



ŻYWNOŚĆ

Nauka Technologia Jakość

FOOD

Science Technology Quality

Nr 1 (126)

Kraków 2021

Rok 28

Redaktor naczelny: prof. dr hab. Lesław Juszczyk; e-mail: rrjuszcz@cyf-kr.edu.pl; tel. 12 662-47-78
Zastępca redaktora naczelnego: dr hab. inż. Mariusz Witczak, prof. UR
Sekretarz redakcji (kontakt z autorami): mgr inż. Jadwiga Ślawska; e-mail: redakcja@pttz.org; tel. 12 662-48-30; 609-800-458

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 hab. 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 Henryk Daun (USA), prof. dr hab. Teresa Fortuna, prof. dr hab. Mariola Friedrich, prof. dr Jozef Golian (Słowacja), prof. dr hab. Anna Gramza-Michałowska, prof. dr hab. Waldemar Gustaw, prof. dr Jerzy Jankun (USA), prof. dr hab. Henryk Jeleń, prof. dr Miroslava Kačániová (Słowacja), prof. dr hab. Agnieszka Kita, prof. dr Józef Korolczuk (Francja), prof. dr hab. Andrzej Lenart, prof. dr hab. Zdzisława Libudzisz, prof. dr hab. Katarzyna Majewska, prof. dr hab. Jan Oszmiański, prof. dr hab. Mariusz Piskuła, prof. dr Jan Pokorný (Czechy), prof. dr Roman Przybylski (Kanada), prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski, dr Andrzej Sośnicki (USA), prof. dr hab. Krzysztof Surówka, prof. dr hab. Tadeusz Trziszka, prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz, 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 2021*
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

ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość

Organ naukowy PTTŻ – kwartalnik

Nr 1 (126)

Kraków 2021

Rok 28

SPIS TREŚCI

Od Redakcji	3
BARBARA STACHOWIAK, KRZYSZTOF BUKOWSKI: Nowe trendy w branży browarniczej. Piwa funkcjonalne – surowcowe i technologiczne aspekty ich otrzymywania.....	5
MONIKA AKIMOWICZ, BARBARA SOKOŁOWSKA: Zamrażanie i liofilizacja jako techniki utrwalania i przechowywania mikroorganizmów	28
BARTOSZ ZIMNICKI, SYLWIA MILDNER-SZKUDLARZ, RADOSŁAW SPYCHAJ, MATEUSZ GUTSCHE: Zastosowanie metody SRC (Solvent Retention Capacity) do określania przydatności technologicznej mąki pszennej.....	39
EWA BABICZ-ZIELIŃSKA, JOANNA BARTKOWICZ, MAGDALENA TAŃSKA: Jakość życia osób starszych i jej determinanty	51
DOROTA GRABEK-LEJKO, MAŁGORZATA DŻUGAN: Możliwości wykorzystania miodu w terapii COVID-19 – potencjalne mechanizmy działania i przegląd badań klinicznych	68
IWONA SZYMAŃSKA, ANNA ŻBIKOWSKA, KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MAŁGORZATA KOWALSKA: Charakterystyka modelowych emulsji typu O/W z dodatkiem zagęszczonego wodnego ekstraktu z dzikiego dorsza	88
BARBARA NOSZKA, STANISŁAW PTASZNIK: Charakterystyka wybranych grup margaryn pod względem zawartości fazy stałej	104
KAROL MIŃKOWSKI, MONIKA BARTOSIAK, DARIUSZ CIEMIŃSKI: Wpływ barwników chlorofilowych na przebieg utleniania fotosensybilizowanego oleju rzepakowego.....	116
LUCYNA DYMIŃSKA, ABDULADHIM MOAMER M. ALBEGAR, ADAM ZAJĄC, TADEUSZ CZUJ, WOJCIECH SĄSIADK, JADWIGA LORENC, JERZY HANUZA: Zastosowanie reguły addytywności do wyznaczania właściwości fizykochemicznych mieszanek olejowych ze znanych parametrów olejów składowych.....	133
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym.....	150
LESŁAW JUSZCZAK: Nowe książki.....	154
Technolog Żywności.....	158

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 1 (126)

Kraków 2021

Vol. 28

CONTENTS

From the Editor	3
BARBARA STACHOWIAK, KRZYSZTOF BUKOWSKI: New trends in the brewery industry. Functional beers - raw materials and technological aspects of their production	5
MONIKA AKIMOWICZ, BARBARA SOKOŁOWSKA: Freezing and freeze-drying as techniques of preserving and storing microorganisms	28
BARTOSZ ZIMNICKI, SYLWIA MILDNER-SZKUDLARZ, RADOSŁAW SPYCHAJ, MATEUSZ GUTSCHE: Applying SRC method (Solvent Retention Capacity) to determine technological suitability of wheat flour	39
EWA BABICZ-ZIELIŃSKA, JOANNA BARTKOWICZ, MAGDALENA TAŃSKA: Quality of life of the elderly and its determinants	51
DOROTA GRABEK-LEJKO, MAŁGORZATA DŻUGAN: Possible applications of honey in COVID-19 treatment – potential mechanisms of action and overview of clinical trials	68
IWONA SZYMAŃSKA, ANNA ŻBIKOWSKA, KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MAŁGORZATA KOWALSKA: Characteristics of model O/W emulsions with addition of condensed aqueous extract from wild cod	88
BARBARA NOSZKA, STANISŁAW PTASZNIK: Characteristics of selected groups of margarines in terms of solid fat content	104
KAROL MIŃKOWSKI, MONIKA BARTOSIAK, DARIUSZ CIEMIŃSKI: Effect of chlorophyll pigments on the course of photosensitized oxidation of rapeseed oil	116
LUCYNA DYMIŃSKA, ABDULADHIM MOAMER M. ALBEGAR, ADAM ZAJĄC, TADEUSZ CZUJ, WOJCIECH SAŚIADEK, JADWIGA LORENC, JERZY HANUZA: Applying additivity rule to determine physico-chemical properties of edible oil blends based on known parameters of component oils	133
GRAŻYNA MORKIS: Food problems in Polish and EU legislation	150
LESŁAW JUSZCZAK: Book reviews	154
The Food Technologist	158

Only reviewed papers are published

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

OD REDAKCJI

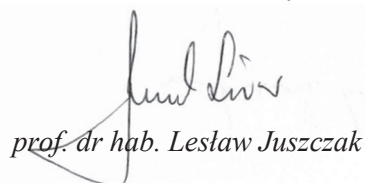
Szanowni Czytelnicy,

przekazujemy Państwu nr 1 (126) czasopisma *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, w którym publikujemy artykuły naukowe o zróżnicowanej tematyce z zakresu nauk o żywności i żywieniu. W tym numerze znaczącą grupę stanowią artykuły przeglądowe. Ze względu na stan pandemii nasi Autorzy mieli ograniczone możliwości realizowania prac badawczych, więc często podejmowali się teoretycznego syntetyzowania wiedzy ze swoich dziedzin, czego wynikiem jest pięć artykułów, które publikujemy w tym numerze.

W *Technologu Żywności* podajemy informacje o wybranych konferencjach współorganizowanych przez PTTŻ. Prosimy jednak o sprawdzanie aktualnych informacji na stronach odpowiednich konferencji lub kontakt z organizatorami, gdyż w zależności od sytuacji pandemicznej nadal mogą być wymuszane zmiany terminów bądź sposobów odbywania konferencji.

Kraków, marzec 2021 r.

Redaktor Naczelny



prof. dr hab. Lesław Juszcak

BARBARA STACHOWIAK, KRZYSZTOF BUKOWSKI

NOWE TRENDY W BRANŻY BROWARNICZEJ. PIWA FUNKCJONALNE – SUROWCOWE I TECHNOLOGICZNE ASPEKTY ICH OTRZYMYWANIA

Streszczenie

Piwo jest popularnym i najbardziej preferowanym napojem alkoholowym wśród konsumentów na świecie. W Polsce jego roczne spożycie w przeliczeniu na 1 mieszkańca wynosi blisko 100 litrów, dzięki czemu nasz kraj znajduje się w gronie światowych liderów w tym zakresie. Na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat postrzeganie piwa uległo znacznemu przeorientowaniu. Rewolucja piwna i związane z nią zmiany w branży browarniczej przyczyniły się do uzyskania przez ten trunek prestiżowej pozycji. Bardzo dynamicznie rozwija się rynek innowacyjnych piw rzemieślniczych, które stanowią ciekawą, a zarazem smakowo i jakościowo zróżnicowaną alternatywę dla marek masowych. Wśród nich dominują „piwne specjalności”. Mianem tym określa się zwykle wszystkie piwa fermentacji górnej oraz dolnej, inne niż tradycyjne lagery i pilsy. Pojawił się trend tzw. premiumizacji, wciąż wzrastają oczekiwania konsumentów wobec jakości piwa dotyczące jego składu, właściwości sensorycznych oraz potencjału prozdrowotnego. Na rynku coraz częściej pojawiają się propozycje piw zawierających dodatki bioaktywne lub składniki mineralne czy pozbawionych glutenu.

W niniejszej pracy scharakteryzowano aktualną sytuację na rynku piwa w Polsce, w tym jego strukturę w ujęciu ogólnym oraz dotyczącą piw specjalnych i funkcjonalnych. Szczegółowo omówiono surowcowe i technologiczne aspekty otrzymywania piw funkcjonalnych: bezalkoholowych i niskoalkoholowych, bezglutenowych, izotonicznych, probiotycznych, o zwiększonej zawartości ksantohumolu, a także piwa gruit zawierające dodatki ziołowe. Z analizy danych literaturowych wynika, że segment piw funkcjonalnych wyraźnie się wyodrębnia, a zainteresowanie piwami specjalnego przeznaczenia żywieniowego wzrasta. Piwa niskoalkoholowe i bezalkoholowe są i prawdopodobnie będą najszybciej rosnącą kategorią na rynku.

Słowa kluczowe: browarnictwo, piwo, piwa specjalne, rynek piwa, żywność funkcjonalna

Wprowadzenie

Piwo jest trzecim najbardziej rozpowszechnionym napojem na świecie, po herbatce i kawie. Jednocześnie jest najbardziej preferowanym napojem alkoholowym [50].

Dr hab. B. Stachowiak, mgr inż. K. Bukowski, Katedra Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań. Kontakt: barbara.stachowiak@up.poznan.pl

Światowa konsumpcja piwa w 2019 r. wyniosła 189,05 mln kilolitrów. W rankingu dotyczącym spożycia piwa Polska w 2018 r. znalazła się na piątym miejscu na świecie z wynikiem 98,2 litrów na mieszkańca w ciągu roku [25]. Tak wysoki udział piwa w diecie skłania do przeanalizowania dynamicznych zmian na rynku tego napoju, jakie mają miejsce od dekady, a zwłaszcza wyraźnie wyodrębniającego się nowego segmentu piw funkcjonalnych, który zmienia negatywny wizerunek tego napoju.

Piwo tradycyjnie otrzymywane jest na drodze fermentacji etanolowej brzezki chmielonej z udziałem drożdży *Saccharomyces cerevisiae* i *S. pastorianus* (synonim *S. carlsbergensis*). Te dwa gatunki są szeroko stosowane jako kultury starterowe do produkcji dwóch najbardziej rozpowszechnionych kategorii piw przemysłowych: 'ale' i 'lager' [9]. Jasny lager to najpopularniejszy od lat styl piwa, produkowany z myślą o masowym konsumencie. Stanowi ponad 90 % światowego spożycia piwa.

Użycie słodu do przygotowania brzezki sprawia, że w piwie znajduje się szeroka gama składników o wysokiej wartości żywieniowej, np. produkty hydrolizy białek ($2 \div 6 \text{ g/dm}^3$), β -glukany (ok. $0,5 \text{ g/dm}^3$) i arabinoksylany ($0,5 \div 1,9 \text{ g/dm}^3$), klasyfikowanych jako rozpuszczalny błonnik [7, 33, 41]. Żywnościową wartość piwa może zwiększyć również obecność drożdży i produktów ich metabolizmu. Są one bogatym źródłem witamin z grupy B [22]. Więcej witamin zawierają piwa mętne, w których obecne są komórki drożdżowe. Piwo zawiera również wiele składników mineralnych, które pochodzą z wody użytej do produkcji i/lub ze słodu (tab. 1). Piwo jest bogatym źródłem magnezu, potasu, sodu i wapnia (kationy) oraz chlorków, siarczanów, azotanów i fosforanów (aniony) [7].

Tabela 1. Skład chemiczny piwa (dot. klasycznych stylów piwa, m.in. ale, lager, porter, stout)

Table 1. Chemical composition of beer (only as regards classic beer styles, i.a.: ale, lager, porter, stout)

Składnik Component	Zawartość Content	Liczba związków Numer of components	Źródło pochodzenia Source of origin
Woda / Water [% (m/m) / (w/w)]	90 ÷ 94	1	-
Etanol / Ethanol [% (v/v)]	3 ÷ 5	1	Drożdże, słód / Yeasts, malt
Węglowodany / Carbohydrates [%]	1 ÷ 6	≈100	Słód / Malt
Dwutlenek węgla Carbon dioxide [g/dm^3]	3,5 ÷ 4,5	1	Drożdże, słód / Yeasts, malt
Tłuszcze / Lipids [%]	< 0, 1	-	Słód / Malt
Glicerol / Glycerol [g/dm^3]	1,5 ÷ 3,5	1	Drożdże, słód / Yeasts, malt
Sole nieorganiczne Inorganic salts [mg/dm^3]	500 ÷ 4000	≈25	Woda, słód / Water, malt
Całkowita zawartość azotu Total nitrogen content [mg/dm^3]	300 ÷ 1000	≈100	Drożdże, słód / Yeasts, malt

Kwasy organiczne Organic acids [mg/dm ³]	50 ÷ 250	≈200	Drożdże, słód / Yeasts, malt
Alkohole wyższe Higher alcohols [mg/dm ³]	60 ÷ 300	80	Drożdże, słód / Yeasts, malt
Aldehydy / Aldehydes [mg/dm ³]	30 ÷ 40	≈50	Drożdże, chmiel / Yeasts, hop
Estry / Esters [mg/dm ³]	25 ÷ 40	≈150	Drożdże, słód, chmiel Yeasts, malt, hop
Związki siarki Sulphur compounds [mg/dm ³]	1 ÷ 10	≈40	Drożdże, słód, chmiel Yeasts, malt, hop
Pochodne związków chmielu Hop compounds derivatives [mg/dm ³]	20 ÷ 60	> 100	Chmiel / Hop
Witaminy z grupy B / Vitamins from B group [mg/dm ³]:			
Kwas aminobenzoowy Aminobenzoic acid	0,01 ÷ 0,15		
Biotyna (B ₇) / Biotin (B ₇)	< 0,015		
Nikotynian etylu / Ethyl nicotinoate	< 1,5		
Kwas foliowy (B ₉) / Folic acid (B ₉)	0,04 ÷ 0,06		
Nikotynian 2-metylobutyłu 2-methylbutyl nicotinoate	< 0,01		
Nikotynian metylu / Methyl nicotinoate	< 0,01	-	Drożdże, słód Yeasts, malt
Kwas nikotynowy, niacyna (B ₃) Nicotinic acid, niacin (B ₃)	0,3		
Pirydoksyna (B ₆) / Pyridoxine (B ₆)	0,07 ÷ 1,7		
Ryboflawina (B ₂) / Riboflavin (B ₂)	0,02 ÷ 0,1		
Kwas pantotenowy (B ₅) Panthotenic acid (B ₅)	0,04 ÷ 2,0		
Tiamina (B ₁) / Thiamin (B ₁)	0,08		
Cyjanokobalamina (B ₁₂) Cyanocobalamin (B ₁₂)	< 0,03		
Makroelementy / Macronutrients [mg/dm ³]:			
Fosfor / Phosphorus	90 ÷ 400		
Wapń / Calcium	25 ÷ 120		
Magnez / Magnesium	50 ÷ 90	-	Woda, słód Water, malt
Potas / Potassium	200 ÷ 450		
Sód / Sodium	20 ÷ 350		
Krzem / Silicon	10,2 ÷ 22,4		
Mikroelementy / Micronutrients [mg/dm ³]			
Żelazo / Iron	0,01 ÷ 0,3		
Miedź / Copper	0,01 ÷ 1,55	-	Woda, słód Water, malt
Cynk / Zinc	0,01 ÷ 1,48		
Mangan / Manganese	0,03 ÷ 0,2		

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [7] / the authors' own study based on [7]

Średnio 1 litr piwa zawiera 15 ÷ 400 mg przeciwutleniaczy. Należą do nich: SO₂ produkowany przez drożdże podczas fermentacji (jego źródłem jest również słód, do-

datki skrobiowe i chmiel), melanoidyny (powstają głównie podczas prażenia słodu, lecz również podczas zacierania i gotowania brzezki), witaminy B₆, B₁₂, C, E oraz selen i liczne związki polifenolowe (flawonoidy, m.in. ksantohumol, kwasy fenolowe, garbniki, proantocyjanidyny i aminofenole) [19, 70]. Zawartość polifenoli w piwie zależy od rodzaju użytych surowców i metody jego wytwarzania, przy czym 70 ÷ 80 % tych związków pochodzi ze słodu, a 20 ÷ 30 % – z chmielu. Oprócz aktywności przeciwutleniającej polifenole wykazują działanie przeciwzapalne, estrogenne, przeciwmiażdżycowe, a nawet przeciwnowotworowe [26].

Od początku tzw. piwnej rewolucji, która rozpoczęła się w USA w 1979 r., a w Polsce trwa od 2011 r., rynek piwa zmienia się bardzo dynamicznie [65]. Coraz chętniej spożywane są piwa w stylu innym niż jasny lager, a także zaczęły pojawiać się piwa, które można określić mianem specjalnych lub nawet funkcjonalnych.

Zwykle wszystkie piwa fermentacji górnej oraz dolnej, inne niż lagery i pilsy, określa się w literaturze bardzo ogólnie i nieprecyzyjnie mianem „piwnych specjalności”. Wynika to prawdopodobnie z wciąż niewielkiego udziału takich piw w rynku. Natomiast żywność funkcjonalna obejmuje grupę produktów spożywczych o naukowo udowodnionym korzystnym wpływie na jedną lub więcej funkcji organizmu ponad ich efekt odżywczy, który polega na poprawie stanu zdrowia oraz samopoczucia i/lub zmniejszeniu ryzyka chorób. Żywność funkcjonalna musi przypominać żywność konwencjonalną, wykazywać korzystne oddziaływanie w ilościach, które oczekuje się, że będą spożywane z normalną dietą [63].

Wykazano, że umiarkowane spożycie piwa obniża o 20 ÷ 40 % ryzyko zachorowania na choroby układu krążenia, w tym częstotliwość występowania choroby wieńcowej, zawałów, jak również udarów. Obserwowano także zmniejszanie ryzyka wystąpienia wrzodów, kamieni żółciowych i nerkowych czy zapalenia stawów. Efektem spożycia piwa może być także jego działanie uspokajające, zmniejszające stres czy też ułatwiające zasypianie [28].

Skład piwa, jak również jego korzystne oddziaływanie na organizm człowieka wskazują, że jest ono dobrą bazą do opracowania wartościowych produktów funkcjonalnych. Zarówno browary komercyjne, jak i rozwijające się browary rzemieślnicze robią to coraz bardziej świadomie, np. wprowadzając do piwa bioaktywne dodatki, składniki mineralne, czy usuwając z piwa gluten.

Należy jednak podkreślić, że piwo nie jest napojem, który może spożywać każdy. Charakteryzuje się ono wysokim indeksem glikemicznym (89 ÷ 119) i nie jest wskazane dla diabetyków [54]. Obecność puryn sprawia, że powinny go unikać osoby chore na dnę moczanową [14]. Ze względu na obecność alkoholu piwo nie powinno być spożywane również przez osoby cierpiące na wrzody żołądka, dwunastnicy, marskość wątroby czy zapalenie trzustki, a także kobiety w ciąży [28]. Ponadto alkohol ma dzia-

łanie psychoaktywne. Przy opracowywaniu piw funkcjonalnych uwagę należy zatem zwrócić w kierunku piw bezalkoholowych i niskoalkoholowych.

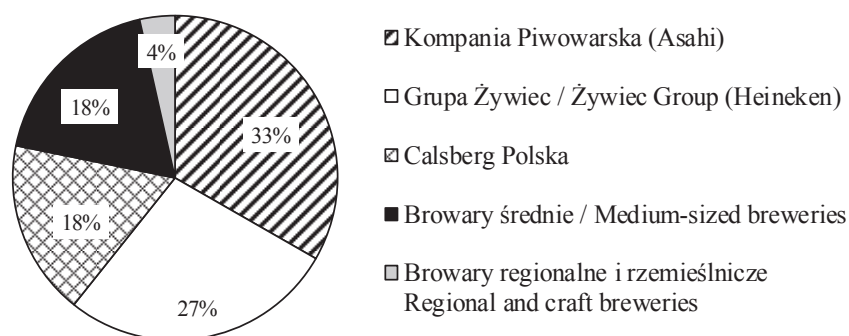
W niniejszej pracy dokonano analizy aktualnej sytuacji na rynku piwa w Polsce, tj. jego struktury w ujęciu ogólnym, trendów w spożyciu piwa, ale również pod względem obecności piw funkcjonalnych. Szczegółowo omówione zostały surowcowe i technologiczne aspekty otrzymywania piw funkcjonalnych: bezalkoholowych i niskoalkoholowych, bezglutenowych, izotonicznych, probiotycznych, o zwiększonej zawartości ksantohumolu, a także piwa gruit zawierające dodatki ziołowe.

Rynek piwa w Polsce

Produkcja piwa w Polsce w 2019 r. wyniosła 39,74 mln hektolitrów i obniżyła się o 3,5 % względem roku 2018 (40,93 mln hektolitrów) [67]. Wartości na bardzo zbliżonym poziomie osiągane są od 2011 r. [65]. Czyni to nasz kraj drugim producentem piwa w Europie *ex aequo* z Hiszpanią z udziałem wynoszącym po 11 % [19]. Z tej ilości na eksport przeznaczono 3,3 mln hektolitrów, co stanowi tylko ok. 8 %. Pod względem wartościowym rynek piwa wygenerował w 2019 r. ponad 19 mld zł wartości dodanej, co stanowi ok. 1 % całości polskiego PKB [59].

Z uwagi na wielkość produkcji browary funkcjonujące w Polsce można podzielić na trzy kategorie: małe, średnie i duże. Małe browary warzą rocznie 20 000 hektolitrów piwa (rzemieślnicze, kontraktowe, restauracyjne), średnie (np. regionalne) – 20 000 ÷ 200 000 hektolitrów, a duże przedsiębiorstwa piwowarskie produkują ponad 200 000 hektolitrów piwa na rok [65].

Rynek piwa w Polsce jest dojrzały, konkurencyjny i silnie scentralizowany. Prawie 80 % produkcji znajduje się w zarządzaniu firm należących do dużych międzynarodowych koncernów: Carlsberg Polska, Kompania Piwowarska, Grupa Żywiec (rys. 1).



Rys. 1. Podział rynku piwa w Polsce (2020 rok)

Fig. 1. Beer market division in Poland (2020 year)

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [59] / the authors' own study based on [59]

Niekwestionowanym liderem wśród sprzedawanych piw jest jasny lager (nazywany też eurolagerem), który zajmuje prawie trzy czwarte rynku (tab. 2). Dokładniejsza analiza rynku pod względem stylów jest jednak znacznie utrudniona, ponieważ brakuje raportów, które cechują się wystarczającą szczegółowością.

