych. Sok buraczany powodował największe zmiany stanu fizjologicznego komórek. Kocot i wsp. [14] zbadali także przeżywalność *Lactobacillus* spp. w soku aloesowym przechowywanym przez 32 dni w temperaturze pokojowej. Liczebność populacji określono metodami płytkową oraz barwienia fluorescencyjnego LIVE/DEAD BacLight™ Viability Kit, które umożliwiło ocenę stanu fizjologicznego komórek pod względem spójności błon cytoplazmatycznych. Wyniki liczby *Lactobacillus* spp. oznaczone metodą płytkową dowiodły, że rozwój *Lactobacillus* spp. następował do 9. dnia przechowywania, a następnie liczba komórek zmniejszyła się do ok. 6,50 jednostek logarytmicznych w 1 ml soku. Liczba komórek uzyskana z zastosowaniem zestawu LIVE/DEAD była najwyższa między 5. a 19. dniem i również utrzymała się na poziomie 6,50 jednostek logarytmicznych w 1 ml do ostatniego dnia przechowywania, co wskazuje na dobrą przeżywalność pałeczek w soku aloesowym. Zatem badania dotyczące przeżywalności szczepów z rodzaju *Lactobacillus* stanowią ich pierwszą kwalifikację do produkcji soków z dodatkiem kultur probiotycznych. Dalszych badań wymaga jednak określenie prozdrowotności wybranego szczepu/soku oraz oceny atrakcyjności sensorycznej tego rodzaju produktu.

Wnioski

1. Zastosowanie metody fluorescencyjnej hybrydyzacji *in situ* (FISH) umożliwiło identyfikację pałeczek fermentacji mlekowej wyizolowanych z surowców pocho-

- dzenia roślinnego. Przynależność gatunkową określono w przypadku ośmiu z dziewięciu badanych szczepów.
2. Porównanie wyników metody FISH i metody płytkowej w badaniach aktywności fizjologicznej *Lactobacillus* spp. w soku z jagód goji pozwoliło na wykazanie przydatności metody FISH do tego rodzaju badań.
 3. Temperatura przechowywania soku była czynnikiem, który znacząco wpływał na przeżywalność szczepów *Lactobacillus* spp. w soku z jagód goji. Różnice w liczebności populacji *Lactobacillus* spp. oznaczone w soku przechowywanym w temp. 20 °C (\pm 2 °C) wskazują na utratę hodowalności przez komórki badanych szczepów.

Pracę zaprezentowano podczas VII Sympozjum Naukowego „Probiotyki w żywności”. Kiry k. Zakopanego, 26 - 28.04.2017 r.

Badania finansowane w ramach projektu nr 2014/13/D/NZ9/04803 przez Narodowe Centrum Nauki oraz z funduszy na działalność statutową (kod finansowy: 17.610.015-300) Katedry Mikrobiologii Przemysłowej i Żywności, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie.

Literatura

- [1] Amagase H., Sun B., Borek C.: *Lycium barbarum* (goji) juice improves *in vivo* antioxidant biomarkers in serum of healthy adults. *Nutr. Res.*, 2009, 29, 19-25.
- [2] Amann R.I., Binder B.J., Olson R.J., Chisholm S.W.: Combination of 16S rRNA targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analysing mixed microbial populations. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990, 56, 1919-1925.
- [3] Ben Amor K., Vaughan E.E., de Vos W.M.: Advanced molecular tools for the identification of lactic acid bacteria. *J. Nutr.*, 2007, 137, 741S-747S.
- [4] Blasco L., Ferrer S., Pardo I.: Development of specific fluorescent oligonucleotide probes for *in situ* identification of wine lactic acid bacteria. *FEMS Microbiol. Lett.*, 2003, 225, 15-123.
- [5] Bogacz K.: Goji – owoc zdrowia i długowieczności. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2009, 9, 33-34.
- [6] Coeuret V., Dubernet S., Bernardeau M., Gueguen M., Vernoux J.P.: Isolation, characterization and identification of lactobacilli focusing, mainly, on cheeses and other dairy products. *Lait*, 2003, 83, 269-306.
- [7] De Vries M., Vaughan E., Kleerebezem M., De Vos W.: Optimising single cell activity assessment of *Lactobacillus plantarum* by fluorescent *in situ* hybridisation as affected by growth. *J. Microbiol. Meth.*, 2004, 59, 109-115.
- [8] Ding W.K., Shan N.P.: Survival of free and microencapsulated probiotic bacteria in orange and apple juices. *Int. Food Res. J.*, 2008, 15, 219-232.
- [9] Ehrmann M., Ludwig W., Schleifer K.H.: Reverse dot blot hybridization: a useful method for the direct identification of lactic acid bacteria in fermented food. *FEMS Microbiol. Lett.*, 1994, 117, 143-149.
- [10] Ercolini D., Hill P.J., Dodd C.E.R.: Development of a fluorescence *in situ* hybridization method for cheese using a 16 rRNA probe. *J. Microbiol. Meth.*, 2003, 52, 267-271.
- [11] Hensiek R., Krupp G., Stackerbrandt E.: Development of diagnostic oligonucleotide probes for four *Lactobacillus* species occurring in the intestinal tract. *Syst. Appl. Microbiol.*, 1992, 15, 123-128.


- [12] Hertel C., Ludwig W., Pot B., Kersters K., Schleifer K.H.: Differentiation of lactobacilli occurring in fermented milk products by using oligonucleotides probes and electrophoretic protein profiles. *Syst. Appl. Microbiol.*, 1993, 16, 463-467.
- [13] Jin M., Huang Q., Zhao K., Shang P.: Biological activities and potential health benefit effects of polysaccharides isolated from *Lycium barbarum* L. *Int J. Biol. Macromol.*, 2013, 54, 16-23.
- [14] Kocot A.M., Olszewska M.A., Gorywoda M., Łaniewska-Trokenheim Ł.: Ocena przeżywalności szczepów *Lactobacillus* spp. w funkcjonalnym soku aloesowym. W: Bezpieczeństwo zdrowotne żywności. Aspekty mikrobiologiczne, chemiczne i ocena towaroznawcza. Red. J. Stadnik, I. Jackowska. Wyd. Naukowe PTTŻ, Kraków 2015, ss. 67-76.
- [15] Kocot A.M., Olszewska M.A., Błaszczyk M., Łaniewska-Trokenheim Ł.: Ocena przeżywalności pałeczek *Lactobacillus* spp. w fermentowanych sokach warzywnych przechowywanych chłodniczo. Zagadnienia aktualnie poruszane przez młodych naukowców 5. Red. M. Kuczera, K. Piech, Creativetime, Kraków 2016, ss. 20-23.
- [16] Kulczyński B., Gramza-Michałowska A.: Kompleks polisacharydowy jagód goji (*Lycium barbarum*) jako element fitoterapii – przegląd literatury. *Post. Fitoter.*, 2014, 4, 247-251.
- [17] Lahtinen S., Gueimonde M., Ouwehand A., Reinikainen J., Salminen S.: Comparison of methods to enumerate probiotic bifidobacteria in a fermented food product. *Food Microbiol.*, 2006, 23, 571-577.
- [18] Oliver J.D.: The viable but nonculturable state in bacteria. *J. Microbiol.*, 2005, 43, 93-100.
- [19] Olszewska M.A., Kocot A.M., Łaniewska-Trokenheim Ł.: Physiological functions at single-cell level of *Lactobacillus* spp. isolated from traditionally fermented cabbage in response to different pH conditions. *J. Biotechnol.*, 2015, 200, 19-26.
- [20] Pereira A.L.F., Maciel T.C., Rodrigues S.: Probiotic beverage from cashew apple juice fermented with *Lactobacillus casei*. *Food Res. Int.*, 2010, 44, 1276-1283.
- [21] Qian J.Y., Liu D., Huang A.G.: The efficiency of flavonoids in polar extracts of *Lycium chinense* Mill fruits as free radical scavenger. *Food Chem.*, 2004, 87, 283-8.
- [22] Yoon K., Woodams E., Hang Y.: Production of probiotic cabbage juice by lactic acid bacteria. *Biores. Technol.*, 2006, 97, 1427-1430.
- [23] Young Yoon K., Woodams E.E., Hang Y.D.: Probiotication of tomato juice by lactic acid bacteria. *J. Microbiol.*, 2004, 42, 315-318.
- [24] Vogel R., Bocker G., Stolz P., Ehrmann M., Fanta D., Ludwig W., Pot B., Kersters K., Schleifer K.H., Hammes W.: Identification of lactobacilli from sour-dough and description of *Lactobacillus pontis* sp. nov. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 1994, 44, 223-239.
- [25] Wallner G., Amann R., Beisker W.: Optimizing fluorescent *in situ* hybridisation with rRNA-targeted oligonucleotide probes for flow cytometric identification of microorganisms. *Cytometry*, 1993, 14, 136-143.

FLUORESCENT *IN SITU* HYBRIDIZATION APPLIED TO IDENTIFY AND EVALUATE PHYSIOLOGICAL ACTIVITY OF *LACTOBACILLUS* SPP. IN GOJI BERRY JUICE

Summary

Due to the popularization of the "Super Food" trend, consumers expect the presence in the market of products with a broad spectrum of impact on the human body. The goji berry juice is characterized by many beneficial properties, and enriching it with potentially probiotic strains of *Lactobacillus* spp. can further enhance its nutritional value provided the strains remain viable. The objective of the research study was to identify and evaluate the physiological activity of *Lactobacillus* spp. in goji berry juice using a fluorescent *in situ* hybridization (FISH) method. In order to identify *Lactobacillus* spp., the *in situ* hybridization was conducted with rRNA oligonucleotide probes including the domain-specific probe Eubacteria (Eub338), the nonsense probe (Non338), the probes specific for lactic acid bacteria (Lab158) group as well as 11 species-specific probes for different *Lactobacillus* species. The analysis of the physiological

activity of *Lactobacillus* spp. cells in goji berry juice was carried out using the probe Eub338 immediately after the inoculation and on the 3rd, 8th, 15th, 22nd, and 29th day of storage at a 20 °C (\pm 2 °C) and at 6 °C; the analysis results were compared with the results of the plate count method. The FISH method made it possible to determine the species where 8 out of 9 strains tested belonged to; those bacteria were classified as *L. plantarum* and *L. brevis*. In addition, it was proved that the physiological activity of the cells underwent significant changes resulting from storing the goji berry juice at a 20 °C (\pm 2 °C), i.e. it decreased on the last day of storage. Comparing those results with the results of the plate method, the non-culturability of the cells may be suggested. However, after storing the juice at 6 °C, its physiological activity was stable as the cell count was high until the last day of storage. Research conducted in this area indicates that the FISH method is useful for detecting and analyzing the physiology of *Lactobacillus* spp.

Key words: *Lactobacillus* spp., fluorescent *in situ* hybridization, identification, physiological activity 

IZABELA PODGÓRSKA, EWA SOLARSKA

OCENA JAKOŚCI MIKROBIOLOGICZNEJ HERBAT ZIOŁOWYCH W SASZETKACH

Streszczenie

Celem badań było określenie mikrobiologicznego zanieczyszczenia herbat ziołowych w saszetkach, dostępnych w placówkach sprzedaży detalicznej w Lublinie oraz określenie składu jakościowego występujących w nich grzybów mitosporowych. Badaniami objęto 7 rodzajów herbat ziołowych z takich surowców, jak: melisa, pokrzywa, mięta, koper włoski, lipa, rumianek oraz szalwia. W przeprowadzonym doświadczeniu oznaczono ogólną liczbę bakterii, drożdży, grzybów mitosporowych i bakterii z gatunku *Escherichia coli* oraz wykonano analizę na obecność pałeczek *Salmonella* i gronkowców koagulazododatnich. Stwierdzono, że ogólna liczba bakterii mezofilnych tlenowych, drożdży i grzybów mitosporowych mieściła się w zakresie odpowiednio [$\text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$]: $10^3 \div 10^7$, $10^3 \div 10^4$ oraz $10^2 \div 10^5$. Herbaty ziołowe w saszetkach zawierające pokrzywę oraz mięte były najbardziej zanieczyszczone przez bakterie i grzyby mitosporowe. Nie spełniały one wymagań czystości mikrobiologicznej zawartych w Farmakopei Polskiej (wyd. X). Skład jakościowy grzybów mitosporowych w badanych suszach roślinnych był zróżnicowany, należały one łącznie do 10 rodzajów, takich jak: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Botrytis*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium*, *Phoma*, *Rhizopus*, *Trichoderma*. We wszystkich ocenianych próbach herbat ziołowych największy udział miały grzyby z rodzajów *Aspergillus*, *Fusarium* i *Penicillium*. Zastrzeżenia budził stan sanitarno-higieniczny herbat z suszu pokrzywy i mięty, w których wykryto skażenie przez bakterie *E. coli* na poziomie $10^2 \text{ jtk} \cdot \text{g}^{-1}$. W żadnej z badanych prób nie stwierdzono natomiast obecności bakterii *Salmonella* oraz gronkowców koagulazododatnich.

Słowa kluczowe: zioła suszone, jakość mikrobiologiczna, bakterie, drożdże, grzyby mitosporowe

Wprowadzenie

Susze roślinne to bogaty asortyment produktów, takich jak przyprawy, używki i zioła, które cechują się małą zawartością wody oraz zróżnicowaną mikroflorą. Na rodzaj mikroflory obecnej w ziołach wpływ ma organ rośliny wykorzystywany do

Mgr inż. I. Podgórska, prof. dr hab. E. Solarzka, Katedra Biotechnologii, Żywności Człowieka i Towaroznawstwa Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin. Kontakt: izapodg@gmail.com

suszenia. Zanieczyszczenie mikrobiologiczne jest bowiem skutkiem odmiennego kontaktu każdej części rośliny ze środowiskiem zewnętrznym podczas uprawy oraz możliwości wtórnego zanieczyszczenia mikrobiologicznego w czasie suszenia i składowania [18]. Nieodpowiednie metody uprawy i zbioru roślin, następnie ich niewłaściwe suszenie, przedłużone magazynowanie oraz nieprzestrzeganie zasad higieny w czasie przetwarzania suszy roślinnych mogą prowadzić do mikrobiologicznego zanieczyszczenia ziół. Susze ziołowe mogą być zanieczyszczone przez szeroką gamę mikroorganizmów, takich jak bakterie, drożdże i liczne gatunki grzybów mitosporowych, które są odpowiedzialne za psucie surowców i produkcję niebezpiecznych mikotoksyn. Wzrost wykorzystania suszonych ziół może prowadzić zatem do zwiększenia spożycia mikotoksyn, a tym samym przyczynić się do pogorszenia stanu zdrowia ludzi [2, 19]. Wielu autorów stwierdza występowanie na ziołach głównie grzybów z rodzajów *Aspergillus* i *Penicillium*, którym przypisuje się największą szkodliwość. Liczne badania wskazują też na duży stopień zanieczyszczenia ziół przez grzyby z rodzajów: *Alternaria*, *Cladosporium*, *Rhizopus*, *Mucor*, *Fusarium*, *Septoria* czy *Verticillium* [3, 4, 15, 21].

Rośliny od wieków stosowane są w terapii wielu schorzeń na całym świecie i odgrywają ważną rolę w tradycyjnej medycynie. Suszone zioła czy leki roślinne nie powinny być postrzegane jako proste narzędzie medycyny naturalnej, ponieważ są one klasą produktów, które muszą spełniać określone wymagania pod względem jakości, bezpieczeństwa i skuteczności działania. Herbaty ziołowe niespełniające wymagań jakościowych w aspekcie czystości mikrobiologicznej i bezpieczeństwa zdrowotnego mogą wpływać negatywnie na organizm.

Celem niniejszej pracy była ocena czystości mikrobiologicznej wybranych herbat ziołowych w saszetkach, dostępnych w placówkach sprzedaży detalicznej oraz określenie składu jakościowego występujących w nich grzybów mitosporowych.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiło 7 rodzajów herbat ziołowych w saszetkach dostępnych w obrocie handlowym, tj. melisa, pokrzywa, mięta, koper włoski, lipa, rumianek oraz szalwia. Wszystkie herbaty pochodziły od tego samego producenta, zakupiono je w różnych placówkach handlu detalicznego w Lublinie, a zakupu dokonano w jednym terminie. Dany rodzaj herbaty ziołowej reprezentowały 3 opakowania jednej partii produkcyjnej. Wszystkie herbaty ziołowe w oryginalnych pudełkach zawierały po 20 saszetek. Z każdego opakowania odważono sterylnie 10 g ziół wydobytych z saszetki do kolby z 90 cm³ płynu do rozcieńczeń zawierającego NaCl i pepton. Zawartość kolb wytrząsano 2 min i uzyskiwano w ten sposób rozcieńczenie wyjściowe, a następnie sporządzano kolejne rozcieńczenia dziesięciokrotne.

Analiza mikrobiologiczna herbat ziołowych w saszetkach obejmowała: ogólną liczbę bakterii mezofilnych tlenowych – według PN-ISO 4833:2004 [13], liczbę drożdży i grzybów mitosporowych – według PN-ISO 21527-2:2009 [12], liczbę bakterii *Escherichia coli* – według PN ISO 16649-2:2004 [10], obecność pałeczek *Salmonella* sp. – według PN-ISO 6579:2003 [14] i gronkowców koagulazododatnich – według PN-EN ISO 6888-1:2001 [11]. Ponadto na podstawie cech makro- i mikroskopowych kolonii [8, 17, 20] określano skład jakościowy grzybów mitosporowych wyizolowanych z badanych próbek herbat ziołowych.

Posiewy przeprowadzano w trzech powtórzeniach, przy czym jedno powtórzenie stanowił posiew z jednej naważki z opakowania danego rodzaju herbaty, następnie obliczano średnią arytmetyczną. Liczbę drobnoustrojów wyrażano jako jednostki tworzące kolonie w 1 g produktu [$\text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$]. W pracy wyniki dotyczące liczby drobnoustrojów przedstawiono w postaci logarytmicznej – $\log \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$.

Wyniki i dyskusja

Wyniki oceny zanieczyszczenia mikrobiologicznego badanych herbat ziołowych przez bakterie, drożdże i grzyby mitosporowe zamieszczono w tab. 1. Poszczególne rodzaje herbat ziołowych różniły się między sobą zanieczyszczeniem przez mikroorganizmy. Liczba bakterii mezofilnych tlenowych zawierała się w przedziale od $3,92 \log \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ ($8,3 \times 10^3 \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$) w lipie do $7,62 \log \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ ($4,2 \times 10^7 \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$) w pokrzywie. W badanym materiale liczba drożdży wahała się od $2,11 \log \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1,3 \times 10^2 \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$) w melisie do $4,92 \log \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ ($8,4 \times 10^4 \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$) w mięcie. Liczba grzybów mitosporowych wynosiła od $2,68 \log \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ ($4,8 \times 10^2 \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$) w lipie do $5,54 \log \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ ($3,5 \times 10^5 \text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$) w mięcie.

W tab. 2. przedstawiono skład jakościowy grzybów mitosporowych wyizolowanych z ocenianych herbat ziołowych w saszetkach. Grzyby mitosporowe obecne w badanym materiale należały łącznie do 10 rodzajów: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Botrytis*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium*, *Phoma*, *Rhizopus*, *Trichoderma*. Stwierdzono, że najbardziej zróżnicowany był skład jakościowy grzybów herbat z mięty i pokrzywy. We wszystkich badanych herbatach ziołowych w saszetkach stwierdzono obecność grzybów mitosporowych z trzech rodzajów: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*.

Stan sanitarno-higieniczny herbat ziołowych jest ważny z uwagi na bezpieczeństwo zdrowotne konsumentów. Wykazano (tab. 3), że w próbkach herbat z pokrzywy i mięty wykryto zanieczyszczenie bakteriami *E. coli*. W żadnej z badanych próbek nie występowały natomiast pałeczki *Salmonella* sp. oraz gronkowce koagulazododatnie.

Tabela 1. Ogólna liczba bakterii mezofilnych tlenowych, drożdży i grzybów mitosporowych w badanych herbatach ziołowych w saszetkach

Table 1. Total count of mesophilic aerobic bacteria, yeasts, and mitosporic fungi in herbal tea tested

Herbata ziołowa Herbal tea	Ogólna liczba bakterii [log jtk·g ⁻¹] Total count of bacteria [log cfu·g ⁻¹]	Drożdże [log jtk·g ⁻¹] Yeast [log cfu·g ⁻¹]	Grzyby mitosporowe [log jtk·g ⁻¹] Mitosporic fungi [log cfu·g ⁻¹]
Melisa / Lemon balm	5,46 ± 0,082	2,11 ± 0,115	4,49 ± 0,227
Pokrzywa / Nettle	7,62 ± 0,321	4,43 ± 0,445	5,04 ± 0,267
Mięta / Mint	7,46 ± 0,236	4,92 ± 0,183	5,54 ± 0,255
Koper włoski / Fennel	4,63 ± 0,173	2,94 ± 0,226	3,32 ± 0,199
Lipa / Linden	3,92 ± 0,165	2,81 ± 0,132	2,68 ± 0,151
Rumianek / Chamomile	4,61 ± 0,108	3,64 ± 0,435	4,58 ± 0,211
Szałwia / Sage	4,51 ± 0,282	2,88 ± 0,174	3,04 ± 0,197

Objaśnienie / Explanatory note:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviations; n = 3.