Tabela 2. Sprzedaż piwa w Polsce w 2017 r. według gatunków
Table 2. Beer sales in Poland in 2017 by type

Gatunek piwa / Type of beer	Udział w sprzedaży Share in sales [%]
Lager	73,1
Piwo mocne (bez porterów) / Strong beer (without Porters)	10,2
Piwo smakowe i radlery / Flavoured beer and radlers	7,5
Piwo niepasteryzowane / Unpasteurized beer	4,5
„Piwne specjalności” / “Beer specials”	2,8
Piwo niskoalkoholowe i bezalkoholowe / Non- and low-alcoholic beer	1,9

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [59] / the authors' own study based on [59]

W porównaniu z rokiem 2017 zaobserwowano znaczny, dynamiczny wzrost udziału piw niskoalkoholowych i bezalkoholowych w wielkości sprzedaży (tab. 2). W 2019 r. piwa bezalkoholowe stanowiły już prawie 5 % wartości rynku, a w perspektywie kilku lat według prognoz udział ten może sięgać kilkunastu procent. Jednocześnie wyraźnie zmniejszyło się spożycie piw mocnych o zawartości alkoholu powyżej 6,1 %. Efektem jest nieznaczne zmniejszenie średniej zawartości alkoholu w piwie z 5,37 % w 2017 r. do 5,27 % w 2019 r. [3]. Warto podkreślić, że na rynku pojawiają się nie tylko pozbawione alkoholu lagery i radlery na bazie lagerów, ale również bezalkoholowe piwa pszeniczne lub w stylu APA lub IPA (ang. *American Pale Ale*, *India Pale Ale*). Wzrost spożycia i udziału w rynku kategorii piw niskoalkoholowych i bezalkoholowych tłumaczy się wzrostem zainteresowania zdrowym trybem życia oraz świadomym podejściem do konsumpcji alkoholu [44, 49].

Można zaobserwować również trend „premiumizacji” rynku – konsumenci stają się bardziej wymagający, zaczynają wybierać coraz bardziej świadomie. Dla nich istotny jest skład piwa, walory sensoryczne, prozdrowotne, dobór do okazji. Są oni bardziej skłonni zapłacić więcej za jedno piwo, np. w 2018 r. wzrost sprzedaży segmentu najdroższych piw oraz „piwnych specjalności” wynosił odpowiednio: 40 % i 22,5 % pod względem wartości w porównaniu z rokiem 2017. Odpowiedzią producentów na potrzeby rynku jest skupienie się na innowacjach i dywersyfikacji oferty [44, 49]. Korzystają z tego browary regionalne i rzemieślnicze.

W raporcie Polskiego Stowarzyszenia Browarów Rzemieślniczych [44] opublikowano informacje, że w roku 2019 [44] browary rzemieślnicze wyprodukowały ok.

200 tysięcy hektolitrów piwa, co stanowi 0,5 % całkowitej produkcji w kraju. Produkcja wzrosła jednak o 19 % w stosunku do poprzedniego roku, podczas gdy całkowita produkcja piwa w Polsce zmniejszyła się o 3,5 %. Wśród wolumenu tylko 15 % to piwa dolnej fermentacji (lagery, pilsy, portery koźlaki). Te wielkości są sprzeczne z danymi przytoczonymi w tab. 2., według których piwa dolnej fermentacji stanowią ponad 90 % rynku. Z tych danych wynika, że upodobania i trendy dotyczące piw specjalnych są niezależne od głównego nurtu.

Godną podkreślenia jest liczba premier nowych piw z browarów rzemieślniczych. Według wyliczeń autora bloga Piwna Zwrotnica [20] w 2019 r. takich nowych piw było aż 2 457, czyli prawie siedem dziennie. Najczęściej były to piwa w stylu IPA (31 %), stouty (12 %), a piwa dolnej fermentacji łącznie stanowiły 13 %. Do wytworzenia piwa często stosowano różne dodatki (954) i niekonwencjonalne leżakowanie, np. w beczkach po innych alkoholach (274). Tak wysoka liczba premier wynika ze specyfiki konsumenta piw rzemieślniczych, który chętniej próbuje nowych piw niż wraca do znanych smaków. Systematycznie rośnie liczba piw w stałej ofercie browarów i obecnie wynosi ona ok. 10 [44].

W rozwoju rynku piw specjalnych w Polsce, a w szczególności tych produkowanych przez browary rzemieślnicze, istotnie pomaga rozszerzenie kanałów sprzedaży i pojawienie się takich piw w sieciach dyskontów, supermarketów, na stacjach benzynowych oraz w małych sklepach. Ułatwia to dotarcie do grona potencjalnych konsumentów i poszerzenie grupy odbiorców, a także utrzymanie obecnych konsumentów. W przypadku piw funkcjonalnych trudno jest oszacować nawet liczbę takich piw na rynku. Można korzystać jedynie z informacji prasowych o wprowadzeniu konkretnego piwa do sprzedaży, jednak próżno szukać informacji o ich udziale w polskim rynku.

Aspekty surowcowe i technologiczne otrzymywania wybranych piw funkcjonalnych i specjalnych

Piwa niskoalkoholowe i bezalkoholowe

Wraz z rozwojem świadomości konsumentów dotyczącej spożywania alkoholu oraz jego wpływu na zdrowie wzrasta zainteresowanie piwami niskoalkoholowymi i bezalkoholowymi. Spożywa je już 60 % dorosłych Polaków [3].

Generalnie piwa bezalkoholowe zawierają etanol na poziomie $0,05 \div 0,5$ % (v/v), jednak prawne definicje piwa bezalkoholowego różnią się w zależności od kraju. Na przykład w krajach arabskich ten rodzaj piwa może zawierać maksymalnie 0,1 % (v/v) alkoholu, w Anglii, Niemczech, Szwajcarii, Portugalii, Holandii, Finlandii oraz w Iranie – 0,5 % (v/v), w Hiszpanii i Francji – $1 \div 1,2$ % (v/v), a w USA – poniżej 0,05 % (v/v), co w praktyce oznacza, że nie może być wykrywalny [55]. W Polsce piwo bezalkoholowe to takie, które zawiera mniej niż 0,5 % (v/v) alkoholu [53].

Nie ma przepisów ani polskich, ani unijnych określających, czym jest piwo niskoalkoholowe. Ta nazwa w naszym kraju ma znaczenie tylko marketingowe. Najczęściej za piwa niskoalkoholowe uznaje się te, które zawierają w przybliżeniu 1 ÷ 3,5 % (v/v) alkoholu. Do ich wyprodukowania nie jest wymagane stosowanie specjalnej aparatury ani drożdży. Pożądaną zawartość alkoholu można osiągnąć poprzez zastosowanie brzezki o stosunkowo niskim ekstrakcie początkowym (10 °P lub mniej). Tym sposobem można wyprodukować niskoalkoholową wersję praktycznie każdego stylu piwa. W takim podejściu przodują browary regionalne i rzemieślnicze. Innym rozwiązaniem jest dodatek soku owocowego lub lemoniady do klasycznego piwa, zwykle lagera, np. w proporcjach 40 : 60. Uzyskany napój nazywa się radlerem. Takie produkty od wielu lat znajdują się w ofercie dużych koncernów [66].

Bardzo małą zawartość alkoholu w piwie (nawet rzędu setnych procent) można osiągnąć, nie dopuszczając do jego powstania lub usuwając z roztworu ten, który powstał. Do produkcji tego typu napojów nie jest wymagane stosowanie niestandardowych surowców, choć rodzaj zastosowanych sładów ma wpływ na przebieg procesu [36]. Pierwszą z wymienionych metod można nazwać biologiczną. Polega ona na modyfikacji tradycyjnego procesu produkcji piwa w kierunku ograniczenia fermentacji. Można dodatkowo wykorzystać brzezki o małej zawartości cukrów fermentujących, co osiąga się np. poprzez odpowiedni program zacierania [36]. Ograniczenie fermentacji można uzyskać poprzez użycie szczepów drożdży słabo fermentujących maltozę (główny dwucukier obecny w brzezce) lub niefermentujących jej, takich jak *Saccharomyces ludwigii*, zamiast tradycyjnych *S. cerevisiae*. Nie wytwarzają one inwertazy i maltazy, dzięki czemu są w stanie fermentować tylko glukozę, fruktozę i sacharozę. Piwo pozostaje słodkie. Zaletę tej metody stanowi łatwość prowadzenia i kontrolowania procesu. Innym rozwiązaniem jest przerwanie fermentacji przez gwałtowne schłodzenie brzezki lub ograniczenie fermentacji przez prowadzenie jej w niskiej temperaturze. Brzezka nie jest natleniana, co ogranicza namnażanie drożdży i przedłuża lag fazę, podczas której metabolizują one cukry wytwarzając związki wpływające na smak oraz redukują związki karbonylowe (odpowiedzialne za „brzezkowy” smak), ale nie produkują alkoholu [4, 24]. Fermentacja może również zostać przerwana przez usunięcie komórek drożdży na drodze odwirowania, filtracji lub poprzez pasteryzację po osiągnięciu stężenia alkoholu wynoszącego 0,5 % (v/v). Takie piwo cechuje się „siarkowym” smakiem, który jest usuwany podczas leżakowania [8, 36]. Inne rozwiązanie stosowane do otrzymywania piw niskoalkoholowych stanowi skrócenie czasu kontaktu drożdży z brzezką podczas fermentacji, co można uzyskać przez wolny, ciągły przepływ brzezki nad unieruchomionymi drożdżami, czyli zastosowanie techniki drożdży immobilizowanych [60]. Piwa produkowane w ten sposób należy poddać pasteryzacji w celu zapewnienia bezpieczeństwa. Uniemożliwi to zajście w opakowaniu drugiej

fermentacji, która mogłaby spowodować znaczny wzrost ciśnienia i nawet rozerwanie butelki czy puszki.

Piwa niskoalkoholowe można otrzymać również przy użyciu metod fizycznych. Jak wspomniano wyżej, polegają one na usunięciu alkoholu z piwa na końcu procesu produkcyjnego. Niezależnie od zastosowanej techniki, wiąże się to niestety z utratą smaku oraz odczucia pełności i świeżości piwa.

Do grupy metod fizycznych należą procesy termiczne, a dokładniej destylacja pod ciśnieniem atmosferycznym (rzadziej stosowana) lub obniżonym. Konieczność długotrwałego utrzymania piwa w podwyższonej temperaturze (co najmniej 60 °C) wywołuje nieodwracalne niekorzystne zmiany, takie jak pociemnienie, karmelizacja cukrów resztkowych i degradacja związków odpowiedzialnych za aromat [36]. Co więcej, lotne związki smakowe (alkohole wyższe i estry) oraz goryczkowe są usuwane razem z destylatem [8]. Przy użyciu wyparek próżniowych można obniżyć stężenie alkoholu nawet do ok. 0,03 % (v/v) [27].

Drugą możliwością jest zastosowanie procesów membranowych. Membrany to półprzepuszczalne błony, przez które selektywnie migrują wybrane substancje rozpuszczone lub rozpuszczalnik. Do dealkoholizacji piwa stosuje się dializę, odwróconą osmozę i perwaporację. Dializa jest procesem rozdziału substancji rozpuszczonych pod wpływem gradientu stężeń [48]. Odpowiednio małe cząsteczki substancji rozpuszczonych, które razem z rozpuszczalnikiem są w stanie migrować przez pory membrany, przechodzą z roztworu oczyszczanego do dializatu (dostarczanej stale do modułu cieczy odbierającej). W przypadku piwa jest to głównie etanol, ale również estry, alkohole wyższe i dwutlenek węgla. Straty niektórych estrów mogą sięgać nawet 65 % [32]. Niektórym stratom związków pożądaných w piwie można zapobiec poprzez zniwelowanie gradientu stężeń między piwem a dializatem. W przeciwnym kierunku mogą migrować jony soli mineralnych z wody (sód, wapń, azotany), co również ma wpływ na smak piwa. Drugą ze stosowanych technik membranowych jest odwrócona osmoza. W przeciwieństwie do dializy jest to proces wymuszony (wymaga dostarczenia energii z zewnątrz w postaci ciśnienia wyższego niż osmotyczne), a przez membranę migruje rozpuszczalnik, a nie substancje rozpuszczone. Zatem w przypadku dealkoholizacji piwa stosowane membrany powinny wykazywać wysoką przepuszczalność dla etanolu i wody, a jednocześnie pozostać nieprzepuszczalne dla związków decydujących o cechach sensorycznych napoju [48]. W wyniku przeprowadzania procesu odwróconej osmozy z piwa usuwana jest woda, etanol, a także pewne niepożądane związki chemiczne, np. siarczek dimetylu, niestety również niektóre estry i alkohole wyższe. W efekcie maleje objętość piwa, którą uzupełnia się poprzez dodawanie odsolonej wody (aż do uzyskania objętości początkowej). Istnieje również możliwość zastosowania w tym celu permeatu po odparowaniu etanolu. Dzięki temu do retentatu wraca nie tylko woda, lecz również część związków odpowiedzialnych za walory sensoryczne

piwa. Wadą tej techniki jest konieczność ponownej karbonizacji otrzymanego piwa, ponieważ CO₂ usuwany jest w trakcie oczyszczania. W porównaniu z dializą piwo dealkoholizowane przy użyciu odwróconej osmozy jest pełniejsze w smaku [36]. Podczas perwaporacji oczyszczany roztwór odparowuje natomiast na granicy faz z membraną nieporowatą, dyfunduje przez nią jako gaz i kondensuje na drugiej granicy faz. Co najistotniejsze, skład fazy gazowej nie zależy od równowagi ciecz – para układu, co w odpowiednich układach zapewnia bardzo wysoką efektywność oczyszczania. Dzięki temu możliwe jest odwadnianie nawet azeotropowej mieszaniny etanol – woda lub, jak w tym przypadku, usuwanie etanolu z piwa [48].

Podsumowując, można stwierdzić, że piwa bezalkoholowe otrzymane metodami biologicznymi cechują się zwykle smakiem podobnym do brzezki (co wynika z pozostałej zawartości związków karbonylowych), dużą słodkością oraz brakiem aromatów estrowych (owocowych). Z kolei te otrzymane za pomocą procesów termicznych mogą charakteryzować się najmniejszą zawartością alkoholu, karmelowym posmakiem lub niższym odczuciem pełności smaku. Ponadto produkty karmelizacji powstałe na skutek ogrzewania cukrów resztkowych, w przypadku braku zgodności punktów izoelektrycznych z piwem, mogą obniżać jego stabilność koloidalną. Procesy membranowe prowadzą do otrzymania piw o słabo zaznaczonym bukicie [36].

Piwa bezglutenowe

Gluten to frakcja białek z grupy prolamin obecnych w nasionach zbóż, takich jak: pszenica (gliadyna), żyto (sekalina), jęczmień (hordeina), owies (awenina). Dieta bezglutenowa jest jedynym skutecznym sposobem leczenia celiakii (choroby trzewnej) i innych chorób glutenezależnych, tj. choroby Duhringa, alergii na gluten czy nieceliakalnej nadwrażliwości na gluten [13]. Zatem piwa wytwarzane z tradycyjnych sładów browarniczych (jęczmiennych, pszenicznych) i w tradycyjny sposób (z pominięciem enzymatycznej hydrolizy glutenu), nie mogą być spożywane przez osoby z jakąkolwiek postacią nietolerancji glutenu. Jego obecność w diecie, np. osób chorych na celiakię, prowadzi do zaniku kosmków jelita cienkiego i wypustek błony śluzowej, a w konsekwencji do niepożądanych zmian chorobowych spowodowanych niedoborami składników pokarmowych. Według danych Polskiego Stowarzyszenia Osób z Celiakią i na Diecie Bezglutenowej w Polsce na celiakię choruje ok. 1 % populacji, czyli ok. 380 tys. osób, a nadwrażliwość na gluten (tzw. *gluten sensitivity*) może dotyczyć nawet 6 % populacji [45].

Piwo nie jest niezbędnym elementem diety, jednak spożywanie go może poprawić komfort życia chorego na celiakię. Osoby na diecie bezglutenowej mogą mieć problem z niewystarczającym spożyciem błonnika pokarmowego, którego źródłem (pod postacią β-glukanów i arabinoksyfanów) może być piwo. Co więcej, osoby zdiagnozowane dopiero w wieku dorosłym mogą mieć wykształcone nawyki żywieniowe, które trudno

będzie radykalnie zmienić [39]. Ponadto w ostatnich latach dieta bezglutenowa stała się popularna. Jest promowana przez celebrytów. Na podstawie tych trendów właściciele wielu restauracji umieszczają w ofercie żywność bezglutenową, a jej nieodłącznym elementem jest piwo. Powstają również restauracje deklarujące całkowicie bezglutenowe menu. Jak informuje Agencja Mintel [61], ok. 8 % społeczeństwa polskiego poszukuje produktów bezglutenowych. Zatem piwa bezglutenowe stają się ważną pozycją na rynku browarniczym.

Do produkcji piwa bezglutenowego można stosować dwie technologie. Pierwsza polega na zastosowaniu klasycznych surowców piwowskich i usuwaniu glutenu podczas procesu. Można to osiągnąć na drodze hydrolizy enzymatycznej z udziałem peptydazy prolinowej (najczęściej pochodzenia mikrobiologicznego), która rozkłada wiązania peptydowe utworzone przez prolinę oraz transglutaminazy, która modyfikuje frakcję glutenową lub użycie genetycznie zmodyfikowanych drożdży, które są w stanie ten enzym wytworzyć [18]. W taki sposób można uzyskać piwo w każdym stylu, praktycznie bez istotnego uszczerbku dla właściwości, za które odpowiadają białka (pienistość, stabilność koloidalna), a nawet podwyższyć jego jakość (ograniczyć ryzyko powstania zmętnienia w czasie przechowywania). Podczas produkcji tych piw należy przykładać szczególną wagę do unikania zanieczyszczenia krzyżowego materiałami zawierającymi gluten. W ostatnich latach prowadzone są z dobrym skutkiem badania nad możliwością obniżenia poziomu glutenu za pomocą standardowych środków klarujących, takich jak żel krzemionkowy o dużym powinowactwie do reszt proliny [18].

Drugim sposobem jest zastąpienie tradycyjnych surowców jęczmiennych lub pszenicznych zawierających gluten innym źródłem węglą, np. sacharozą lub syropem (miodem). Ma to jednak negatywne konsekwencje. Słody wnoszą do brzezki nie tylko cukry podlegające fermentacji, ale również inne związki niezbędne do prawidłowego metabolizmu drożdży i kształtujące cechy sensoryczne piwa. W takim przypadku związki te muszą być wprowadzane do brzezki dodatkowo. W zależności jednak od uregulowań prawnych danego kraju, tak otrzymany napój może nie być uznawany za piwo [8, 42].

Do produkcji piwa bezglutenowego można również stosować inne gatunki zbóż (ryż, kukurydzę, owies pochodzący z kontrolowanych upraw, wykluczających zanieczyszczenie zbożami glutenowymi) lub tzw. pseudozboża (np. szarłat, sorgo, grykę, komosę ryżową) niezawierające glutenu [43]. W takim przypadku konieczne jest jednak indywidualne opracowywanie parametrów słodowania, a następnie zacierania i gotowania brzezki przygotowanej na niekonwencjonalnych słodach [34]. Mimo licznych prób otrzymane słody charakteryzują się jednak często małą zawartością enzymów amylolitycznych, a piwo – niepożądanym smakiem, słabą pienistością i zmętnieniem. Z powodu wymienionych problemów surowce te nie są jak na razie szeroko stosowane do produkcji piwa w Europie [42]. Inżynierię genetyczną można

wykorzystać również do stworzenia takich odmian zbóż, które nie zawierają białek glutenowych. Należy jednak pamiętać o istotnych ograniczeniach we wprowadzaniu odmian GMO do obrotu i użyciu do produkcji żywności [8].

W ostatnich kilku latach na polskim rynku pojawiło się kilka piw bezglutenowych, np. Cechowe Bezglutenowe (Spółka Van Pur – marka Biedronki), Połczyńskie Bezglutenowe (Browar Połczyn-Zdrój), Kormoran Jasny Bezglutenowy (Browar Kormoran), BROK Gluten Free, Kultowe Bezglutenowe (Browar Staropolski), Lubuskie Bezglutenowe (Browar Witnica S.A.), Gluten Tag Free IPA (Browar Pinta), Chmielakia – Bezglutenowe IPA (Browar Wąsosz). Coraz więcej browarów rzemieślniczych podejmuje się również produkcji piw bezglutenowych, często w krótkich seriach, dostępnych lokalnie. Natomiast w wykazie produktów ze znakiem towarowym Przekreślonego Kłosa, przygotowanym przez Polskie Stowarzyszenie Osób z Celiakią i na Diecie Bezglutenowej, znajduje się tylko jedno piwo (stan na 10.09.2020.), tj. Kormoran Jasny Bezglutenowy (Browar Kormoran – nr licencji: PL-065-001) [46]. Na polskim rynku dostępne są również importowane bezglutenowe (*bez lepku*) piwa czeskie: Bernard i Celia.

Piwa izotoniczne

Dostępne na rynku napoje izotoniczne skierowane są do osób przejawiających aktywność fizyczną, które chciałyby uzupełnić tracone podczas wysiłku wodę, składniki mineralne (głównie sód i potas) oraz węglowodany [30].

Zgodnie z zaleceniami Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) oświadczenie zdrowotne o treści „izotoniczny” może być umieszczone na etykiecie wtedy, gdy napój będzie wykazywał osmolalność w zakresie $270 \div 330$ mOsm/kg wody [15]. Osmolalność definiowana jest jako liczba moli związków osmotycznie czynnych rozpuszczonych w 1 kg rozpuszczalnika [56]. Poniżej dolnej wartości roztwór określany jest jako hipotoniczny, a powyżej górnej – hipertoniczny.

Jednym z powodów wzrostu zainteresowania piwami bezalkoholowymi jest możliwość stosowania w stosunku do nich oświadczeń zdrowotnych sugerujących ich pozytywny wpływ na zdrowie. Można je określać jako izotoniczne w przeciwieństwie do klasycznych piw. W wyniku obecności aktywnego osmotycznie etanolu ich osmolalność znacznie przekracza sugerowany górny próg (330 mOsm/kg wody) i wynosi ok. $900 \div 1100$ mOsm/kg wody lub nawet do 1600 mOsm/kg wody w przypadku mocnych piw [30, 62]. Silna hipertoniczność w połączeniu z efektem diuretycznym sprawia, że picie klasycznego piwa zamiast nawodnić organizm, może nawet przyczynić się do dalszego odwodnienia [12].

Osmolalność piw bezalkoholowych jest o wiele niższa (zblizona do 300 mOsm/kg wody), a w niektórych przypadkach nawet za niska, by móc użyć

oświadczenia zdrowotnego na etykiecie. Krennhuber i wsp. [30] uważają, że po odgazowaniu piw wszystkie mogą stać się hipotoniczne.

Istotną cechą dobrego napoju izotonicznego dla sportowców jest zdolność do uzupełniania węglowodanów oraz składników mineralnych traconych z potem podczas wysiłku. Dlatego zaleca się, żeby stężenie zawartych w nim węglowodanów wynosiło ok. $6 \div 7\%$, sodu – ok. 500 mg/dm^3 , a potasu – ok. 125 mg/dm^3 [12]. O ile piwa bezalkoholowe spełniają pierwszy warunek (mogą zawierać dużo nieprzefermentowanych cukrów), to niestety cechują się one bardzo małą zawartością sodu i pod tym względem nie są dobrym wyborem dla sportowców. Rozwiązaniem jednak może być dodatek odpowiednich soli sodu i potasu, co poprawi skład mineralny piwa, nie wpływając negatywnie na jego smak i inne cechy sensoryczne.

W ofercie polskiego zakładu rzemieślniczego Browar BK znajduje się bezalkoholowe piwo izotoniczne z dodatkiem elektrolitów. Na polskim rynku dostępna jest także czeska marka Birell, która izotoniczność swojego bezalkoholowego piwa wykorzystuje jako kluczową jego cechę w marketingu. Warto nadmienić, że producent na stronie internetowej dokładnie opisuje proces produkcji piwa (przerwanie fermentacji po osiągnięciu stężenia alkoholu 1% poprzez schłodzenie, a następnie dealkoholizacja), jak również przedstawia wynik pomiaru osmolalności ($281 \div 312 \text{ mOsm/kg}$) oraz zawartości węglowodanów (6 g/100 dm^3).

Piwa o zwiększonej zawartości ksantohumolu

Ksantohumol jest głównym polifenolem występującym w chmielu i stanowi ok. $0,5\%$ jego suchej masy. Wykazuje pozytywny wpływ na zdrowie człowieka, m.in. silne działanie przeciwutleniające, przeciwzapalne i przeciwbakteryjne, a także hamujące wzrost i aktywność komórek nowotworowych [26].

Ksantohumol jest związkiem słabo rozpuszczalnym w wodzie (ok. $1,3 \text{ mg/dm}^3$). Podczas gotowania brzezki znaczna część tego związku ulega termicznej izomeryzacji do izoksantohumolu, którego aktywność biologiczna jest zdecydowanie niższa [23]. Ksantohumol jest usuwany również z osadami (tzw. przełomem gorącym) oraz podczas filtracji i stabilizacji. Ostatecznie w tradycyjnie produkowanym piwie jego stężenie nie przekracza $0,13 \text{ mg/dm}^3$ w odmianach jasnych i 1 mg/dm^3 w ciemnych [64]. W piwach wzbogaconych można osiągnąć ponad 3 mg/dm^3 [69].

Główna metoda produkcji piw wzbogaconych w ksantohumol polega na dodawaniu specjalnie przygotowanych produktów chmielowych wyprodukowanych z szyszek pozbawionych związków goryczkowych (np. przez ekstrakcję nadkrytycznym CO_2). Dzięki temu nie następuje wzrost odczuwanej podczas picia goryczy [23]. Do wzbogacania bardziej nadają się piwa ciemne. Wunderlich i wsp. [68] zauważyli pozytywny wpływ związków odpowiedzialnych za barwę (prawdopodobnie melanoidyn powstałych w wyniku reakcji Maillarda podczas prażenia słodu) na ograniczenie izomeryzacji

ksantohumolu, a w efekcie wzrost jego stężenia w piwie. Korzystne jest również dodanie chmielu w dużej ilości na krótko przed końcem gotowania brzezki, a następnie szybkie jej schłodzenie poniżej 80 °C, rezygnacja z użycia związków stabilizujących oraz wielokrotne wykorzystanie drożdży (pewna ilość ksantohumolu jest adsorbowana na powierzchni komórek) [8].

Do tej pory na rynku nie ma niestety zainteresowania takim rodzajem piw funkcjonalnych, dlatego występują one tylko u pojedynczych producentów, jak czeski Žatec Xantho lub niemiecki XAN Hefe-Weissbier.

Piwa probiotyczne

Zgodnie w obowiązującą definicją przedstawioną przez Organizację Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) oraz Światową Organizację Zdrowia (WHO) w 2002 roku, probiotyki to żywe mikroorganizmy, które podane w odpowiedniej liczbie wywierają korzystny wpływ na zdrowie gospodarza [47]. Miejsmem ich działania są jelita, w których osiedlają się i funkcjonują. Mechanizmy korzystnego oddziaływania mikroorganizmów probiotycznych na organizm człowieka są wielokierunkowe i zależą od użytego szczepu. W dużej jednak mierze ich prozdrowotny potencjał jest związany z oddziaływaniem immunomodulującym. Probiotyki ograniczają zaburzenia immunologiczne, m.in. reumatoidalne zapalenie stawów, nieswoiste zapalenie jelit, atopowe zapalenie skóry. Inne godne uwagi oddziaływania zdrowotne obejmują zmniejszanie objawów nietolerancji laktozy, regulację mikroflory jelitowej i poprawę trawienia, działanie przeciwalergiczne, hipotensyjne, przeciwnowotworowe (głównie nowotwory sutka), przeciwwirusowe i przeciwbakteryjne (w tym zapobieganie biegunkom bakteryjnym i wirusowym), a nawet przeciwdepresyjne i przeciwłękowe [71].

W celu uzyskania efektu poprawy zdrowia probiotyki powinny być spożywane w „odpowiedniej dawce terapeutycznej”, która musi być ustalona na podstawie badań klinicznych. Powszechnie uważa się, że minimalna dawka kluczowa dla utrzymania efektu terapeutycznego wynosi od $10^6 \div 10^9$ do $10^8 \div 10^{10}$ komórek dziennie [35].

Mikroorganizmy probiotyczne powszechnie stosowane do produkcji żywności należą do grupy bakterii kwasu mlekowego z rodzajów *Lactobacillus* i *Bifidobacterium*. W przypadku wprowadzania ich do żywności brak jest uregulowań prawnych, a także określonych lub obowiązujących standardów co do ich wymaganego poziomu. Zatem dla środków spożywczych zawierających szczepy probiotyczne nie można wydawać oświadczeń zdrowotnych o korzystnych skutkach zdrowotnych, a jedynie oświadczenia żywieniowe typu „zawiera żywe komórki/szczepy probiotyczne”. Jak podają Nowak i wsp. [38], koncentracja szczepów probiotycznych w mleku w proszku dla niemowląt pozostaje na poziomie ok. 10^7 komórek/g, w produktach mleczarskich – ok. $2 \div$

5×10^{10} komórek/100 g produktu, w lodach – ok. 10^7 komórek/g, w sokach owocowych – ok. 10^6 komórek/100 ml, a w czekoladach – ok. 10^7 komórek/g.

Utrzymanie żywotności mikroorganizmów probiotycznych w środowisku piwa jest bardzo dużym wyzwaniem technologicznym. Stosunkowo niskie pH, obecność alkoholu i rozpuszczalnych izo- α -kwasów, będących efektem izomeryzacji α -kwasów ekstrahowanych z chmielu podczas gotowania brzezki, należą do związków przeciwdrobnoustrojowych i hamują wzrost i rozwój G(+) probiotycznych bakterii kwasu mlekowego w piwie. Chan i wsp. [11] wykazali brak zdolności probiotycznych szczepów *Lactobacillus* (*L. acidophilus* NCFM, *L. paracasei* Lpc-37, *L. rhamnosus* HN001, *L. bulgaricus* Lb-64, *L. acidophilus* L10, *L. paracasei* L26) do wzrostu i przeżycia w środowisku brzezki chmielonej. W ciągu siedmiu dni przechowywania w temp. 37 °C wszystkie szczepy obumarły, podczas gdy ich liczba w brzezce niechmielonej wynosiła co najmniej 8,5 log komórek/ml. Jak wykazano w dalszych badaniach, obecność komórek drożdży browarniczych i niska temperatura przechowywania (5 °C) miały pozytywny wpływ na przeżywalność szczepu *L. paracasei* L26 w chmielonym piwie. Liczba probiotycznych pałeczek przekraczała 5 log komórek/ml podczas 28 dni przechowywania. Autorzy badań sugerują, że wrodzone mechanizmy odporności *S. cerevisiae* na izo- α -kwasy chmielowe, związane ze zmianą struktury ściany komórkowej, wyłapywaniem i przechowywaniem tych związków w wakuolach, obniżyły ich poziom w środowisku, co poprawiło przeżywalność pałeczek *Lactobacillus*. Ponadto w niskiej temperaturze jonoforyczne oddziaływanie trans-humulonu zostało obniżone ze względu na ograniczoną możliwość wnikania przez błonę komórkową bakterii. Oznacza to, że potencjalne piwo probiotyczne musiałyby być niepasteryzowane, niefiltrowane i chmielone specjalnie przygotowanymi preparatami. Być może przeżywalność G(+) bakterii probiotycznych mogłaby zostać poprawiona z zastosowaniem technik mikrokapsułkowania.

Wyjątkowo predysponowane do przetrwania w środowisku piwa mogą być jedyne poznane dotąd probiotyczne drożdże – *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* (synonim *S. boulardii*). Zostały one wyizolowane przez francuskiego mikrobiologa Henry'ego Boularda w 1923 roku ze skórki owoców tropikalnych liczi i mangostanu. Pomimo że są one bardzo blisko spokrewnione genetycznie z *S. cerevisiae*, ich właściwości metabolicznie i fizjologicznie bardzo się różnią. Przede wszystkim bardzo dobrze tolerują niskie pH żołądka i obecność soli kwasów żółciowych. Ich optymalna temperatura wzrostu wynosi 37 °C, dzięki czemu szybko osiągnięta jest wysoka liczba komórek w jelitach [37, 52]. Spełniają one zatem podstawowe wymagania stawiane mikroorganizmom probiotycznym. Wprawdzie nie występują naturalnie w układzie pokarmowym i w przeciwieństwie do innych probiotyków nie są zdolne do adhezji i kolonizacji nabłonka jelitowego, ale bytując w nim tymczasowo, wykazują szereg aktywności o korzystnym działaniu na organizm człowieka i zwierząt, a następnie ule-

gają wydaleni. Są naturalnie odporne na antybiotyki. Należy zaznaczyć, że w przypadku rozpatrywania ich jako dodatku do piwa, są one również odporne na chmielowe izo- α -kwasy. *S. boulardii* są szeroko stosowane na całym świecie przede wszystkim w profilaktyce i leczeniu zaburzeń jelitowo-żołądkowych i biegunek o różnej etiologii zarówno u dzieci, jaki i u dorosłych. Są zalecane w leczeniu ostrych biegunek infekcyjnych, w zapobieganiu biegunkom poantybiotykowym, jako uzupełnienie leczenia zakażenia *Clostridium difficile*, w zapobieganiu biegunkom związanym z żywieniem dojelitowym i w zapobieganiu biegunkom podróźnych. *Saccharomyces boulardii* stosuje się również w zespole jelita drażliwego, w chorobach zapalnych jelit (m.in. w niespecyficznym zapaleniu jelit, w chorobie Leśniowskiego-Crohna, wrzodziejącym zapaleniu jelita grubego), w infekcjach spowodowanych zakażeniem *Helicobacter pylori* i w zakażeniach pasożytniczych [1, 10, 40, 51, 58].

S. boulardii są zdolne do przeprowadzenia fermentacji chmielonej brzeczki piwnej, podobnie jak szlachetne drożdże browarnicze, a otrzymane piwa charakteryzują się przyjemnymi cechami sensorycznymi, co jest bardzo ważnym kryterium, które należy wziąć pod uwagę przed użyciem drożdży probiotycznych do produkcji piwa [37, 40]. Eksperymentalne piwa uzyskane z ich udziałem charakteryzują się wysoką kwasowością lotną. W przypadku, gdy wchodzi w skład kultur mieszanych ze szczepami klasycznych drożdży browarniczych, kwasowość otrzymanych piw jest zdecydowanie niższa. Z badań wynika, że klasyczne szczepy drożdży browarniczych mają zdolność do metabolizowania kwasu octowego produkowanego przez probiotyczne *S. boulardii* podczas fermentacji, redukując tym samym poziom kwasowości piwa. Stwarza to możliwość przemyślanej kompozycji mieszanych kultur starterowych produkujących metabolity wtórne na założonym poziomie, a tym samym pozwala na kontrolowane tworzenie zróżnicowanych walorów sensorycznych piw probiotycznych [9].

Fundamentalną cechą mikroorganizmów probiotycznych jest ich przeżywalność i tempo zamierania podczas przechowywania, od którego zależy długość terminu przydatności produktu probiotycznego do spożycia. *S. boulardii* wykazują się nawet większą przeżywalnością od tradycyjnych szczepów drożdży piwowarskich. Mulero-Cerezo i wsp. [37] po 45 i 60 dniach przechowywania butelkowanego piwa stwierdzili, że liczba *S. boulardii* przekraczała 5×10^6 komórek/dm³, co oznacza, że spożycie 0,5 l piwa dostarczy do organizmu więcej niż wymagane 10^9 komórek/dm³.

Na podstawie przedstawionych badań można stwierdzić, że jest możliwe wyprodukowanie piwa o właściwościach probiotycznych, jednak wymaga to dalszych badań w celu optymalizacji receptur i procesu. Bieszczadzki Browar Ursa Maior wprowadził na rynek piwo „Spod lady Probiotic”. Producent deklaruje, że zawiera ono bakterie *Lactobacillus paracasei*, jednak nie podał informacji o liczbie obecnych tam komórek bakteryjnych. Biorąc jednak pod uwagę, że piwo jest chmielone i zawiera 5,8 % (v/v) alkoholu, efekt probiotyczny jest wątpliwy.

Trzeba ponadto podkreślić, że zgodnie z obowiązującymi przepisami prawa żywnościowego w Europie zabronione jest stosowanie oświadczeń zdrowotnych na etykietach napojów alkoholowych, dlatego częścią rynku odpowiednią dla piw reklamowanych jako probiotyczne jest segment piw bezalkoholowych lub niskoalkoholowych [52].

Piwa gruit

Do piw funkcjonalnych zaliczyć można również piwa w stylu *gruit*. Termin „gruit” (rzadziej „grut”) zmienił swoje znaczenie na przestrzeni wieków. Obecnie określa się nim wszystkie piwa, w których funkcję przyprawy nie pełni chmiel, lecz inne surowce roślinne.

W pierwotnym znaczeniu gruitem nazywano mieszaninę ziół służącą do nadania piwu goryczy i aromatu. W jej skład mogło wchodzić nawet 40 ziół i przypraw, m.in. woskownica europejska, krwawnik pospolity, bagno zwyczajne, bluszcz kurdybanek, jagody jałowca, nasiona kminku, później również tzw. przyprawy korzenne (cynamon, anyż, imbir, owoce muszkatowca). Podstawą były pierwsze trzy wymienione gatunki ziół. Niektóre składniki gruitu spożyte w nadmiarze mogły mieć działanie psychoaktywne: odurzające, narkotyczne, psychotropowe, a także wzmagające popęd seksualny czy oddziałujące poronnie [6]. Z drugiej strony większość wymienionych składników charakteryzuje się właściwościami prozdrowotnymi.

Bawarskie Prawo Czystości (niem. Reinheitsgebot), wprowadzone w 1516 r. przez księcia Wilhelma IV, narzuciło stosowanie chmielu jako przyprawy do piwa najpierw w Bawarii, a potem w całych Niemczech. W rezultacie pozycja gruitu słabła znacząco i ok. XVII wieku piwa z jego dodatkiem były już tylko wyjątkami lub w niektórych rejonach Europy zanikły całkowicie [21].

Na szczęście piwna rewolucja uchroniła ten styl od zapomnienia i przywróciła piwo konsumentom [6]. W Polsce produkowany jest „Gruit Kopernikowski” przez Browar Kormoran oraz „Zielarka” – przez Browar Profesja. Pewne podobieństwo do piwa gruit wykazuje styl rosanke – piwo warzone na Warmii, w którym również często zastępowano chmiel ziołami. Komercyjnie takie piwo uwarzył również Browar Kormoran.

Obecnie do piwa dodawane są różne, czasem niekonwencjonalne zioła i inne dodatki [57]. W tym zakresie z pewnością prym wiodą browary rzemieślnicze. Do najpopularniejszych ziół o działaniu prozdrowotnym należy korzeń imbiru o działaniu przeciwcukrzycowym, hipolipemizującym, przeciwdrobnoustrojowym, antyagregacyjnym i przeciwutleniającym [31]. Chętnie stosowana jest też lawenda o właściwościach uspokajających, przeciwłękowych oraz przeciwbakteryjnych, przeciwgrzybiczych i przeciwutleniających [2]. Może stanowić substytut chmielu, podobnie jak jałowiec będący podstawą piw gruit oraz tradycyjnego fińskiego piwa sahti [16].] Jałowiec ma

działanie grzybobójcze, bakteriobójcze i moczopędne. Poprawia ukrwienie błony śluzowej żołądka, wspomaga trawienie i przemianę materii. Działa również poronnie, stąd piwa z jego dodatkiem nie mogą być spożywane przez kobiety w ciąży [57].

Kolendra dodawana głównie do belgijskich piw w stylu Witbier ma silne właściwości przeciwutleniające, rozkurczowe i pobudzające apetyt [29]. Do piw rzemieślniczych dodawane są także inne zioła i przyprawy, takie jak: cetyna sosnowa, trawa cytrynowa, wrzos, werbena, lukrecja, papryczka chili, skórki cytryny i pomarańczy, cynamon, goździki, hibiskus, kardamon, wanilia, kminek, korzeń arcydzięgla, anyż [5]. Oprócz charakterystycznych walorów sensorycznych wnoszą one szereg korzyści prozdrowotnych. Szczególnie cenne dotyczą wzrostu aktywności przeciwutleniającej piwa. Należy zaznaczyć, że efekt taki można uzyskać również wprowadzając do piwa soki/koncentraty owocowe, np. z czarnej porzeczki, aronii, bzu czarnego, malin, dereńia [24].

Podsumowanie

Rynek piwa w Polsce jest zdominowany przez spółki należące do międzynarodowych koncernów. W preferencjach konsumentów wciąż przeważają piwa dolnej fermentacji, w tym lager (zajmujący ok. 75 % rynku). Jednak w ostatnim czasie pogląd na piwo bardzo się zmienił. Dynamicznie rozwijający się rynek piw rzemieślniczych wyraźnie przekształca upodobania konsumentów w kierunku bardziej wyrafinowanych oczekiwań wobec jakości sensorycznej, lecz również prozdrowotnej piwa. Segment piw funkcjonalnych wyraźnie się wyodrębnia. Piwa niskoalkoholowe i bezalkoholowe są prawdopodobnie najszybciej rosnącą kategorią na rynku. Przyrost jest rezultatem wzrostu świadomości konsumentów na temat konsekwencji spożywania alkoholu. Do ich produkcji wykorzystywane są metody biologiczne (ograniczające ilość powstającego alkoholu) lub fizyczne (usuwające alkohol z piwa). Innymi grupami piw funkcjonalnych, które mogą zdobyć stałe miejsce na rynku, są piwa bezglutenowe, probiotyczne, izotoniczne oraz o zwiększonej zawartości ksantohumolu, z dodatkiem ziół o właściwościach prozdrowotnych. Spożywanie ich, zwłaszcza w wersji bezalkoholowej, może mieć pozytywny wpływ na samopoczucie i zdrowie człowieka.

Literatura

- [1] Abbas Z., Yakoob J., Jafri W., Ahmad Z., Azam Z., Usman M.W., Shamim S., Islam M.: Cytokine and clinical response to *Saccharomyces boulardii* therapy in diarrhea-dominant bowel syndrome: A randomized trial. *Eur. J. Gastroenterol. Hepatol.*, 2014, 26, 630-639.
- [2] Adaszyńska-Skwirzyńska M., Swarczewicz M.: Skład chemiczny i aktywność biologiczna lawendy lekarskiej. *Wiadomości Chemiczne*, 2014, 68, 11-12.
- [3] Anonim: Zmiany w konsumpcji piwa. [on line]. Dostęp w Internecie [11.03.2020]: <https://raportrolny.pl/zmiany-w-konsumpcji-piwa>

- [4] Bellut K., Michel M., Zarnkow M., Hutzler M., Jacob J., de Schutter D.P., Daenen L., Lynch K.M., Zannini E., Arendt E.K.: Application of non-*Saccharomyces* yeasts isolated from kombucha in the production of alcohol-free beer. *Fermentation*, 2018, 4 (3), #66.
- [5] Browamator: Dodatki do piwa. [on line]. Dostęp w Internecie [7.08.2020]: <https://browamator.pl/produkty/piwo/piwo-surowce/dodatki-do-piwa/przyprawy,2,85>
- [6] Buhner S.H.: The fall of gruit and the rise of brewer's droop. [on line]. Dostęp w Internecie [7.08.2020]: http://www.gruitale.com/fall_of_gruit.htm
- [7] Buiatti S.: Beer composition: An overview. In: *Beer in Health and Disease Prevention*. Ed. V.R. Preedy. Wyd. Academic Press, Londyn 2008, pp. 213-225.
- [8] Burger F., Zarnkow M.: Special production methods. In: *Handbook of Brewing: Processes, Technology, Markets*. Ed. H.M. Eßlinger. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2009, pp. 235-256.
- [9] Capece A., Romaniello R., Pietrafesa A., Siesto G., Pietrafesa R., Zambuto M., Romano P.: Use of *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* in co-fermentations with *S. cerevisiae* for the production of craft beers with potential healthy value added. *Int. J. Food Microbiol.*, 2018, 284, 22-30.
- [10] Carstensen J.W., Chehri M., Schønning K., Rasmussen S.C., Anhøj J., Godtfredsen N.S., Andersen C.Ø., Petersen A.M.: Use of prophylactic *Saccharomyces boulardii* to prevent *Clostridium difficile* infection in hospitalized patients: A controlled prospective intervention study. *Eur. J. Clinical Microbiol. Infect. Dis.*, 2018, 37, 1431-1439.
- [11] Chan M.Z.A., Chua J.Y., Toh M., Liu S.Q.: Survival of probiotic strain *Lactobacillus paracasei* L26 during co-fermentation with *S. cerevisiae* for the development of a novel beer beverage. *Food Microbiol.*, 2019, 82, 541-550.
- [12] De Fusco D.O., Madalen L.L., del Bianchi V.L., da Silva Bernardo A., Assis R.R., de Almeida Teixeira G.H.: Development of low-alcohol isotonic beer by interrupted fermentation. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2019, 54 (7), 2416-2424.
- [13] Dittfeld A., Gwizdek K., Parol D., Michalski M.: Dieta bezglutenowa – charakterystyka grup docelowych. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 2018, 72, 227-239.
- [14] Drzewiecka K., Suliburska J.: Dietoterapia skazy moczanowej. *Forum Zaburzeń Metabolicznych*, 2012, 2 (3), 125-129.
- [15] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA): Scientific opinion on the substantiation of health claims related to carbohydrate-electrolyte solutions and reduction in rated perceived exertion/effort during exercise (ID 460, 466, 467, 468), enhancement of water absorption during exercise (ID 314, 315, 316, 317, 319, 322, 325, 332, 408, 465, 473, 1168, 1574, 1593, 1618, 4302, 4309), and maintenance of endurance performance (ID 466, 469) pursuant to Article 13(1) of Regulation (EC) No 1924/2006. *EFSA J.*, 2011, 9 (6), #2211.
- [16] Ekberg J., Gibson B., Joensuu J.J., Krogerus K., Magalhães F., Mikkelsen A., Seppänen-Laakso T., Wilpola A.: Physicochemical characterization of sahti, an 'ancient' beer style indigenous to Finland. *J. Inst. Brew.*, 2015, 121 (4), 464-473.
- [17] European Commission: Happy international beer day! [on line]. Dostęp w Internecie [7.08.2020]: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/EDN-20200807-1>
- [18] Fanari M., Forteschi M., Sanna M., Zinellu M., Porcu M.C., Pretti L.: Comparison of enzymatic and precipitation treatments for gluten-free craft beers production. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2018, 49, 76-81.
- [19] Gao Y., Fang L., Wang X., Lan R., Wang M., Du G., Guan W., Liu J., Brennan M., Guo H., Brennan C., Zhao H.: Antioxidant activity evaluation of dietary flavonoid hyperoside using *Saccharomyces cerevisiae* as a model. *Molecules*, 2019, 24 (4), #788.
- [20] Groń K.: Pivne podsumowanie 2019. [on line]. Dostęp w Internecie [6.01.2020]: <http://www.zwrotnica.com.pl/2020/01/pivne-podsumowanie-2019.html>

- [21] Hus M.: Od gruitu do Kölscha, czyli charakterystyka oraz historia piwa kolońskiego. [on line]. Dostęp w Internecie [27.09.2013]: <http://notopopiwku.blogspot.com/2013/09/od-gruitu-do-kolscha-czyli.html>
- [22] Jastrzębska A., Kowalska S., Szyłk E.: New procedure for column-switching isotachophoretic determination of vitamins B1 and B6 in beer samples. *J. Food Compos. Anal.*, 2017, 57, 80-86.
- [23] Karabín M., Jelínek L., Kinčl T., Hudcová T., Kotlíková B., Dostálek P.: New approach to the production of xanthohumol-enriched beers. *J. Inst. Brew.*, 2013, 3, 98-102.
- [24] Kawa-Rygielska J., Adamenko K., Kucharska A.Z., Prorok P., Piórecki N.: Physicochemical and antioxidative properties of Cornelian cherry beer. *Food Chem.*, 2019, 281, 147-153.
- [25] Kirin Holdings Company: Global beer consumption by country in 2018. [on line]. Dostęp w Internecie [04.03.2021]: https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2019/1224_01.html
- [26] Kołota A., Oczkowski M., Gromadzka-Ostrowska J.: Wpływ występujących w piwie związków polifenolowych na organizm – przegląd literatury. *Alkoholizm i Narkomania*, 2014, 27 (3), 273-281.
- [27] Kompania Piwowarska: 0% alkoholu. 100% smaku. Raport Kompanii Piwowarskiej o piwach bezalkoholowych w 2020 roku. [on line]. Dostęp w Internecie [20.11.2020]: https://www.kp.pl/files/cms/1606388039_0_Alkoholu_100_Procent_Smaku_Raport_Kompanii_Piwowarskiej_o_piwach_bezalkoholowych_w_2020_roku.pdf
- [28] Kordialik-Bogacka E.: Wartość żywieniowa piwa. W: *Żywność projektowana*. Red. M. Walczycka, A. Duda-Chodak, G. Jaworska i T. Tarko. Oddz. Małopolski PTTŻ, Kraków 2011, ss.124-138.
- [29] Kozłowska M., Ziarno M.: Kolendra – skład i zastosowanie. *Postępy Fitoterapii*, 2012, 2, 108-112.
- [30] Krennhuber K., Kahr H., Jäger A.: Suitability of beer as an alternative to classical fitness drinks. *Curr. Res. Nutr. Food Sci.*, 2016, 2, 26-31.
- [31] Kulczyński B., Gramza-Michałowska A.: Znaczenie żywieniowe imbiru. *Brom. Chemia Toksykol.*, 2016, 49 (1), 57-63.
- [32] Kunze W.: *Technologia piwa i słodu*. Wyd. Piwochmiel Sp. z o.o., Warszawa 1999.
- [33] Langenaekena N.A., de Schutterb D.P., Courtina C.M.: Arabinoxylan from non-malted cereals can act as mouthfeel contributor in beer. *Carbohydr. Polim.*, 2020, 239, #116257.
- [34] Mayer H., Ceccaroni D., Marconi O., Sileoni V., Perretti G., Fantozzi P.: Development of an all rice malt beer: A gluten free alternative. *LWT*, 2016, 67, 67-73.
- [35] Mishra S., Rath S., Mohanty N.: Probiotics – A complete oral healthcare package. *J. Interg. Med.*, 2020, 18 (6), 462-446.
- [36] Montanari L., Marconi O., Mayer H., Fantozzi P.: Production of alcohol-free beer. In: *Beer in Health and Disease Prevention*. Ed. V.R. Preedy. Academic Press, Londyn 2008, pp. 61-75.
- [37] Mulero-Cerezo J., Briz-Redón Á., Serrano-Aroca Á.: *Saccharomyces cerevisiae* var. *bouardii*: Valuable probiotic starter for craft beer production. *Appl. Sci.*, 2019, 9 (16), #3250.
- [38] Nowak A., Śliżewska K., Libudzisz Z.: Probiotyki – historia i mechanizmy działania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 4 (71), 5-19.
- [39] Pawłowska P., Diowksz A., Kordialik-Bogacka E.: Bezglutenowy słód owsiany jako surowiec browarniczy. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 1 (86), 181-190.
- [40] Pereira de Paula B., de Souza Lago H., Firmino L., Lemos Júnior W.J.F., Correa F.D.M, Guerra F.A, Pereira K.S., Coelho Z.M.A.: Technological features of *Saccharomyces cerevisiae* var. *bouardii* for potential probiotic wheat beer development. *LWT*, 2021, 135, #110233.
- [41] Picarello G., Mamone G., Nitride C., Ferranti P.: Proteomic analysis of beer. In: *Proteomics in Food Science: From Farm to Fork*. Ed. M.L. Colgrave. Academic Press, Londyn 2017, pp. 383-403.
- [42] Podeszwa T., Harasym J.: Perspektywy rynku piwa bezglutenowego w Europie. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2013, 5-6, 14-18.
- [43] Podeszwa T.: Wykorzystanie psuedozbóż do wytwarzania piwa bezglutenowego. *Nauki Inż. Technol.*, 2013, 10, 92-102.