Tabela 2. Skład jakościowy grzybów mitosporowych w badanych herbatach ziołowych w saszetkach

Table 2. Qualitative composition of mitosporic fungi in herbal tea tested

Wyizolowany grzyb mitosporowy Isolated mitosporic fungi	Procentowy udział w ogólnej liczbie grzybów wyizolowanych z badanych herbat ziołowych Percentage content in total count of isolated mitosporic fungi from herbal tea						
	Melisa Lemon balm	Pokrzywa Nettle	Mięta Mint	Koper włoski Fennel	Lipa Linden	Rumianek Camomile	Szałwia Sage
<i>Alternaria</i> sp.	14,6	12,4	11,7	15,3	-	-	-
<i>Aspergillus</i> sp.	31,9	20,1	18,8	27,3	42,3	26,8	32,8
<i>Botrytis</i> sp.	-	6,8	9,7	7,6	-	12,7	-
<i>Cladosporium</i> sp.	9,7	-	6,1	-	-	-	-
<i>Fusarium</i> sp.	14,1	15,6	13,7	19,3	20,2	24,9	25,6
<i>Mucor</i> sp.	-	5,1	3,9	-	-	-	-
<i>Penicillium</i> sp.	29,7	26,1	19,5	30,5	37,5	27,3	41,6
<i>Phoma</i> sp.	-	4,6	5,6	-	-	-	-
<i>Rhizopus</i> sp.	-	9,3	7,1	-	-	-	-
<i>Trichoderma</i> sp.	-	-	3,9	-	-	8,3	-

Herbaty ziołowe pod względem czystości mikrobiologicznej powinny odpowiadać wymaganiom zatwierdzonym przez określone normy producenta. W badaniach własnych oceniano produkty ziołowe przeznaczone do przygotowywania naparów z użyciem wrzącej wody. Według wymagań Farmakopei Polskiej, wyd. X [6], w takich

produktach ogólna liczba drobnoustrojów tlenowych powinna być nie większa niż 10^7 jtk·g⁻¹, ogólna liczba pleśni i drożdży nie większa niż 10^5 jtk·g⁻¹, a liczba bakterii *E. coli* nie większa niż 10^3 jtk·g⁻¹. W przeprowadzonych badaniach własnych podanych wymagań nie spełniły herbaty ziołowe w saszetkach, zawierające pokrzywę i miętę.

Tabela 3. Wskaźniki sanitarno-higieniczne badanych herbat ziołowych w saszetkach

Table 3. Hygienic parameters of herbal tea tested

Herbata ziołowa Herbal tea	<i>E. coli</i> [log jtk·g ⁻¹] [log cfu·g ⁻¹]	<i>Salmonella</i> sp. [w 25 g] [in 25 g]	Gronkowce koagulazododatnie Staphylococci coagulase (+) [w 1 g] / [in 1 g]
Melisa / Lemon balm	-	-	-
Pokrzywa / Nettle	2,51	-	-
Mięta / Mint	2,44	-	-
Koper włoski / Fennel	-	-	-
Lipa / Linden	-	-	-
Rumianek / Chamomile	-	-	-
Szałwia / Sage	-	-	-

Objaśnienie / Explanatory note:

(-) – nieobecne / absent.

Spośród ocenianych w pracy herbat ziołowych największym zanieczyszczeniem przez bakterie odznaczały się produkty z pokrzywy ($4,2 \times 10^7$ jtk·g⁻¹) oraz mięty ($2,9 \times 10^7$ jtk·g⁻¹). Podobne wyniki otrzymali Wilson i wsp. [23], którzy stwierdzili największą liczbę bakterii w herbatkach ziołowych z rumianku i mięty. Badania tych autorów obejmowały napary z ziół zalewanych wodą o temp. 90 i 67 °C. Wszystkie napary sporządzone w temp. 90 °C były zanieczyszczone niefermentującymi bakteriami Gram-ujemnymi, należącymi do gatunków *Acinetobacter baumannii* oraz *Pseudomonas aeruginosa*. Temperatura parzenia 67 °C nie była wystarczająca, aby zniszczyć bakterie – liczba drobnoustrojów tlenowych w naparach sporządzonych w tej temperaturze zawierała się w przedziale $3,8 \times 10^3 \div 1,6 \times 10^6$ jtk·ml⁻¹. W badaniach ziół pochodzących z obrotu handlowego Martins i wsp. [9] stwierdzili występowanie bakterii *Bacillus cereus* we wszystkich badanych próbkach rumianku, lipy i mięty, a ich obecności nie wykryli jedynie w próbkach szalwii. We wszystkich ziołach badanych przez tych autorów [9], tj. w rumianku, lipie, mięcie i szalwii, występowały także bakterie *Clostridium perfringens*.

W przeprowadzonych badaniach zanieczyszczenie przez chorobotwórcze bakterie *Escherichia coli* stwierdzono tylko w próbkach pokrzywy i mięty. Podobne wyniki dotyczące występowania chorobotwórczych bakterii, w tym *E. coli*, m.in. w liściach mięty, pokrzywy oraz w ziele skrzypu odnotowali Stević i wsp. [19]. Wilson i wsp. [23] wykazali obecność bakterii *E. coli*, *Enterococcus faecalis* oraz *Acinetobacter*

baumannii i *Pseudomonas aeruginosa* w herbatach z kopru oraz rumianku. Występowanie bakterii *E. coli* w suszonych ziołach może być wynikiem zanieczyszczenia podczas ich uprawy lub też nieprzestrzegania zasad higieny na etapie przetwarzania surowców. Zanieczyszczenie ziół przez drobnoustroje chorobotwórcze, takie jak: *Salmonella* sp., *Shigella* sp., *Listeria monocytogenes* i *Vibrio* sp. jest rzadko odnotowywane w literaturze przedmiotu, jednak zdarza się. W Niemczech na przykład w okresie od października 2002 do lipca 2003 stwierdzono, że wśród niemowląt w wieku poniżej 13 miesięcy wystąpiły zatrucia pokarmowe spowodowane wypiciem zanieczyszczonych przez *Salmonella enterica* herbat ziołowych, zawierających anyż, koper włoski i kminek [7].

Istotnym problemem mikrobiologicznego stanu ziół jest ich zanieczyszczenie przez grzyby mitosporowe. Należy podkreślić, że grzyby należące do rodzajów *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium*, najliczniej występujące we wszystkich badanych w tej pracy ziołach, stanowią poważne zagrożenie dla jakości i bezpieczeństwa surowców ze względu na możliwość wytwarzania mikotoksyn. Grzyby z rodzajów *Penicillium* i *Aspergillus* mogą produkować liczne mikotoksyny – oprócz ochratoksyny A i aflatoksyny także: patulinę, cytryninę, cytreowirydynę, rubratoksynę, kwas penicylinowy, kwas cyklopiazonowy, kwas mykofenolowy [5, 16, 19]. Grzyby z rodzaju *Aspergillus* zdolne są do wzrostu przy małej zawartości wody, dlatego, aby nie dopuścić do ich rozwoju i ewentualnego tworzenia toksycznych metabolitów, surowiec zielarski powinien być wysuszony możliwie szybko. Natomiast zarodniki grzybów z rodzaju *Fusarium* potrafią przetrwać warunki suszenia i grzyb ten może pozostać na surowcach roślinnych w „uśpieniu” przez wiele miesięcy, a nawet lat. Jeżeli w tym czasie wilgotność produktu wzrośnie do poziomu pozwalającego na kiełkowanie zarodników, może spowodować rozwój grzybni i produkcję mikotoksyn [19].

Przeprowadzone badania potwierdziły wyniki innych naukowców, którzy również stwierdzili w suszonych ziołach dominację grzybów z rodzajów *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium*. Bugno i wsp. [3] wykazali, że dominującymi grzybami izolowanymi z ziół, m.in. z melisy, lipy, rumianku, kopru włoskiego, skrzypu czy anyżu były gatunki: *Aspergillus flavus* (23,39 %), *Aspergillus niger* (20,97 %) i *Penicillium citrinum* (12,50 %), jak również *Aspergillus ochraceus* (10,48 %), *Penicillium chrysogenum* (5,24 %) i *Aspergillus parasiticus* (4,44 %). Z kolei Rizzo i wsp. [15] w badaniach suszonych ziół wykazali zanieczyszczenie melisy przez *Aspergillus flavus*, *A. sojae*, *Fusarium verticillioides* i *F. equiseti*, suszonej mięty – przez *A. flavus* i *F. equiseti*, a rumianku przez *A. flavus* i *F. compactum*. Również Alwakeel [1] w dostępnych na rynku suszonych ziołach stwierdził powszechne występowanie grzybów z rodzajów *Aspergillus* i *Penicillium*. Z rumianku został wyizolowany toksynotwórczy grzyb *A. flavus*, z kopru *A. fumigatus* i *P. citrinum*, natomiast z szalwii *A. fumigatus* i *A. ochraceus*. Tournas i Katsoudas [22] przeprowadzili badania dotyczące jakości mikrobiolo-

gicznej różnych herbat ziołowych i dowiedli, że największą częstotliwością występowania odznaczał się *A. niger*, który stwierdzono w 50 % prób rumianku. Herbata z rumianku charakteryzowała się największym zanieczyszczeniem grzybami mitosporowymi ($5,8 \times 10^5$ jtk·g⁻¹), a w ich składzie, oprócz *A. niger*, były też obecne: *A. flavus*, *A. ochraceus*, *Penicillium* sp., *Eurotium chevalieri*, *Eurotium rubrum*, *Alternaria alternata*, *Rhizopus* sp. Martins i wsp. [9] badali zioła pochodzące z obrotu handlowego (m.in. rumianek, lipę, miętę i szalwię) i stwierdzili występowanie grzybów mitosporowych w 93,5 % prób. W większości były to gatunki z rodzaju *Aspergillus*: *A. niger*, *A. glaucus*, *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. candidus*, *A. terreus*, *A. flavipes* oraz liczne izolaty z rodzajów *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Mucor*, *Absidia*, *Paecilomyces*.

W przeprowadzonych badaniach własnych wykazano, że herbata miętowa w sazetkach charakteryzowała się największym zanieczyszczeniem przez drożdże ($8,4 \times 10^4$ jtk·g⁻¹) oraz grzyby mitosporowe ($3,5 \times 10^5$ jtk·g⁻¹). Wyizolowano z niej grzyby z rodzajów *Penicillium* (19,5 %), *Aspergillus* (18,8 %), *Fusarium* (13,7 %), *Alternaria* (11,7 %), *Botrytis* (9,7 %), *Rhizopus* (7,1 %), *Cladosporium* (6,1 %), *Phoma* (5,6 %), *Mucor* (3,9 %), *Trichoderma* (3,9 %). Podobne rezultaty w 2-letnich badaniach suszonych roślin leczniczych uzyskali wcześniej Stević i wsp. [19], którzy największe zanieczyszczenie mikrobiologiczne również wykazali w mięcie. Liczba obecnych w niej grzybów mitosporowych przekraczała 10^6 jtk·g⁻¹ i oprócz najczęściej występujących grzybów *Fusarium* sp. i *Aspergillus* sp. zidentyfikowali także: *Alternaria alternata*, *Phoma* sp., *Penicillium* sp., *Cladosporium* sp., *Cercospora* sp., *Phomopsis* sp., *Verticillium dahliae*, *V. cynobarium*, *Bipolaris tetramera*, *Rhizoctonia solani*, *Septoria* sp., *Trichoderma viride*, *Curvularia lunata*, *Gliocladium* sp., *Rhizopus* sp., *Mucor* sp. W badaniach tych [19] aż 74 % próbek mięty było skażonych przez grzyby mitosporowe, natomiast w mniejszym stopniu grzyby te zanieczyszczały próbki pokrzywy (56 %), rumianku (47 %), lipy (40 %) i melisy (38 %). Tournas i Katsoudas [22] również wykazali duże zanieczyszczenie herbaty miętowej przez grzyby mitosporowe i stwierdzili występowanie *Aspergillus* sp. i *A. alternata* na poziomie sięgającym odpowiednio $5,5 \times 10^4$ i $7,4 \times 10^4$ jtk·g⁻¹, a *Phoma* sp. w liczbie $1,0 \times 10^4$ jtk·g⁻¹. Drożdże wykryto w 33 % próbek mięty, a ich średnia liczba wynosiła $4,8 \times 10^3$ jtk·g⁻¹. Przyczynę takiego skażenia mięty autorzy upatrują w dużej higroskopijności liści tej rośliny i w konsekwencji w większym ich narażeniu na zanieczyszczenie przez mikroorganizmy. Dlatego szybkie wysuszenie ziół zaraz po zbiorach jest niezbędne. W celu minimalizowania ryzyka dalszego wtórnego zanieczyszczenia konieczna jest także rygorystyczna kontrola warunków zewnętrznych, tj. temperatury i wilgotności na wszystkich etapach produkcji i magazynowania.

Przedstawione powyżej wyniki badań czystości mikrobiologicznej mięty suszonej odniesiono do wyników badań świeżej mięty uzyskanych przez Wójcik-Stopczyńską i wsp. [24]. Odnotowano, że mikroorganizmy w świeżej mięcie reprezentowane były

głównie przez grzyby *Alternaria* sp., *Cladosporium* sp. oraz *Botrytis* sp., natomiast rzadziej niż z mięty suszonej izolowano grzyby z rodzajów *Fusarium*, *Penicillium* i *Aspergillus*, co wskazuje na wzrost zanieczyszczenia mięty przez te grzyby podczas przechowywania produktów.

Uzyskane wyniki badań wskazują na wysoki stopień zanieczyszczenia mikrobiologicznego ocenianych herbat ziołowych w saszetkach. Przyczyną tego może być zakażenie roślin już podczas uprawy i zbioru czy też niewystarczające suszenie i długotrwałe przechowywanie surowców w nieodpowiednich warunkach. W magazynach bez wymuszonego obiegu powietrza i kontroli wilgotności względnej szybciej rozwijają się występujące na ziołach mikroorganizmy. Wśród nich często występują toksynotwórcze grzyby, których metabolity są niebezpieczne dla ludzi. Dlatego też na każdym etapie wytwarzania surowce, półprodukty, a następnie gotowe produkty ziołowe powinny być odpowiednio chronione przed zanieczyszczeniami i poddawane ocenie mikrobiologicznej.

Wnioski

1. Badane herbaty ziołowe w saszetkach charakteryzowały się różnym stopniem zanieczyszczenia mikrobiologicznego, przy czym największą liczbą bakterii, drożdży i grzybów mitosporowych odznaczały się herbaty ziołowe z suszem mięty oraz pokrzywy.
2. Skład jakościowy grzybów wyizolowanych z poszczególnych rodzajów herbat ziołowych w saszetkach był zróżnicowany, ale w każdym z nich największy udział miały grzyby należące do rodzajów *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium*.
3. W żadnym z badanych produktów nie stwierdzono obecności bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz gronkowców koagulazododatnich, natomiast w herbatkach ziołowych z suszem mięty oraz pokrzywy występowały bakterie *E. coli*.

Literatura

- [1] Alwakeel S.S.: The effect of mycotoxins found in some herbal plants on biochemical parameters in blood of female albino mice. *Pakistan J. Biol. Sci.*, 2009, 12 (8), 637-642.
- [2] Ashiq S., Hussain M., Ahmad B.: Natural occurrence of mycotoxins in medicinal plants: A review. *Fungal Gen. Biol.*, 2014, 66, 1-10.
- [3] Bugno A., Almodovar A.A.B., Pereira T.C., Andreoli Pinto T.J., Sabino M.: Occurrence of toxigenic fungi in herbal drugs. *Braz. J. Microbiol.*, 2006, 37, 47-51.
- [4] Cvetnic Z., Pepeljnjak S.: Mycological contamination of stored herbal drugs. *Acta Pharm.*, 1999, 49, 201-209.
- [5] Do K.H., An T.J., Oh S.K., Moon Y.: Nation-based occurrence and endogenous biological reduction of mycotoxins in medicinal herbs and spices. *Toxins*, 2015, 7, 4111-4130.
- [6] Farmakopea Polska. Wyd. X. Pol. Tow. Farm., Warszawa 2014.
- [7] Koch J., Schrauder A., Alpers K., Werber D., Frank C., Prager R., Rabsch W., Broll S., Feil F., Roggentin P., Bockemühl J., Tschäpe H., Ammon A., Stark K.: *Salmonella* agona outbreak from contaminated aniseed, Germany. *Emerg. Infect. Dis.*, 2005, 11, 1124-1127.

- [8] Marcinkowska J.: Oznaczanie rodzajów grzybów ważnych w patologii roślin. Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa 2004.
- [9] Martins H.M., Martins M.L., Dias M.I., Bernardo F.: Evaluation of microbiological quality of medicinal plants used in natural infusions. *Int. J. Food Microbiol.*, 2001, 68, 149-153.
- [10] PN ISO 16649-2:2004. Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby beta-glukuronidazo-dodatnich *Escherichia coli*. Część 2: Metoda płytkowa w temperaturze 44 stopni C z zastosowaniem 5-bromo-4-chloro-3-indolilo beta-D-glukuronidu.
- [11] PN-EN ISO 6888-1:2001. Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby gronkowców koagulazo-dodatnich (*Staphylococcus aureus* i innych gatunków). Część 1. Metoda z zastosowaniem pożywki agarowej Baird-Parkera.
- [12] PN-ISO 21527-2:2009. Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drożdży i pleśni. Część 2. Metoda liczenia kolonii w produktach o aktywności wody niższej lub równej 0,95.
- [13] PN-ISO 4833:2004. Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drobnoustrojów. Metoda płytkowa w temperaturze 30 stopni C.
- [14] PN-EN ISO 6579-1:2017-04. Mikrobiologia łańcucha żywnościowego. Horyzontalna metoda wykrywania, oznaczania liczby i serotypowania *Salmonella*. Część 1: Wykrywanie *Salmonella* spp.
- [15] Rizzo I., Vedoya G., Maurutto S., Haidukowski M., Varsavsky E.: Assessment of toxigenic fungi on Argentinean medicinal herbs. *Microbiological Research*, 2004, 159, 113-120.
- [16] Romagnoli B., Menna V., Gruppioni N., Bergamini C.: Aflatoxins in spices, aromatic herbs, herb-teas and medicinal plants marketed in Italy. *Food Control*, 2007, 18, 697-701.
- [17] Samson R.A., Hoekstra E.S., Frisvad J.C., Filtenborg O.: Introduction to food- and airborne fungi. 6th Ed. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Utrecht 2000.
- [18] Steinka I., Misiewicz Ł., Kukułowicz A., Ćwikliński M., Dmowski P., Sznajdrowska A.: Próba oceny jakości mikrobiologicznej wybranych suszy roślinnych stosowanych jako używki i preparaty o znaczeniu leczniczym. *Zesz. Nauk. Akademii Morskiej w Gdyni*, 2011, 68, 13-20.
- [19] Stević T., Pavlović S., Stanković S., Šavikin K.: Pathogenic microorganisms of medicinal herbal drugs. *Arch. Biol. Sci.*, 2012, 64 (1), 49-58.
- [20] St-Germain G., Summerbell R.: Identifying filamentous fungi. Star, Belmont 2011.
- [21] Tosun H., Arslan R.: Determination of aflatoxin B1 levels in organic spices and herbs. *Sci. World J. Article*, 2013, ID 874093.
- [22] Tournas V.H., Katsoudas E.J.: Microbiological quality of various medicinal herbal teas and coffee substitutes. *Microbiol. Insights.*, 2008, 1, 47-55.
- [23] Wilson C., Dettenkofer M., Jonas D., Daschner F.D.: Pathogen growth in herbal teas used in clinical settings: A possible source of nosocomial infection? *Am. J. Infect. Control*, 2004, 32, 117-119.
- [24] Wójcik-Stopeczyńska B., Jakowienko P., Jadczyk D.: Ocena mikrobiologicznego zanieczyszczenia świeżej bazylii i mięty. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 4 (71), 122-131.

ASSESSMENT OF MICROBIOLOGICAL QUALITY OF HERBAL TEAS IN SACHETS

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the microbial contamination of herbal teas in sachets available in the retail outlets in Lublin and the qualitative composition of mitosporic fungi occurring therein. The study involved 7 types of herbal teas from the following plants: lemon balm (*Melissa officinalis*), nettle, mint, fennel, linden, chamomile, and sage. Under the experiment, the following was determined: total number of bacteria, yeast, mitosporic fungi, and *Escherichia coli* bacteria; the analysis was performed to detect *Salmonella* and staphylococci coagulase (+). It was found that the total number of aerobic mesophilic bacteria, yeast, and mitosporic fungi ranged between: 10^3 - 10^6 , 10^3 - 10^4 , and 10^2 - 10^5 cfu·g⁻¹, respectively. The herbal teas in sachets and containing nettle and mint showed the highest

contamination by bacteria and mitosporic fungi, and those teas did not meet the microbiological purity requirements as set in the Polish Pharmacopoeia X. The qualitative composition of mitosporic fungi in the dried herbs tested varied; they all belonged to 10 species such as *Alternaria*, *Aspergillus*, *Botrytis*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium*, *Phoma*, *Rhizopus*, and *Trichoderma*. In all the herbal tea samples tested, fungi of the genera: *Aspergillus*, *Fusarium*, and *Penicillium* prevailed. The sanitary/ hygienic condition of the nettle and mint tea raised major concerns for *E. coli* bacteria were detected therein at a level of 10^2 cfu·g⁻¹. No *Salmonella* and staphylococci coagulase (+) were detected in the samples tested.