- [44] Polskie Stowarzyszenie Browarów Rzemieślniczych: Raport z działalności browarów zrzeszonych w Polskim Stowarzyszeniu Browarów Rzemieślniczych w 2019 roku. [on line]. Dostęp w Internecie [7.08.2020]: https://psbr.eu/resources/PSBR_Raport6.7.pdf
- [45] Polskie Stowarzyszenie Osób z Celiakią i na Diecie Bezglutenowej: Celiakia. [on line]. Dostęp w Internecie [7.08.2020]: <https://celiakia.pl/celiakia/celiakia>
- [46] Polskie Stowarzyszenie Osób z Celiakią i na Diecie Bezglutenowej: Produkty ze znakiem Przekreślonego Kłosa. Europejski System Licencyjny AOECS. [on line]. Dostęp w Internecie [7.08.2020]: https://www.przekreslonyklos.pl/wp-content/uploads/2020/12/Wykaz-produktow-licencjonowanych_10.12.2020.pdf
- [47] FAO/WHO: Probiotics in food. Health and nutritional properties and guidelines for evaluation. FAO/WHO, Rome 2006.
- [48] Prochaska K.: Membranowe techniki separacji. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2013.
- [49] Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny: Rewolucja 0,0% na rynku piwa 2019. Sektor piwowski podsumowuje rok 2018. [on line]. Dostęp w Internecie [5.03.2019]: <https://www.pfiow.pl/wydazenia/978-rewolucja-0-0-na-rynku-piwa-2019-sektor-piwowski-podsumowuje-rok-2018>
- [50] Rodhouse L., Carbonero F.: Overview of craft brewing specificities and potentially associated microbiota. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2019, 59, 462-473.
- [51] Sen S., Mansell T.J.: Yeast as probiotics: Mechanisms, outcomes, and future potential. *Fungal Genet. Biol.*, 2020, 137, #103333.
- [52] Senkarcinova B., Dias I.A.G., Nesporek J., Branyik T.: Probiotic alcohol-free beer made with *Saccharomyces cerevisiae* var. *bouardii*. *LWT*, 2019, 100, 362-367.
- [53] Siedlecki D.: Piwo bezalkoholowe, niskoalkoholowe – słów kilka o definicjach. [on line]. Dostęp w Internecie [8.09.2020]: <https://browarparagraf.com/2020/09/piwo-bezalkoholowe-niskoalkoholowe-slow-kilka-o-definicjach>
- [54] Sluik D., Atkinson F.S., Brand-Miller J.C., Fogelholm M., Raben A., Feskens E.J.M.: Contributors to dietary glycaemic index and glycaemic load in the Netherlands: The role of beer. *Br. J. Nutr.*, 2016, 115 (7), 1218-1225.
- [55] Sohrabvandi S., Mousavi S., Razavi S., Mortazavian A., Rezaei K.: Alcohol-free beer: Methods of production, sensorial defects and healthful effects. *Food Rev. Int.*, 2010, 26 (4), 335-352.
- [56] Solnica B., Kieć-Wilk B.: Diagnostyka laboratoryjna zaburzeń i gospodarki wodno-elektrolitowej i równowagi kwasowo-zasadowej. W: Diagnostyka laboratoryjna z elementami biochemii klinicznej. Red. A. Dembińska-Kieć, J.N. Naskalski, B. Solnica. Wyd. Edra Urban & Partner, Wrocław 2018, ss. 131-148.
- [57] Starowicz P.: Piwna rewolucja w Polsce, czyli najbardziej nietypowe dodatki do piwa i ich potencjalny wpływ na zdrowie człowieka. *Przegl. Nauk.-Metod.*, 2017, 4 (37), 333-348.
- [58] Stier H., Bischoff S.C.: Influence of *Saccharomyces bouardii* CNCM I-745 on the gut-associated immune system. *Clin. Exp. Gastroenterol.*, 2016, 9, 269-279.
- [59] Szeligowski M.: Kto rządzi polskim rynkiem piwa? Karty rozdają obce koncerny, ale polskie browary walczą dzielnie. [on line]. Dostęp w Internecie [02.08.2020]: <https://spidersweb.pl/bizblog/piwo-browary-polskie-zagraniczne>
- [60] Szollosi A., Nguyen Q.D., Kovacs A.G., Fogarasi A.L., Kun S., Hegyesne-Vecseri B.: Production of low or non-alcoholic beer in microbial fuel cell. *Food Bioprod. Proces.*, 2016, 98, 196-200.
- [61] Szymanek J.: Mintel: 8 % Polaków na diecie bezglutenowej. Rośnie tempo wprowadzania innowacji. [on line]. Dostęp w Internecie [9.08.2017]: <https://www.portalspozywczy.pl/zboza/wiadomosci/mintel-8-polakow-jest-na-diecie-bezglutenowej-rosnie-tempo-wprowadzania-innowacji,147630.html>
- [62] Tarancon J.L.L., Lachenmeier D.W.: Determination of osmolality in beer to validate claims of isotonicity. *Beverages*, 2015, 1, 45-54.

- [63] The Nutrition Society: Scientific concepts of functional foods in Europe – Consensus document. *Br. J. Nutr.*, 1999, 81 (4), S1-S27.
- [64] Wannemacher J., Gastl M., Becker T.: Phenolic substances in beer: Structural diversity, reactive potential and relevance for brewing process and beer quality. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, 2018, 17 (4), 953-988.
- [65] Wojtyra B., Grudzień Ł.: Rozwój przemysłu piwowarskiego w Polsce w okresie tzw. piwnej rewolucji w latach 2011-2016. *Prace Komisji Geografii Przemysłu Polskiego Towarzystwa Geograficznego*, 2017, 1 (31), 52-67.
- [66] Woźniak B.: Browary robią co mogą i walczą na radlery. [on line]. Dostęp w Internecie [31.07.2020]: <https://www.portalspozywczy.pl/alkohole-uzywki/wiadomosci/browary-robia-co-moga-i-walczą-na-radlery,88949.html>
- [67] Woźniak B.: Rynek piwa wzrósł wartościowo o 3,7 proc. w 2019. Rok 2020 będzie pełen wyzwań. [on line]. Dostęp w Internecie [12.12.2019]: <https://www.portalspozywczy.pl/alkohole-uzywki/wiadomosci/rynek-piwa-wzrosł-wartosciowo-o-3-7-proc-w-2019-rok-2020-bedzie-pelen-wyzwan,178815.html>
- [68] Wunderlich S., Wurzbacher M., Back W.: Roasting of malt and xanthohumol enrichment in beer. *Eur. Food Res. Technol.*, 2013, 2, 137-148.
- [69] Wunderlich S., Zurcher A., Back W.: Enrichment of xanthohumol in the brewing process. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2005, 9, 874-881.
- [70] Yang D., Gao X.: Research progress on the antioxidant biological activity of beer and strategy for applications. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, 110, 754-764.
- [71] Zommiti M., Feuilloley M.G.J., Connil N.: Update of probiotics in human world: A nonstop source of benefactions till the end of time. *Microorganisms*, 2020, 8 (12), #1907.

NEW TRENDS IN THE BREWERY INDUSTRY. FUNCTIONAL BEERS - RAW MATERIALS AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THEIR PRODUCTION

S u m m a r y

Beer is a popular and the most preferred alcoholic beverage among consumers around the world. In Poland its annual consumption amounts to nearly 100 litres *per capita*, thus our country is among the world leaders in this field. The perception of beer has been significantly reoriented over the last twenty years. The beer revolution and the related changes in the brewing industry contributed this beverage to achieve a status of prestigious drink. The market of innovative craft beers develops very dynamically for they are, in terms of flavour and quality, an interesting diversified alternative to mass brands. Among them "beer specials" dominate. This term is usually used to describe all the top and bottom fermentation beers other than traditional lagers and pils. A trend of premiumisation has emerged; the expectations of consumers continue to grow regarding the quality of beer, its composition, sensory properties and health-promoting potential. On the market there are more and more offers of beers containing bioactive additives, minerals or gluten-free.

In this paper there was characterised the current situation on the Polish beer market, including its overall structure and that of the speciality and functional beers. In details were discussed raw material and technological aspects of producing functional beers, such as: non- and low-alcoholic, gluten-free, isotonic, probiotic, xanthohumol-fortified beers and also gruit beers containing herbal additives. According to the literature data analysis, the segment of functional beers clearly stands out and the interest in beers for

special nutritional uses continues to grow. Low- and non-alcoholic beers are and presumably will be the fastest growing category on the market.

Key words: brewing industry, beer, speciality beers, beer market, functional food ☒

MONIKA AKIMOWICZ, BARBARA SOKOŁOWSKA

ZAMRAŻANIE I LIOFILIZACJA JAKO TECHNIKI UTRWALANIA I PRZECHOWYWANIA MIKROORGANIZMÓW

Streszczenie

Zadaniem kolekcji kultur jest gromadzenie i przechowywanie mikroorganizmów w celu ochrony bioróżnorodności zasobów biologicznych. Działają one jako repozytoria szczepów do badań naukowych, dydaktyki, zastosowań przemysłowych oraz depozytów patentowych. W kolekcjach kultur mikroorganizmów prowadzi się także badania mające na celu identyfikację, charakterystykę i klasyfikację oraz poprawę właściwości użytkowych przechowywanych zasobów. Podczas przechowywania ważne jest zachowanie w stanie niezmienionym morfologii, aktywności enzymatycznej i materiału genetycznego mikroorganizmów, jak również zapewnienie ich wysokiej przeżywalności. Zgodnie z zaleceniami Światowej Federacji Kolekcji Kultur (WFCC, *World Federation for Culture Collection*) ze względów bezpieczeństwa i w celu zminimalizowania ryzyka utraty szczepów powinny być one przechowywane przy użyciu co najmniej dwóch różnych procedur.

W niniejszej pracy przedstawiono zamrażanie i liofilizację jako techniki utrwalania i przechowywania mikroorganizmów najczęściej stosowane w kolekcjach. Opracowanie może być pomocne w doborze odpowiedniej techniki utrwalania, warunków prowadzenia procesu i przechowywania oraz ożywiania utrwalonych mikroorganizmów.

Słowa kluczowe: techniki utrwalania i przechowywania mikroorganizmów, zamrażanie, liofilizacja, krioprotektanty

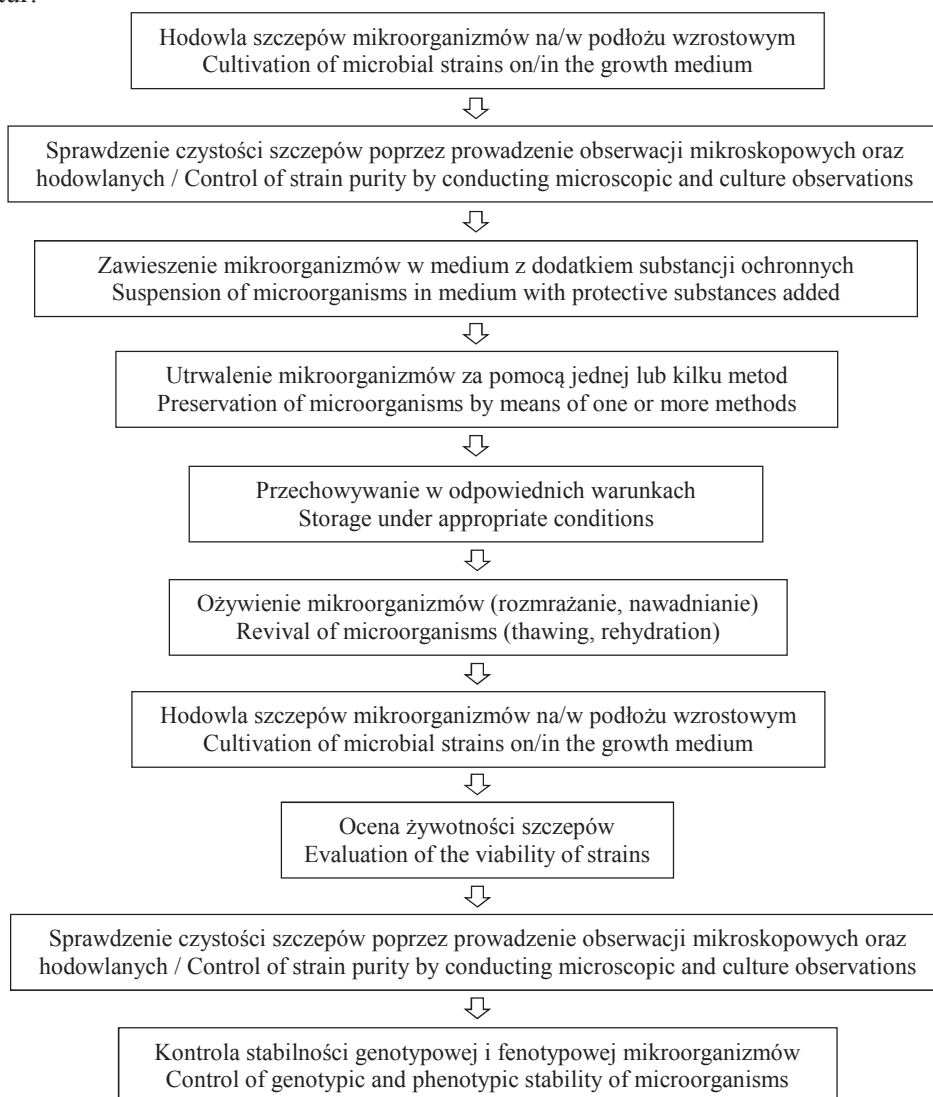
Wprowadzenie

Organizmy żywe, ich komórki lub replikowalne części (plazmidy, genomy, cDNA) stanowią materiał biologiczny, który znajduje przemysłowe zastosowanie w wielu branżach: farmaceutycznej, rolno-spożywczej, medycznej i ochronie środowiska [27, 30]. Kolekcje kultur mikroorganizmów, nazywane obecnie centrami zasobów biologicznych, gromadzą informacje o ich genotypach i cechach fenotypowych. Pozwalają porównywać przeszłe i obecne zróżnicowanie populacji mikroorganizmów,

Mgr inż. M. Akimowicz, dr hab. inż. B. Sokołowska, prof. IBPRS, Zakład Mikrobiologii, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa. Kontakt: monika.akimowicz@ibprs.pl

przewidywać przyszłe zmiany, a także ułatwiać identyfikację pojawiających się nowych mikroorganizmów [38].

Skuteczne przechowywanie oznacza, że mikroorganizm jest utrzymywany w stanie wolnym od zanieczyszczeń, jego materiał genetyczny nie ulega modyfikacjom, nie następują zmiany jego cech fizjologicznych i morfologicznych, a po ożywieniu jest zdolny do wzrostu i namnażania w odpowiednim podłożu hodowlanym [9, 24, 34]. Na rys. 1. przedstawiono ogólny schemat postępowania z mikroorganizmami w kolekcjach kultur.



Rys. 1. Ogólny schemat postępowania z mikroorganizmami w kolekcjach kultur

Fig. 1. General scheme for dealing with microorganisms in culture collections

Najczęściej stosowanymi technikami utrwalania mikroorganizmów w kolekcjach kultur są zamrażanie i liofilizacja [2, 3, 4, 16, 27]. Wybór pomiędzy tymi technikami zależy od posiadanego wyposażenia, od rodzaju mikroorganizmów, celu utrwalania i przewidywanego czasu przechowywania.

Zgodnie z zaleceniami Światowej Federacji Kolekcji Kultur (WFCC, *World Federation for Culture Collection*) ze względów bezpieczeństwa i w celu zminimalizowania ryzyka utraty szczepów powinny być one przechowywane przy użyciu co najmniej dwóch różnych procedur, przy czym jedna z kultur powinna być zliofilizowana lub przechowywana w ciekłym azocie [21].

Celem artykułu było opisanie podstawowych cech oraz warunków stosowania technik najczęściej wykorzystywanych do utrwalania i przechowywania mikroorganizmów w kolekcjach.

Zamrażanie (krioprezerwacja)

Polega ona na utrwalaniu materiału biologicznego poprzez jego zamrożenie w szerokim zakresie ujemnych temperatur. Przyjmuje się, że do długotrwałego przechowywania (powyżej 5 lat) właściwa jest temperatura ciekłego azotu $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ lub jego par wynosząca pomiędzy $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ÷ $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, ponieważ w tej temperaturze nie zachodzą praktycznie żadne mutacje materiału genetycznego [2, 3, 4, 16, 19, 27]. Metoda ta jest uniwersalna i może być stosowana do każdego rodzaju materiału biologicznego. Przechowywanie w zamrażarkach (w temp. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ÷ $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) nie gwarantuje długoterminowego skutecznego przechowywania, nawet jeżeli początkowo daje dobre efekty [16], jest więc odpowiednie do przechowywania mikroorganizmów poniżej 5 lat oraz do przechowywania kultur roboczych. Zamrażanie materiału biologicznego jest także pierwszym etapem procesu liofilizacji (suszenia sublimacyjnego).

Zarówno podczas zamrażania, jak i liofilizacji komórki są poddawane działaniu niskich temperatur, co powoduje tworzenie kryształów w medium i wewnątrz komórek. Podczas powolnego zamrażania początkowo formują się kryształy lodu na zewnątrz komórek. Dochodzi wówczas do zaburzenia równowagi osmotycznej, odwodnienia (woda na zasadzie osmozy wypływa z komórki do otaczającego ją roztworu hipertonicznego), w efekcie czego następuje zateżnienie substancji rozpuszczonych w cytozolu i skurczenie komórek (zjawisko plazmolizy) [22]. Z kolei szybkie zamrażanie komórek minimalizuje efekt zachwiania równowagi osmotycznej, ale prowadzi do tworzenia większej ilości kryształów lodu wewnątrz komórek, co powoduje ich uszkodzenie, a nawet śmierć [23, 29]. Zamrażanie może być przyczyną szeregu niekorzystnych następstw, m.in. utraty żywotności, uszkodzenia błony i ściany komórkowej, zahamowania oddychania, zatrzymania transportu aktywnego, blokowania syntezy RNA, DNA, białek, hamowania indukcji operonów oraz złożonych reakcji enzymatycznych, uszkodzenia DNA czy zmian morfologicznych komórek [7]. Uszkodzenia

lipidów błon biologicznych, rybosomów i DNA są odwracalne, w przeciwieństwie do tych powstałych w białkach [36]. W celu zminimalizowania negatywnych skutków formowania kryształów lodu i zaburzenia równowagi osmotycznej stosuje się krioprotektanty powodujące zmianę właściwości płynu komórkowego oraz prowadzi się kontrolę tempa procesu mrożenia [16, 23].

Krioprotektanty

Krioprotektanty dodaje się do pożywki hodowlanej podczas wzrostu mikroorganizmów lub do zawiesiny komórek bezpośrednio przed zamrożeniem [10, 14]. Tradycyjny podział krioprotektantów uwzględnia szybkość ich wnikania do komórki. Wśród środków ochronnych szybko przenikających do wnętrza komórki, w ciągu 30 min, wyróżnia się m.in. glikol etylenowy, glikol propylenowy, dimetylosulfotlenek (DMSO) w stężeniach 5 ÷ 10 %. Wolnym tempem przenikania charakteryzują się: glicerol, mono-, oligo- i polisacharydy, sorbitol, mannitol, dekstran, glikol polietylenowy (PEG) oraz hydroksyetylokskrobia, działające krioprotekcyjnie w stężeniach 10 ÷ 40 %. Część środków ochronnych, np. DMSO i glicerol penetruje zarówno przez ścianę, jak i błonę komórkową. Z kolei inne przechodzą tylko przez ścianę komórkową, jak mono- i disacharydy oraz aminokwasy, natomiast pozostała grupa krioprotektantów nie ma zdolności przenikania przez ścianę komórkową, jak polisacharydy czy PEG-6000 [10, 17].

Uważa się, że najsilniejsze działanie ochronne wykazują hydrofilowe substancje wnikające do wnętrza komórki. Takie krioprotektanty sprawiają, że błona biologiczna staje się bardziej plastyczna. Wiążą się z wodą wewnątrz komórki, chroniąc ją przed nadmiernym odwodnieniem, obniżają toksyczność metabolitów i temperaturę zamrażania wody, co zapobiega tworzeniu dużych kryształów lodu w komórce. Krioprotektanty mające zdolność przechodzenia tylko przez ścianę komórkową jedynie częściowo zabezpieczają komórkę przed odwodnieniem podczas zamrażania. Gromadzą się pomiędzy ścianą i błoną komórkową, chroniąc mechanicznie błonę biologiczną. Niepenetrujące krioprotektanty ulegają adsorpcji na powierzchni komórek. Tworzą tam lepką warstwę częściowo hamującą wypływ wody z komórki. Zwiększają lepkość roztworu na zewnątrz komórki, co spowalnia wzrost kryształów lodu. Utrzymują strukturę lodu w stanie bezpostaciowym blisko powierzchni komórki [17].