Key words: dried herbs, microbiological quality, bacteria, yeast, mitosporic fungi ☒

MAGDALENA OLEKSY, ELŻBIETA KLEWICKA

SELEKCJA BAKTERII Z RODZAJU *LACTOBACILLUS* WYDAJNYCH W SYNTEZIE EGZOPOLISACHARYDÓW

Streszczenie

Egzopolisacharydy (EPS) bakterii z rodzaju *Lactobacillus* charakteryzują się korzystnymi właściwościami prozdrowotnymi, dzięki którym mogą być stosowane jako funkcjonalne składniki żywności. Ich wykorzystanie na skalę przemysłową jest jednak utrudnione ze względu na wysoki koszt oraz niską wydajność produkcji. Odpowiedni dobór szczepów wydajnych w syntezie EPS może znacznie zwiększyć szansę ich wykorzystania w technologii żywności. Celem pracy była selekcja szczepów bakterii z rodzaju *Lactobacillus* zdolnych do wydajnej syntezy egzopolisacharydów zarówno w formie śluzu, jak i otoczek polisacharydowych. Na podstawie przeprowadzonych analiz makro- i mikroskopowych spośród 58 szczepów wytypowano trzy szczepy z gatunku *Lactobacillus rhamnosus* (ŁOCK 0943, ŁOCK 0935 oraz OM-1) o najkorzystniejszych cechach wpływających na właściwości reologiczne podłoża hodowlanego. W pracy wykazano, że szczepy te mogą stanowić wydajne narzędzie w produkcji bakteryjnych egzopolisacharydów. Badane bakterie syntetyzują EPS w ilości 68 ÷ 137 mg/l w zależności od rodzaju źródła węgla. Zatem skład podłoża hodowlanego jest jednym z czynników determinujących wydajność syntezy EPS przez bakterie z rodzaju *Lactobacillus*.

Słowa kluczowe: *Lactobacillus* sp., selekcja, egzopolisacharydy (EPS), otoczki polisacharydowe (CPS), śluz (SPS)

Wprowadzenie

W ciągu ostatnich lat wśród naukowców wzrosło zainteresowanie egzopolisacharydami (EPS) bakteryjnymi ze względu na ich wszechstronne właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne. Egzopolisacharydy są to wielkocząsteczkowe, długołańcuchowe biopolimery, składające się z powtarzających się jednostek sacharydowych połączonych wiązaniami α - i β -glikozydowymi. Syntetyzowane egzopolisacharydy mogą być fizycznie związane z komórką bakteryjną, tworząc otoczkę polisacharydową

Mgr inż. M. Oleksy, dr hab. inż. E. Klewicka, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wyzd. Biotechnologii i Nauk o Żywności, Łódź, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 171/173, 90-924 Łódź. Kontakt: magdalena.oleksy@dokt.p.lodz.pl

(CPS – *capsular polysaccharides*) lub mogą być luźno wydzielane do środowiska, tworząc śluz (SPS – *slime polysaccharides*) [7, 8]. Egzopolisacharydy wykorzystywane są jako substancje zagęszczające, stabilizujące i wiążące, dzięki ich nienewtonowskim właściwościom [5].

Bakterie z rodzaju *Lactobacillus* nie należą do wysokowydajnych producentów egzopolisacharydów, jednak mają ogromny potencjał ze względu na to, że są uznawane za bezpieczne dla zdrowia i życia człowieka (GRAS – *generally recognized as a safe*). Jak dotąd zidentyfikowano ok. 30 gatunków bakterii z rodzaju *Lactobacillus* produkujących EPS, jednak do najlepiej poznanych należą: *Lb. casei*, *Lb. acidophilus*, *Lb. brevis*, *Lb. curvatus*, *Lb. delbrueckii* subsp. *bulgaricus*, *Lb. helveticus*, *Lb. rhamnosus*, *Lb. plantarum* i *Lb. johnsonii* [1, 21]. EPS bakterii *Lactobacillus* sp. odgrywają kluczową rolę w technologii wytwarzania fermentowanych produktów spożywczych, w szczególności fermentowanych produktów mlecznych. Wpływają na poprawę właściwości reologicznych oraz na smak produktów końcowych, takich jak sery czy jogurty. Mimo że EPS nie mają własnego smaku, to jednak zwiększają wrażenia smakowe odczuwane przez konsumentów. Dowiedziono, że oprócz właściwości technologicznych, EPS bakterii z rodzaju *Lactobacillus* charakteryzują się również właściwościami prozdrowotnymi, m.in. immunomodulującymi, przeciwnowotworowymi, prebiotycznymi, obniżającymi stężenie cholesterolu we krwi, obniżającymi ciśnienie krwi i przeciwwrzodowymi [1, 12, 17]. Zdolność danych szczepów *Lactobacillus* sp. do syntezy EPS wpływa także na wzmocnienie ich właściwości probiotycznych [14].

Mimo że egzopolisacharydy bakterii *Lactobacillus* sp. mają wiele korzystnych właściwości technologicznych oraz prozdrowotnych, wykorzystywanych m.in. w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz kosmetycznym, to ich produkcja nadal jest ograniczona [19]. Niska wydajność produkcji, wysoki koszt pozyskiwania oraz metod analizy strukturalnej EPS stanowią motywację do ciągłego poszukiwania szczepów wydajnych w syntezie EPS. Liczne badania wskazują na to, że wydajność syntezy egzopolisacharydów bakteryjnych w znacznym stopniu zależy od warunków prowadzonego procesu oraz składu podłoża hodowlanego. Zatem kolejnym krokiem w badaniach nad EPS jest optymalizacja warunków hodowli w celu uzyskania wydajnej syntezy z uwzględnieniem parametrów ekonomiczno-technicznych [12, 15].

Celem pracy była selekcja szczepów bakterii z rodzaju *Lactobacillus*, spośród 58 kultur zdolnych do wydajnej syntezy egzopolisacharydów, przy użyciu metod makroskopowych (wzrost w pożywce płynnej i stałej) oraz analizy mikroskopowej.

Material i metody badań

Material biologiczny

Material biologiczny stanowiło 58 szczepów bakterii z rodzaju *Lactobacillus* przedstawionych w tab. 1. Szczepy do badań hodowano w podłożu płynnym oraz na podłożu stałym MRS (DeMan, Rogosa, & Sharpe, Merck, Niemcy) przez 48 h w temp. 37 lub 30 °C w warunkach anaerobowych.

Tabela 1. Szczepy bakterii z rodzaju *Lactobacillus* stosowane do badań dotyczących syntezy egzopolisacharydów

Table 1. Strains of *Lactobacillus* sp. used to study synthesis of exopolysaccharides

L.p. No.	Gatunek Genus	Nr / No.	L.p. No.	Gatunek Genus	Nr / No.
1.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0939	30	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0904
2.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0928	31	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0920
3.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0942	32	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0912
4.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0842	33	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0902
5.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0938	34	<i>Lb. rhamnosus</i>	ŁOCK 0908
6.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0934	35	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0907
7.	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0848	36	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0924
8.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0933	37	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0911
9.	<i>Lb. rhamnosus</i>	ŁOCK 0943	38	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0903
10.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0931	39	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0910
11.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0930	40	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0909
12.	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0905	41	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0922
13.	<i>Lb. rhamnosus</i>	ŁOCK 0935	42	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0913
14.	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0914	43	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 1020
15.	<i>Lb. casei</i>	NCDO 206	44	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0919
16.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0927	45	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0906
17.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0936	46	<i>Lb. brevis</i>	ŁOCK 0944
18.	<i>Lb. delbrueckii</i>	ŁOCK 0854	47	<i>Lb. pentosus</i>	ŁOCK 0979
19.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0937	48	<i>Lb. brevis</i>	ŁOCK 0980
20.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0929	49	<i>Lb. plantarum</i>	ŁOCK 0981
21.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0941	50	<i>Lb. plantarum</i>	ŁOCK 0982
22.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0840	51	<i>Lb. brevis</i>	ŁOCK 0983
23.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0932	52	<i>Lb. brevis</i>	ŁOCK 0984
24.	<i>Lb. rhamnosus</i>	OM-1 [13]	53	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0985
25.	<i>Lb. acidophilus</i>	ŁOCK 0926	54	<i>Lb. delbrueckii</i>	ŁOCK 0987
26.	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0921	55	<i>Lb. mucosae</i>	ŁOCK 0988
27.	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0917	56	<i>Lb. plantarum</i>	ŁOCK 0989
28.	<i>Lb. paracasei</i>	ŁOCK 0918	57	<i>Lb. plantarum</i>	ŁOCK 0990
29.	<i>Lb. casei</i>	ŁOCK 0901	58	<i>Lb. pentosus</i>	ŁOCK 0991

Objaśnienia / Explanatory notes:

ŁOCK – Kolekcja Czystych Kultur Przemysłowych ŁOCK 105 (Łódź, Polska) / Collection of Pure Industrial Culture (Łódź, Poland); NCDO – National Collection of Dairy Organisms (Great Britain)

Produkcja EPS w formie śluzu (SPS)

Zdolność badanych bakterii do syntezy EPS w formie śluzu poddawano ocenie makroskopowej. W tym celu wykonywano hodowle bakteryjne na podłożu stałym oraz płynnym MRS (de Man, Rogosa, Sharpe, Merc, Niemcy). Hodowle inkubowano przez 48 h w temp. 37 °C w warunkach tlenowych. Po inkubacji poddawano ocenie makroskopowej zdolność bakterii do tworzenia gładkich kolonii o powierzchni śluzowatej i błyszczącej na podłożu stałym oraz zdolność do tworzenia śluzu w podłożu płynnym. Lepkość hodowli ustalano w teście „nitki” poprzez dotknięcie hodowli sterylną eżą.

Produkcja EPS w formie otoczek (CPS)

Otoczki polisacharydowe badanych bakterii obserwowano pod mikroskopem świetlnym po zabarwieniu komórek bakteryjnych barwnikiem zasadowym oraz tła barwnikiem kwasowym (barwienie negatywno-pozytywne). W tym celu zastosowano barwienie Manevala [9]. Za pomocą sterylnej eży nanoszono na szkiełko podstawowe kroplę czerwieni Kongo. Następnie mieszano z nią kolonię bakteryjną z hodowli na podłożu stałym lub kroplę płynnej hodowli bakteryjnej w bulionie MRS. Preparat wysuszano w powietrzu i następnie zanurzano rozmaz w roztworze Manevala. Po 5 min barwnik delikatnie wypłukiwano wodą destylowaną. Otrzymany preparat po wysuszeniu na powietrzu oglądano pod obiektywem imersyjnym ($\times 100$).

Analiza wydajności syntezy EPS

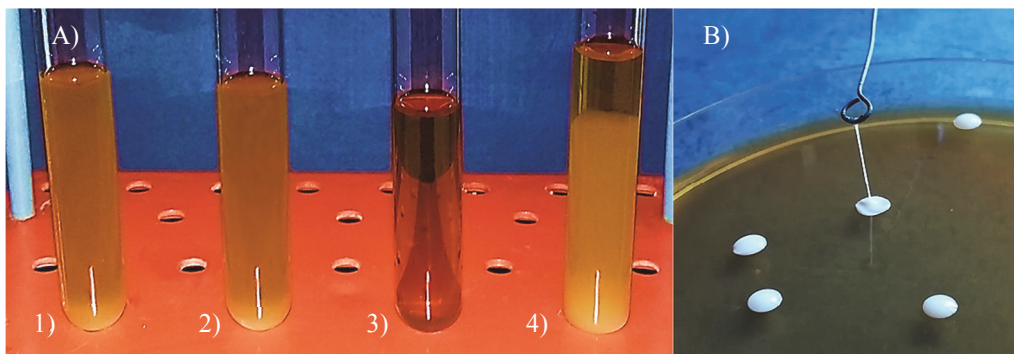
Płynne podłoże MRS zaszczipiano inoculum (10 % v/v). Po 48 h inkubacji próbki podgrzewano w łaźni wodnej (temp. 100 °C, 15 min) w celu inaktywacji enzymów. Następnie komórki bakteryjne oraz skoagulowane białka odwirowywano (15 min, 14 534 \times g, 4 °C), po czym do supernatantu dodawano dwie objętości 96-procentowego etanolu w celu wytrącenia EPS. Próbki inkubowano przez 24 h w temp. 4 °C. Osad egzopolisacharydów zbierano przez odwirowanie próbek (20 min, 11 772,54 \times g, temp. 4 °C) i rozpuszczano w wodzie destylowanej.

Zawartość egzopolisacharydów w próbce oznaczano zmodyfikowaną metodą kolorymetryczną Dubois z użyciem glukozy jako wzorca [3]. 1 ml próbki badanej mieszano z 0,5 ml 5-procentowego wodnego roztworu fenolu (5g/100 ml wody destylowanej). Następnie dodawano 2,5 ml 95-procentowego kwasu siarkowego(VI). Próbki inkubowano w temp. 20 \pm 2 °C przez 10 min, po czym każdą próbę mieszano przez 30 s. Wymieszane próbki poddawano inkubacji przez 20 min w łaźni wodnej o temp. 25 °C. Po tym czasie dokonywano pomiaru absorbancji przy długości fali $\lambda = 490$ nm. Próbę kontrolną stanowiła woda destylowana (1 ml). Wszystkie analizy wykonywano w trzech niezależnych powtórzeniach. Wyniki przedstawiono jako średnią arytmetyczną z 3 powtórzeń wraz z odchyleniem standardowym.

W celu określenia czy różnice pomiędzy wynikami badań są statystycznie istotne wykonano test istotności różnic ANOVA ($p = 0,05$) za pomocą programu Origin Pro 2017.

Wyniki i dyskusja

W pierwszym etapie badań wykazano, że fenotyp 60 % badanych szczepów można opisać jako śluzowaciejący. Te właściwości fenotypowe mogą być związane ze zdolnością badanych szczepów do syntezy EPS [6]. Ocena makroskopowa hodowli bakteryjnych jest jedną z najprostszych metod wykorzystywanych w selekcji bakterii syntetyzujących EPS. Jest to jednak metoda mało czuła, ponieważ nie jest możliwe zidentyfikowanie za jej pomocą szczepów, które produkują niewielkie ilości tych biopolimerów [18]. Obserwacji poddano produkcję EPS do podłoża w postaci gęstej, lepkiej zawiesiny (fot. 1A: 1, 2, 4). Przy takich hodowlach napotymano znaczną trudność w dokładnym wymieszaniu prób. Największą lepkością charakteryzowały się hodowle trzech szczepów: *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943, *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0935 oraz *Lb. rhamnosus* OM-1. Z kolei na podstawie badań makroskopowych stwierdzono, że aż 16 szczepów nie wykazywało zdolności do syntezy EPS w formie śluzu lub produkowało je w bardzo niewielkiej ilości (fot. 1A: 3). Należały do nich szczepy: *Lb. acidophilus* ŁOCK 0933, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0931, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0930, *Lb. casei* ŁOCK 0905, *Lb. casei* NCDO 206, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0937, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0941, *Lb. casei* ŁOCK 0902, *Lb. casei* ŁOCK 0907, *Lb. paracasei* ŁOCK 0924, *Lb. paracasei* ŁOCK 0922, *Lb. paracasei* ŁOCK 0913, *Lb. casei* ŁOCK 1020, *Lb. pentosus* ŁOCK 0979, *Lb. brevis* ŁOCK 0980, *Lb. plantarum* ŁOCK 0989.

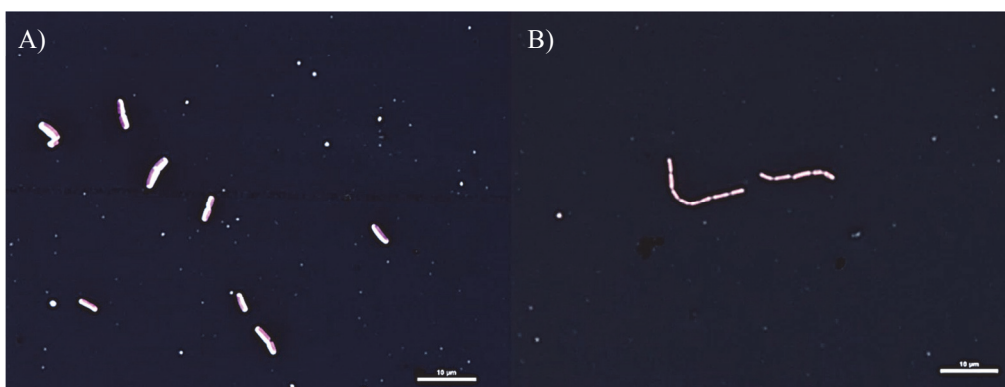


Fot. 1. Wzrost bakterii z rodzaju *Lactobacillus* A) w podłożu płynnym: 1) *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943, 2) *Lb. paracasei* ŁOCK 0914, 3) *Lb. paracasei* ŁOCK 0924, 4) *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0935; B) na podłożu stałym – makroskopowy wygląd śluzowaciejącego szczepu *Lb. rhamnosus* OM-1

Photo 1. *Lactobacillus* sp. A) growing in liquid medium: 1) *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943, 2) *Lb. paracasei* ŁOCK 0914, 3) *Lb. paracasei* ŁOCK 0924, 4) *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0935; B) on agar medium: macroscopic image of strand formed by the cellular mass of EPS-producing *Lb. rhamnosus* OM-1 strain

Kolejny etap badań selekcyjnych obejmował ocenę makroskopową kolonii bakteryjnych na podłożu stałym MRS. Spośród 58 badanych szczepów jedynie 7 – *Lb. acidophilus* ŁOCK 0942, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0934, *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0935, *Lb. paracasei* ŁOCK 0914, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0936, *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943, *Lb. rhamnosus* OM-1 – tworzyło na podłożu agarowym gładkie kolonie o powierzchni śluzowatej i błyszczącej, które po dotknięciu sterylną eżą tworzyły charakterystyczną lepka nić (fot. 1B).

Kolejny etap badań stanowiła ocena zdolności badanych szczepów bakterii z rodzaju *Lactobacillus* do syntezy egzopolisacharydów w formie otoczek (CPS). Otoczki polisacharydowe obserwowano pod mikroskopem po wybarwieniu preparatów mikroskopowych metodą Manevala. Jest to barwienie negatywno-pozytywne, podczas którego komórki bakteryjne wybarwiają się na różowo, a otoczki polisacharydowe pozostają przezroczyste (białe) na granatowym tle (fot. 2). Otoczek polisacharydowych nie zaobserwowano u 12 szczepów spośród 58 badanych. Były to szczepy: *Lb. acidophilus* ŁOCK 0933, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0931, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0927, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0929, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0941, *Lb. paracasei* ŁOCK 0912, *Lb. paracasei* ŁOCK 0922, *Lb. casei* ŁOCK 1020, *Lb. casei* ŁOCK 0906, *Lb. plantarum* ŁOCK 0981, *Lb. paracasei* ŁOCK 0985, *Lb. plantarum* ŁOCK 0991. Z kolei najlepszymi producentami CPS okazały się szczepy: *Lb. acidophilus* ŁOCK 0942, *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943, *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0935, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0936 oraz *Lb. rhamnosus* OM-1.



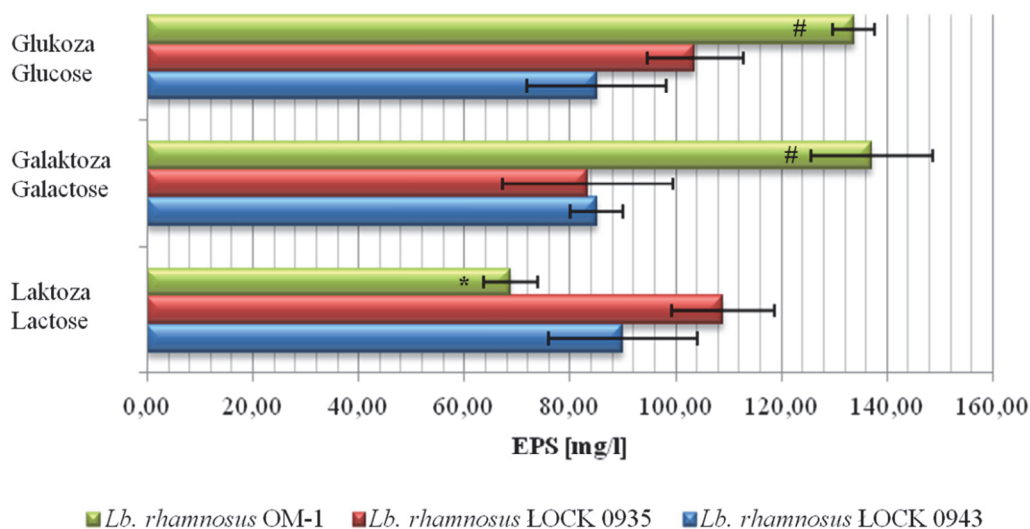
Fot. 2. A) Mikroskopowy obraz otoczek polisacharydowych *Lb. acidophilus* ŁOCK 0937; B) mikroskopowy obraz komórek bakteryjnych *Lb. paracasei* ŁOCK 0922 nieprodukcujących otoczek polisacharydowych (komórka bakteryjna jest wybarwiona na różowo, tło na ciemny granat, otoczka pozostaje przezroczysta)

Photo 2. A) Photomicrograph of the polysaccharide capsules of *Lb. acidophilus* ŁOCK 0937; B) Photomicrograph of *Lb. paracasei* ŁOCK 0922 strain which is not capable of producing CPS (bacterial cell is pink stained; background is dark grenade; CPS remains transparent)

W ostatnim etapie badań skринingowych porównano zdolność badanych szczepów bakterii *Lactobacillus* sp. do syntezy egzopolisacharydów zarówno w formie CPS, jak i SPS. Wykazano, że wśród badanych szczepów jedynie 5 nie wykazywało zdolności do syntezy EPS. Były to szczepy: *Lb. acidophilus* ŁOCK 0933, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0931, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0941, *Lb. paracasei* ŁOCK 0922, oraz *Lb. casei* ŁOCK 1020. Wykazano, że zdolność do syntezy egzopolisacharydów w formie CPS nie determinuje zdolności do produkcji SPS i na odwrót. M.in. w hodowli szczepów: *Lb. acidophilus* ŁOCK 0930, *Lb. casei* ŁOCK 0905, *Lb. casei* ŁOCK 0905, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0937, *Lb. casei* ŁOCK 0902, *Lb. casei* ŁOCK 0907, *Lb. paracasei* ŁOCK 0924, *Lb. paracasei* ŁOCK 0913, *Lb. pentosus* ŁOCK 0979, *Lb. brevis* ŁOCK 0980, *Lb. plantarum* ŁOCK 0989 nie zaobserwowano syntezy SPS, natomiast w preparatach mikroskopowych zaobserwowano zdolność do syntezy otoczek polisacharydowych. Z kolei szczepy: *Lb. acidophilus* ŁOCK 0927, *Lb. acidophilus* ŁOCK 0929, *Lb. paracasei* ŁOCK 0912, *Lb. casei* ŁOCK 0906, *Lb. plantarum* ŁOCK 0981, *Lb. paracasei* ŁOCK 0985, *Lb. plantarum* ŁOCK 0991 charakteryzowały się zdolnością do syntezy egzopolisacharydów jedynie w formie CPS.

Na podstawie przeprowadzonych badań selekcyjnych wytypowano 3 szczepy do dalszych badań nad EPS, które charakteryzowały się najkorzystniejszymi cechami wpływającymi na właściwości reologiczne podłoża hodowlanego: *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943, ŁOCK 0935 oraz OM-1. W przeprowadzonej ocenie makroskopowej dowiedziono, że szczepy te charakteryzowały się najwyższą wydajnością w syntezie egzopolisacharydów (SPS oraz CPS) wśród 58 badanych szczepów. Zatem zdolność do syntezy EPS jest cechą indywidualną szczepu. Jak podają Badel i wsp. [1], *Lb. rhamnosus* typuje się jako najwydajniejszego producenta wśród *Lactobacillus* sp. Macedo i wsp. [11] dowiedli, że szczep *Lb. rhamnosus* 9595 wykazuje zdolność do syntezy EPS w ilości nawet 2,7 g/l podłoża hodowlanego, na podłożu z białkiem serwatkowym. Aby potwierdzić zdolność badanych bakterii do wydajnej syntezy egzopolisacharydów oznaczono ilość EPS w podłożu hodowlanym. Bakterie z rodzaju *Lactobacillus* należą do bakterii fermentacji mlekowej, które jako jedne z niewielu mają zdolność fermentacji laktozy. Z tego względu do dalszych badań wykorzystano podłoża z dodatkiem laktozy oraz jej monomerów: glukozy oraz galaktozy w ilości 20 g/l. Po ekstrakcji badanych polimerów z podłoża za pomocą 96-procentowego etanolu ich ilość mierzono metodą Dubois, przy użyciu glukozy jako wzorca. Wykazano, że *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943 syntetyzował ok. $85 \div 95$ mg/l EPS, zarówno w podłożu z dodatkiem laktozy, glukozy, jak i galaktozy (rys. 1). Z kolei w przypadku *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0935 zaobserwowano większą wydajność syntezy EPS w podłożu z glukozą i laktozą ($103 \div 109$ mg/l) niż w próbie z galaktozą (83 mg/l). Nie stwierdzono jednak różnic statystycznie istotnych pomiędzy wynikami otrzymanymi w przypadku szczepów *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943 oraz *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0935. Odn-

towano je jedynie pomiędzy wynikami efektywności syntezy EPS przez *Lb. rhamnosus* OM-1 (rys. 1). Najniższą wydajność syntezy EPS przez ten szczep odnotowano w hodowli z dodatkiem laktozy (69 mg/l). Z kolei w hodowli z sacharydami: glukozą lub galaktozą zaobserwowano wydajność na poziomie ok. 135 mg/l.



Objaśnienia: Explanatory notes:

*, # – różnice statystycznie istotne między średnimi wartościami wyprodukowanych egzopolisacharydów przez te same szczepy *Lb. rhamnosus*, hodowane na różnych źródłach węgla ($p \leq 0,05$) / the statistically significant differences between mean values of amounts of exopolysaccharides produced by the same *Lb. rhamnosus* strains but cultured on different carbon source.

Rys. 1. Wpływ źródła węgla na produkcję egzopolisacharydów przez *Lb. rhamnosus* LOCK 0935, LOCK 0934 oraz OM-1

Fig. 1. Effect of carbon source on production of exopolysaccharides by *Lb. rhamnosus* LOCK 0935, LOCK 0934 and OM-1

Wyniki własne są zbliżone do wyników, które otrzymali Landersjö i wsp. [10]. *Lb. rhamnosus* GG rosnący w mleku, badany przez ten zespół, wytwarzał jedynie 80 g/l EPS. Z kolei Polak-Berecka i wsp. [16] uzyskali nieznacznie wyższe wyniki wydajności EPS. Badany przez nich szczep *Lb. rhamnosus* E/N syntetyzował EPS w podłożu z glukozą w ilości 185 mg/l, z laktozą – 153 mg/l, a w podłożu z galaktozą – 165 mg/l. Z kolei Dupont i wsp. [4] osiągnęli wydajność 10-krotnie większą – 1000 mg/l EPS wytworzonych przez *Lb. rhamnosus* 9595 M na podłożu BMM (Basal Minimal Medium).

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnie można wskazać, że wydajność syntezy EPS w znacznej mierze zależy od składu podłoża hodowlanego. Do takich

wniosków doszli również van den Berg i wsp. [20] oraz Deepak i wsp. [2], którzy badali wpływ warunków hodowli na syntezę egzopolisacharydów przez bakterie z rodzaju *Lactobacillus* (*Lb. sake* 0-1 oraz *Lb. acidophilus*). Kolejnym etapem badań będzie optymalizacja warunków hodowli bakterii *Lb. rhamnosus* ŁOCK 0943, ŁOCK 0935 oraz OM-1 w celu zwiększenia wydajności syntezy egzopolisacharydów.

Wnioski

1. Ocena makroskopowa hodowli szczepów bakteryjnych stanowi prostą, tanią i efektywną metodę wstępnej selekcji bakterii wydajnie syntetyzujących egzopolisacharydy.
2. Zdolność do syntezy egzopolisacharydów w formie otoczek (CPS) nie determinuje zdolności do produkcji EPS w formie śluzu (SPS) i na odwrót.
3. Na podstawie przeprowadzonych badań selekcyjnych wytypowano 3 szczepy *Lb. rhamnosus* (ŁOCK 0943, ŁOCK 0935 oraz OM-1) charakteryzujące się najwyższą wydajnością syntezy egzopolisacharydów (SPS oraz CPS), zatem zdolność do syntezy EPS jest cechą indywidualną szczepu.
4. Wydajność syntezy egzopolisacharydów badanych szczepów *Lb. rhamnosus* zależy od źródła węgla w podłożu hodowlanym.

Literatura


- [1] Badel S., Bernardi T., Michaud P.: New perspectives for *Lactobacilli* exopolysaccharides. *Biotechnol. Adv.*, 2011, 29, 54-66.
- [2] Deepak V., Ram Kumar Pandian S., Sivasubramaniam S. D., Nellaiah H., Sundar K.: Optimization of anticancer exopolysaccharide production from probiotic *Lactobacillus acidophilus* by response surface methodology. *Prep. Biochem. Biotechnol.*, 2016, 46 (3), 288-297.
- [3] DuBois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A.T., Smith F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 1956, 28, 350-356.
- [4] Dupont I., Roy D., Lapointe G.: Comparison of exopolysaccharide production by strains of *Lactobacillus rhamnosus* and *Lactobacillus paracasei* grown in chemically defined medium and milk. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2000, 24, 251-255.
- [5] Freitas F., Alves V.D., Reis M.M.A.: Advances in bacterial exopolysaccharides: From production to biotechnological applications. *Trends Biotechnol.*, 2011, 29 (8), 388-396.
- [6] Gomez J.: Characterization of exopolysaccharides produced by shalofilos microorganism belonging to the genera *Halomonas*, *Alteromonas*, *Idiomarina*, and *Palleronia salipiger*. PhD dissertation, University of Granada, Granada 2006.
- [7] Górska S., Grycko P., Rybka J., Gamian A.: Egzopolisacharydy bakterii kwasu mlekowego – biosynteza i struktura. *Post. Hig. Med. Dośw.*, 2007, 61, 805-818.
- [8] Kšonžeková P., Bystrický P., Vlčková S., Pätoprstý V., Pulzová L., Mudroňová D., Kubašková T., Csank T., Tkáčiková L.: Exopolysaccharides of *Lactobacillus reuteri*: Their influence on adherence of *E. coli* to epithelial cells and inflammatory response. *Carbohydr. Polym.*, 2016, 141, 10-19.
- [9] Kuzhiyil A., Lee Y., Shim A., Xiong A.: Osmotic stress induces kanamycin resistance in *Escherichia coli* B23 through increased capsule formation. *J. Exp. Microbiol. Immunol.*, 2012, 16, 5-10.
- [10] Landersjö C., Yang Z., Huttunen E., Widmalm G.: Structural studies of the exopolysaccharide produced by *Lactobacillus rhamnosus* strain GG (ATCC 53103). *Biomacromolecules*, 2002, 3, 880-884.

- [11] Macedo M.G., Lacroix C., Gardner N.J., Champagne C.P.: Effect of medium supplementation on exopolysaccharide production by *Lactobacillus rhamnosus* RW-9595 M in whey permeate. *Int. Dairy J.*, 2002, 12, 419-26.
- [12] Nwodo U.U., Green E., Okoh A.I.: Bacterial exopolysaccharides: Functionality and prospects. *Int. J. Mol. Sci.*, 2012, 13, 14002-14015.
- [13] Oleksy M., Klewicka E. *Lactobacillus rhamnosus* strain OM-1, 16S ribosomal RNA gene, partial sequence. Accession number KY576903. GenBank National Center for Biotechnology Information database, 2016.
- [14] Oleksy M., Klewicka E.: Exopolysaccharides produced by *Lactobacillus* sp. – biosynthesis and applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2016, DOI: 10.1080/10408398.2016.1187112.
- [15] Patel A., Prajapati J.B.: Food and health applications of exopolysaccharides produced by lactic acid bacteria. *J. Adv. Dairy Res.*, 2013, 1, 1-7.
- [16] Polak-Berecka M., Waško A., Kubik-Komar A.: Optimization of culture conditions for exopolysaccharide production by a probiotic strain of *Lactobacillus rhamnosus* E/N. *Pol. J. Microbiol.*, 2014, 63 (2), 253-257.
- [17] Polak-Berecka M., Waško A., Szwajgier D., Choma A.: Bifidogenic and antioxidant activity of exopolysaccharides produced by *Lactobacillus rhamnosus* E/N cultivated on different carbon sources. *Pol. J. Microbiol.*, 2013, 62 (2), 181-189.
- [18] Smitinont T., Tansakul C., Tanasupawat S., Keeratipibul S., Navarini L., Bosco M., Cescutti P.: Exopolysaccharide – producing lactic acid bacteria strains from traditional Thai fermented foods: Isolation, identification and exopolysaccharide characterization. *Int. J. Food Microbiol.*, 1999, 51, 105-111.
- [19] Trabelsi I., Slima B.S., Chaabane H., Riadh S.B.: Purification and characterization of a novel exopolysaccharides produced by *Lactobacillus* sp. Ca6. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, 74, 541-546.
- [20] Van der Berg D.J.C., Smits A., Pot B., Ledebouer A.M., Kersters K., Verbakel J.M.A., Verrips C.T.: Isolation, screening and identification of lactic acid bacteria from traditional food fermentation processes and culture collections. *Food Biotechnol.*, 1993, 7, 189-205.
- [21] Widayastuti Y., Rohmatussolihat, Febrisiantosa A.: The role of lactic acid bacteria in milk fermentation. *J. Food Nutr. Sci.*, 2014, 5, 425-434.

SCREENING OF EFFICIENT EXOPOLYSACCHARIDE-PRODUCING STRAINS OF *LACTOBACILLUS* SP.

S u m m a r y

Exopolysaccharides (EPS) produced by bacteria of the *Lactobacillus* genus are characterized by beneficial health-promoting properties owing to which EPS can be used as functional food ingredients. However, their utilization on an industrial scale is made difficult by high costs of their production and low productivity. A way to increase the prospect of utilizing EPS in food technology is to properly select strains that are efficient in the synthesis thereof. The objective of the research study was to select *Lactobacillus* strains capable of efficiently synthesizing EPS both in the form of slime and capsular polysaccharides. Based on the macro- and microscopic analyses, three *Lactobacillus rhamnosus* strains (LOCK 0943, LOCK 0935, and OM-1) were selected from among 58 lactobacilli strains; they had the most beneficial properties to impact the rheology of the culture medium. The study showed that those strains could be an effective tool in the production of bacterial exopolysaccharides. The tested bacteria synthesized 68 to 137 mg/L of EPS depending on the type of carbon source. Thus, the composition of the culture medium is one of the factors to determine the efficiency of EPS synthesis by *Lactobacillus* bacteria.

Key words: *Lactobacillus* sp., screening, exopolysaccharides (EPS), capsular polysaccharides (CPS), slime (SPS) 

MAŁGORZATA WRZOSEK, BEATA BILSKA,
DANUTA KOŁOŻYN-KRAJEWSKA, KAROL KRAJEWSKI

ZASTOSOWANIE ANALIZY RYZYKA DO OPRACOWANIA INNOWACYJNEGO SYSTEMU OGRANICZANIA STRAT I MARNOWANIA ŻYWNOSCI W HANDLU DETALICZNYM (SYSTEM MOST)

Streszczenie

Redystrybucja żywności na cele społeczne może stanowić jeden z kluczowych i pożądaných sposobów ograniczania strat żywności. Rozwiązanie umożliwia uzyskanie wielopłaszczyznowych korzyści, z których najważniejszą jest poprawa dostępu do żywności osób o niskim dochodzie. Działania takie są praktykowane w krajach europejskich, np. w Wielkiej Brytanii i w Hiszpanii, gdzie nadwyżki żywności znajdujące się w dystrybucji są przekazywane organizacjom społecznym.

Celem pracy było zastosowanie metody analizy ryzyka do opracowania innowacyjnego systemu ograniczania strat i marnowania żywności w handlu detalicznym (Model Ograniczenia Strat Żywności z Korzyścią dla Społeczeństwa – akronim MOST), rozumianego jako ogół działań i przedsięwzięć podejmowanych przez Przedsiębiorcę w porozumieniu z Organizacją ds. redystrybucji żywności. W pracy przedstawiono podsumowanie badań obejmujących opracowanie systemu umożliwiającego identyfikację strat żywności powstających w handlu detalicznym oraz zagospodarowanie żywności zdatnej do spożycia na cele społeczne. Zaproponowany system MOST został opracowany na podstawie uniwersalnej dla wielu branż metody analizy ryzyka oraz funkcjonującego i obligatoryjnego w przedsiębiorstwach branży spożywczej systemu HACCP, dzięki czemu można go włączyć w działalność firmy bez ponoszenia dodatkowych nakładów finansowych. Opracowany system obejmuje charakterystyczne dla metody analizy ryzyka etapy, takie jak: ocena ryzyka, zarządzanie ryzykiem oraz jego komunikacja. Szczegółowej analizie poddawana była identyfikacja czynników oraz przyczyn wystąpienia strat żywności, na podstawie których wyznacza się Potencjalne Punkty Odzysku, mogące stać się po walidacji Punktami Odzysku.

Słowa kluczowe: analiza ryzyka, ocena ryzyka strat żywności, zarządzanie stratami żywności w handlu, system MOST, straty żywności w handlu

Mgr inż. M. Wrzosek, dr inż. B. Bilka, prof. dr hab. D. Kołożyn-Krajewska, Katedra Technologii Gastronomicznej i Higieny Żywności, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa, dr inż. K. Krajewski, Instytut Nauk Technicznych, Państwowa Wyższa Szkoła Wschodnioeuropejska w Przemyślu, ul. Żołnierzy I Armii Wojska Polskiego 1 E, 37-700 Przemyśl. Kontakt: wrzosekmalgorzata@wp.pl

Wprowadzenie

Problem strat i marnotrawstwa żywności

Pod pojęciem „bezpieczeństwo żywnościowe” rozumie się nieprzerwany i swobodny dostęp fizyczny, jak również ekonomiczny do żywności, który pozwala na zaspokojenie potrzeb żywnościowych i gwarantuje prawidłowy rozwój oraz zachowanie sprawności fizycznej i intelektualnej ludzi [4]. Mimo to jednym z głównych problemów XXI wieku jest zróżnicowany poziom życia ludności, co warunkuje możliwość ilościowego, jak i jakościowego dostępu do artykułów żywnościowych. Modelem najbardziej pożądanym jest równowaga pomiędzy popytem a podażą żywności, ponieważ odchylenia od tego stanu prowadzą do diagonalnych względem siebie, ale niepożądanych zjawisk (otyłość, cukrzyca, niedożywienie, głód). W krajach rozwiniętych dominuje model nadkonsumpcji, zaś w krajach rozwijających się – problem niedożywienia i głodu.

Modele te ulegają przekształceniom na skutek globalnych zmian gospodarczych i społecznych, co stymulowane jest dodatkowo przez intensyfikację rolnictwa, technycyzację (nowe technologie utrwalania i przechowywania produktów), dużą skalę produkcji w przetwórstwie żywności, stosowanie przedłużania okresu przydatności do spożycia, wydłużenie kanałów dystrybucji, pojawienie się dużych sieci detalistów. Zjawiska te prowadzą do konieczności zarządzania coraz większymi ilościami surowców i produktów w łańcuchu żywnościowym, co w konsekwencji może prowadzić do strat i marnotrawstwa żywności, spowodowanych brakiem równowagi w łańcuchu [11].

Zjawisko strat i marnotrawstwa żywności zachodzi na wszystkich etapach łańcucha żywnościowego „od pola do stołu”, poczynając od produkcji pierwotnej, przetwórstwa, handlu, gastronomii, dystrybucji, kończąc na gospodarstwach domowych. Struktura zjawiska w 27 krajach Unii Europejskiej wygląda następująco: gospodarstwa domowe (42 %), produkcja (39 %), usługi żywieniowe (14 %) i sprzedaż detaliczna i hurtowa (5 %) [12]. Za straty żywności uznaje się zmniejszenie ogólnej masy jadalnych części żywności, których pierwotne przeznaczenie związane było z konsumpcją przez ludzi. Ujmuje ona ilość żywności, która początkowo była wyprodukowana na cele konsumpcyjne, jednak ostatecznie uległa naturalnym ubytkom masy (np. wysychaniu), zepsuciu lub została wykorzystana w innym celu (np. do produkcji biopaliwa, kompostu, pasz itd.) [2]. Do strat nie wlicza się natomiast części niejadalnych (np. kości, łupin itd.) oraz surowców i produktów pierwotnie wytworzonych na cele niekonsumpcyjne (pasz, biokomponentów, bioenergii, surowców opakowalniczych itp.) [4]. Zgodnie z nomenklaturą przyjętą przez Grupę Roboczą ds. Racjonalnego Wykorzystania Żywności przy Federacji Polskich Banków Żywności straty to zmniejszenie masy jadalnej żywności wynikające z niegospodarności, błędów i nieprawidłowości

w przebiegu procesów, np. w produkcji rolniczej, podczas zbiorów, w przetwórstwie, transporcie czy w handlu. Natomiast termin „marnotrawstwo żywności” odnosi się do nieracjonalnych procesów gospodarowania zachodzących w obszarze gastronomii i gospodarstw domowych [19].

Jak wynika z raportu Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa, rocznie na świecie marnuje się ok. 1/3 ogółu produkowanej żywności, co w ujęciu masowym wynosi ok. 1,3 miliarda ton żywności. Dla porównania w samej Europie marnuje się ok. 89 mln ton żywności (ok. 179 kg żywności rocznie/mieszkańca) odpowiadającej 20 ÷ 30 % ogólnej masy zakupionych produktów spożywczych, z czego prawie 67 % nadawałaby się jeszcze do konsumpcji. [2]. Za największą masę marnowanej żywności odpowiedzialni są kolejno: Holendrzy (579 kg/os./rok), Belgowie (399 kg/os./rok) oraz Cypryjczycy (334 kg/os./rok), natomiast wśród krajów marnujących najmniej wyróżnia się: Grecję (44 kg/os./rok), Maltę (62 kg/os./rok) i Czechy (71 kg/os./rok) [1, 2]. Szacuje się, że w Polsce marnuje się ok. 235 kg/os./rok. Natomiast w strukturze marnowanych produktów żywnościowych na świecie dominują: warzywa oraz owoce (27 %), napoje (17 %), pieczywo (11 %), dania gotowe (10 %), nabiał (10 %) i mięso (7 %) [16].