Idealny krioprotektant powinien być niereaktywny, dobrze rozpuszczalny w wodzie, mieć zdolność penetracji do wnętrza komórki, charakteryzować się niską toksycznością i nie wytrącać się przy wyższych stężeniach [27]. Substancjami ochronnymi w kolekcjach, najczęściej stosowanymi w krioprezerwacji mikroorganizmów, są glicerol (10 ÷ 15 %) oraz DMSO (5 ÷ 10 %) [2, 3, 5, 6, 35]. Glicerol wykazuje słabsze działanie niż DMSO, który jednak w wyższych stężeniach jest toksyczny dla komórek [17, 27]. Krioprotektantem chętnie używanym w laboratoriach naukowych jest od-

tłuszczone mleko, które z powodzeniem stosuje się przy zamrażaniu w $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [38, 39]. Wyniki wielu badań [1, 8, 18, 25, 26, 32, 33] wskazują, że dla różnych grup mikroorganizmów, a często nawet dla każdego gatunku, powinno się indywidualnie dobierać odpowiedni krioprotektant.

Szybkość chłodzenia

Najwyższą przeżywalność komórek mikroorganizmów uzyskuje się albo przy wolnym tempie ich chłodzenia wynoszącym $5 \div 180\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, albo przy bardzo szybkim – w zakresie $5\ 000 \div 30\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Chłodzenie komórek z szybkością pośrednią $180 \div 5\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wiąże się z niską przeżywalnością mikroorganizmów. Optymalna szybkość chłodzenia zależy od zawartości wody w komórce, wielkości komórki, a także charakterystycznych właściwości danego mikroorganizmu. Im większa jest zawartość wody w komórce oraz im mniejszy jest rozmiar komórki (większy stosunek powierzchni do objętości) tym większa jest przeżywalność komórek podczas powolnego zamrażania [12, 13].

W praktyce w kolekcjach stosuje się wolne tempo chłodzenia i standardowo wynosi ono $1 \div 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [2, 3]. W celu zapewnienia stałej szybkości chłodzenia niezbędne jest stosowanie urządzeń sterowanych elektronicznie, pozwalających na pełną kontrolę tego parametru. Z uwagi na wysokie koszty urządzenia te są stosowane tylko do zamrażania najbardziej wrażliwych szczepów. Prostszy rozwiązaniem są izolowane pojemniki (np. CollCell) zapewniające tempo chłodzenia $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [2, 3].

W literaturze dostępne są informacje o optymalnych szybkościach chłodzenia wybranych mikroorganizmów stosowanych na skalę przemysłową lub o dużym potencjale aplikacyjnym. Przykładowo w przypadku szczepu *Lactobacillus coryniformis* Si3 (biokonserwant) jest to $2,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [28], a *Lactobacillus casei* ATCC 393 (probiotyk) – $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [11]. Natomiast w badaniach Wanga i wsp. [37] największą przeżywalność *Lactobacillus plantarum* uzyskano przy szybkości chłodzenia wynoszącej $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a *Lactobacillus casei* – $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Faza wzrostu i liczba komórek w zawieszynie

Na przeżywalność mikroorganizmów podczas procesu zamrażania ma także wpływ faza ich wzrostu oraz liczba w zamrażanej zawieszynie. Największą przeżywalnością cechują się mikroorganizmy pochodzące z późnej fazy logarymicznej lub wczesnej stacjonarnej [16, 32]. Liczba komórek bakterii i drożdży powinna wynosić co najmniej 10^8 jtk/ml zawieszyny [16]. W przypadku grzybów strzępkowych zalecana liczba to co najmniej 10^6 zarodników/ml [3, 4].

Rozmrażanie

Proces rozmrażania komórek jest jeszcze bardziej znaczący niż zamrażanie [23]. Wiele czynników, takich jak szok temperaturowy, toksyczność krioprotektantów, stres

oksydacyjny oraz uszkodzenia komórki podczas rozmrażania może powodować zmiany w genotypie i fenotypie mikroorganizmu [15]. W czasie rozmrażania komórka ulega rehydratacji, uzyskuje właściwy kształt oraz skład płynu komórkowego. Ponadto usuwa ze swojego wnętrza substancję ochronną. Proces rozmrażania powinien odbywać się na tyle szybko, by nie doszło do uszkodzeń struktur komórkowych. Ponadto musi trwać odpowiednio długo, by komórka uzyskała stan równowagi osmotycznej [23]. W praktyce w kolekcjach stosuje się rozmrażanie komórek bakterii w łaźni wodnej o temp. 37 °C (lub innej optymalnej dla danego szczepu bakterii), delikatnie mieszając przez 2 min [2]. Komórki drożdży i grzybów strzępkowych rozmraża się w łaźni wodnej o temp. 25 ÷ 30 °C (lub innej optymalnej dla danego szczepu), również mieszając przez 5 min [3].

Liofilizacja (suszenie sublimacyjne)

Liofilizacja jest procesem polegającym na usunięciu wody z uprzednio zamrożonych substancji. Technika ta pozwala na przygotowanie wysuszonego preparatu mikroorganizmów, który może zostać łatwo ożywiony przez nawodnienie [40]. Proces liofilizacji jest złożony i przebiega w kilku etapach: zamrażanie, suszenie pierwotne i suszenie wtórne. Do zamrażania preparatów stosuje się zwykle ciekły azot lub mieszaniny chłodzące (np. suchy lód z etanolem). Suszenie odbywa się w warunkach próżniowych [20]. Gdy ciśnienie zostaje zmniejszone, a temperatura wzrośnie, rozpoczyna się sublimacja kryształów lodu utworzonych w komórce podczas zamrażania, tj. bezpośrednie przejście lodu w stan gazowy. Woda, która nie uległa wcześniej zamrożeniu jest desorbowana z liofilizatu w etapie suszenia wtórnego. Końcowa zawartość wody w liofilizacie uzależniona jest m.in. od temperatury, ciśnienia i czasu prowadzenia procesu suszenia, rodzaju substancji ochronnej, a także szczepu mikroorganizmu. Zawartość wody w wysuszonym preparacie wynosi 2 ÷ 6 % [26]. Zaleca się przechowywanie liofilizatów bez dostępu światła, w pomieszczeniach o temp. 5 ÷ 15 °C [16]. Metoda ta jest niestety czasochłonna i dość kosztowna, ponieważ wymaga zaawansowanego sprzętu oraz znacznych ilości energii [24].

Czynniki wpływające na skuteczność procesu liofilizacji

Przeżywalność komórek mikroorganizmów poddawanych procesom liofilizacji jest wypadkową wielu czynników. Są to m.in. liczba komórek w zawiesinie wyjściowej, rodzaj i stężenie substancji ochronnej a także warunki rehydratacji i ożywienia mikroorganizmu. Substancje ochronne stosowane w procesach liofilizacji muszą zapewnić ochronę komórek zarówno na etapie zamrażania, jak i suszenia. W kolekcjach jako substancje ochronne stosowane są głównie: odtłuszczone mleko, mleko z dodatkiem trehalozy i glutaminianu sodu, mieszanina bulionu tryptonowo-sojowego, sacharozy i albuminy surowicy wołowej, mieszanina sacharozy i albuminy surowicy woło-

wej, surowica końska z dodatkiem glukozy lub dodatek sacharozy do pożywki wzrostowej [2, 3, 5, 35].

Szczepki, których preparaty stosuje się przemysłowo, poddawane są kompleksowym badaniom zmierzającym do optymalizacji procesu utrwalania. W badaniach Costy i wsp. [8] dotyczących liofilizacji komórek *Pantoea agglomerans* CPA-2 (biologiczny środek ochrony roślin), najwyższą przeżywalność uzyskano, gdy liczba komórek w zawieszynie wyjściowej wynosiła 10^{10} jtk/ml, substancję ochronną stanowiła 10-procentowa sacharoza, a jako pożywkę rehydracyjną zastosowano 10-procentowe odtłuszczone mleko. Najwyższą przeżywalność komórek *Pseudomonas chlororaphis* (biologiczny środek ochrony roślin) po procesie liofilizacji uzyskano natomiast przy ich liczbie w przedziale $10^9 \div 10^{10}$ jtk/ml zawiesziny wyjściowej, a 10-procentowy roztwór sacharozy stanowił substancję ochronną [25].

Podczas optymalizacji procesu liofilizacji komórek drożdży *Metschnikowia pulcherrima* (biologiczny środek ochrony roślin) wykazano, że najwyższą przeżywalność zapewniało zastosowanie zawiesziny o liczbie 10^8 jtk/ml, przygotowanej z 36-godzinnej hodowli, 25-procentowego roztworu maltozy jako środka ochronnego oraz zastosowanie do rehydratacji płynu Ringera [32].

W tab. 1. przedstawiono zalety i wady dwóch podstawowych metod stosowanych do utrwalania, a następnie długotrwałego przechowywania mikroorganizmów.

Kontrola stabilności genotypowej i fenotypowej przechowywanych mikroorganizmów

Zmiany genotypowe i fenotypowe mikroorganizmów przechowywanych w kolekcjach kultur mogą być indukowane przez takie czynniki, jak: szok temperaturowy, stres oksydacyjny, toksyczność krioprotektantów oraz tworzenie się lodu wewnątrzkomórkowego [27].

Istnieje kilka metod typowania molekularnego stosowanych do monitorowania zmian w materiale genetycznym bakterii i grzybów. Wyróżnia się wśród nich badanie polimorfizmu długości amplifikowanych fragmentów (ang. AFLP, *Amplified Fragment Length Polymorphism*), sekwencjonowanie genów metabolizmu podstawowego (ang. MLST, *Multi-Locus Sequence Typing*), elektroforezę żelową w polu pulsacyjnym (ang. PFGE, *Pulsed Field Gel Electrophoresis*), PCR w czasie rzeczywistym (ang. *Real-Time PCR*, qPCR) oraz porównywanie całego genomu [27].

Przed udostępnieniem przez kolekcję kultur mikroorganizmów ośrodkom naukowym czy firmie produkcyjnej, konieczne jest ponowne sprawdzenie żywotności, aktywności, zdolności do wzrostu oraz czystości [31].

Tabela 1. Zalety i wady zamrażania i liofilizacji mikroorganizmów

Table 1. Advantages and disadvantages of freezing and freeze-drying of microorganisms

Metoda utrwalania Preservation technique	Zalety Advantages	Wady Disadvantages
Zamrażanie Freezing	<ul style="list-style-type: none"> - Wysoka przeżywalność mikroorganizmów przy zastosowaniu krioprotektantów / High survival rate of microorganisms with the use of cryoprotectants - Metoda tania, łatwa do przeprowadzenia Inexpensive, easy to conduct method - Metoda odpowiednia dla większości mikroorganizmów / Technique suitable for most of microorganisms 	<ul style="list-style-type: none"> - Trudności w transporcie zamrożonych preparatów mikroorganizmów / Difficulties in transporting frozen preparations of microorganisms - Wahania temperatury powodujące utratę stabilności utrwalonych mikroorganizmów / Temperature fluctuations causing loss of stability of preserved microorganisms - Potrzeba okresowego uzupełniania azotu / The need for periodic nitrogen replenishment - Duże zużycie energii / High rate of energy consumption
Liofilizacja Freeze-drying	<ul style="list-style-type: none"> - Wysoka przeżywalność mikroorganizmów przy zastosowaniu substancji ochronnych High survival rate of microorganisms when using protective substances - Metoda zapewniająca zachowanie cech biochemicznych, morfologicznych i immunologicznych komórek nawet po długoletnim przechowywaniu / Technique that ensures biochemical, morphological and immunological features of cells are retained even after long-term storage - Metoda odpowiednia głównie dla organizmów prokariotycznych / Technique suitable mainly for prokaryotes - Ochrona przed zakażeniami i zanieczyszczeniami podczas przechowywania / Protection against infection and contamination during storage - Stabilność utrwalonych preparatów mikroorganizmów w temperaturze pokojowej Stability of preserved preparations of microorganisms at room temperature - Łatwość dystrybucji / Easy distribution 	<ul style="list-style-type: none"> - Narażenie komórek na stres spowodowany zmianą pH, niskimi temperaturami, wysokim stężeniem substancji rozpuszczonych, tworzeniem kryształów lodu, usuwaniem wody / Exposing cells to stress caused by changes in pH, low temperatures, high concentration of solutes, formation of ice crystals, removal of water - Metoda czasochłonna / Time-consuming technique - Wysokie koszty stałe i operacyjne High fixed and operating costs - Skomplikowana procedura wymagająca optymalizacji warunków procesu / Complicated procedure that requires optimization of process conditions

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [15, 16] / the author's own study based on [15, 16]

Podsumowanie

Z powodu ogromnej różnorodności mikroorganizmów nie można wybrać jednej, odpowiedniej dla wszystkich techniki utrwalania i przechowywania [27], jednakże zamrażanie i liofilizacja pozostają od wielu lat uniwersalnymi metodami stosowanymi w tym celu.

Na skuteczność metod utrwalania mają wpływ: rodzaj, gatunek, a nawet szczep mikroorganizmu, rozmiar komórki, zawartość lipidów i wody w komórce, faza zbioru komórek, liczba komórek oraz skład medium do zawieszania mikroorganizmów przeznaczonych do utrwalenia, a następnie przechowywania. W przypadku zamrażania istotne są również temperatura, czas i szybkość prowadzenia tego procesu oraz dodatek krioprotektantów. Na żywotność mikroorganizmów po rozmrożeniu bądź nawodnieniu (liofilizaty) mają również wpływ temperatura, czas i szybkość prowadzenia procesu.

Literatura

- [1] Abadias M., Benabarre A., Teixido N., Usall J., Vinas I.: Effect of freeze drying and protectants on viability of the biocontrol yeast *Candida sake*. *Int. J. Food Microbiol.*, 2001, 65 (3), 173-182.
- [2] ATCC: Bacterial Culture Guide. [on line]. Dostęp w Internecie [07.02.2021]: https://www.lgcstandards-atcc.org/~media/PDFs/Culture%20Guides/ATCC_Bacterial_Culture_Guide.ashx
- [3] ATCC: Mycology Culture Guide. [on line]. Dostęp w Internecie [07.02.2021]: https://www.lgcstandards-atcc.org/~media/PDFs/Culture%20Guides/Mycology_Guide.ashx
- [4] ATCC: Preservation and Recovery of Filamentous Fungi. [on line]. Dostęp w Internecie [07.02.2021]: <https://www.atcc.org/~media/PDFs/Technical%20Bulletins/tb02.ashx>
- [5] Bond C.: Freeze-drying of yeast cultures. In: *Cryopreservation and Freeze-Drying Protocols*. 2nd ed. Eds. J.G. Day, G.N. Stacey. Humana Press Inc., Totowa, New Jersey, 2007, pp. 99-108.
- [6] Breierová E., Kocková-Kratochvilová A.: Cryoprotective effects of yeast extracellular polysaccharides and glycoproteins. *Cryobiology*, 1992, 29 (3), 385-390.
- [7] Calcott P.H.: Cryopreservation of microorganisms. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 1986, 4 (3), 279-297.
- [8] Costa E., Usall J., Teixido N., Garcia N., Viñas I.: Effect of protective agents, rehydration media and initial cell concentration on viability of *Pantoea agglomerans* strain CPA-2 subjected to freeze-drying. *J. Appl. Microbiol.*, 2000, 89 (5), 793-800.
- [9] Cota A.L.S., Alvim R.G.: Effect of storage temperature on *Streptococcus mutans* viability. *Rev. Odontol. UNESP*, 2018, 47 (2), 74-78.
- [10] Criste A., Giuburuncă M., Negrea O., Dan S., Zăhan M.: Research concerning use of long-term preservation techniques for microorganisms. *J. Anim. Sci.*, 2014, 47 (2), 73-77.
- [11] Dimitrellou D., Kandyli P., Kourkoutas Y.: Effect of cooling rate, freeze-drying, and storage on survival of free and immobilized *Lactobacillus casei* ATCC 393. *LWT*, 2016, 69, 468-473.
- [12] Dumont F., Marechal P.A., Gervais P.: Influence of cooling rate on *Saccharomyces cerevisiae* destruction during freezing: Unexpected viability at ultra-rapid cooling rates. *Cryobiology*, 2003, 46 (1), 33-42.
- [13] Dumont F., Marechal P.A., Gervais P.: Cell size and water permeability as determining factors for cell viability after freezing at different cooling rates. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2004, 70 (1), 268-272.

- [14] Fonseca F., Beal C., Mihoub F., Marin M., Corrieu G.: Improvement of cryopreservation of *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* CFL1 with additives displaying different protective effects. *Int. Dairy J.*, 2003, 13 (11), 917-926.
- [15] Guo N., Wei Q., Xu Y.: Optimization of cryopreservation of pathogenic microbial strains. *J. Biosaf. Biosecur.*, 2020, 2 (2), 66-70.
- [16] Heylen K., Hoefman S., Vekeman B., Peiren J., de Vos P.: Safeguarding bacterial resources promotes biotechnological innovation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2012, 94 (3), 565-574.
- [17] Hubálek Z.: Protectants used in the cryopreservation of microorganisms. *Cryobiology*, 2003, 46 (3), 205-229.
- [18] Hubálek Z., Kocková-Kratochvílová A.: Long-term preservation of yeast cultures in liquid nitrogen. *Folia Microbiol. (Praha)*, 1982, 27 (4), 242-244.
- [19] Jang T.H., Park S.C., Yang J.H., Kim J.Y., Seok J.H., Park U.S., Choi C.W., Lee S.R., Han J.: Cryopreservation and its clinical applications. *Integr. Med. Res.*, 2017, 6 (1), 12-18.
- [20] Kamboj N., Maurya S., Kamboj S., Singh G.K.: Lyophilisation process – an overview. [on line]. *PharmaTutor*, 2013. Dostęp w Internecie [15.04.2020]: <https://www.pharmatutor.org/articles/lyophilization-process-overview>
- [21] Misiewicz A., Suchorzyńska M., Kieliszek M., Goncarzewicz A.: Zasady przyjmowania i przechowywania drobnoustrojów w kolekcji. W: *Kolekcja kultur drobnoustrojów przemysłowych*. Red. A. Misiewicz. IBPRS, Warszawa 2009, ss. 35-47.
- [22] Morris G.J.: *Cryopreservation: An introduction to cryopreservation in culture collections*. Institute of Terrestrial Ecology, Cambridge 1981, pp. 5-14.
- [23] Niwińska A.: Przegląd metod kriokonserwacji pod kątem techniki witrifikacyjnej. *Życie Weter.*, 2016, 91 (7), 505-508.
- [24] Nyanga L.K., Nout M.J.R., Smid E.J., Boekhout T., Zwietering M.H.: Yeasts preservation: Alternatives for lyophilisation. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2012, 28 (11), 3239-3244.
- [25] Palmfeldt J., Rådström P., Hahn-Hägerdal B.: Optimisation of initial cell concentration enhances freeze-drying tolerance of *Pseudomonas chlororaphis*. *Cryobiology*, 2003, 47 (1), 21-29.
- [26] Peiren J., Buyse J., De Vos P., Lang E., Clermont D., Hamon S., Bégaud E., Bizet C., Pascual J., Ruvira M.A., Macián M.C., Arahal D.R.: Improving survival and storage stability of bacteria recalcitrant to freeze-drying: A coordinated study by European culture collections. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2015, 99 (8), 3559-3571.
- [27] Prakash O., Nimonkar Y., Shouche Y.S.: Practice and prospects of microbial preservation. *FEMS Microbiol. Lett.*, 2013, 339 (1), 1-9.
- [28] Schoug A., Olsson J., Carlfors J., Schnürer J., Håkansson S.: Freeze-drying of *Lactobacillus coryniformis* Si3-effects of sucrose concentration, cell density, and freezing rate on cell survival and thermophysical properties. *Cryobiology*, 2006, 53 (1), 119-127.
- [29] Singh S.K., Baghela A.: Cryopreservation of microorganisms. In: *Modern Tools and Techniques to Understand Microbes*. Eds. A. Varma, A.K. Sharma. Springer International Publishing, Cham, Szwaicaria, 2017, pp. 321-333.
- [30] Smith D., Ryan M.: Implementing best practices and validation of cryopreservation techniques for microorganisms. *Sci. World J.*, 2012, 2012, 1-9.
- [31] Smith D.: Culturing, preservation and maintenance of fungi. In: *Plant Pathologist's Pocketbook*. 3rd ed. Eds. J.M. Waller, J.M. Lenné, S.J. Walker. CAB International, Wallingford, UK, 2002, pp. 384-409.
- [32] Spadaro D., Ciavarella A.A., Lopez-Reyes J.G., Garibaldi A., Gullino M.L.: Effect of culture age, protectants, and initial cell concentration on viability of freeze-dried cells of *Metschnikowia pulcherrima*. *Can. J. Microbiol.*, 2010, 56 (10), 809-815.

- [33] Stefanello R.F., Nabeshima E.H., Iamanaka B.T., Ludwig A., Fries L.L.M., Bernardi A.O., Copetti M.V.: Survival and stability of *Lactobacillus fermentum* and *Wickerhamomyces anomalus* strains upon lyophilisation with different cryoprotectant agents. *Food Res. Int.*, 2019, 115, 90-94.
- [34] Tedeschi R., De Paoli P.: Collection and preservation of frozen microorganisms. In: *Methods in Biobanking*. Ed. J. Dillner. Humana Press, Totowa, New Jersey, 2010, 313-326.
- [35] Tindall B.J.: Vacuum-drying and cryopreservation of prokaryotes. In: *Cryopreservation and Freeze-Drying Protocols*. 2nd ed. Eds. J.G. Day, G.N. Stacey. Humana Press Inc., Totowa, New Jersey, 2007, pp. 73-98.
- [36] Tymczyszyn E.E., Díaz R., Pataro A., Sandonato N., Gómez-Zavaglia A., Disalvo A.: Critical water activity for the preservation of *Lactobacillus bulgaricus* by vacuum drying. *Int. J. Food Microbiol.*, 2008, 128 (2), 342-347.
- [37] Wang G., Yu X., Lu Z., Yang Y., Xia Y., Lai P.F.-H., Ai L.: Optimal combination of multiple cryoprotectants and freezing-thawing conditions for high lactobacilli survival rate during freezing and frozen storage. *LWT*, 2019, 99, 217-223.
- [38] Webb K.M., Holman G., Duke S., Greene S., McCluskey K.: Frozen fungi: Cryogenic storage is an effective method to store *Fusarium* cultures for the long-term. *Ann. Appl. Biol.*, 2018, 173, 133-140.
- [39] Yalcin-Duygu D., Erdem B., Ozer T., Acikgoz-Erkaya I.: Long-term storage of a number of microorganism species using different cryoprotectants. *Fresenius Environ. Bull.*, 2018, 27 (6), 4318-4324.
- [40] Zhai S., Taylor R., Sanches R., Slater N.K.H.: Measurement of lyophilisation primary drying rates by freeze-drying microscopy. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58 (11), 2313-2323.

FREEZING AND FREEZE-DRYING AS TECHNIQUES OF PRESERVING AND STORING MICROORGANISMS

Summary

The task of culture collections is to collect and store microorganisms in order to protect the biodiversity of biological resources. Culture collections function as strain repositories for the purpose of scientific research, teaching, industrial applications and patent deposits. Also, in the culture collections of microorganisms, research is conducted to identify, characterise, classify and improve functional properties of the resources stored. During storage it is important to keep the morphology, enzymatic activity and genetic material of those microorganisms unaltered and to ensure their high survival rate. For safety reasons and to minimise the risk of losing strains, it is recommended by the World Federation for Culture Collection (WFFCC) to use at least two various procedures for storing them.

In the paper there are presented freezing and freeze-drying as techniques of preserving and storing microorganisms most frequently applied in collections. The article may be useful when selecting a suitable preservation technique, process and storage conditions, and an appropriate technique to revive the preserved microorganisms.

Key words: techniques of preserving and storing microorganisms, freezing, freeze-drying, cryoprotectants



BARTOSZ ZIMNICKI, SYLWIA MILDNER-SZKUDLARZ,
RADOSŁAW SPYCHAJ, MATEUSZ GUTSCHE

ZASTOSOWANIE METODY SRC (SOLVENT RETENTION CAPACITY) DO OKREŚLANIA PRZYDATNOŚCI TECHNOLOGICZNEJ MĄKI PSZENNEJ

Streszczenie

Celem opracowania było przedstawienie syntetycznej wiedzy o metodzie SRC (ang. *Solvent Retention Capacity*), z uwzględnieniem jej historii, dostępnych wariantów aparaturowych, zasad postępowania podczas wykonania oznaczenia oraz kierunków zastosowania.