Analiza ryzyka – teoria

Pojęcie „ryzyko” jest powszechnie używane w wielu dziedzinach naukowych, życiu codziennym, jak również w ujęciu biznesowym. W wielu przypadkach jego definicja jest zupełnie odmienna, a charakter ryzyka wieloznaczeniowy. Nawet w obrębie jednej dyscypliny wśród autorów można zaobserwować różnice w jego definiowaniu. Etymologia słowa „ryzyko” wywodzi się ze starożytnej greki, gdzie *riza* oznaczało rafę i związany z nią stan wysokiego zagrożenia i niepewności załogi żeglarskiej [15].

Powszechnie „ryzyko” rozumiane jest jako prawdopodobieństwo zaistnienia negatywnych skutków w następstwie losowego wystąpienia określonego zagrożenia (czynniki, procesy, działania, zdarzenia losowe, właściwości rzeczy i/lub osób, zachodzące zmiany itp.). Natomiast główną determinantą ryzyka jest sposób rozumienia lub też rodzaj zagrożenia tworzącego charakter i zakres obszarowy, którego owe ryzyko dotyczy [9].

Sama idea zarządzania ryzykiem powstała na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych XX wieku w branży ubezpieczeniowej, potem finansowej oraz w innych obszarach, takich jak: bezpieczeństwo i higiena pracy, bezpieczeństwo informacji, ciągłość działania, ekologia i inne [10]. Bez względu jednak na rodzaj zagrożenia czy też branżę, której dotyczy dane ryzyko, uniwersalna zdaje się być koncepcja zarządzania ryzykiem, która ma na celu zminimalizowanie jego negatywnych skutków. Podstawą zarządzania ryzykiem jest systematyczne, terminowe oraz ustrukturyzowane podejmowanie decyzji w warunkach niepewności, które polega na identyfikacji moż-

liwych zagrożeń oraz stosowaniu działań zapobiegawczych i naprawczych. Konieczna do prawidłowego zabezpieczenia jest elastyczność prowadzonych działań oraz aktualizacja względem zachodzących zmian w strukturach i/lub procesach organizacji, jak również względem rozszerzających się horyzontów wiedzy (np. wiedza na temat nowych rodzajów ryzyka, zagrożeń) [14].

Dla przykładu w branży żywnościowej ryzyko związane z wystąpieniem zagrożenia biologicznego (w tym mikrobiologicznego), chemicznego czy też fizycznego może wpływać na brak możliwości zagwarantowania bezpieczeństwa zdrowotnego żywności, a tym samym utrzymania określonego stanu zdrowotnego społeczeństwa [7]. Na mocy Rozporządzenia (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z 28 stycznia 2002 r., ustanawiającego ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołującego Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiającego procedury z zakresu bezpieczeństwa żywności, producenci „łańcucha żywnościowego” są zobowiązani do przestrzegania zasad obligatoryjnych systemów GHP, GMP oraz HACCP w celu eliminacji zagrożeń i tym samym ochrony zdrowia i życia człowieka. Na podstawie rozporządzenia ryzyko zostało zdefiniowane jako „niebezpieczeństwo zaistnienia negatywnych skutków dla zdrowia oraz dotkliwość takich skutków w następstwie zagrożenia”, natomiast metodą ułatwiającą proces zarządzania bezpieczeństwem żywności jest ich analiza. Według Rozporządzenia nr 178/2002 z dnia 28 stycznia 2002 r. analiza ryzyka gwarantuje zminimalizowanie występowania zagrożeń na drodze identyfikacji oraz charakterystyki prawdopodobnych zagrożeń, zaplanowanie działań monitorujących ich wystąpienie oraz działań naprawczych podejmowanych w chwili ich wykrycia. Kooperacja składowych, takich jak: analiza zagrożeń, poziom wiedzy oraz potwierdzające ją badania naukowe dotyczące problemów zdrowia publicznego mają za wspólny cel zagwarantowanie bezpieczeństwa żywności (ang. *Food Safety Objective* – FSO) oraz odpowiedniego poziomu ochrony życia lub zdrowia ludzi (ang. *Appropriate Level of Protection* – ALOP). Czynnością operacyjną, która realizuje te właśnie cele, jest ograniczenie lub całkowita eliminacja wystąpienia czynników, które mogą wpływać na zagwarantowanie bezpieczeństwa zdrowotnego żywności [13].

Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego nr 178/2002 na analizę ryzyka składają się trzy podstawowe elementy, jakimi są: ocena ryzyka (ang. *risk assessment*), zarządzanie ryzykiem (ang. *risk management*) i komunikacja ryzyka (ang. *risk communication*). Pierwszy z tych elementów powinien być przeprowadzony indywidualnie przez każde przedsiębiorstwo biorące udział w budowie łańcucha „od pola do stołu” i składa się z czterech etapów, o podbudowie naukowej, następujących po sobie:

1. Identyfikacja zagrożeń – ang. *hazard identification* – polega na określeniu potencjalnych zagrożeń (biologicznych, chemicznych i fizycznych) oraz ich wpływu na

zdrowie ludzi. Podstawowym źródłem danych są np. badania epidemiologiczne, mikrobiologiczne, kliniczne.

2. Oszacowanie zagrożeń – ang. *hazard characterization* (nazywane inaczej charakterystyką niebezpieczeństwa) – polega na przeprowadzeniu analizy jakościowej oraz ilościowej. Analiza jakościowa określa istotność oraz prawdopodobieństwo wystąpienia zagrożenia. W przypadku analizy ilościowej wyznaczana jest wielkość dawki spożywanego produktu.
3. Oszacowanie ryzyka – ang. *exposure assessment* (nazywane również oszacowaniem narażenia lub oceną ekspozycji) – polega na określeniu wielkości zagrożeń mikrobiologicznych oraz chemicznych występujących w żywności, dzięki czemu można ustalić wielkość dawki pobrania tych czynników w danej grupie lub populacji.
4. Charakterystyka ryzyka – ang. *risk characterization* – polega na zebraniu wszystkich wcześniejszych informacji oraz określeniu na tej podstawie możliwych do wystąpienia niepożądanych dla danej grupy (populacji) skutków zdrowotnych [13].

Drugim filarem budującym analizę ryzyka jest zarządzanie ryzykiem rozumiane jako proces polegający na zbadaniu wspólnej polityki między zainteresowanymi stronami, która ujmować będzie ocenę ryzyka i innych prawnie uzasadnionych czynników i w razie potrzeby polegać będzie na wybraniu stosownych sposobów ich zapobiegania i kontroli. Na zarządzanie ryzykiem składają się cztery elementy: ocena ryzyka, ocena poszczególnych opcji, wdrożenie wybranej opcji, monitorowanie i przeglądy. Jest to obszar, którego obsługa jest prowadzona przez instytucje państwowe zarządzające ryzykiem. Ich zadaniem jest ograniczanie możliwości wystąpienia danego ryzyka [13].

Ostatnim elementem jest komunikacja ryzyka, która jest integralną częścią współoddziaływania ze wszystkimi stronami biorącymi udział w prowadzonej analizie ryzyka. Kluczową i najskuteczniejszą strategią w komunikacji ryzyka jest dialog, w który aktywnie zaangażowane są wszystkie zainteresowane strony:

- a) przedsiębiorstwa zajmujące się produkcją, przetwórstwem oraz obrotem żywnością – oceniający ryzyko (odpowiedzialni za pierwszy etap analizy ryzyka – ocenę ryzyka),
- b) instytucje rządowe zarządzające ryzykiem,
- c) konsumenci (społeczeństwo),
- d) przedsiębiorstwa żywnościowe i paszowe,
- e) środowisko naukowe,
- f) inne zainteresowane strony.

Celem pracy było zastosowanie metody analizy ryzyka do opracowania innowacyjnego systemu ograniczania strat i marnowania żywności w handlu detalicznym, rozumianego jako ogół działań i przedsięwzięć podejmowanych przez Przedsiębiorcę w porozumieniu z Organizacją ds. redystrybucji żywności. W publikacji omówiono

podstawy i założenia teoretyczne, uporządkowanie oraz podsumowanie elementów systemu przedstawionych szczegółowo we wcześniejszych publikacjach autorów.

Ustrukturyzowanie modelu zarządzania stratami żywności

Struktura strat żywności przedstawiona przez FAO wskazuje że blisko 33 % produktów uznanych za odpady nie nadaje się do dalszej konsumpcji, natomiast pozostałe 2/3 żywności mogłyby zostać skonsumowana (np. przekazane w tym celu do organizacji zajmujących się dalszą redystrybucją lub też wykorzystane jako surowiec do przygotowania posiłków w jadłodajniach) [2]. To może być podstawą do rozwoju idei ograniczania strat żywności poprzez wspieranie działań mających na celu jej dalsze zagospodarowanie na cele konsumpcyjne. Straty rozumiane jako zmniejszenie zysku przedsiębiorstwa są tematem powszechnym w świecie biznesu, natomiast w przypadku łańcucha żywnościowego problematyka dotycząca szacowania strat żywności i zarządzania nimi nadal jest tematem innowacyjnym, który wymaga wielopłaszczyznowych analiz i podejścia systemowego. Przykładem mogą być badania własne prowadzone w tym zakresie w Polsce [5, 8, 17, 18], w których podstawą do stworzenia programu ograniczania strat żywności ukierunkowanego na jej zagospodarowanie na cele społeczne była ocena ilościowa strat żywności oraz wskazanie konkretnych miejsc ich powstawania. Następnym zadaniem badawczym było wykorzystanie otrzymanych wyników do opracowania systemu zarządzania wykrytymi nadwyżkami. Według przywołanych badań zaproponowany system powinien cechować się prostotą obsługi, możliwością zastosowania w różnych procesach oraz formatach przedsiębiorstw, jak również nie powinien generować dodatkowych nakładów finansowych.

Przełomem w pracach własnych na etapie tworzenia założeń teoretycznych było zastosowanie metody analizy ryzyka do opracowania systemu służącego do ograniczania strat żywności w Polsce (rys. 1, tab. 1). Opracowany system został nazwany MOST i zdefiniowany jako ogół działań i przedsięwzięć podejmowanych przez Przedsiębiorcę w porozumieniu z Organizacją ds. redystrybucji żywności, mających na celu doprowadzenie do ograniczania strat i marnowania żywności z korzyścią dla społeczeństwa. W celu ułatwienia aplikacji systemu w firmach została opracowana procedura MOST, która bazuje na etapach i zasadach obligatoryjnego systemu HACCP. Ideą opracowania procedury było ułatwienie współpracy i komunikacji pomiędzy przedsiębiorstwem chcącym przekazać żywność na cele społeczne a organizacją zajmującą się jej dalszą redystrybucją. Założono, że zaproponowanie zakresu odpowiedzialności oraz kroków, jakie należy podjąć, w dalszej perspektywie może skutkować większym zainteresowaniem firm, które nadwyżki żywnościowe chciałyby zagospodarować w sposób społecznie odpowiedzialny, tj. ukierunkowujący je na cele konsumpcyjne. Zaproponowany system ma zastosowanie praktyczne dzięki opracowanej dokumentacji, w tym planu MOST.



Rys. 1. Metoda analizy ryzyka w systemie MOST

Fig. 1. Risk analysis method in MOST system

Źródło / Source: Opracowanie własne / The authors' own study

Ocena ryzyka (ang. *risk assessment*)

Identyfikacja czynnika oraz określenie przyczyn i skutków jego wystąpienia

Pierwszym elementem charakterystycznym dla metody analizy ryzyka jest ocena ryzyka (tab. 1). W badaniach własnych etap ten obejmował badania ankietowe w 117 obiektach handlowych zlokalizowanych na terenie województwa mazowieckiego i podkarpackiego, w których wykazano, że handel generuje straty na poziomie ok. 5,63 %. Natomiast za najczęstszą przyczynę ich powstawania wskazano przekroczenie terminu przydatności do spożycia oraz uszkodzenie mechaniczne opakowań jednostkowych.

Tabela 1. Odniesienie metody analizy ryzyka według Codex Alimentarius do opracowanej analizy ryzyka strat żywności

Table 1. Risk analysis method acc. to Codex Alimentarius in relation to risk developed analysis of food losses

Analiza ryzyka według Codex Alimentarius / Risk analysis method acc. Codex Alimentarius	Analiza ryzyka strat żywności Risk analysis of food losses
I. Ocena ryzyka Risk assessment 1. Identyfikacja zagrożeń Identification of hazards 2. Oszacowanie zagrożeń Estimate of hazards 3. Oszacowanie ryzyka Risk estimation 4. Charakterystyka ryzyka Risk characterisation	I. Ocena ryzyka Risk assessment 1. Identyfikacja czynnika (badania ankietowe w 117 obiektach handlowych) / Identification of factor (surveys in 117 shopping facilities) 2. Określenie przyczyny oraz skutku wystąpienia danego czynnika (modele przyczynowo-skutkowe według Ishikawy) / Determining cause and effect leading to occurrence of factor (cause-effect models acc. to Ishikawa) 3. Analiza obniżenia jakości produktu Analysis of decrease in product quality: 3.1. Identyfikacja kategorii czynnika / Identification of factor categories 3.2. Ocena istotności zagrożenia Hazard significance assessment 3.3. Wyznaczenie Potencjalnych Punktów Odzysku (PPO) Determining Potential Recovery Points (PRP)
II. Zarządzanie ryzykiem Risk management 1. Ocena ryzyka Risk assessment 2. Ocena poszczególnych opcji Evaluation of individual options 3. Wdrożenie wybranej opcji Implementing selected option 4. Monitorowanie i przeglądy Monitoring and Reviews	II. Zarządzanie ryzykiem / Risk management 1. Określenie limitów krytycznych umożliwiających odzysk produktu Defining critical limits to enable recovery of product 2. Zaplanowanie działań monitorujących dla danego PPO Plan of monitoring activities for given PRP 3. Walidacja PPO celem wyznaczenia Punktów Odzysku PO (metoda FMEA-PO) / Validation of PRP in order to determine RPs (FMEA-PR method) 4. Zaplanowanie działań korygujących w celu przekazania produktu z wyznaczonych PO / Planning corrective actions in order to transfer the product from designated PRs 5. Ocena Systemu MOST (Procedura audytu z check – listą) Evaluation of MOST System (Audit procedure with checklist)
III. Komunikacja ryzyka Risk communication 1. Reklamacje, szkolenia, audyty itd. Complaints, training, audits, etc.	III. Komunikacja ryzyka / Risk communication Współpraca zgodna z procedurą MOST pomiędzy: Co-operation acc. to MOST system between: a) Przedsiębiorstwem przekazującym żywność a Bankiem Żywności Food donating enterprise and Food Bank b) Bankiem Żywności a beneficjentami pomocy żywnościowej / Food Bank and beneficiaries of food aid c) Specjalistami Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności (szkolenia z zakresu wdrażania MOST) a Bankami Żywności / Experts from PTTŻ (MOST implementation training) and Food Bank d) Specjalistami Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności (szkolenia z zakresu wdrażania MOST) a przedsiębiorstwami przekazującymi żywność / Experts from PTTŻ (MOST implementation training) and food donating enterprises

Źródło / Source: Opracowanie własne / The authors' own study

Kolejnym etapem było przeprowadzenie analiz przyczynowo-skutkowych według modelu Ishikawy, dzięki którym określono szczegółowo przyczyny oraz skutki wystąpienia danego czynnika, który może doprowadzić do strat żywności na etapie handlu. Badania te zostały przedstawione w publikacjach autorów metody MOST [5, 8, 17, 18].

Analiza obniżenia jakości produktu – identyfikacja kategorii czynnika, ocena istotności zagrożenia oraz wyznaczenie Potencjalnych Punktów Odzysku (PPO)

Modele opracowane według Ishikawy posłużyły do opracowania własnej, autorskiej metody – analizy obniżenia jakości produktu, będącej procesem zbierania i oceny informacji o możliwości wystąpienia zagrożeń mogących doprowadzić do ograniczenia lub braku możliwości wykorzystania produktu na cele konsumpcyjne. Analiza ta stanowiła element procedury MOST i była przeprowadzana dla każdego etapu/procesu występującego w handlu żywnością (etap przyjęcia towaru, magazynowania, ekspozycji, transportu wewnętrznego). W ramach analizy określaniu podlegał czynnik warunkujący obniżenie jakości towaru oraz przyczyna i skutek jego wystąpienia. Za czynnik przyjęto działanie lub proces, który może doprowadzić do obniżenia jakości produktu i tym samym doprowadzić do braku możliwości jego wykorzystania na cele konsumpcyjne. Przyczyna to powód wystąpienia czynnika obniżającego jakość produktu, zaś skutek to efekt jego wystąpienia (tab. 2).

W dalszym rozważaniu opracowana metoda analizy obniżenia jakości produktu obejmowała przyporządkowanie zagrożenia do jednej z czterech kategorii: bezpieczeństwa, dyspozycyjności, wartości odżywczej lub wartości sensorycznej. Każde zagrożenie podlegało ocenie istotności zgodnie z przyjętą do tego celu trójstopniową skalą, której efektem było wyznaczenie PPO (tab. 2):

- wartość na poziomie 3 odnosi się do zagrożeń z kategorii bezpieczeństwa i powoduje eliminację produktu z możliwości przekazania go na cele społeczne (nie jest to PPO),
- wartość 2 oznacza konieczność podjęcia dodatkowej decyzji, czy bezpieczny pod względem zdrowotnym produkt może zostać przekazany na cele społeczne (może to być PPO, wymaga dalszych analiz),
- wartość na poziomie 1 oznacza, że produkt może być przekazany do organizacji charytatywnych (jest to PPO).

Tabela 2. Ocena ryzyka w systemie MOST dla wybranych etapów w handlu
 Table. 2. Risk assessment in MOST system for selected stages in trade

Etap / Level	Analiza obniżenia jakości produktu Analyzing decrease in product quality				Istotność zagrożeń Significance of hazards	PPO PRP	Limity krytyczne Critical limits	Monitorowanie Monitoring	Walidacja – FMEA PO (WPPO), działania korygujące Validation FMEA-PR method (VPRP), corrective actions
	Czynnik Factor	Przyczyna Cause	Skutek Effect	Kategoria zagrożenia Hazard category					
Magazynowanie Storage	Przerwanie łańcucha chłodniczego Interruption of refrigeration chain	Niedostateczne: kwalifikacje, wykształcenie, doświadczenie; nieprzestrzeganie procedur stanowiskowych; awaria urządzeń Inadequate: qualifications, education, experience; non-compliance with positioning procedures; device failure	Produkt niebezpieczny pod względem zdrowotnym Dangerous product in terms of health	B	3	nie no	-	-	-

Magazynowanie Storage	Krótki termin przydatności do spożycia Short shelf life	niewłaściwy system pracy, niewłaściwe zarządzanie produktem (np. brak monitoringu, przeszacowanie zamówień, brak FIFO), niewłaściwa organizacja pracy, nieprzestrzeganie procedur stanowiących, brak: doświadczenia i zaangażowania personelu, szkoleń, zakresu obowiązków, obligatoryjnych systemów Improper work system, improper product management (eg. lack of monitoring, overestimation of orders, lack of FIFO), improper organization of work, failure to follow work procedures, lack of experience and involvement of staff, training, responsibilities, obligatory systems	Towar nieatrakcyjny, ale zdolny do konsumpcji Goods unattractive for consumption	D	I	tak yes	Produkt w terminie przydatności do spożycia Product within shelf life	Sprawdzenie terminu przydatności do spożycia Checking shelf life	WPPO zgodnie z metodą FMEA PO, PO _p i PO _w - kontakt i przekazanie produktu do FPBŻ zgodnie z procedurą MOST WPPO acc. to FMEA PO, POp and POw - Contact and transfer of product to FPBŻ acc. to MOST procedure
--------------------------	--	---	---	---	---	------------	--	---	--

Zródło / Source: [6]

Zarządzanie ryzykiem

Określenie limitów krytycznych i działań monitorujących dla danego PPO

Kolejnym etapem wzorowanym na metodzie analizy ryzyka jest etap zarządzanie ryzykiem, w ramach którego określeniu podlegały limity krytyczne oraz działania monitorujące, umożliwiające odzysk produktu w danym PPO. Podobnie jak w obowiązkowym systemie HACCP, za limity krytyczne umożliwiające odzysk produktu uznano kryterium oddzielające, co jest akceptowane (możliwe do odzyskania), od tego co nie jest akceptowane (niemożliwe do odzyskania). Natomiast monitorowanie zdefiniowano jako przeprowadzenie zaplanowanej sekwencji obserwacji lub pomiarów parametrów kontrolnych w celu upewnienia się, że można odzyskać produkt z danego PPO. Przykładem limitu krytycznego w przypadku magazynowania w handlu może być produkt w terminie przydatności do spożycia, natomiast monitoring obejmuje sprawdzenie terminu przydatności do spożycia (tab. 2).

Walidacja Potencjalnych Punktów Odzysku (PPO) celem potwierdzenia ostatecznych Punktów Odzysku (PO) (metoda FMEA-PO) oraz zaplanowanie działań korygujących w celu przekazania produktu z wyznaczonych PO

W ramach działań korygujących, na drodze adaptacji metody FMEA, opracowano autorską metodę FMEA-PO, która ma na celu potwierdzenie, czy dany PPO może zostać Punktem Odzysku (PO) żywności na cele społeczne (tab. 1 i 2). W ramach opracowanej metody FMEA-PO analizie poddawane są takie składowe, jak: możliwość wykrycia zagrożeń w zakładzie (A), możliwość zagospodarowania produktów przez organizację pożytku publicznego (B) oraz zachowanie jakości produktów do momentu konsumpcji (C). Dla komponentów A, B i C ustanowiono 5-stopniową skalę punktową, w której brak możliwości wykrycia zagrożeń wynosi 1, a natychmiastowa możliwość wykrycia – 5. Po pomnożeniu ustalonych wartości ($A \times B \times C$) otrzymuje się wynik z zakresu $1 \div 125$. W przypadku wartości $27 \div 125$ uzyskuje się potwierdzenie PO, $17 \div 26$ – warunkowy punkt odzysku, a $1 \div 16$ – odrzucony punkt odzysku [5].

Ostatnim elementem jest przekazanie żywności z wyznaczonego PO do Organizacji zajmującej się jej dalszą redystrybucją do osób potrzebujących. Zgodnie z założeniami samej procedury MOST, wszelkie podejmowane w tym zakresie czynności powinny odbywać się na mocy umowy o współpracy w zakresie nieodpłatnego przekazywania żywności pomiędzy stronami, a podjęte działania winny przebiegać zgodnie z zakresem obowiązków przedstawionym w procedurze MOST: Firma – przekazanie/odbior – Federacja Polskich Banków Żywności (załącznik Z8-MOST-PW-1 do przewodnika wdrażania systemu MOST) [6].

Ocena Systemu MOST (Procedura audytu z check-listą)

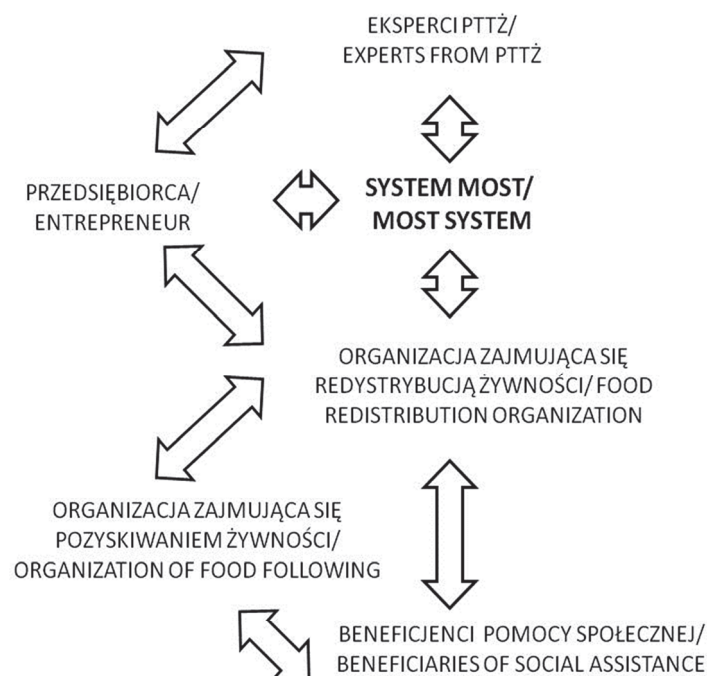
W ramach zarządzania ryzykiem na etapie monitorowania i przeglądów została opracowana procedura audytu systemu MOST wraz z listą pytań kontrolnych (check-lista). Opracowano również wzór karty raportu wraz z arkuszem stwierdzonych podczas audytu niezgodności, dzięki którym możliwa jest weryfikacja systemu.

Zgodnie z procedurą obowiązkiem audytowym objęte są zarówno przedsiębiorstwa przekazujące żywność na cele społeczne, jak również same organizacje zajmujące się nieodpłatnym dystrybuowaniem żywności wśród osób potrzebujących (m.in. prowadzące jadalnie). Natomiast częstotliwość przeprowadzania audytu całego systemu powinna być zgodna z przyjętym harmonogramem, jednak nie rzadziej niż raz w roku. Należy również zaznaczyć, że audyt powinien odbywać się każdorazowo po wystąpieniu istotnych zmian w technologii i rodzaju produkowanych wyrobów. Każdorazowo audyt należy przeprowadzać z wykorzystaniem check-listy, a jego wynik powinien stanowić raport przekazany w dalszym toku pełnomocnikowi ds. systemu MOST, który podejmuje działania korygujące.

Komunikacja ryzyka

Ostatnim elementem budującym koncepcję opracowanego modelu MOST, podobnie jak w klasycznej metodzie analizy ryzyka, jest komunikacja ryzyka pomiędzy przedsiębiorstwem przekazującym żywność, organizacjami zajmującymi się jej pozyskiwaniem i późniejszą redystrybucją oraz samymi beneficjentami pomocy żywnościowej (rys. 2). Istotne jest, aby dialog ten przebiegał w sposób zrozumiały dla każdej ze stron, dlatego też w dalszej perspektywie jako ciągłość działań nad wdrożeniem modelu MOST w wybranych przedsiębiorstwach oraz organizacjach zajmujących się redystrybucją żywności na cele społeczne należy przeprowadzić szereg szkoleń przez specjalistów z Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności (rys. 2). Należy jednak pamiętać, że bazowym problemem, który może stanowić trudność we wdrażaniu każdego innowacyjnego rozwiązania jest brak zaangażowania kadry kierowniczej oraz zarządu. Dlatego też proces wdrażania systemu MOST powinien rozpoczynać się od szkoleń kadry najwyższego szczebla w celu zwiększenia świadomości na temat korzyści płynących z danego rozwiązania oraz uzyskanie jej pełnego wsparcia.

W dalszym ciągu, w ten nowy w Polsce projekt zarządzania stratami żywności będzie należało angażować przedsiębiorstwa i budować przyjazną formę dialogu, w którym przepływ informacji odbywa się w obu kierunkach, tj. „z dołu” (od pracowników) oraz „z góry” (od kadry). Warto również rozważyć prowadzenie szkolenia wdrażającego procedurę MOST przez kadrę przedsiębiorstwa przy udziale i wsparciu specjalistów z tego zakresu, co może wpłynąć na eliminację wśród pracowników niższego szczebla bariery przed nieznanym i przed koniecznością wprowadzenia zmian.



Rys. 2. Komunikacja ryzyka Systemu MOST

Fig. 2. Risk communication under MOST System

Źródło / Source: Opracowanie własne / The authors' own study

Taki model wdrażania jest zalecany ze względu na aspekt budowania wspólnej odpowiedzialności, zmian w myśleniu i zarządzaniu oraz eliminacji problemów komunikacyjnych wśród całego zespołu. Ponadto rozwój przedsiębiorstwa i otwartość na zmiany wpływa na wzrost projakościowego charakteru przedsiębiorstwa, które dba o swój rozwój oraz swoich pracowników, gdzie optymalizowane są koszty, a środowisko pracy w odczuciu pracowników staje się bezpieczniejsze i bardziej przyjazne. Dzięki temu wdrażanie kolejnych zmian może napotykać na mniejszy opór i przychodzić zdecydowanie łatwiej [3, 6].

Podsumowanie

W badaniach własnych nad opracowaniem systemu MOST wykorzystano dwubiegowy charakter pojęcia „ryzyko”, które zostało zinterpretowane zarówno jako stan zagrożenia utraty żywności (w produktach lub procesach) oraz jako szansa na wcześniejsze jej pozyskanie, przekazanie na cele społeczne i ochronienie jej przed

zmarnowaniem. Zastosowanie analogii pomiędzy znanymi elementami oraz pojęciami uniwersalnej dla wielu branż metody analizy ryzyka umożliwiło opracowanie jasnego i ustrukturyzowanego systemu wspomagającego wymianę informacji (wiedza, komunikacja) pomiędzy poszczególnymi partnerami biorącymi udział w procesach zagospodarowania niesprzedanej żywności. Dzięki powszechności zastosowania i znajomości założeń metody analizy ryzyka wdrożenie innowacyjnego modelu, jakim jest procedura MOST, będzie procesem łatwiejszym dla wszystkich zaangażowanych stron.

Reasumując, opracowany system MOST w sposób systemowy obejmuje identyfikację i ocenę ryzyka poniesienia strat żywności oraz sposoby zarządzania nimi i komunikowania pomiędzy zainteresowanymi stronami, w tym beneficjentami pomocy żywnościowej. Dzięki zastosowaniu metody analizy ryzyka, zaproponowany system może stanowić bazę do dalszych badań nad stratami kolejnych grup produktów żywnościowych, a etap komunikacji w sposób cykliczny służyć będzie do zbierania uwag mających na celu ciągle udoskonalanie wdrożonego systemu.

Literatura

- [1] Buchner B., Fishler C., Gustafson E., Reily J., Riccardi G., Ricordi C., Veronesi U.: Food waste: Causes, impacts and proposals. Barilla Center for Food and Nutrition, Rome, Italy, 2012.
- [2] FAO 2011: Global food losses and food waste. Extent, causes and prevention. Study conducted for the International Congress 'Save Food' at Interpack in Düsseldorf. Germany. FAO, Rome, Italy, 2011.
- [3] Gundlach M.: Praktyki 5S jako pierwszy krok do wdrożenia produkcji odchudzonej w przedsiębiorstwie produkcyjnym – rozwinięcie teorii 6S. Zesz. Nauk. Organizacja i Zarządzanie. Wyd. Politechniki Łódzkiej, 2009, 45, 19-40.
- [4] Gustavsson J., Cederberg C., Sonesson U., van Otterdijk R., Meybeck A.: Global food losses and food waste: Extent, causes and prevention. FAO, Rome, Italy, 2011.
- [5] Kołozyn-Krajewska D., Bilśka B., Krajewski K., Wrzosek M., Trafiałek J.: Projekt MOST jako innowacyjne rozwiązanie dla zakładów produkcji i dystrybucji żywności, Innowacyjne rozwiązania w technologii żywności i żywieniu człowieka. W: Innowacyjne rozwiązania w technologii żywności i żywieniu człowieka. Red. T. Tarko, I. Drożdż, D. Najgebauer-Lejko, A. Duda-Chodak. Oddz. Małopolski PTTŻ, Kraków 2016, ss. 185-194.
- [6] Kołozyn-Krajewska D., Bilśka B., Wrzosek M., Krajewski K., Lipińska M., Tomaszewska M.: MOST-PW-1. Model Ograniczania Strat i Marnowania Żywności z Korzyścią dla Społeczeństwa (MOST). Przewodnik wdrażania. Red. B. Bilśka, D. Kołozyn-Krajewska. Wyd. Nauk. PTTŻ, Kraków 2016.
- [7] Kołozyn-Krajewska D., Sikora T.: Zarządzanie bezpieczeństwem żywności, Wyd. C.H. Beck, Warszawa 2010.
- [8] Kołozyn-Krajewska D., Wrzosek M., Bilśka B., Krajewski K.: Ryzyko powstawania strat i marnotrawstwa żywności a możliwość ich ograniczania. W: Technologia produkcji i bezpieczeństwo żywności. Red. T. Tarko, A. Duda-Chodak, M. Witeczak, D. Najgebauer-Lejko. Oddz. Małopolski PTTŻ, Kraków 2016, ss. 5-16.
- [9] Michalak J.: Refleksje nad pojęciem ryzyka. Ruch Prawniczy, Ekonomiczny i Socjologiczny, 2004, 1 (60), 119-131.
- [10] Panasiewicz A.: Metodyka zarządzania ryzykiem zgodna ze standardem ISO 31000. Prace Naukowe UE we Wrocławiu, 2012, 265, 282-293.
- [11] Parfitt J., Barthel M., Macnaughton S.: Food waste within food supply chains: Quantification and potential for change to 2050. Phil. Trans. R. Soc., 2010, 365, 3065-3081.


- [12] Preparatory Study on Food Waste Across EU 27. Technical Report, October 2010. [online] European Communities. Dostęp w Internecie [05.05.2017]: http://ec.europa.eu/environment/eussd/pdf/bio_foodwaste_report.pdf
- [13] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego nr 178/2002 z dnia 28 stycznia 2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności, Dz. U. L 179.
- [14] Serafin R.: Koncepcja systemu adaptacyjnego zarządzania ryzykiem dostaw w procesach produkcyjnych. Zarządzanie Przedsiębiorstwem, 2013, 3, 46-52.
- [15] Szlachcic B.: Analiza ryzyka i zarządzania ryzykiem jako element systemu zarządzania kryzysowego w organizacji. Zesz. Nauk. UPH w Siedlcach. Seria: Administracja i Zarządzanie, 2014, 30 (103), 229-241.
- [16] Which types of food are wasted the most. 2012. [online] Dostęp w Internecie [05.05.2017]: <http://england.lovefoodhatewaste.com/node/3420>
- [17] Wrzosek M., Biliska B., Kołożyn-Krajewska D., Krajewski K., Kondraszuk A.: Określenie skali i przyczyn strat żywności w handlu detalicznym na przykładzie mleka i jego przetworów. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2014, 2 (93), 225-238.
- [18] Wrzosek M., Biliska B., Kołożyn-Krajewska D., Krajewski K.: Ograniczenie strat produktów mleczarskich w handlu detalicznym jako element społecznie odpowiedzialnego biznesu. Roczn. Nauk. Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu, 2014, 16 (6), 541-546.
- [19] Wrzosek M., Kołożyn-Krajewska D., Krajewski K.: Nieracjonalne wykorzystanie żywności – perspektywa globalna i odpowiedzialności społecznej. Prace Studentów i Młodych Pracowników Nauki. Teoria i praktyka zarządzania przedsiębiorstwem. Wybrane zagadnienia, 2012, 4, 59-72.

APPLYING RISK ANALYSIS TO DEVELOP INNOVATIVE FOOD LOSS AND WASTE REDUCTION SYSTEM IN RETAIL TRADE (MOST SYSTEM)

S u m m a r y

Redistributing food for social purposes can be one of the key and desirable ways to reduce food losses. This solution offers many-sided benefits; among them, the most important one is an improved access to food for low-income people. Such actions are common practices in the European countries, e.g. in the United Kingdom and in Spain, where food surpluses are donated to social organizations.

The objective of the research study was to apply a risk analysis method to develop an innovative system to reduce food loss and food waste in the retail trade (Model of Limiting Food Losses for the benefit of society – acronym: MOST), i.e. a system understood as the whole of activities and actions undertaken by the Entrepreneur in consultation with the Food Redistribution Organization. The paper presents a summary of the research studies focused on developing a system that would make it possible to identify food losses incurred in the retail trade and to manage the fit-to-be-eaten food for social purposes. The proposed MOST system was developed based on the risk analysis method that is universal for diverse industries and on the HACCP system the use of which is mandatory in food businesses; therefore, the MOST system can be incorporated into the business operations without incurring additional financial expenditures. The system developed includes procedures that appear characteristic for the risk analysis such as risk assessment, risk management, and risk communication. The identification of factors and causes of food losses was analyzed thoroughly; on the basis thereof Potential Recovery Points are determined, which, after validation, can become Recovery Points.

Key words: risk analysis, risk assessment of food losses, food losses management in retail trade, MOST system, food losses in retail trade 

GRAŻYNA MORKIS

PROBLEMATYKA ŻYWNOŚCIOWA W USTAWODAWSTWIE POLSKIM I UNIJNYM

Publikujemy kolejny przegląd aktów prawnych, które ukazały się w Dzienniku Ustaw RP oraz Dzienniku Urzędowym UE. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko omawianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 30 czerwca 2017 r.

Polskie akty prawne

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 7 lipca 2010 r. w sprawie wymagań weterynaryjnych przy produkcji produktów mlecznych o tradycyjnym charakterze (Dz. U. 2017 r., poz. 1259).
Obwieszczenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 31 maja 2017 r. zawiera jednolity tekst rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 7 lipca 2010 r. w sprawie wymagań weterynaryjnych przy produkcji produktów mlecznych o tradycyjnym charakterze.
Rozporządzenie określa wymagania weterynaryjne, jakie powinny być spełnione przy produkcji: redykołki, oscypka, bryndzy podhalańskiej, bundzu i żentycy w zakładach zlokalizowanych w regionach o szczególnych ograniczeniach geograficznych.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 15 maja 2017 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wykazu artykułów rolno-spożywczych przywożonych z zagranicy oraz ich minimalnych ilości podlegających kontroli jakości handlowej (Dz. U. 2017 r., poz. 1029).
W rozporządzeniu 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 dokonano zmian w załączniku do rozporządzenia. Aktualny załącznik zawiera wykaz 190 artykułów

- rolno-spożywczych przywożonych z zagranicy oraz ich minimalne ilości podlegające kontroli jakości handlowej.
3. Ustawa z dn. 20 kwietnia 2004 r. o organizacji rynku mleka i przetworów mlecznych (Dz. U. 2017 r., poz. 1037).
Ponownie opublikowano ustawę z dn. 20 kwietnia 2004 r. o organizacji rynku mleka i przetworów mlecznych, z uwzględnieniem wprowadzonych zmian w jej treści. Ustawa niniejsza określa zadania i właściwość jednostek organizacyjnych oraz organów w zakresie organizacji rynku mleka i przetworów mlecznych określonej przepisami Unii Europejskiej.
 4. Ustawa z dn. 25 czerwca 2009 r. o rolnictwie ekologicznym (Dz. U. 2017 r., poz. 1054).
Opublikowano ponownie tekst ustawy z dn. 25 czerwca 2009 r. o rolnictwie ekologicznym wraz z późniejszymi zmianami. Ustawa określa zadania oraz właściwość organów administracji publicznej i jednostek organizacyjnych w rolnictwie ekologicznym w zakresie wykonania przepisów rozporządzenia Rady (WE) nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych i uchylającego rozporządzenie (EWG) nr 2092/91 (Dz. Urz. UE L 189 z 20.07.2007, str. 1, z późn. zm.) oraz przepisów Unii Europejskiej wydanych w trybie przepisów tego rozporządzenia.
 5. Ustawa z dn. 15 grudnia 2000 r. o Inspekcji Handlowej (Dz. U. 2017r., poz. 1063).
Opublikowano ponownie tekst ustawy z dn. 15 grudnia 2000 r. o Inspekcji Handlowej wraz z późniejszymi zmianami. Inspekcja Handlowa jest wyspecjalizowanym organem kontroli powołanym do ochrony interesów i praw konsumentów oraz interesów gospodarczych państwa. Ustawa reguluje zadania i organizację Inspekcji, prawa i obowiązki przedsiębiorców, zasady postępowania organów Inspekcji oraz prawa i obowiązki pracowników Inspekcji.
 6. Ustawa z dn. 17 grudnia 2004 r. o rejestracji i ochronie nazw i oznaczeń produktów rolnych i środków spożywczych oraz o produktach tradycyjnych (Dz. U. 2017 r., poz. 1168).
Opublikowano ponownie tekst ustawy z dn. 17 grudnia 2004 r. o rejestracji i ochronie nazw i oznaczeń produktów rolnych i środków spożywczych oraz o produktach tradycyjnych wraz z późniejszymi zmianami.
Ustawa reguluje:
 - zadania oraz właściwość organów w zakresie oceny wniosków o rejestrację nazw pochodzenia, oznaczeń geograficznych i gwarantowanych tradycyjnych specjalności produktów rolnych lub środków spożywczych, określone w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1151/2012 z dn. 21 listopada 2012 r. w sprawie systemów jakości produktów rolnych i środków

spożywczych (Dz. Urz. UE L 343 z 14.12.2012, str. 1) oraz przepisach Unii Europejskiej wydanych w trybie tego rozporządzenia,

- warunki tymczasowej ochrony na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej nazw pochodzenia oraz oznaczeń geograficznych produktów rolnych i środków spożywczych,
- zadania oraz właściwość organów i jednostek organizacyjnych w zakresie kontroli i certyfikacji produktów rolnych i środków spożywczych mających chronioną nazwę pochodzenia, chronione oznaczenie geograficzne albo będących gwarantowanymi tradycyjnymi specjalnościami,
- zasady oraz tryb kontroli produktów rolnych i środków spożywczych mających chronioną nazwę pochodzenia, chronione oznaczenie geograficzne albo będących gwarantowanymi tradycyjnymi specjalnościami,
- warunki prowadzenia listy produktów tradycyjnych.