Metoda SRC została opracowana w połowie XX w. do oceny jakości mąki z pszenicy miękkiej (ang. *soft wheat*) pochodzącej z Ameryki Północnej. W publikacjach z XXI w. przedstawiono dane wskazujące na przydatność i szeroki zakres stosowania metody SRC także do oceny jakości mąki z klasycznej europejskiej pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum*) oraz z mąk uzyskanych z innych zbóż, jak: jęczmień, owies, pszenżyto i żyto. Metoda SRC jest testem solwatacyjnym bazującym na ocenie zdolności pęcznienia składników mąki w środowisku wybranych roztworów. Zastosowanie w omawianej metodzie nie jednego, lecz trzech roztworów (rozcieńczonego wodnego roztworu węgla sodu, stężonego wodnego roztworu sacharozy i rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu mlekowego) oraz wody jest kluczowe dla oceny możliwości zastosowania mąki w poszczególnych procesach technologicznych. Wykorzystanie powinowactwa tych roztworów do głównych funkcjonalnych polimerów mąki pszennej, jakimi są białka glutenowe, skrobia uszkodzona oraz pentozany, pozwala na określenie ich wpływu na właściwości mąki oraz na jakość produktów końcowych w technologii piekarskiej i ciastkarskiej. Metoda SRC umożliwia ocenę właściwości mąki, dokonanie doboru odmian czy metod uprawy, co ma istotne znaczenie w młynarstwie oraz w zakładach produkcyjnych, w których mąka pszenna jest podstawowym surowcem.

Słowa kluczowe: Solvent Retention Capacity (SRC), pszenica miękka, mąka pszenna, mąka wafłowa, właściwości technologiczne

Mgr inż. B. Zimnicki, Katedra Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań, GoodMills Polska, ul. Serbska 4, 61-596 Poznań, dr hab. S. Mildner-Szkudlarz, prof. UPP, Katedra Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań, dr inż. R. Spychaj, Katedra Technologii Fermentacji i Zbóż, Wydz. Biotechnologii i Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chelmońskiego 37, 51-630 Wrocław, dr inż. M. Gutsche, GoodMills Polska, ul. Serbska 4, 61-596 Poznań. Kontakt: sylwia.mildner-szkudlarz@up.poznan.pl

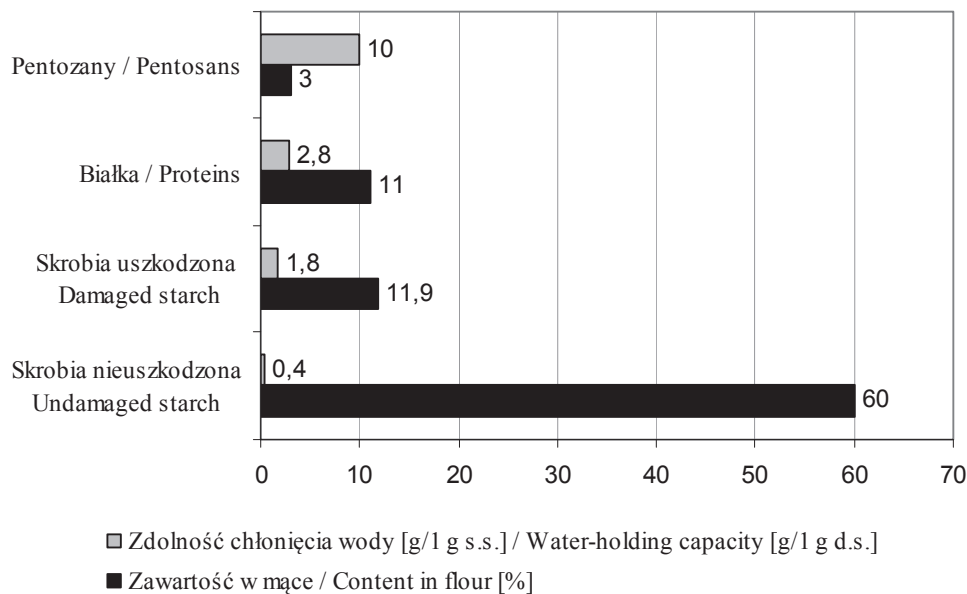
Wprowadzenie

Pszenica jest jednym z najstarszych surowców służących do produkcji żywności. Uprawiana była już w starożytności, a w czasach współczesnych zajmuje trzecie miejsce w światowej produkcji zbóż. Wraz z postępowaniem techniki i rozwojem wiedzy na temat pszenicy wprowadzano zmiany w uprawie, selekcjonowanie odmian i coraz szersze wykorzystanie jej przetworów. Pod wpływem czynników ekonomicznych, a także w związku ze zmianami społeczno-kulturowymi, jakie miały miejsce w ostatnich latach, nastąpił wyraźny wzrost skali produkcji tego zboża oraz bardzo duża koncentracja zakładów przetwarzających mąkę pszenną.

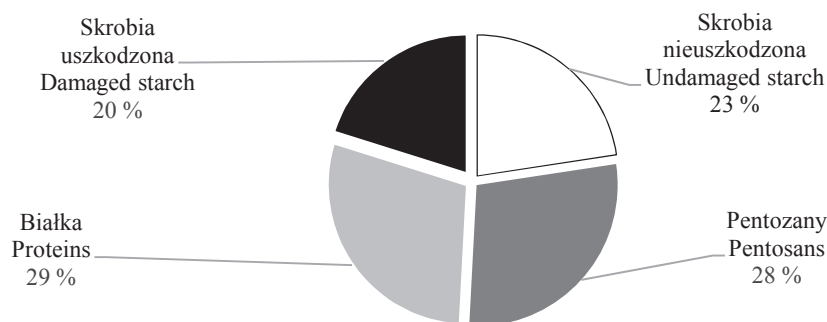
Jakość mąki jest wypadkową czynników genetycznych i agrotechnicznych oraz warunków procesu przemiału ziarna. Jakość uzyskiwanych produktów piekarskich zależy od jakości podstawowego surowca, jakim jest mąka, a także od doboru odpowiednich parametrów i przebiegu procesów technologicznych [18].

Za jakość mąki i jej przydatność do produkcji pieczywa odpowiedzialne są dwa układy: białkowo-proteolityczny oraz skrobiowo-amylopolityczny. Wartość wypiekową mąki określa się m.in. testami pośrednimi, jak: oznaczanie ilości i jakości glutenu, liczba opadania oraz analizy reologiczne. W każdym procesie z użyciem mąki kluczowe znaczenie ma rozproszanie wody wśród składników tego surowca, a także zdolność do jej długotrwałego zatrzymywania [18]. Całkowita wodochłonność mąki pszennej zależy od zawartości pentozanów, skrobi, skrobi uszkodzonej oraz białek glutenowych (rys. 1). Pentozany, głównie arabinoksylany, są uważane za składniki mąki o największej zdolności zatrzymywania wody, charakteryzowanej wskaźnikiem WHC (ang. *Water Hold Capacity*) na poziomie 10 g H₂O/g suchych arabinoksylanów. Skrobia natywna może zatrzymać tylko 0,3 ÷ 0,45 g H₂O/g suchej skrobi, podczas gdy skrobia uszkodzona wiąże 1,5 ÷ 2,0 g H₂O/g suchej skrobi uszkodzonej. Natomiast 1 g suchego glutenu pszennego jest w stanie zatrzymać ok. 2,8 g wody w stosunku do swojej masy, a ilości wody wiązane przez pozostałe białka uznaje się za nieistotne [18]. Rozproszanie wody wśród składników mąki jest równomierne, czego efekt końcowy stanowi wodochłonność mąki (rys. 2).

Mąka pszenna do celów piekarskich powinna charakteryzować się dużą wodochłonnością, mocnym glutenem oraz podwyższoną zawartością skrobi uszkodzonej i pentozanów. Odmienne wymagania stawia się produktom młynarskim używanym do produkcji innych produktów piekarskich, takich jak: ciastka, krakersy lub wafle. Mąka do produkcji ciastek powinna odznaczać się małą wodochłonnością oraz małymi zawartościami glutenu, skrobi uszkodzonej i pentozanów [18]. Z kolei mąka do produkcji wafli powinna zawierać mało białka i cechować się słabym glutenem [14]. Wydaje się jednak, że jest to pogląd znacznie uproszczony. Skrobia uszkodzona powstająca w procesie przemiału oraz arabinoksylany pochodzące z zewnętrznych części anatomicznych ziarna (warstwa aleuronowa i okrywa owocowo-nasienna) w znacznym



Rys. 1. Zawartość poszczególnych składników mąki pszennej i ich zdolność do zatrzymywania wody
 Fig. 1. Content of individual components of wheat flour and their water absorption capacity
 Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [18] / the author's own study based on [18]



Rys. 2. Udział poszczególnych składników mąki pszennej w tworzeniu ogólnej wodochłonności
 Fig. 2. Share of individual components of wheat flour in forming overall water absorption
 Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [18] / the author's own study based on [18]

stopniu zwiększają zdolność chłonięcia wody, co jest niepożądane w przypadku mąki przeznaczonej do produkcji ciastek, krakersów i wafli o dobrej jakości. Zwiększona zdolność chłonięcia wody przez mąkę niekorzystnie wpływa na procesy formowania oraz rozwoju ciasta i wymaga zastosowania większej ilości wody. Powoduje to wydłu-

żenie czasu wypieku w wyższej temperaturze, a przez to wzrost kosztów produkcji. W przypadku produkcji wafli zwiększenie ilości wody niezbędnej do przygotowania ciasta waflowego o odpowiedniej konsystencji nie tylko obniża jakość wyrobu końcowego, ale może również uniemożliwić realizację procesu produkcyjnego [22].

Do badania przydatności technologicznej mąki wprowadzono metodę Solvent Retention Capacity (SRC), mało znaną w Polsce, ale szeroko rozpowszechnioną w innych krajach, zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych [19].

Celem opracowania było przedstawienie syntetycznej wiedzy o metodzie SRC, z uwzględnieniem jej historii, dostępnych wariantów aparaturowych, zasad postępowania podczas wykonywania oznaczenia oraz kierunków zastosowania.

Historia metody SRC

Już w 1946 r. Finney i Yamazaki stwierdzili wysoką korelację pomiędzy wartościami zdolności zatrzymywania wody w środowisku kwaśnym (ang. *acid-water retention capacity*) a objętością bochenków chleba. W trakcie dalszych badań autorzy oznaczyli w kruchych ciastkach zdolność zatrzymywania wody w środowisku zasadowym (ang. *alkaline water retention capacity*) i wykazali wysoką korelację uzyskanych wyników ze średnicą wypiekanych ciastek. W 1953 r. metoda została zatwierdzona przez Amerykańskie Stowarzyszenie Chemików Zbożowych jako AACC 56-10.02. W metodzie tej używano 0,1 N roztworu wodorowęglanu sodu o pH 8, dzięki czemu możliwe było określenie ilości wody związanej przez wszystkie funkcjonalne składniki mąki. Metoda nie pozwalała jednak na pełną ocenę jakości mąki. Nadal poszukiwano metody określania zdolności zatrzymywania wody przez poszczególne składniki mąki. Taką nowatorską metodę opracował i wdrożył Louis Slade z firmy Nabisco w późnych latach 80. XX w., a jej celem było badanie jakości mąki z tzw. pszenicy miękkiej¹, jako surowca do produkcji ciastek i krakersów [18].

Metoda SRC określająca zdolność zatrzymywania roztworów została zatwierdzona w roku 2000 jako AACC 56-11.02 [23].

Zasada oznaczania i interpretacja wyników SRC

W metodzie SRC określa się zdolność mąk pszennych do absorbowania 5-procentowego roztworu węglanu sodu (Na_2CO_3 SRC), 50-procentowego roztworu sacharozy (Suc SRC), 5-procentowego roztworu kwasu mlekowego (LA SRC) oraz wody demineralizowanej (Wa SRC). Wszystkie roztwory należy przechowywać nie dłużej niż 7 dni w temperaturze pokojowej, aby uzyskać wiarygodne wyniki. Dotyczy

¹ pszenica miękka (ang. *soft wheat*) określa grupę odmian pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum*), które w stosunku do klasycznych odmian tej pszenicy wykazują odmienne cechy budowy i struktury ziarniaka. Odmienne są także właściwości technologiczne uzyskiwanych z niej przetworów.

to zwłaszcza roztworu sacharozy oraz roztworu kwasu mlekowego ze względu na zachodzące w nich niekorzystne zmiany o charakterze mikrobiologicznym i chemicznym. Stężenie normalne roztworu kwasu mlekowego przechowywanego w temperaturze pokojowej wzrasta z 1,000 do 1,185 i ten wzrost postępuje przynajmniej przez miesiąc. Oznaczenie SRC wykonane z użyciem takiego roztworu kwasu mlekowego przyczynia się do wzrostu lepkości wodnej zawiesiny mąki i błędnej interpretacji uzyskanych wyników [18]. Temperatura roztworów ma także istotne znaczenie, ponieważ woda w środowisku nie występuje w postaci wolnych cząsteczek H₂O, lecz jest spolimeryzowana. Na przykład w temp. 4 °C występuje cząsteczka [H₂O]₁₂, w miarę podgrzewania następuje jej depolimeryzacja, a w temperaturze wrzenia zmienia się w parę – pojedynczą cząsteczkę H₂O. Jeżeli temperatura roztworu nie jest odpowiednia, to woda spolimeryzowana w innym stopniu, ze względu na swoją fizyczną wielkość, może nie wziąć udziału w reakcji w takim samym stopniu, jakby to miało miejsce we właściwej temperaturze [13].

W metodzie SRC zdolności hydratacyjne mąki oznacza się wagowo, stąd do 5 ± 0,05 g próbki umieszczonej w probówce wirówkowej ze stożkowym dnem dodaje się 25 ± 0,05 g roztworu i dokładnie miesza uzyskaną zawiesinę. Reakcję uwodnienia prowadzi się przez 20 min (wytrząsając co 5 min). Powstałą zawiesinę wiruje się przez 15 min przy 1000 g. Po odwirowaniu odlewa się supernatant, a probówkę stawia do góry dnem na 10 min w celu osuszenia. Po zważeniu próbki oblicza się masę osadu, a następnie dla zastosowanego roztworu oblicza się wartość SRC z równania [11]:

$$\text{SRC} [\%] = \left[\frac{\text{masa osadu}}{\text{masa próbki}} - 1 \right] \times \left[\frac{86}{100 - \text{wilgotność próbki}} \right] \times 100$$

Kweon i wsp. [18] uważają, że jeżeli doświadczona osoba wykona analizę tej samej zhomogenizowanej próbki w 10 powtórzeniach, rozrzut wyników w przypadku poszczególnych roztworów powinien zawierać się w zakresach: Wa SRC – ± 0,5 %, Na₂CO₃ SRC – ± 0,5 %, Suc SRC – ± 1 %, LA SRC – ± 1 %. Z tego powodu wyniki podaje się z dokładnością nie większą niż 1 miejsce dziesiętne (0,1 %). Również Gaines [9], po przeprowadzeniu testów porównawczych w 9 laboratoriach, zauważa, że uzyskane wyniki charakteryzują się niskimi współczynnikami zmienności. Zaobserwował, że zmienność wyników jest zazwyczaj wyższa pomiędzy laboratoriami niż wewnątrz jednego laboratorium.

Należy podkreślić, że w przeciwieństwie do testów reologicznych wyniki SRC nie zależą od właściwości kinetycznych tworzącego się ciasta, gdyż analiza jest prowadzona w około pięciokrotnym nadmiarze roztworu w stosunku do ilości mąki.

Wyniki testu SRC dostarczają cennych informacji na temat cech jakościowych badanych mąk. Wchłanianie wody uzależnione jest od ilości i kombinacji wszystkich składników mąki. Zdolność do retencji roztworu Na₂CO₃ zależy od różnic w strukturze

bielma oraz twardości ziarna. Mąka uzyskana z przemiału ziarna twardych odmian pszenicy charakteryzuje się większym stopień uszkodzenia skrobi oraz wyższą zdolnością do retencji roztworu Na_2CO_3 . Im większy stopień uszkodzenia ziaren skrobi, tym większa ich podatność na hydrolizę enzymatyczną. Z kolei zdolność mąki do wchłaniania roztworu sacharozy charakteryzuje ilość i jakość pentozanów, a zdolność mąki do retencji roztworu kwasu mlekowego określa ilość i jakość białek tworzących gluten. Zawartość białek oraz pentozanów jest cechą charakterystyczną dla jakości pszenicy i może być w pewnym zakresie regulowana poprzez dobór mąk pasażowych, natomiast stopień uszkodzenia skrobi jest parametrem, który może być kształtowany w procesie przemiału [18].

Jak podaje Gaines [9], mąka charakteryzująca się wartościami: Wa SRC – $\leq 51\%$, Na_2CO_3 SRC – $\leq 64\%$, Suc SRC – $\leq 89\%$ i LA SRC – $\geq 87\%$ umożliwiła uzyskanie ciastek o wysokiej jakości, natomiast mąka o wartościach testu SRC: Wa SRC – $\leq 57\%$, Na_2CO_3 SRC – $\leq 72\%$, Suc SRC – $\leq 96\%$ i LA SRC – $\geq 100\%$ jest odpowiednia do produkcji ciast biszkoptowych.

Można wnioskować, że wyniki oznaczania SRC są determinowane przez jakość zastosowanego surowca oraz charakterystykę linii przemiałowej. Doświadczenia z pracy podczas przemysłowej produkcji mąk pszenicznych wskazują, że charakterystykę mąk pszenicznych w zakresie parametrów SRC można kształtować poprzez przygotowanie odpowiedniej mieszanki pszenicy, ustawienie linii przemiałowej oraz selekcjonowanie mąk pasażowych. Prowadząc badania należy mieć na uwadze, że granulki skrobi obecne w pszenicy zwyczajnej w poszczególnych odmianach lub partiach, zwłaszcza z podziałem na te o miękkim lub twardym bielmie (mączyste, szkliste), mają inną podatność na uszkodzenia podczas procesu przemiału. W trakcie przemiału pszenic o miękkim bielmie z luźniejszą strukturą większa ilość mąki jest uzyskiwana już w początkowych pasażach, a sam proces przemiału powinien być prowadzony w łagodniejszych warunkach przemiału właściwego. Dzięki temu składniki zawarte w bielmie nie podlegają takiemu uszkodzeniu, jak ma to miejsce podczas przemiału pszenicy zwyczajnej o bielmie twardym (szklistym), które jest bardziej zwarte i wydobywanie frakcji mącznych odbywa się w dalszych pasażach i wymaga intensywniejszego przemiału właściwego [7].

Rodzaje aparatury stosowanej do oznaczenia SRC

Pierwotna metoda, poza procesem odwirowania, w całości składała się z operacji manualnych, co mocno angażowało osobę wykonującą oznaczenie, a podczas wykonywania analiz przez osoby o różnym stopniu doświadczenia znacząco wpływało na uzyskiwane wyniki. Oczekiwano, że zautomatyzowanie metody pozwoliłoby na zastosowanie jej w laboratoriach przykładowych, odciążając personel oraz zwiększając powtarzalność i odtwarzalność wyników. Po 25 latach od opracowania metody SRC

niemalże w tym samym czasie na rynku pojawiły się dwa urządzenia: w pełni automatyczny aparat CHOPIN-SRC, opracowany we współpracy z autorem metody oraz pół-automatyczny zestaw do oznaczania SRC oferowany przez firmę Perten Instruments AB (Szwecja). W rozwiązaniu Chopin Technologies (Francja) manualnie odbywają się tylko etapy ważenia próbek oraz przygotowania odpowiedniej ilości roztworów i umieszczenie strzykawek z roztworami w urządzeniu. Po naważeniu próbek (na wadze połączonej z urządzeniem) i umieszczeniu ich we wnętrzu urządzenia, automatycznie w odpowiednich okresach czasowych wykonywane są czynności: dozowania roztworów, mieszania, wytrząsania, wirowania oraz zlewania i odciekania supernatantów. Po ręcznym umieszczeniu próbki na wadze wbudowanej w urządzenie obliczenie i wygenerowanie wyników następuje automatycznie. Badanie 12 próbek mąki w 12 laboratoriach z wykorzystaniem urządzenia Chopin-SRC potwierdziło wysoką powtarzalność i odtwarzalność uzyskiwanych wyników [5].

Zestaw opracowany przez Perten Instruments AB (Szwecja) wymaga większego zaangażowania personelu. Czynności wykonywane przez operatora to: ważenie próbek i roztworów, dodawanie roztworów do próbek, wstępne wymieszanie oraz umieszczanie próbek w poszczególnych urządzeniach (Shakematic, wytrząsarki i wirówka) pomiędzy kolejnymi etapami analizy, a także obliczenie wyniku.

Bettge i wsp. [3] do wczesnej oceny jakości odmian pszenicy zastosowali różne warianty metody SRC. Analizy wykonano z zastosowaniem oryginalnej manualnej metody, a także jej modyfikacji w zakresie zmniejszenia wielkości próbki (mąka – 1 g, śruta całoziarnowa – 0,2 g) lub zastąpienia ręcznego wytrząsania przez zastosowanie wytrząsarki (zgodnej z AACC 56-61 A – oznaczanie sedymentacji SDS) lub rotatora. Zaobserwowano minimalną zmienność wyników pomiędzy ręcznym i automatycznym układem mieszania, a pomiędzy zastosowanymi metodami uzyskano istotne współczynniki korelacji w zakresie $0,69 \div 0,86$. Ponadto dowiedziono, że zmniejszenie wielkości próbek umożliwiło ich rozsortowanie na te z wysokimi i z niskimi wartościami SRC. Jeśli jednak dostępna jest wystarczająca ilość surowca, powinno się stosować wielkość próbki opisaną w metodyce, aby uzyskać dokładną ocenę badanego materiału.

Kweon i wsp. [18] zwracają uwagę na wskaźnik GPI (ang. *Gluten Performance Index*) zdefiniowany równaniem:

$$\text{GPI} = \frac{\text{LA SRC}}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ SRC} + \text{Suc SRC}}$$

Może on być dobrym wskaźnikiem do przewidywania ogólnej jakości białek glutenowych zawartych w mące. Wymienieni autorzy zaobserwowali, że wartość GPI zwiększa się wraz ze wzrostem uzysku mąki podczas przemiału (uzysk mąki zdefiniowano jako iloraz masy uzyskanej mąki do masy zmielonej pszenicy) aż do poziomu ok.

1/3 tego uzysku. Dalsze zwiększanie uzysku mąki powoduje drastyczne obniżanie wartości GPI, gdyż zmniejsza się LA SRC i wzrasta ilość skrobi uszkodzonej mierzonoj jako Na_2CO_3 SRC. Kweon i wsp. [17] przebadali 28 odmian pszenicy. Stwierdzili, że wskaźnik GPI wahał się w przedziale $0,434 \div 0,730$. Autorzy wykazali istotną korelację ($r = 0,63$) pomiędzy GPI a parametrami jakościowymi krakersów i uznali, że najlepsze efekty uzyskuje się, gdy wskaźnik $\text{GPI} < 0,52$.