Unijne akty prawne

1. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/752 z dn. 28 kwietnia 2017 r. w sprawie zmiany i sprostowania rozporządzenia (UE) nr 10/2011 w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 2017 r., 113, s. 18).
W załącznikach I, II, III i IV do rozporządzenia (UE) nr 10/2011 w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością wprowadzono zmiany zgodnie z załącznikiem do niniejszego rozporządzenia. Materiały i wyroby z tworzyw sztucznych zgodne z rozporządzeniem (UE) nr 10/2011 w brzmieniu sprzed wejścia w życie niniejszego rozporządzenia mogą być wprowadzane do obrotu do dn. 19 maja 2018 r. i mogą pozostać w obrocie do wyczerpania zapasów.
2. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/786 z dn. 8 maja 2017 r. zmieniające rozporządzenie (UE) nr 142/2011 w odniesieniu do definicji mączki rybnej i oleju z ryb (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 2017 r., 119, s. 1).
Po wprowadzonej zmianie termin „mączka rybna” oznacza przetworzone białko zwierzęce otrzymane ze zwierząt wodnych, z wyjątkiem ssaków morskich, w tym z bezkręgowców wodnych utrzymywanych w gospodarstwach rybackich, w tym bezkręgowców objętych art. 3 ust. 1 lit. e) dyrektywy Rady 2006/88/WE oraz rozgwiazd gatunku *Asterias rubens* pozyskanych w obszarze produkcji mięczaków.
Natomiast wg nowej definicji „olej z ryb” oznacza olej otrzymany w wyniku przetwarzania zwierząt wodnych, z wyjątkiem ssaków morskich, w tym bezkręgowców wodnych utrzymywanych w gospodarstwach rybackich, w tym bezkręgowców objętych art. 3 ust. 1 lit. e) dyrektywy 2006/88/WE oraz rozgwiazd gatunku *Asterias*

- rubens* pozyskanych w obszarze produkcji mięczaków; lub olej z przetwarzania ryb przeznaczonych do spożycia przez ludzi, który podmiot przeznaczył do celów innych niż spożycie przez ludzi. Do wytwarzania oleju z ryb można stosować wyłącznie materiał kategorii 3, o którym mowa w art. 10 lit. i), j) i l) rozporządzenia (WE) nr 1069/2009, oraz materiał kategorii 3 pochodzący ze zwierząt wodnych, o którym mowa w art. 10 lit. e) i f) tego rozporządzenia.
3. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/839 z dn. 17 maja 2017 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do stosowania azotynów (E 249 - 250) w „golonce peklowanej” (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 2017 r., 125, s. 7).
W załączniku II do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do stosowania azotynów (E 249 - 250) w „golonce peklowanej” wprowadzono zmianę w kategorii żywności 08.2 „Surowe wyroby mięsne w rozumieniu rozporządzenia (WE) nr 853/2004” – pozycja dotycząca azotynów (E 249 - 250). Nowe brzmienie to, E 249 - 250, azotyny 150, tylko *lomo de cerdo adobado, pincho moruno, careta de cerdo adobada, costilla de cerdo adobada, Kasseler, Bräte, Surfleisch, toorvorst, šašlôkk, ahjupraad, kielbasa surowa biała, kielbasa surowa metka, tatar wołowy (danie tatarskie) i golonka peklowana*.
 4. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/871 z dn. 22 maja 2017 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do stosowania kwasu fosforowego – fosforanów – di- tri- i polifosforanów (E 338-452) w określonych surowych wyrobach mięsnych (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 2017 r., 134, s. 3).
W załączniku II do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do stosowania kwasu fosforowego – fosforanów – di- tri- i polifosforanów (E 338 - 452) w określonych surowych wyrobach mięsnych wprowadzono zmiany w kategorii żywności 08.2 „Surowe wyroby mięsne w rozumieniu rozporządzenia (WE) nr 853/2004” pozycja dotycząca kwasu fosforowego – fosforanów – di- tri- i polifosforanów (E 338–452). Nowe brzmienie: E 338 - 452, kwas fosforowy – fosforany – di- tri- i polifosforany, 5 000, tylko *breakfast sausages*: w przypadku tych produktów mięso mielone jest w taki sposób, że następuje całkowite rozdrobienie tkanki mięśniowej i tłuszczowej, w wyniku czego włókna mięśniowe tworzą emulsję z tłuszczem, co nadaje tym produktom typowy dla nich wygląd; Fińska szara szynka bożonarodzeniowa, *burger meat* o zawartości warzyw lub zboża nie mniejszej niż 4 %, zmieszanych z mięsem, *Kasseler, Bräte, Surfleisch, toorvorst, šašlôkk, ahjupraad, Bílá klobása, Vinná klobása, Sváteční klobása* i *Syrová klobása*. ☒

NOWE KSIĄŻKI

Starter Cultures in Food Production

[Kultury starterowe w produkcji żywności]

Barbara Speranza, Antonio Bevilacqua, Maria Rosaria Corbo, Milena Sinigaglia

Wydawnictwo: Wiley-Blackwell, 2017, ISBN: 978-1-118-93376-3, liczba stron 440, cena 168,00 EUR

Zamówienia: <http://eu.wiley.com>

Kultury starterowe mają duże znaczenie w przemyśle spożywczym ze względu na ich zasadniczą rolę w przetwórstwie, tworzeniu smakowitości oraz struktury fermentowanej żywności. Początkowo były one głównie stosowane w przemyśle mleczarskim, a obecnie ich wykorzystanie dotyczy różnych produktów spożywczych, w tym mięsa, warzyw, wina i ryb. Nowe dane na temat potencjalnych korzyści zdrowotnych tych organizmów doprowadziły do dodatkowego zainteresowania bakteriami starterowymi. Przedstawiane opracowanie zawiera najnowsze informacje o kulturach starterowych. Wraz z krótkim opisem współczesnych metod selekcji i produkcji przemysłowej kultur starterowych w książce skoncentrowano się na innowacyjnych aspektach badawczych i ich wykorzystaniu w produkcji żywności. Na przykładach scharakteryzowano również zagadnienia dotyczące wyboru nowych kultur starterowych dla różnych produktów spożywczych, a szczególną uwagę poświęcono roli bakterii kwasu mlekowego.

Pseudocereals: Chemistry and Technology

[Pseudozboża: Chemia i technologia]

Claudia Monika Haros, Regine Schoenlechner

Wydawnictwo: Wiley-Blackwell, 2017, ISBN: 978-1-118-93828-7, liczba stron 256, cena: 156 EUR

Zamówienia: <http://eu.wiley.com>

Celem tej książki jest aktualizacja wiedzy i podsumowanie ostatnich badań dotyczących pseudozboż, w szczególności w odniesieniu do ich właściwości botanicznych, składu, struktury, zastosowania, produkcji, technologii i wpływu na zdrowie człowieka. W ciągu ostatnich kilku lat pseudozboża, zwłaszcza szarłat amarantia i komosa ryżowa, nabrały dużego znaczenia, także ze względu na zwiększone zapotrzebowanie

na żywność bezglutenową. W opracowaniu opisano pochodzenie, produkcję i wykorzystanie pseudozbóż. Scharakteryzowano również ich podstawowe oraz bioaktywne składniki. Opisano możliwość wykorzystania pseudozbóż w produktach bezglutenowych oraz ich wpływ na wartość odżywczą żywności.

Food Authentication: Management, Analysis and Regulation

[Autentyczność żywności: Zarządzanie, analiza i regulacje]

Contantinos A. Georgiou, Georgios P. Danezis

Wydawnictwo: Wiley-Blackwell, 2017, ISBN: 978-1-118-81026-2, liczba stron 568, cena 180 EUR

Zamówienia: <http://eu.wiley.com>

Określenie autentyczności żywności jest istotnym elementem kontroli jakości. Podkreśla się znaczenie tego zagadnienia w globalnym łańcuchu dostaw. Poza problemem bezpieczeństwa autentyczność jest również ważnym kryterium jakości żywności i jej składników. Książka opisuje zaawansowane metody i techniki wykorzystywane do potwierdzania autentyczności dużej liczby produktów na całym świecie. W poszczególnych rozdziałach skoncentrowano się na nowych technikach i markerach potwierdzania autentyczności, które pojawiły się w ostatnich latach. W części wstępnej opracowania przedstawiono koncepcję potwierdzania autentyczności żywności, natomiast w drugiej omówiono szczegółowo techniki analityczne mające na celu wykrycie nadużyć dotyczących pochodzenia geograficznego, botanicznego, gatunkowego i przetworczego oraz metod produkcji surowców i składników żywności. W trzeciej części omówiono postawy konsumentów wobec autentyczności żywności oraz zastosowanie bioinformatyki w tej dziedzinie.

New Aspects of Meat Quality. From Genes to Ethics

[Nowe aspekty jakości mięsa. Od genów do etyki]

Peter P. Purslow

Wydawnictwo: Woodhead Publishing, 2017, ISBN: 9780081005934, liczba stron 744, cena 180,60 EUR

Zamówienia: <http://www.elsevier.com>

Opracowanie stanowi źródło obejmujące problematykę jakości mięsa w opinii konsumentów, handlowców i producentów w XXI wieku. Chociaż nadal ważne są tradycyjne parametry w zakresie jakości mięsa, takie jak: tekstura, zdolność zatrzymywania wody, barwa, smak i zapach, bezpieczeństwo, w tym obecność zagrożeń mikrobiologicznych oraz właściwości przetwórcze, jednak w wielu przypadkach znaczenie mają teraz dodatkowe atrybuty jakościowe. Obejmują one m.in. dobrostan zwierząt, etyczną

produkcję mięsa, wpływ mięsa na zdrowie ludzi, systemy zapewniania jakości i obecność organizmów zmodyfikowanych genetycznie.

Antyodżywcze i antyzdrowotne aspekty żywienia człowieka

Emilia Kolarzyk

Wydawnictwo: Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2016, ISBN: 978-83-233-3966-3, liczba stron 768, cena 49,88 zł

Zamówienia: <http://www.wuj.pl>

W książce zawarto syntetyczną analizę zmieniającego się znaczenia żywności w życiu współczesnego człowieka, zarówno w wymiarze pozytywnym, jak i negatywnym. Podkreślono zasadniczą jej funkcję odżywczą i podjęto tematykę antropogenizacji żywności. W żywności mogą się znaleźć obce i naturalne nieodżywcze substancje związane z produkcją i obrotem, związki pochodzące z zanieczyszczonego środowiska, środków transportu i obróbki termicznej, a także substancje dodatkowe do żywności oraz alergeny pokarmowe. Zasadniczego znaczenia nabiera więc poruszany w podręczniku problem bezpieczeństwa zdrowotnego żywności, zarówno w skali krajowej, jak i międzynarodowej.

Tabele składu i wartości odżywczej żywności

Hanna Kunachowicz, Beata Przygoda, Irena Nadolna, Krystyna Iwanow

Wydawnictwo: Wyd. Lekarskie PZWL, 2017, ISBN: 9788320053111, liczba stron 1182, cena 209,16 zł

Zamówienia: <http://pzwl.pl>

Najnowsze tabele składu i wartości odżywczej żywności Wydawnictwa PZWL to podstawowe źródło informacji dla dietetyków i żywieniowców. Pozwalają na ocenę sposobu żywienia oraz na porównanie wartości odżywczej diety z zalecanym dziennym spożyciem zamieszczonym w normach żywienia. Nowelizacja tej pozycji trwała blisko 12 lat. Przez ten czas na rynku żywnościowym pojawiło się wiele nowych produktów, uległa zmianie również technologia produkcji oraz składy recepturowe produktów, co w konsekwencji wpłynęło na zmiany wartości odżywczej wielu produktów. Nowe opracowanie nie tylko zostało zaktualizowane, ale i rozszerzone. Wprowadzono m.in. nowe dane dotyczące zawartości białek, węglowodanów przyswajalnych: glukozy i fruktozy, kwasów tłuszczowych $n-3$ i $n-6$, zawartości soli, jak również składników mineralnych w wodach źródłanych, mineralnych i leczniczych oraz wartości odżywczej nowych produktów spożywczych i potraw. Aktualizacji poddano także dane dotyczące przeliczenia wartości energetycznej produktów i potraw, uwzględniając energię wnoszoną przez błonnik pokarmowy. Skorygowano skład mięsa wieprzowego oraz

wartość odżywczą produktów wytwarzanych z udziałem wieprzowiny zgodnie z najnowszymi wynikami badań. Zmodyfikowano również wartość odżywczą produktów i potraw po uwzględnieniu nowych współczynników retencji składników odżywczych. Dane zawarte w najnowszym opracowaniu dotyczą 796 produktów spożywczych oraz 249 potraw i 47 wód. Zamieszczono informacje o zawartości 87 składników odżywczych, a w przypadku wód dane o mineralizacji ogólnej oraz zawartości 6 kationów i 5 anionów.

Mikrobiologiczne zanieczyszczenia żywności

Praca zbiorowa

Wydawnictwo: Wyd. Naukowe PWN, 2017, ISBN: 9788301194307, liczba stron 114, cena 36,26 zł

Zamówienia: <http://ksiegarnia.pwn.pl>

Żywność jest źródłem składników odżywczych dla człowieka, ale też środowiskiem rozwoju wielu mikroorganizmów. W publikacji omówiono zagrożenia chemiczne, mające wpływ na produkty spożywcze z perspektywy mikrobiologii. Są one wynikiem oddziaływania substancji dodatkowych do żywności, zanieczyszczeń pochodzących od materiałów opakowaniowych, substancji chemicznych wykorzystywanych w środkach myjących i dezynfekujących oraz toksyn mikrobiologicznych. Wszystkie zagadnienia przedstawione są na przykładach i dotyczą m.in. histaminy w rybach i produktach rybnych, toksyn biologicznych i przyczyn ich występowania, czynników wpływających na powstawanie biofilmów i strategii kontrolnych oraz zagrożeń związanych z obecnością *Escherichia coli*.

Opracował: Lesław Juszcak

TWÓRCY POLSKIEJ NAUKI O ŻYWNOŚCI

PROF. DR HAB. INŻ. BRONISŁAW DROZDOWSKI (1928 - 2017)



Bronisław Drozdowski urodził się 31 maja 1928 roku w Barcinie. Po ukończeniu szkoły podstawowej w 1942 roku dalszą naukę kontynuował kolejno: na kompletach tajnego nauczania w Otwocku, w Gimnazjum i Liceum Ogólnokształcącym w Otwocku oraz w Gimnazjum i Liceum Ogólnokształcącym im. J. Kasprówicza w Inowrocławiu. Po uzyskaniu świadectwa dojrzałości w 1948 roku rozpoczął studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (PG), gdzie w 1952 roku uzyskał stopień inżyniera chemika, a dwa lata później – stopień magistra chemii. Tuż po studiach rozpoczął pracę na stanowisku asystenta w Katedrze Chemii i Technologii Tłuszczów Politechniki Gdańskiej kierowanej przez prof. Henryka Niewiadomskiego, uznanego autorytetu w problematyce lipidowej. W PG osiągnął stopnie i tytuły naukowe: doktora nauk technicznych w 1964 roku, doktora habilitowanego nauk technicznych w 1974 roku oraz profesora nauk chemicznych w 1981 roku. W latach 1979 - 1981 był zastępcą dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej, w okresie 1981 - 1984 – prodziekanem, a w latach 1984 - 1987 i 1987 - 1990 – dziekanem Wydziału Chemicznego, do 1991 – kierownikiem Zakładu Technologii Tłuszczów Jadalnych i Biotechnologii Lipidów, a w latach 1991 - 1998 – kierownikiem Katedry Technologii Tłuszczów Jadalnych. Po uzyskaniu stopnia doktora odbył 9-miesięczny staż naukowy w Halifax Laboratory of the Fisheries Research Board of Canada.

W pierwszym okresie pracy naukowej Bronisław Drozdowski zajmował się analizą, przemianami i izolacją substancji towarzyszących tłuszczom, szczególnie witamin. Do ich wydzielenia z frakcji tłuszczowej zastosował, po raz pierwszy w Polsce, metodę

destylacji molekularnej, którą wykorzystał również do wyodrębniania z olejów trucizn katalizatora niklowego, stosowanego w procesie uwodornienia tłuszczów. W tym czasie rozpoczął też badania nad wykorzystaniem potencjału elektrod proszkowych do charakteryzowania stanu powierzchni kontaktu niklowego oraz jego aktywności katalitycznej. Wyniki tych badań umieścił w rozprawie doktorskiej pt. „Studia nad przydatnością metody potencjometrycznej do oceny aktywności katalizatora niklowego stosowanego przy uwodornieniu tłuszczów”.

Dalsze zainteresowania badawcze Bronisława Drozdowskiego dotyczyły charakterystyki i możliwości technologicznego wykorzystania surowców tłuszczowych, w tym wielu odmian rzepaku i tłuszczów pochodzenia morskiego. Współpracując z Zakładami Rybnymi w Gdyni, uczestniczył we wdrażaniu laboratoryjnej aparatury do destylacji molekularnej w celu otrzymywania koncentratów witaminowych, a także technologii wirówkowej rafinacji olejów rybnych oraz oleju karmazynowego jako tranu leczniczego.

Dzięki stypendium przyznanemu przez Food and Agriculture Organization of the United Nations w 1968 roku, Bronisław Drozdowski odbył staż naukowy w Halifax Laboratory FRBC u prof. R.G. Ackmana, wybitnego specjalisty z zakresu lipidów pochodzenia morskiego oraz autora pionierskich prac badawczych nad ustaleniem struktury polienowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii podziałowej gaz-ciecz z użyciem kolumn kapilarnych. Tam też rozpoczął badania nad strukturą triacylogliceroli (TAG) tłuszczów rybnych za pomocą stereospecyficznego hydrolizy enzymatycznej z użyciem lipazy trzustkowej, współpracując bezpośrednio z dr. H. Brockerhoffem, twórcą tej oryginalnej metody. Po powrocie ze stażu, kontynuując badania, określił warunki stosowania tej metody oraz przedstawił nowe poglądy na mechanizm przyswajania TAG przez organizm człowieka. Rezultaty badań były przedmiotem rozprawy habilitacyjnej pt. „Wpływ budowy glicerydów i występujących w nich kwasów tłuszczowych na mechanizm hydrolizy enzymatycznej”.

Późniejsze zainteresowania naukowe Bronisława Drozdowskiego związane były z modyfikacją tłuszczów naturalnych, zwłaszcza na drodze katalitycznego uwodornienia, oraz otrzymywaniem i charakterystyką stosowanych w tym celu katalizatorów. Efektem tych badań było zaprojektowanie i budowa prototypowego aparatu do badania kinetyki reakcji i aktywności katalizatorów (patent, wdrożenie) oraz opracowanie przemysłowej produkcji aktywnego, beznosnikowego katalizatora niklowego (patent, wdrożenie). Badania nad truciznami katalizatorów niklowych występujących w substracie tłuszczowym pozwoliły na opracowanie sposobów ograniczenia ich negatywnego działania (patent). Z kolei badania na poziomie molekularnym dowiodły, że nienasycone acyle w pozycjach zewnętrznych TAG uwodorniają się szybciej niż te w pozycji wewnętrznej (*sn-2*), natomiast wolniej ulegają *cis-trans* izomeryzacji. Problematyka ta była przez szereg lat przedmiotem współpracy i finansowania przez U.S.

Department of Agriculture. Strona amerykańska wysoko oceniała wyniki badań, stąd też sfinansowała pobyt naukowy Bronisława Drozdowskiego w USA.

Po uzyskaniu tytułu naukowego profesora prace Bronisława Drozdowskiego i Jego zespołu koncentrowały się nadal na tematyce modyfikacji tłuszczów, przy wzrastającym jednak udziale metod fizycznych i biotechnologicznych. Wobec braku na rynku krajowym odpowiednich tłuszczów smażalniczych i cukierniczych wraz z zespołem podjął badania zmierzające do uzyskania takich produktów na bazie tłuszczów uwodornionych. Kierował również badaniami nad kinetyką i mechanizmem procesów przeestryfikowania tłuszczów z użyciem katalizatorów chemicznych oraz enzymatycznych.

W dorobku naukowym Profesora Drozdowskiego jest łącznie ok. 220 publikacji oraz autorstwo i współautorstwo 6 udzielonych i wdrożonych patentów. Z realizowanej tematyki badawczej 8 osób uzyskało pod Jego promotorstwem doktorat. Był współorganizatorem 23 zjazdów i kongresów naukowych, w tym 10 międzynarodowych. Za działalność naukową był wielokrotnie wyróżniany nagrodami, m.in. 4-krotnie nagrodą Ministra, nagrodą Naczelnej Organizacji Technicznej oraz licznymi Nagrodami Rektora PG. W 2001 roku międzynarodowa organizacja International Society for Fat Research (ISF) dołączyła Jego nazwisko do istniejącej od wielu lat światowej listy „ISF Honor Roll”.

W działalności dydaktycznej Prof. Bronisław Drozdowski uwzględniał aktualne trendy w nauce i postępy w technologii. Był współautorem podręczników akademickich „Chemia żywności” oraz „Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności”. Wiele troski i wysiłku poświęcił idei utworzenia na Wydziale Chemicznym PG kierunku studiów Biotechnologia. Przyjął również na siebie obowiązek opracowania programu ramowego i wykładania nowego przedmiotu – Biotechnologia ogólna. Profesor był promotorem ok. 100 prac magisterskich.

W ramach działalności dydaktycznej i organizacyjnej pełnił funkcje: kierownika specjalizacji Technologia tłuszczów jadalnych na kierunku dyplomowania Technologia Chemiczna, przewodniczącego sekcji biotechnologii Wydziałowej Komisji Programowej, przewodniczącego Rady Ośrodka Maszyn i Aparatów Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego, przewodniczącego Komisji ds. Rozwoju Wydziału, przewodniczącego Wydziałowej Komisji ds. Przeglądu i Rozwoju Kadr. Ze względu na zapotrzebowanie przemysłu na kształcenie kadry inżyniersko-technicznej stał się inicjatorem, organizatorem oraz kierownikiem studium podyplomowego Chemia i Technologia Tłuszczów Jadalnych. W latach 1984 - 1993 był członkiem Senatu PG oraz Senackiej Komisji ds. Nauki, a w latach 1995 - 1996 – członkiem Rektorskiej Komisji Regulaminowo-Statutowej.

Prof. Bronisław Drozdowski pracował również na rzecz środowisk naukowych i przemysłowych. W latach 1980 - 1992 był przewodniczącym Komisji/Sekcji Techno-

logii i Chemii Tłuszczów KTChŻ PAN, w latach 1978 - 1981 przewodniczącym Podkomisji Analizy Tłuszczów Komitetu Chemii Analitycznej (KChA) PAN, a w okresie 1982 - 1987 – przewodniczącym Komisji Analizy Tłuszczów i Środków Powierzchniowo Czynnych KChA PAN. Był też założycielem oraz członkiem Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności (PTTŻ), a od 2001 roku – członkiem honorowym. Współorganizował Oddział Gdański PTTŻ i był w latach 1991 - 1995 jego pierwszym prezesem. Był członkiem Rady Naukowej Centrum Agrotechnologii i Weterynarii PAN, później Instytutu PAN w Olsztynie, członkiem Rady Naukowej Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie, członkiem Zespołu Ministerstwa Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki ds. analizy i oceny działalności Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie, członkiem Zespołu Ministerstwa Rolnictwa, Leśnictwa i Gospodarki Żywnościowej ds. raportu o stanie i perspektywach hodowli oraz uprawy rzepaku podwójnie ulepszanego w Polsce, członkiem Komisji do współpracy między Zjednoczeniem Przemysłu Olejarskiego w Warszawie i Katedrą Chemii i Technologii Tłuszczów PG.

Za działalność zawodową, osiągnięcia naukowe i dydaktyczne Prof. Bronisław Drozdowski został wyróżniony licznymi nagrodami oraz medalami i odznaczeniami państwowymi, w tym Złotym Krzyżem Zasługi, Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski, Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski, Medalem Komisji Edukacji Narodowej i Medalem za zasługi dla PG.

Bronisław Drozdowski zmarł 19 kwietnia 2017 roku. Został pochowany na Cmentarzu Łostowickim w Gdańsku.

Prof. Bronisław Drozdowski – wielki autorytet, wybitny uczony, zasłużony organizator nauki oraz dobry i twórczy człowiek, pozostawił po sobie dokonania, które będą służyły następnym pokoleniom studentów i naukowców.

dr hab. inż. Hanna Staroszczyk

Publikację przygotowano na podstawie materiałów archiwalnych Katedry Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności PG i biogramu Prof. Bronisława Drozdowskiego.

**XXII SESJA NAUKOWA SEKCJI MŁODEJ KADRY NAUKOWEJ
„ŻYWNOŚĆ – DZISIAJ I JUTRO”**

5th International Session of Young Scientific Staff

„Food – Today and Tomorrow”

18-19 maja 2017, Szczecin



Co roku w połowie maja młodzi naukowcy z Polski i z zagranicy gromadzą się na Sesji Naukowej Młodej Kadry Naukowej. W tym roku Szczeciński Oddział PTTŻ gościł w progach Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ZUT) w Szczecinie 68 uczestników, podtrzymując tę przeszło dwudziestoletnią tradycję. Uczestnicy obrad reprezentowali zarówno krajowe ośrodki naukowe, jak i uczelnie zagraniczne: Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Polską Akademię Nauk w Olsztynie, Szkołę Główną Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Uniwersytet Rzeszowski, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ZUT, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, JMG Dietetyk, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Politechnikę Opolską, Akademię Morską w Gdyni, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Ukraine, Lviv National Agrarian University, Dubliany, Ukraine. Inicjatorem spotkania była Sekcja Młodej Kadry Naukowej Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności (reprezentowana przez Przewodniczącą – mgr inż. Monikę Przeor, UP w Poznaniu) wspierana już po raz trzeci przez młodych członków Sekcji

Chemii Żywności Polskiego Towarzystwa Chemicznego (reprezentowanych przez mgr Natalię Płatosz, PAN Olsztyn). Współpraca pomiędzy dwoma tak dużymi Towarzystwami jest owocnie kontynuowana dzięki podobnemu zakresowi zainteresowań ich członków i właśnie takim spotkaniom naukowym. Komitetem Organizacyjnym kierowała dr hab. inż. Izabela Dmytrów, prezes Szczecińskiego Oddziału PTTŻ.

Sesja Młodej Kadry po raz 22. stworzyła doktorantom i młodym pracownikom nauki warunki do zaprezentowania swojego dorobku oraz, co szczególnie ważne, platformę do wymiany doświadczeń i nawiązania nowych znajomości. Jak zawsze to bezpośredni kontakt z członkami Komitetu Naukowego stworzył atmosferę otwartości i możliwość zaczerpnięcia wiedzy praktycznej i wskazówek od bardziej doświadczonych naukowców.

Hasłem przewodnim szczecińskiej Sesji była „Żywność – dzisiaj i jutro”. Tematycznie skupiono się na aspektach obejmujących: przetwarzanie i utrwalanie żywności, udoskonalanie procesów technologicznych, bezpieczeństwo żywności, dodatki do żywności, analizę żywności, chemię i biotechnologię żywności, nowe produkty spożywcze, obecne trendy w żywieniu człowieka, a także substancje prozdrowotne i bioaktywne stosowane do produkcji żywności.

Wykład inauguracyjny pt. „Skład diety a jakość życia człowieka” wygłosiła prof. dr hab. Mariola Friedrich (ZUT w Szczecinie). Pani Profesor dowodziła, jak bardzo sposób żywienia oddziałuje na życie i kształtuje jego jakość. Dr hab. Małgorzata Dżugan, prof. nadzw. (Uniwersytet Rzeszowski) otworzyła drugą polską sesję referatową wykładem plenarnym pt. „Biologiczne i chemiczne sekrety miodu”. W drugi dzień Konferencji można było zapoznać się z doniesieniami o charakterze międzynarodowym, gdyż sesje prowadzono w języku angielskim. Uczestnicy mieli możliwość wysłuchania wykładów plenarnych dwóch młodych naukowców: Romana Hunchaka, MSc z Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Ukraina („Iodine content in soils and grains of cereals in Polissia area of Volyn region”) oraz przedstawiciela ZUT w Szczecinie – dr inż. Katarzyny Skryplonek („Whey – from zero to hero”).

Nad wysokim poziomem merytorycznym obrad niezmiennie czuwał Komitet Naukowy: prof. dr hab. Agnieszka Kita (Prezes PTTŻ, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu), prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałużka (Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu), prof. dr hab. Mariola Friedrich (ZUT w Szczecinie), prof. dr hab. Lesław Juszcak (Uniwersytet Rolniczy w Krakowie), dr hab. Małgorzata Dżugan, prof. nadzw. (Uniwersytet Rzeszowski), dr hab. Dorota Piasecka-Kwiatkowska (Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu), dr inż. Katarzyna Marciniak-Łukasiak (Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie), dr inż. Arkadiusz Żych (Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie).

W ciągu dwudniowej Sesji zaprezentowano 10 referatów w języku polskim, 8 referatów w języku angielskim, 18 plakatów polskich i 15 plakatów angielskich. Konferencja składała się z 4 sesji plenarnych (2 polskich i 2 angielskich) i 2 sesji plakatowych, spośród których Komitet Naukowy wytypował najciekawszych prelegentów i autorów posterów.

Nagrody otrzymali:

- za polski referat: 1. miejsce – Agata Fabiszewska (SGGW, Warszawa), 2. miejsce – Monika Wesołowska (UR, Kraków), 3. miejsce – Angelika Heberlej (ZUT, Szczecin). Nagroda publiczności przypadła Monice Wesołowskiej (UR, Kraków);
- za polski poster: 1. miejsce – Natalia Płatosz (PAN, Olsztyn), 2. miejsce – Marta Burzyńska (UP, Poznań), nagroda publiczności – Beata Stenka (AM, Gdynia);
- za angielski referat: 1. miejsce – Izabela Biskup (Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden), 2. miejsce – Maciej Kluz (UR, Kraków), 3. miejsce – Katarzyna Pawłowska (UP, Poznań) i Adam Zwolan (SGGW, Warszawa), nagroda publiczności – Maciej Kluz (UR, Kraków);
- za angielski poster: 1. miejsce – Michał Bialik (SGGW, Warszawa), 2. miejsce – Monika Przeor (UP, Poznań) i Natalia Żak (AM, Gdynia), 3. miejsce – Adam Perczak (UP, Poznań), nagroda publiczności – Sabina Lachowicz (UP, Wrocław).

Ponadto przyznano nagrody w formie darmowej publikacji w czasopiśmie naukowych: w *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* – Maciejowi Kluzie, w *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria* – Michałowi Bialikowi, w *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* – Monice Wesołowskiej, w *Nauka Przyroda Technologie* – Natalii Płatosz oraz darmowy udział w kolejnej Sesji w 2018 roku – Paulinie Tumie (ZUT Szczecin).

Spotkanie młodych pracowników nauki w Szczecinie zwińczył raut integracyjny w murach Filharmonii Szczecińskiej, gdzie uczestnicy mieli okazję wysłuchać specjalnego koncertu kameralnego kwintetu blaszanego oraz poznać historię tego interesującego miejsca.

Kolejne spotkanie Młodej Kadry Naukowej pod patronatem SMKN PTTŻ za rok w maju, ale już teraz serdecznie zapraszamy wszystkich chętnych do uczestnictwa w tym niezwykłym wydarzeniu. Zachęcamy do odwiedzania strony internetowej Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności (www.pttz.org), na której zamieszczane będą informacje o kolejnej Sesji. Do zobaczenia na obradach w 2018 roku!

Mgr inż. Monika Przeor
Przewodnicząca Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ
Katedra Technologii Żywienia Człowieka,
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

TECHNOLOG ŻYWNOŚCI

INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI

Rok 27 Nr 2

czerwiec 2017

DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

Zarząd Główny

W dniach 24-26 kwietnia 2017 r. w Ośrodku Szkoleniowo-Wypoczynkowym SGGW "Marymont" w Kirach (k. Zakopanego) odbyło się II Sympozjum Naukowe z cyklu „Bezpieczeństwo Żywnościowe i Żywności”. Organizatorami Sympozjum były Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Zakład Higieny i Zarządzania Jakością Żywności SGGW w Warszawie oraz Sekcja Bezpieczeństwa Żywności Komitetu Nauk o Żywności i Żywieniu PAN. W tegorocznym Sympozjum udział wzięło 27 osób reprezentujących świat nauki oraz tzw. otoczenie gospodarcze. W czasie Sympozjum zaprezentowano 23 referaty w 4 sesjach. Przedstawione prace wpisywały się w temat przewodni Sympozjum, tj. bezpieczeństwo żywnościowe oraz bezpieczeństwo żywności. W czasie podsumowującej dyskusji stwierdzono, że Sympozjum ze względu na istotność i aktualność poruszanych tematów przyczyniło się do wymiany doświadczeń i rozszerzenia wiedzy z zakresu bezpieczeństwa żywnościowego i żywności – zagadnień nabierających coraz większego znaczenia we współczesnym świecie.

W dniach 26-28 kwietnia 2017 r. w Ośrodku Szkoleniowo-Wypoczynkowym SGGW "Marymont" w Kirach (k. Zakopanego) odbyło się VIII Sympozjum Naukowe z cyklu „Probiotyki w żywności”. Sympozjum zostało zorganizowane przez pracowników Zakładu Higieny i Zarządzania Jakością Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie oraz Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności. W spotkaniu wzięło udział łącznie 22 uczestników z jednostek naukowych z terenu całej Polski. Zgodnie z przyjętym harmonogramem podczas trwania Sympozjum wygłoszono 14 ustnych doniesień, dotyczących różnych aspektów możliwości zastosowania probiotycznych szczepów bakterii w produktach żywnościowych.

Oddział Podkarpacki

Studenckie Koło Naukowe Technologów Żywności „FERMENT” Uniwersytetu Rzeszowskiego pod patronatem i ze wsparciem Podkarpackiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności było organizatorem I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej Studen-

tów i Doktorantów Nauk Przyrodniczych "Człowiek – Żywność – Środowisko", która odbyła się w Międzynarodowym Centrum Edukacji Ekologicznej UR w Iwoniczu w dniach 27 – 28 kwietnia 2017 roku. W konferencji wzięło udział 118 uczestników: z Polski (89 osób) oraz z krajów europejskich tj. Słowacji, Rumunii i Ukrainy (29 osób). Podczas konferencji zaprezentowano 30 referatów oraz 29 doniesień posterowych w formie krótkiej prezentacji ustnej. Głównym celem przedsięwzięcia była integracja środowiska młodych naukowców z Polski i z zagranicy oraz wymiana doświadczeń naukowych. Tematyka konferencji była związana z zagadnieniami dotyczącymi szeroko pojętej biotechnologii, technologii żywności oraz wpływu środowiska i różnych czynników na zdrowie i funkcjonowanie organizmu ludzkiego. Wymiernym efektem konferencji będzie wydanie recenzowanej monografii naukowej.

Zarząd Główny

Dnia 12 maja 2017 r. na Wydziale Nauk o Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu odbyło się Zebranie Zarządu Głównego PTTŻ X kadencji. Po otwarciu spotkania i przyjęciu jego porządku zatwierdzono sprawozdanie z zebrania ZG, które odbyło się 22.11.2016 r. Następnie przedstawiono sprawozdanie z działalności Prezydium ZG i przekazano informacje dotyczące stanu zaawansowania rejestracji statutu PTTŻ. W dalszej części zebrania przyjęto sprawozdanie merytoryczne i finansowe z działalności PTTŻ za 2016 rok. Następnie przedstawiono najważniejsze informacje dotyczące działalności Oddziałów i Sekcji oraz Wydawnictwa Naukowego PTTŻ, a także Programu MOST. W dalszej kolejności omówiono przygotowania do XXII Sesji Naukowej Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ (Szczecin 2017) oraz wybrano ośrodek lubelski jako organizatora tej cyklicznej przyszłorocznej konferencji. Następnie przedyskutowano możliwość nagradzania przez PTTŻ wybitnych monografii naukowych oraz organizacji nowych konferencji w 2018 roku. Podjęto również dyskusję nad możliwościami ubiegania się Towarzystwa o dofinansowanie w ramach działalności upowszechniającej naukę oraz z innych źródeł.

WAŻNIEJSZE MIĘDZYKRAJOWE I KRAJOWE KONFERENCJE NAUKOWE W 2017 r.

Wrzesień

7 - 8 PUŁAWY = Międzynarodowa Konferencja Naukowa nt. „Spójność łańcucha żywnościowego – aspekty prawne i praktyczne”

Organizatorzy: Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy

Informacje: http://www.piwet.pulawy.pl/piwet7/index_b.php?strona=konfsymp1

- 25 – 26 CZEŃSTOCHOWA = VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa z cyklu Żywność – Żywnienie – Dietetyka nt. „Dietetyka w gastronomii i cateringu”**
Organizatorzy: Akademia im. J. Długosza w Częstochowie, Wyższa Szkoła Hotelarstwa i Turystyki, Komitet Nauk o Żywności i Żywieniu PAN, Polskie Towarzystwo Technologów Żywności
Informacje: www.dietkonf.ajd.czyst.pl
Kontakt: mgr Sylwia Ptak
e-mail: dietkonf@ajd.czyst.pl

Październik

- 4 - 5 LIZBONA, Portugalia = XV International Conference on Food Science and Biotechnology
Informacje: <http://waset.org/conference/2017/10/lisbon/ICFSB>
- 15 - 20 BUENOS AIRES, Argentyna = IUNS 21st ICN International Congress of Nutrition – “From Sciences to Nutrition Security”
Organizatorzy: The Sociedad Argentina de Nutrición (SAN), International Union of Nutritional Sciences
Informacje: <http://icn2017.com>
Kontakt: info@iuns-icn2017.com

Listopad

- 9 - 10 ŁÓDŹ = 2nd International Conference Biologically Active Compounds in Food**
Organizator: Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej, Polskie Towarzystwo Technologów Żywności – Oddział Łódzki
Informacje: <http://bacif2017.p.lodz.pl/index.html>
Kontakt: Beata Smolińska
e-mail: bacif2017@info.p.lodz.pl

Czerwiec 2018

- 13 - 14 OLSZTYN = I Krajowa Konferencja Naukowa Polskiego Towarzystwa Nauk Żywieniowych z cyklu Dylematy nauki o żywieniu człowieka – dziś i jutro pt. „Żywnienie i nowotwory“**
Organizatorzy: Katedra Żywnienia Człowieka, Centrum Gastronomii z Dietetyką i Biooceną Żywności Wydziału Nauki o Żywności Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Polskie Towarzystwo Nauk Żywieniowych (PTNŻ), Oddział Olsztyńsko-Gdański Polskiego Towarzystwa Nauk Żywieniowych, Komitet Nauki o Żywieniu Człowieka Wydziału V Nauk Medycznych Polskiej Akademii Nauk
Kontakt: dr inż. Małgorzata A. Słowińska
e-mail: katedra.zywnienia.czlowieka@uwm.edu.pl; tel. (89) 523-36-73

CZŁONKOWIE WSPIERAJĄCY POLSKIEGO TOWARZYSTWA
TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

Przy Zarządzie Głównym: **TCHIBO – WARSZAWA Sp. z o.o. Marki, BUNGE POLSKA Sp. z o.o. Karczew, HORTIMEX Plus Spółka komandytowa Konin.**

Przy Oddziale Małopolskim: **ZAKŁADY PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO BIELMAR Sp. z o.o., Bielsko-Biała.**

KOMUNIKATY

Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne publikujemy na nowej stronie internetowej **<http://www.wydawnictwo.pttz.org>**

Przypominamy Państwu o nowym adresie internetowym Wydawnictwa – e-mail: **redakcja@pttz.org**

**Adresy Zarządu Głównego, Oddziałów i Sekcji
Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności**

PREZES / ODDZIAŁ	ADRES
Prof. dr hab. Agnieszka Kita Prezes PTTŻ	UP, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 77 62; e-mail: agnieszka.kita@up.wroc.pl
Dr hab. inż., prof. nadzw. Joanna Kawa-Rygielska Sekretarz PTTŻ	UP, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 77 64; 71 320 52 04 e-mail: joanna.kawa-rygielska@upwr.edu.pl
Dr hab. inż., prof. nadzw. Aleksandra Wilczyńska, Oddział Gdański	AM, ul. Morska 81-87, 81-225 GDYNIA Tel.: 58 690 15 62; e-mail: a.wilczynska@wpit.am.gdynia.pl
Dr hab. inż. Małgorzata Karwowska Oddział Lubelski	UP, ul. Skromna 8, 20-704 LUBLIN; Tel.: 81 462 33 41; e-mail: malgorzata.karwowska@up.lublin.pl
Dr hab. inż. Joanna Leszczyńska Oddział Łódzki	PL, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 ŁÓDŹ e-mail: joanna.leszczynska@p.lodz.pl
Prof. dr hab. 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 hab. inż., prof. nadzw. Małgorzata Dżugan Oddział Podkarpacki	UR w Rzeszowie, ul. M. Ćwiklińskiej 2, 35-601 RZESZÓW Tel. 17 872 16 19; e-mail: mdzugan@ur.edu.pl
Dr hab. Izabela Dmytrow Oddział Szczeciński	ZUT, ul. Kazimierza Królewicza 4, 71-550 SZCZECIN Tel.: 507 104 101; e-mail: izabela.dmytrow@gmail.com
Dr hab. inż. Ewa Jakubczyk Oddział Warszawski	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel.: 22 593 75 62; e-mail: ewa_jakubczyk@sggw.pl
Dr hab. Dorota Piasecka-Kwiatkowska Oddział Wielkopolski	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 61 848 73 47; e-mail: dorotapk@up.poznan.pl
Dr hab. inż., prof. nadzw. Joanna Kawa-Rygielska Oddział Wrocławski	UP, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 54 77; e-mail: pttz_ow@wnoz.up.wroc.pl
SEKCJE	
Dr Karol Krajewski Ekonomiczna	Politechnika Koszalińska, ul. Kwiatkowskiego 6e, 75-343 KOSZALIN Tel.: 609 807 618; e-mail: janjasienczyk@poczta.onet.pl
Dr inż. Arkadiusz Żych Technologii Mięsa	ZUT, ul. Kazimierza Królewicza 4, 71-550 SZCZECIN Tel.: 91 449 66 00 wew. 6583; e-mail: arkadiusz.zych@zut.edu.pl
Dr hab. Magdalena Rudzińska Chemii i Technologii Tłuszczów	UP, Ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 61 848 72 76; e-mail: magdar@up.poznan.pl
Prof. dr hab. Antoni Gołachowski Technologii Węglowodanów	UP, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 77 68; e-mail: antoni.golachowski@upwr.edu.pl
Dr hab., prof. nazw. Piotr Gębczyński Chemii i Technologii Owoców i Warzyw	UR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW e-mail: rrgebczy@cyf-kr.edu.pl
Mgr inż. Monika Przeor Młodej Kadry Naukowej	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ e-mail: m.przeor@up.poznan.pl