Możliwości zastosowania metody SRC

Oprócz oceny funkcjonalności mąk pszennych uzyskanych z przemiału amerykańskich pszenic miękkich i twardych przeznaczonych do produkcji ciastek oraz krakersów, metodę SRC zastosowano także do badania jakości mąk wykorzystywanych do innych celów i na różnych etapach produkcji zbożowo-młynarskiej. Metoda była wdrażana na poziomie hodowli zbóż, młynarstwa i w przemyśle piekarskim, a także szeroko stosowali ją naukowcy. Metodą SRC prowadzono badania jakości ziarna pszenicy i mąk pszennych w różnych krajach i na różnych kontynentach, m.in. w Europie [6] – Czechy [25] i Polska [1], w Ameryce Południowej i Północnej – Argentyna [24], Meksyk [10] czy Azji – Indie [15]. Wnioski z badań prowadzonych w zakresie oceny jakości mąk przeznaczonych na cele piekarskie nie były jednoznaczne. Achremowicz i wsp. [1] nie stwierdzili istotnej korelacji pomiędzy wskaźnikami metody SRC a wynikami technologicznej oceny mąk pszennych i jakości chleba. Jedynie objętość pieczywa była wysoko istotnie ($p = 0,01$) ujemnie skorelowana z Wa SRC ($r = -0,658$) i przeciętnie ($p = 0,05$) ujemnie skorelowana z wartością Na_2CO_3 SRC ($r = -0,433$). Wymienieni autorzy wyrazili przekonanie o umiarkowanej przydatności metody SRC do określania jakości pieczywa. Podkreślili także niewielkie korelacje wyników metody SRC z parametrami tradycyjnej oceny wartości wypiekowej mąk pszennych. Takie wyniki uwarunkowane zostały najprawdopodobniej różnorodnością użytych surowców (22 próbki mąk pszennych, zarówno handlowych, jak i pochodzących z przemiału laboratoryjnego ziarna pszenicy różnych odmian, z 3 lat uprawy). Xiao i wsp. [26] wykazali natomiast wysokie korelacje z wieloma parametrami oceny jakości ziarna ozimej pszenicy twardej i mąki z tego ziarna, pomimo że badane odmiany różniły się istotnie pod względem poszczególnych wskaźników testu SRC ($\text{Wa SRC} - 54,4 \div 72,1 \%$, Na_2CO_3 SRC – $64,9 \div 94,0 \%$, Suc SRC – $88,1 \div 142,1 \%$ i LA SRC – $78,3 \div 166,8 \%$). Najwyższe korelacje autorzy obliczyli pomiędzy LA SRC a objętością bochenka ($r = 0,83$, $p < 0,0001$), Wa SRC z indeksem twardości ($r = 0,68$, $p < 0,0001$) oraz LA SRC z zawartością białka ($r = 0,66$, $p < 0,0001$). Wydaje się więc, że metoda SRC nie zastąpi uznanych już metod oceny jakości mąk przeznaczonych na cele piekarskie, ale może być stosowana jako dodatkowe źródło informacji, zwłaszcza w sytuacjach, gdy obserwowane są problemy technologiczne.

Moiraghi i wsp. [20] określili jakość mąk pszennych używanych do produkcji ciast biszkoptowych. Wskazali na możliwość wykorzystania wyników metody SRC do podziału mąk na grupy o różnej charakterystyce, a tym samym o różnych wynikach wypiekowych. Ilość skrobi uszkodzonej (wskazywana przez Na_2CO_3 SRC) negatywnie wpływała na jakość biszkoptu, natomiast zawartość pentozanów (Suc SRC) – pozytywnie, a jakość białek (LA SCR) nie miała znaczenia. Zdaniem autorów istotne ujemne korelacje w zakresie $-0,33 \div -0,48$ ($p < 0,05$) pomiędzy objętością biszkoptów a parametrami SRC są potwierdzeniem, że odpowiednim surowcem do produkcji babek biszkoptowych mogą być frakcje mąk o mniejszych rozmiarach cząstek, niższej wodochłonności i wyższej temperaturze kleikowania. Z kolei Nakamura i wsp. [21] nie zaobserwowali wpływu zawartości pentozanów (Suc SRC) na delikatność biszkoptów, stwierdzili natomiast, że ich zawartość determinowała parametry charakterystyki kleikowania i objętość uzyskiwanego ciasta ($r = 0,69$, $p < 0,001$).

Fajardo i Ross [8] zastosowali m.in. metodę SRC do oceny jakości mąki używanej do produkcji naleśników. Nie odnotowali znaczącego wpływu Na_2CO_3 SRC i LA SRC na jakość uzyskanych wyrobów, natomiast Wa SRC oraz Suc SRC były istotnie skorelowane z płynnością ciasta naleśnikowego (odpowiednio: $r = -0,53$, $r = -0,69$, $p < 0,01$), z ich grubością (odpowiednio: $r = 0,63$, $r = 0,86$, $p < 0,01$) i średnicą (odpowiednio: $r = -0,69$, $r = -0,79$, $p < 0,01$). Autorzy zasugerowali, że cechy naleśników w głównej mierze determinowane są ilością, a nie jakością białek glutenowych.

Metoda SRC została zastosowana także do badania właściwości mąki pszennej poddanej obróbce termicznej. Wartości uzyskiwane dla wszystkich roztworów podlegały różnym zmianom wraz z przebiegiem procesu prowadzonego w temp. $150\text{ }^\circ\text{C}$. Wartości Na_2CO_3 SRC i LA SRC wzrosły po 5 min obróbki cieplnej, po czym dalsze ogrzewanie nie powodowało istotnych zmian wartości tych parametrów, co wskazywało na ograniczony wpływ obróbki termicznej na pęcznienie uszkodzonych granulek skrobiowych. Poziom Wa SRC zależał natomiast od temperatury obróbki termicznej – ulegał niewielkim zmianom przy obróbce w temp. 110 i $130\text{ }^\circ\text{C}$, podczas gdy zastosowanie temp. $190\text{ }^\circ\text{C}$ powodowało bardzo duży i szybki wzrost tego parametru [16].

Hrušková i wsp. [12] badali metodą SRC jakość mieszanek mąk pszennych z domieszką mąki konopnej i z młki abisyńskiej. Poziomy poszczególnych wskaźników SRC zależały od jakości mąki bazowej oraz od rodzaju i poziomu zastosowanego dodatku. Stwierdzono istotne ujemne korelacje ($p < 0,05$) pomiędzy wartością Suc SRC a ogólną zawartością błonnika pokarmowego ($r = -0,69$), jego frakcją rozpuszczalną ($r = -0,67$) i frakcją nierozpuszczalną ($r = -0,67$).

Metodę SRC stosowano także do oceny jakości zbóż innych niż pszenica i uzyskiwanych z nich mąk. Drakos i wsp. [4] zastosowali SRC do oceny mąk jęczmiennych i żytnich otrzymanych w młynie strumieniowym. Zaobserwowali, że frakcje mąk jęczmiennych o rozmiarach cząstek $31 \div 43\text{ }\mu\text{m}$ charakteryzowały się statystycznie

istotnie wyższymi wskaźnikami SRC niż te o większym rozmiarze (182 μm). Ponadto frakcje mąki żytniej o rozmiarach cząstek $36 \div 55 \mu\text{m}$ i o większej zawartości arabinksylianów cechowały się niższymi wartościami Suc SRC (91,4 \div 95,9 %) niż mąka jęczmienna (137,9 \div 140,5 %).

Aprodu i Banu [2] ocenili metodą SRC jakość ziarna pszenicy, żyta, pszenżyta, jęczmienia i owsa oraz mąk uzyskanych z tych ziaren i dowiedli, że właściwości SRC mogą być uzależnione od rodzaju przemiału zastosowanego do rozdrabniania ziaren, rozkładu wielkości cząstek i składu chemicznego. Autorzy doszli do wniosku, że duże rozbieżności pod względem wartości Wa SRC i Suc SRC wynikają z różnic w strukturze bielma oraz twardości ziarna.

Podsumowanie

Metoda SRC, podczas jednego relatywnie prostego badania, umożliwia zgromadzenie informacji na temat jakości ziarna lub mąki pszennej i innych zbóż w zakresie kluczowych jej składników: białek glutenowych, skrobi uszkodzonej i pentozanów. Jest powszechnie stosowana w USA do oceny jakości mąk pszennych uzyskanych z przemiału rodzimych odmian pszenicy miękkiej, przeznaczonych do produkcji wyrobów ciastkarskich. Jej pozycja na przestrzeni lat ugruntowała się i zaowocowała wdrożeniem aparatury automatycznej oraz półautomatycznej, co ułatwia wykonanie oznaczenia i zwiększa powtarzalność oraz odtwarzalność uzyskiwanych wyników. Zastosowanie SRC do różnych celów, w poszczególnych rejonach świata, było przedmiotem wielu badań i wskazuje na duży potencjał tej metody. W każdym przypadku konieczna jest jednak odpowiednia walidacja oraz szczegółowa analiza uzyskiwanych wyników na wszystkich etapach łańcucha produkcji – od uprawy, przez przemiał, aż do zakładów przetwarzających mąkę.

Literatura

- [1] Achremowicz B., Berski W., Gambuś H.: Wykorzystanie metody SRC (Solvent Retention Capacity) do oceny jakości technologicznej mąk pszennych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 6 (73), 34-45.
- [2] Aprodu I., Banu I.: Milling, functional and thermo-mechanical properties of wheat, rye, triticale, barley and oat. *J. Cereal Sci.*, 2017, 77, 42-48.
- [3] Bettge A., Morris C., DeMacon V., Kidwell K.: Adaptation of AACC Method 56-11, SRC, for use as an early generation selection tool for cultivar development. *Cereal Chem.*, 2002, 79 (5), 670-674.
- [4] Drakos A., Kyriakakis G., Evageliou V., Protonotariou S., Mandala I., Ritzoulis Ch.: Influence of jet milling and particle size on the composition, physicochemical and mechanical properties of barley and rye flours. *Food Chem.*, 2017, 215, 326-332.
- [5] Dubat A., Berra M., Baik B.: Collaborative study report: Automated measurement of wheat flour Solvent Retention Capacity with the Chopin-SRC Instrument (AACC Approved Method 56-15.01). *Cereal Foods World*, 2019, 64 (3). DOI: 10.1094/CFW-64-3-0033.


- [6] Duyvejonck A., Lagrain B., Pareyt B., Courtin Ch., Delcour J.: Relative contribution of wheat flour constituents to Solvent Retention Capacity profiles of European wheats. *J. Cereal Sci.*, 2011, 53, 312-318.
- [7] Dżiki D., Różyło R., Laskowski J.: Przemiał pszenicy i wpływ twardości ziarna na ten proces. *Acta Agrophysica*, 2011, 18 (1), 33-43.
- [8] Fajardo C., Ross A.: Exploring relationships between pancake quality and grain and flour functionality in soft wheats. *Cereal Chem.*, 2012, 83 (5), 465-471.
- [9] Gaines C.S.: Collaborative study of methods for solvent retention capacity profiles (AACC method 56-11). *Cereal Foods World*, 2000, 45, 303-306.
- [10] Guzman C., Posadas-Romano G., Hernandez-Espinosa N., Morales-Dorantes A., Pena R.: A new standard water absorption criteria based on SRC to determine dough mixing properties, viscoelasticity and bread-making quality. *J. Cereal Sci.*, 2015, 66, 59-65.
- [11] Haynes L.C., Bettge A.D., Slade L.: Soft wheat and flour products method review SRC equation correction. *Cereal Food World*, 2009, 54, 174-175.
- [12] Hrušková M., Švec I., Jurinová I.: Composite flours-characteristics of wheat/hemp and wheat/teff models. *Food Nutr. Sci.*, 2012, 3, 1484-1490.
- [13] Jankiewicz M.: Układ białkowy pszenicy – chemia i technologia. *Przegl. Zboż. Młyn.*, 2009, 11, 2-4.
- [14] Jurga R.: Charakterystyka jakościowa i zasady produkcji mąk pszennych o specjalnym przeznaczeniu. *Przegl. Zboż. Młyn.*, 2008, 3, 38-40.
- [15] Kaur A., Singh N., Kaur S., Ahlawat A., Singh A.: Relationships of flour SRC, secondary structure and rheological properties with the cookie making characteristics of wheat cultivars. *Food Chem.*, 2014, 158, 48-55.
- [16] Keppler S., Bakalis S., Leadley C., Sahi S., Fryer P.: Evaluation of dry heat treatment of soft wheat flour for the production of high ratio cake. *Food Res. Int.*, 2018, 107, 360-370.
- [17] Kweon M., Slade L., Levine H.: Development of a benchtop baking method for chemically leavened crackers II. Validation of the method. *Cereal Chem.*, 2011, 88 (1), 25-30.
- [18] Kweon M., Slade L., Levine H.: Solvent Retention Capacity (SRC) testing of wheat flour: Principles and value in predicting flour functionality in different wheat-based food processes and in wheat breeding – a review. *Cereal Chem.*, 2011, 88 (6), 537-552.
- [19] Kweon M., Slade L., Levine H., Gannon D.: Cookie- versus cracker-baking – what's the difference? Flour functionality requirements explored by SRC and alveography. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2014, 54 (1), 115-138.
- [20] Moiraghi M., de la Hera E., Perez G., Gómez M.: Effect of wheat flour characteristics on sponge cake quality. *J. Sci. Food Agric.*, 2013, 93 (3), 542-549.
- [21] Nakamura K., Taniguchi Y., Taira M., Ito H.: Investigation of soft wheat flour quality factors associated with sponge cake sensory tenderness. *Cereal Chem.*, 2012, 89 (2), 79-83.
- [22] Obuchowski W., Gutsche M., Makowska A.: Czynniki kształtujące cechy jakościowe mąki przeznaczonej do produkcji wafli. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 4 (89), 170-183.
- [23] AACC International: Approved Methods of Analysis. 11th ed. Method 56-11.02. Solvent Retention Capacity Profile. American Association of Cereal Chemistry International, St. Paul, Minnesota, USA.
- [24] Steffolani M., Perez G., Ribotta P., Leon A.: Relationship between variety classification and bread-making quality in Argentine wheats. *Int. J. Agric. Res.*, 2007, 2, 33-42.
- [25] Švec I., Hrušková M., Karas J., Hofmanová T.: Solvent Retention Capacity for different wheats and flours evaluation. *Czech J. Food Sci.*, 2012, 30 (5), 429-437.
- [26] Xiao Z., Park S., Chung O., Caley M., Seib P.: SRC values in relation to hard winter wheat and flour properties and straight-dough breadmaking quality. *Cereal Chem.*, 2006, 83 (5), 465-471.

APPLYING SRC METHOD (SOLVENT RETENTION CAPACITY) TO DETERMINE TECHNOLOGICAL SUITABILITY OF WHEAT FLOUR

S u m m a r y

The objective of the research study was to present summary information about the SRC method (Solvent Retention Capacity), including its history, available equipment variants, principles of proceeding when carrying out determination and possible options for applications.

The SRC method was developed in the mid-20th century to assess the quality of flour from soft wheat native to North America. In the 21st century there were published reports presenting data on the usefulness and the potentially wide range of applications of the SRC method when assessing the quality of flour from the standard European common wheat (*Triticum aestivum*) and of flours obtained from other cereals, such as barley, oats, triticale and rye. The SRC method is a solvation test based on the assessment of swelling capacity of flour components in the medium of selected solvents. Using 3 solvents instead of only one (diluted aqueous sodium carbonate solution, concentrated aqueous sucrose solution and diluted aqueous lactic acid solution) plus water is crucial when assessing the applicability of flour in individual technological processes. When using the affinity between those solvents and the main functional polymers of wheat flour, which are gluten proteins, damaged starch and pentosans, it is possible to determine their effect on the flour properties and on the quality of final products in the bakery and confectionary technology. The SRC method makes it possible to assess the properties of flour, to select wheat varieties or wheat growing methods, which is vital in the milling industry and production plants, where wheat flour is a basic raw material.

Key words: Solvent Retention Capacity (SRC), soft wheat, wheat flour, wafer flour, technological properties 

EWA BABICZ-ZIELIŃSKA, JOANNA BARTKOWICZ, MAGDALENA TAŃSKA

JAKOŚĆ ŻYCIA OSÓB STARSZYCH I JEJ DETERMINANTY

Streszczenie

Wzrost liczby osób starszych w danej populacji jest następstwem lepszych warunków bytowych, opieki zdrowotnej i innych czynników charakterystycznych dla rozwiniętych społeczeństw. Jednym z wyznaczników samopoczucia ludzi jest jakość ich życia określana przez zdrowie, psychikę, niezależność czy więzi społeczne. Problem jest szczególnie ważny w grupie osób w starszym wieku i był przedmiotem licznych doniesień naukowych.

Celem niniejszego artykułu był krytyczny przegląd publikacji naukowych dotyczących problematyki jakości życia osób starszych i wskazanie na tej podstawie najważniejszych osiągnięć oraz obszarów wymagających dalszych badań. Pojęcie jakości życia nie jest dotychczas precyzyjnie zdefiniowane, podobnie jak determinanty charakteryzujące to pojęcie. Scharakteryzowano determinanty, które zdaniem autorów mają istotne znaczenie w ocenie jakości życia ludzi starszych. Zaliczono do nich zdrowie, żywienie, aktywność umysłową i fizyczną, wykształcenie, kontekst społeczny. Zdrowie jest najbardziej istotnym czynnikiem kształtującym jakość życia, niezależnie od rejonu geograficznego. Stan zdrowia wpływa przede wszystkim na samodzielność życiową. W licznych publikacjach dominuje pogląd, że otoczenie społeczne jest drugą determinantą jakości życia. Otoczenie jest przy tym rozumiane jako rodzina, przyjaciele i znajomi, wreszcie grupa społeczna w podobnym wieku. Aktywność umysłowa (w tym edukacja) i fizyczna to dalsze istotne czynniki wpływające na jakość życia seniorów, przy czym aktywność umysłowa była częstsza niż aktywność fizyczna. Przegląd dotychczasowych wyników badań jakości życia osób starszych skłania do stwierdzenia, że istnieją różnicowane domeny i determinanty jakości. Badania tej grupy społecznej były fragmentaryczne, mimo to dobrze opisywały model jakości życia seniorów. W szczególności wskazywano na celowość różnych przedsięwzięć poprawiających jakość życia w okresie późnej starości.

Słowa kluczowe: jakość życia, ludzie starsi, determinanty jakości życia, zdrowie, żywienie, aktywność fizyczna

Wprowadzenie

W krajach wysoko rozwiniętych obserwuje się zjawisko starzenia się społeczeństw, ale równocześnie dostrzegalny jest wzrost jakości życia seniorów. Stanowi to

Prof. dr hab. inż. E. Babicz-Zielińska, dr inż. J. Bartkiewicz, Wyższa Szkoła Zdrowia, ul. Pelplińska 7, 80-335 Gdańsk, dr n. o z. M. Tańska, Instytut Nauk o Zdrowiu, Akademia Pomorska, ul. Bohaterów Westerplatte 64, 76-200 Słupsk. Kontakt: zielarz.47@wp.pl

wynik skuteczniejszej opieki zdrowotnej i społecznej, polepszania się warunków bytowych, wzrostu świadomości dzięki popularyzacji wiedzy, wreszcie istnienia wielu organizacji działających na rzecz ludzi w starszym wieku [73].

Na przestrzeni lat 1991 - 2014 średni czas trwania życia mężczyzn w Polsce wzrósł o 7,9 lat, a kobiet – o 6,6 lat. Można oczekiwać, że zmiany w strukturze demograficznej kraju w kolejnych latach i dekadach będą się pogłębiać. Według prognozy Głównego Urzędu Statystycznego [61] w 2035 roku osoby mające 60 lub więcej lat (60+) będą stanowić niemal 1/3 polskiej populacji, a w 2050 roku – już ok. 40 %. Trwanie życia człowieka będzie się wydłużało, choć jak wskazuje Komitet Prognoz „Polska 2000 Plus” [35], niezbędne są działania podnoszące jakość życia osób starszych: ochrona zdrowia, działalność opiekuńcza, edukacja na przestrzeni całego życia, przedłużanie aktywności zawodowej odpowiednio do możliwości osób starszych, poprawa warunków mieszkaniowych, likwidacja barier architektonicznych oraz technicznych, wsparcie badań naukowych dotyczących osób starszych.

Ważnym problemem społecznym jest więc zapewnienie tej grupie wiekowej właściwej jakości życia, w czym niezbędne są także indywidualne starania seniorów. Rozważania należy jednak poprzedzić charakterystyką pojęcia jakości życia i jej determinant.

Celem niniejszego artykułu był krytyczny przegląd publikacji naukowych dotyczących problematyki jakości życia osób starszych i wskazanie na tej podstawie najważniejszych osiągnięć oraz obszarów wymagających dalszych badań.

Pojęcie jakości życia i jej determinanty

Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) [91] zdefiniowała *Quality of Life*, czyli jakość życia jako "postrzeganie jednostek ich pozycji w życiu w kontekście kultury i systemu wartości, w których żyją, a w odniesieniu do ich celów – oczekiwań, standardów i trosk". WHO wyodrębnia sześć podstawowych wymiarów dotyczących jakości życia: zdrowie fizyczne, wymiar psychologiczny, poziom niezależności, więzy społeczne, środowisko (rozumiane jako otoczenie), wreszcie jako ostatni wymiar – uduchowanie, religia i wierzenia (przekonania).

Jakość życia wyznaczona stanem zdrowia odnosi się do wymiaru fizycznego oraz psychospołecznego. Jest ona trudna do zdefiniowania, gdyż składa się na nią wiele czynników takich, jak: warunki bytowe, potrzeby socjalne, potrzeby kulturalne, sytuacja ekonomiczna i inne. Niepowodzenia w próbach jednolitego zdefiniowania jakości życia wynikają z funkcjonowania wielu terminów pokrewnych, jak: subiektywny lub emocjonalny dobrostan (ang. *subjective well-being*), satysfakcja z życia (ang. *life satisfaction*), poczucie szczęścia (ang. *happiness*) [5]. Subiektywny (emocjonalny) dobrostan [10] jest odzwierciedleniem oceny środowiska, w którym dana osoba przebywa,

jej aspiracji i dążeń, porównań z innymi osobami oraz cech osobowościowych sprzyjających poczuciu zadowolenia i szczęścia.

Początkowo jakość życia utożsamiana była z dobrym życiem w sensie konsumpcyjnym. Później w rozważaniach nad jakością życia wprowadzono dodatkowe kryteria, takie jak: wolność, zdrowie, szczęście, dobre życie, dobrostan. Halicka i Pędich [23] zaproponowali jako czynniki wpływające na jakość życia osób starszych: zdrowie, sprawność funkcjonalną, sytuację rodzinną, ekonomiczną, aktywność i kontakty społeczne. W ujęciu psychologicznym według Straś-Romanowskiej [74] jakość życia to wynik złożonego, globalnego procesu o charakterze poznawczo-emocjonalnym, który odzwierciedla ustosunkowanie się osoby do własnego życia jako całości lub jego wymiarów cząstkowych. Zdaniem Szewczyczaka i wsp. [79] w ocenie jakości życia należy wziąć pod uwagę wiele wzajemnie powiązanych aspektów życia związanych ze zdrowiem, samopoczuciem psychicznym i fizycznym oraz funkcjonowaniem społecznym. W krajach wysoko rozwiniętych jakość życia to nowy styl życia na emeryturze, ze szczególnym uwzględnieniem sportu, życia towarzyskiego, poszerzania zainteresowań [85]. Kryteria oceny jakości życia, zwłaszcza osób starszych, trudno więc uznać za jednoznacznie określone, choć w przytoczonych publikacjach jako dominujące składowe jakości wymieniano zdrowie fizyczne i umysłowe, samodzielność w sensie radzenia sobie samemu, ale i autonomiczność finansową, miejsce w społeczeństwie, aktywność i kontakty międzyludzkie.

U poszczególnych osób wskaźnik satysfakcji z życia ma charakter względnie stabilny w okresie dorosłości, natomiast w okresie późnej starości – obniża się [5]. Przyczyną takiej oceny są problemy zdrowotne, zmniejszanie poziomu sprawności psychicznej i fizycznej oraz negatywne zdarzenia życiowe, zaś starość człowieka wiąże się z licznymi stratami w wielu sferach życia (utrata zdrowia, sprawności, osób bliskich). Kluczowe znaczenie dla poczucia jakości życia osób starszych w Polsce miały według Sęka [66] czynniki, które umożliwiają zadowolenie z życia, w tym podtrzymywanie aktywności i samodzielności, poczucie bezpieczeństwa oraz satysfakcjonująca więź z ludźmi i światem. Analiza jakości życia osób starszych powinna uwzględniać wiele czynników wzajemnie na siebie oddziałujących [72]. Według Głębockiej-Szarzyńskiej [20] oraz Knurowskiego i wsp. [36] na zadowolenie z życia istotny wpływ wywierają sytuacja materialna oraz poziom wykształcenia. Bardziej różnorodny wybór czynników zaproponowali Halicka i Pędich [23], Halicka [24] oraz Lasota [44], którzy uważają, że jakość życia ludzi starszych kształtuje dobry stan zdrowia, sprawne funkcjonowanie, aktywność życiowa, warunki środowiskowe oraz świadczenia zdrowotne i społeczne. Wśród cech osobowościowych wpływających na jakość życia wymienia się również niski poziom neurotyzmu, wysoką samoocenę, optymizm życiowy, poczucie kontroli zdarzeń, poczucie koherencji, religijność [27, 48]. Osoby starsze pozostające w rodzinach charakteryzował wyższy poziom zadowolenia z życia niż osoby sa-

motne czy przebywające w domach opieki [57], przy czym mężczyźni lepiej oceniali swoją jakość życia. Zaskakująca była obserwacja Kozieł i Trafiałek [41], że ocena jakości życia słuchaczy Uniwersytetu Trzeciego Wieku (UTW), a więc osób bardzo aktywnych, była podobna do oceny jakości życia osób niewykazujących tego typu aktywności. Halicka i Pędich [23] zauważyli, że jeżeli większość ludzi starszych była zadowolona ze swojego życia, to odnosili oni tę opinię częściej do dokonań z przeszłości niż do sytuacji obecnej. Maciejasz i wsp. [47] w badaniach mających na celu ocenę (zrozumienie) postrzegania jakości życia przez osoby w wieku 60+ zaproponowali następujące determinanty jakości życia w tej grupie w Polsce: stan zdrowia, sytuacja materialna, spotkania ze znajomymi i dobre relacje rodzinne.

Podobne wyniki pojawiały się w doniesieniach zagranicznych. Onunkwor i wsp. [58], na podstawie badań przeprowadzonych w domach opieki społecznej w Malezji, określili jako czynniki wpływające na jakość życia: płeć, wiek, poziom wykształcenia, status finansowy, aktywność, warunki mieszkaniowe, choroby współistniejące i zaopatrzenie socjalne. Mathers i wsp. [50] wykazali, że w grupie ludzi starszych w Australii determinantami jakości życia były: brak dyskryminacji, zdolność do aktywnego uczestnictwa w różnych obszarach życia, podtrzymanie relacji społecznych, zdrowie fizyczne oraz zabezpieczenie materialne. Z kolei Fernandez-Ballesteros [16] uznał, że wśród Europejczyków w wieku 18 - 65 lat najbardziej znaczącymi czynnikami jakości życia pozostawały: dobre zdrowie, niezależność, dobra pensja, dobre relacje z rodziną i przyjaciółmi, aktywność, posiadanie dobrego mieszkania lub domu, zadowolenie z życia, dobre sąsiedztwo, możliwość długiego uczenia się. Wiek nie odgrywał szczególnej roli w definiowaniu determinant jakości życia, ale raczej w ich ważkości.

Jakość życia często jest wyodrębniana w domenach w zależności od potencjalnych czynników ją kształtujących. Van Leeuwen i wsp. [87] zaproponowali najszerszy podział na domeny, jak: autonomia, rola i aktywność, odczuwanie zdrowia, zależności, postawa i adaptacja, komfort emocjonalny, duchowość, dom i sąsiedztwo, bezpieczeństwo ekonomiczne. Jak podali Verdugo i wsp. [88], zauważalna była wyraźna ewolucja w czasie zarówno rodzajów domen, jak i determinant zachowania. Zdaniem autorów najczęściej wyodrębniane domeny to: związki międzyludzkie, włączenie do społeczności, rozwój osobowy, fizyczne dobre samopoczucie, materialna stabilizacja, dobre samopoczucie, stabilność emocjonalna, środowisko (dom – miejsce zamieszkania – sytuacja życiowa), rodzina, rekreacja i odpoczynek, bezpieczeństwo.

Osobnym problemem pozostaje właściwa ocena jakości życia ludzi starszych. Stosowane były do tego celu bardzo różne metody ankietowe. Dominujące są do dziś metody bazujące na propozycji Światowej Organizacji Zdrowia, a mianowicie: WHO Quality of Life (WHOQOL): WHOQOL-BREF [34, 58, 65, 70, 83, 91] i WHOQOL-OLD [8, 65, 70, 83]. Proponowana była Vitor Scale opracowana na podstawie indeksu jakości życia (ang. *Quality of Life Index*) [7]. Sporadycznie i zależnie od kontekstu

badania używano narzędzi, takich jak: Satisfaction with Life Scale [22, 52], Satisfaction with Food-Related Life (SWFL), Health-Related Quality of Life Index (HRQOL) I Subjective Happiness Scale (SHS) [52]. W odniesieniu do osób starszych skala WHOQL-OLD wydaje się najlepiej walidowana i przynosząca najbardziej wiarygodne wyniki, w tym w wyodrębnianiu domen, jak i istotnych determinant.

Zdrowie

Ważnym, może nawet najważniejszym czynnikiem kształtującym jakość życia jest zdrowie. W naukach medycznych definicje jakości życia koncentrowały się głównie na zjawiskach zdrowia i choroby. Zgodnie z definicją WHO [91] zdrowie to stan dobrego samopoczucia fizycznego, psychicznego i społecznego, a nie tylko brak choroby czy kalectwa. Na stan zdrowia wpływa wiele czynników. Według WHO w 50 % jest to styl życia, w tym odpowiednia dieta i aktywność fizyczna, brak stresu oraz właściwy wypoczynek. Jedną z prób opracowania definicji jakości życia doprowadziła do sformułowania, że „jakość życia uwarunkowana jest stanem zdrowia” (wspomniana wyżej HRQOL). Definicja ta uwzględnia cztery podstawowe aspekty funkcjonowania pacjenta: stan fizyczny i sprawność ruchową, stan psychiczny, sytuację społeczną, warunki ekonomiczne i doznania somatyczne [86]. Al Windi i wsp. [1] zauważyli jednak w niewielkiej szwedzkiej społeczności, że wiele osób starszych (65+) nie chciało kontaktów z lekarzem, co wpływało na reprezentatywność wyników badań. Głównie dotyczyło to kobiet, osób pozostających w związkach i osób niepracujących.

Według danych Głównego Urzędu Statystycznego [9] najczęstszymi chorobami przewlekłymi występującymi u osób starszych były choroby: układu krążenia, stawów, płuc, kręgosłupa, wątroby, tarczycy oraz nerwice, przy czym osobom starszym najczęściej dolegało kilka chorób. Problemem zdrowotnym Polaków była również otyłość. Wymienione choroby, występujące najczęściej w wieku starszym, zaliczane są do chorób przewlekłych niezakaźnych, czyli tzw. chorób cywilizacyjnych, w których istotnym czynnikiem ryzyka jest niewłaściwe odżywianie się, a często podstawową metodą leczenia jest odpowiednia dieta [60].

Choroby związane ze starzeniem się organizmu dzieli się na [42]:

- choroby, które mogą wystąpić w każdym wieku życia człowieka, np. zapalenie płuc. Przebieg tych chorób w wieku starszym częściej jednak prowadzi do powikłań lub stanowi zagrożenie dla życia (przykładem jest COVID-19);
- choroby, które częściej pojawiają się u ludzi starszych, np. cukrzyca, nowotwory, nadciśnienie tętnicze, miażdżyca.

Istotny wpływ zdrowia na samoocenę jakości życia podkreślano w badaniach krajowych [23, 44, 47]. Według Sygita [76] co trzeci mieszkaniec Polski skarżył się na długotrwałe problemy zdrowotne lub choroby przewlekłe trwające co najmniej 6 miesięcy. Wystąpienie długotrwałych problemów zdrowotnych sygnalizowało prawie

60 % 50-latków, 73 % 60-latków oraz 84 % ludzi w wieku 70+. Z wyników badań ankietowych przedstawionych w raporcie GUS [28] wynika, że w grupie ludzi starszych w Polsce 20 % respondentów postrzegało swoje zdrowie jako dobre lub bardzo dobre, 50 % – jako „takie sobie”, a 30 % – jako złe lub bardzo złe.

Znaczący wpływ zdrowia na jakość życia stwierdzono także w badaniach zagranicznych. Sovárióvová Soósovová [70] wykazała w badaniach ludności Słowacji, że na jakość życia w największym stopniu wpływało zdrowie fizyczne, udział w społeczeństwie i aktywność. Na podstawie badań dotyczących osób w wieku 65+ w Anglii Netuveli i wsp. [54] wyszczególnili, że niską jakość życia determinowały: depresja, źle postrzegana sytuacja finansowa, ograniczenia ruchliwości, brak codziennej aktywności, przewlekłe choroby. Autorzy nie dostrzegli różnic zależnych od płci i wieku. W kolejnych badaniach Netuveli i Blane [55] odnotowali, że w Anglii dominowały dwa główne czynniki kształtujące jakość życia: demencja i depresja. De Paiva i wsp. [8] zaobserwowali, że choć środowisko i malejąca samodzielność ludzi związana z zaawansowanym wiekiem, brakiem wykształcenia i dochodów wywierały istotny wpływ na jakość życia ludności miejskiej w Brazylii, to najważniejszym czynnikiem obniżającym jakość tego życia było negatywne postrzeganie stanu zdrowia i niesprawność fizyczna. W tym samym kraju Xavier i wsp. [94] przeprowadzili badania osób w wieku 80+ i stwierdzili, że ponad połowa respondentów oceniała pozytywnie swoją jakość życia, zaś negatywnie – tylko 18 %, przy czym najczęściej zły stan zdrowia wywoływał postawy negatywne. Santos i wsp. [65] uzyskali zbliżone wyniki dla tego samego regionu po badaniu osób w wieku średnio 71 lat. Większość pozytywnie oceniała jakość swojego życia, ale niemal wszyscy byli niezadowoleni ze stanu zdrowia. W badaniach wykonanych w Kanadzie Levasseur i wsp. [45] wykazali, że zdrowie, życie wewnętrzne oraz umiejętności behawioralne były najważniejsze w pozytywnym postrzeganiu jakości życia przez osoby w wieku 63 - 92 lata. Joshi [29] w badaniach w Nepalu stwierdził silną korelację między zdrowiem fizycznym a jakością życia. W kształtowaniu jakości życia udział problemów zdrowotnych wynosił 24,6 %, a unikanie stresu i aktywność społeczna – 36,7 %. Wykształcenie, niezależność finansowa, jak również stan zdrowia psychicznego i samodzielność były ważnymi determinantami pozytywnej oceny jakości życia w Indiach, czego dowiedli Kaur i wsp. [32]. W badaniach przeprowadzonych w Iranie wśród osób w starszym wieku Khaje-Bissak i wsp. [33] obserwowali pogorszenie jakości życia u osób cierpiących na choroby układu wieńcowego, dróg oddechowych i przewodu pokarmowego, jak też na problemy ze słuchem i wzrokiem, natomiast nie wykazali wpływu wieku i płci na ocenę jakości życia. W opracowaniu Center for Disease Control and Prevention (USA) [84] zamieszczono informację, że w Stanach Zjednoczonych depresję i pobudzenie emocjonalne obserwowano u znacznej części osób w wieku 55+. Z kolei Wheelwright i wsp. [90] zbadali w 10 krajach UE pacjentów w wieku 70+ cierpiących na nowotwory i stwier-

dzili, że na jakość życia wpływały: stadium choroby, rodzaj terapii, liczba chorób współistniejących, wydolność pacjenta, punktacja w ocenie geriatrycznej.

Jakość życia zależała od wielu czynników związanych z regionem geograficznym, ale zdrowie było absolutną dominantą. Pochodną stanu zdrowia jest samodzielność w poruszaniu się czy radzenie sobie w domu. Występujący stan chorobowy, zwłaszcza choroba przewlekła, wyraźnie pogarszał postrzeganą jakość życia i osoba wymagała odpowiedniej opieki – rodziny, krewnych, przyjaciół czy wreszcie lekarzy.

Żywnienie

Drugą ważną determinantą jakości życia jest sposób odżywiania się. Jak cytują Wolnicka i Rychlik [93], zgodnie z zaleceniami Instytutu Żywności i Żywienia posiłki osób starszych powinny być urozmaicone, małe objętościowo i świeżo przygotowywane. Co najmniej jeden posiłek w ciągu dnia powinien być ciepły. W przygotowywaniu posiłków należy też uwzględniać ograniczenia seniorów związane z gryzieniem, połknięciem czy też odczuwaniem smaków i zapachów.

Jak wynika z krajowych źródeł [13, 77, 68], sposób odżywiania się seniorów bywał często nieracjonalny. Kałuża i wsp. [31] podali, że aż 67 % badanych ograniczało spożycie wybranych produktów, jednak 33 % ze względów zdrowotnych celowo wprowadzało do diety surowe warzywa i owoce, fermentowane produkty mleczne, ciemne pieczywo, chude mięso i wędliny oraz soki owocowe i warzywne. Obserwowane eliminowanie z posiłków nadmiaru tłuszczów, węglowodanów i soli zgodne jest z zaleceniami adresowanymi do osób w podeszłym wieku [71]. Według Wierzbickiej i Roszkowskiego [92] ok. 10 % osób starszych unikało z kolei takich cennych żywieniowo produktów, jak owoce, warzywa i mleko, co mogło obniżać wartość odżywcza racji pokarmowych, sprzyjać niedoborom witamin, składników mineralnych oraz błonnika. Taki sposób odżywiania zwiększa ryzyko chorób układu krążenia, otyłości, nadciśnienia, cukrzycy typu 2, nowotworów i osteoporozy [26, 46, 71].

Jednym z wyznaczników prawidłowego żywienia osób starszych jest liczba posiłków spożywanych w ciągu doby. Zgodnie z zaleceniami IŻŻ osoby starsze powinny spożywać w ciągu dnia 4 - 5 niewielkich objętościowo posiłków. Sadowska i Śliwińska [64] wykazały, że seniorzy zamieszkujący tereny wiejskie spożywali zwykle cztery posiłki (42,1 % kobiet i 36,4 % mężczyzn) lub pięć (42,1 % kobiet i 45,4 % mężczyzn) w ciągu doby. Nie jest to jednak reguła. Kołajtis-Dołowy i Tyszka [38] stwierdzili, że wśród osób starszych z okolic Warszawy dominowało spożywanie 3 - 4 posiłków w ciągu doby niezależnie od płci, podobnie jak wykazała to Duda [14] w badaniach mieszkańców Poznania. Osoby starsze z województwa warmińsko-mazurskiego preferowały trzyposiłkowy model żywienia (67 %), co zauważyli Słowińska i wsp. [69]. Przyczyn tych rozbieżności można upatrywać w różnej interpretacji formy posiłku – jako dania lub przekąski.

Błędy żywieniowe mogą być następstwem chorób i związanych z nimi ograniczeń pokarmowych, ale na ich występowanie wpływ mają także: miejsce zamieszkania, ograniczona mobilność (niepełnosprawność), zła sytuacja ekonomiczna czy też poziom wiedzy żywieniowej [89]. Istotną przyczyną błędów żywieniowych bywały braki w uzębieniu, monotonia spożywanej żywności, zanikanie społecznej funkcji posiłku wśród osób samotnych. Schorzenia występujące u seniorów i postępująca niepełnosprawność powodowały rezygnację z przygotowywania pracochłonnych, urozmaiconych posiłków [17]. Osoby starsze najczęściej miały uregulowany tryb żywienia ze względu na brak obowiązków zawodowych, jednak jakość żywienia wielu seniorów nie odpowiadała zapotrzebowaniu ich organizmów [19].

Jak zauważyli Niedźwiecka i wsp. [56], osoby starsze zwykle nie były zainteresowane nieznanymi potrawami, przy czym ponad połowa seniorów przejawiała postawę obojętną wobec nowej, nieznannej żywności, a jedna trzecia – postawę negatywną. Z tego powodu nowe produkty prozdrowotne powinny być promowane ze szczególną uwagą w grupie osób w starszym wieku [81].

Wierzbicka i Roszkowski [92] zwrócili uwagę na małe spożycie przez osoby starsze produktów mlecznych, produktów z pełnego przemiału ziarna zbóż oraz nasion roślin strączkowych. Posiłki tych osób zawierały natomiast zbyt dużo tłustego mięsa i jego przetworów oraz cukru i słodczy. Istotną przyczyną błędów żywieniowych wśród seniorów były według Maynarda i wsp. [51] wpływ nawyków i zwyczajów żywieniowych. Zaobserwowano, że osoby, które w dzieciństwie spożywały dużo warzyw, po 50. roku życia odżywiały się prawidłowo. Tańska i wsp. [82] w badaniach wśród słuchaczy Uniwersytetu Trzeciego Wieku (UTW) odnotowały, że tylko połowa badanych spożywała codziennie warzywa. Co więcej, warzywa spożywane były częściej przez mężczyzn niż przez kobiety [80].

Powszechnym błędem popełnianym przez osoby starsze było pojadanie między posiłkami, względnie spożywanie mniejszych ilości żywności i wypijanych płynów w następstwie zmniejszenia apetytu i pragnienia lub nieodpowiedniej konsystencji żywności sprawiającej problemy z przeżuwaniami pokarmu [43]. Może to prowadzić do postępującego odwodnienia organizmu, stąd niezbędnym jest zarówno uświadamianie seniorom tego ryzyka, jak też promowanie picia różnych płynów, w tym wody, soków owocowych i warzywnych czy napojów mlecznych [93].

Do typowych błędów żywieniowych należało nadmierne spożywanie lipidów i cholesterolu [89], a konsekwencją tego zjawiska bywa zmniejszenie gęstości odżywczej diety, czyli proporcji składników budulcowych i regulujących do energii [63]. W ogólnopolskich badaniach gospodarstw domowych Kałuża i Brzozowska [30] stwierdziły, że zalecenie ograniczania udziału tłuszczu w diecie do 25 % energii ogółem przekraczało aż 80 % osób.

Podsumowując, można powiedzieć, że postawy ludzi starszych względem zdrowia i diety oraz ich sposób odżywiania były w istotnym stopniu nieprawidłowe. Wpływ na kształtowanie się postaw prozdrowotnych seniorów miały płeć, poziom wykształcenia i sytuacja materialna badanych. Jako źródło wiedzy na temat zdrowego odżywiania wskazywano zwykle znajomych [3]. Ludzie starsi rzadko zauważali u siebie niewłaściwe odżywianie, dlatego również rzadko wskazywali na ten czynnik jako ważną determinantę jakości życia. Odżywianie wpływało jednak na ich zdrowie, często znacząco, więc można uznać je także za czynnik istotny do utrzymania dobrego stanu zdrowia i dobrego samopoczucia.

Otoczenie społeczne

Ważnym czynnikiem jakości życia ludzi starszych jest również kontekst społeczny. Dobre relacje z innymi wpływają na zdrowie i przedłużanie życia. Potwierdzili to Greenglass i wsp. [21] w badaniach dotyczących utraty bliskich oraz poczucia samotności osób starszych. Odpowiedni trening prowadzony w grupie ludzi starszych mógł wzmacniać ich siłę psychiczną i fizyczną, siłę osobowości oraz plastyczność zachowania, podwyższając tym samym jakość życia [2]. Według Głębockiej [20] najważniejszym czynnikiem wpływającym na jakość życia ludzi starszych był poziom wsparcia społecznego ze strony sąsiadów i znajomych. Kontakty społeczne, obok stanu zdrowia, uznane zostały za istotne dla jakości życia 90-latków we wcześniejszych badaniach wykonanych w Anglii przez Farquhara [15].

Dane na temat sytuacji osób starszych w Polsce, opublikowane przez Błędowskiego i wsp. [4], wskazują, że w wyniku działań podejmowanych w ramach polityki społecznej wobec seniorów poprawie powinna ulec sytuacja oceniana nie tylko z perspektywy zaspokojenia potrzeb materialnych i społecznych, ale także tych związanych ze statusem społecznym i pozycją seniorów w środowisku. W badaniach brazylijskiego pokolenia 80+ Xavier i wsp. [94] zauważyli, że na postawy pozytywne wpływało zaangażowanie seniorów w zajęcia domowe lub wiejskie. Teston i Marcon [83] zaobserwowali wśród osób w wieku 60+, w tym samym kraju, zależność jakości życia od warunków zamieszkania. W badaniach wykonanych w Malezji wśród ludzi starszych Khan i Tahir [34] odnotowali, że wspólne zamieszkanie z rodziną lub krewnymi podnosiło jakość życia, zaś konieczność polegania na partnerze lub dzieciach, w przeciwieństwie do samodzielności, obniżało tę jakość. Sováriová Soósová [70] dostrzegła, że aktywność społeczna starszych Słowaków była znacząca dla jakości ich życia. Z kolei Strine i wsp. [75] wykazali, że na jakość życia Amerykanów wpływały czynniki społeczne i emocjonalne, a na tej podstawie kształtowane było poczucie stanu zdrowia fizycznego i psychicznego.

Z dotychczasowych, dość fragmentarycznych prac wynika, że otoczenie społeczne, więzi społeczne, więzi rodzinne były ważne dla subiektywnej oceny jakości życia,

choć często w sposób nieuświadomiany. Ich brak rodził poczucie wyobcowania, braku sensu życia, zamknięcie się w sobie, a w następstwie głęboką depresję.

Edukacja i aktywność umysłowa

Wydłużanie się życia ludzkiego i odpoczynek na emeryturze pozwalają na poświęcanie czasu wolnego na udział w różnych formach edukacji i aktywności w zorganizowanych grupach. Według Szatur-Jaworskiej i wsp. [78] edukacja pozwala ludziom w osiągnięciu niezależności, dlatego też powinna pomagać w samodzielności życiowej w okresie starości oraz ograniczać stereotypy dotyczące życia ludzi starszych, zaś nabyte umiejętności ułatwiają radzenie sobie w życiu codziennym i przystosowanie się do szybko zmieniających się warunków tego życia.

Ocena znaczenia edukacji i poziomu wykształcenia była przedmiotem niewielu badań. Sherizadeh i wsp. [67] wykazali, że ponad 80 % irańskich respondentów oceniło swoją jakość życia jako średnią, a płeć ani wiek nie wywierały istotnego wpływu na ocenę tej jakości, ale pozytywnie wpływały na nią takie czynniki, jak właśnie poziom wykształcenia i pozostawanie w związku małżeńskim.

Istotnym instrumentem edukacji seniorów stały się w Polsce Uniwersytety Trzeciego Wieku [11, 49, 95]. Wybór przekazywanych treści poprzedzany jest zapoznaniem się z oczekiwaniami, poziomem wiedzy i zdolnościami percepcyjnymi odbiorców przy uwzględnieniu czynników socjodemograficznych związanych ze stylem życia (sposób spędzania czasu wolnego, palenie tytoniu, aktywność fizyczna, stosowanie używek itp.) [37, 38]. Cele działania UTW to według Szatur-Jaworskiej i wsp. [78]: włączanie ludzi starszych do systemu kształcenia ustawicznego, przekazywanie wiedzy z różnych dziedzin, zachęcanie do aktywności fizycznej i intelektualnej słuchaczy, wdrażanie profilaktyki gerontologicznej. Drożdż [11] zwrócił uwagę na dwie ważne funkcje UTW – edukacyjną i rekreacyjno-integracyjną. Różne formy aktywności proponowane w ramach uczestnictwa w UTW są odpowiedzią na potrzeby osób starszych. Wpływają bowiem pozytywnie na ich samoocenę, eliminują funkcjonujący stereotyp społeczny i przeciwdziałają marginalizacji społecznej [6]. W raporcie Ministerstwa Kultury i Dziedzictwa Narodowego [62] wyrażono przekonanie, że dominującym czynnikiem skłaniającym seniorów do korzystania z oferty uniwersytetów była chęć podjęcia aktywności fizycznej i kulturalnej, a 99 % badanych seniorów – studentów uważało, że uczestnictwo w zajęciach UTW pozytywnie wpływało na jakość ich życia.

Reasumując, można uznać, że poziom wykształcenia wpływał na jakość życia ludzi starszych, gdyż pozwalał im na większą aktywność społeczną, poczucie pozostawania członkiem wspólnoty społecznej. Poza wiedzą na temat założeń funkcjonowania Uniwersytetów Trzeciego Wieku w Polsce oraz seniorów uczestniczących w tego typu edukacji brak było badań szerszej populacji seniorów, które określiłyby, jaka aktyw-

ność społeczna cechuje tę grupę, jakie są jej oczekiwania w tym względzie i jak są one spełniane.

Aktywność fizyczna

Według Wieloośrodkowego Ogólnopolskiego Badania Stanu Zdrowia Ludności (WOBASZ) dużą i systematyczną aktywność fizyczną w czasie wolnym od pracy deklarowało 23 % kobiet oraz 27 % mężczyzn, natomiast aktywność umiarkowaną – 12 ÷ 13 % badanych i był to trend wzrostowy w latach 2002 - 2004 [12]. Jak podał GUS [61], większość dorosłych Polaków spędzała czas wolny biernie lub wykonywała czynności niewymagające wysiłku fizycznego, jak oglądanie telewizji lub słuchanie radia – były to głównie osoby starsze. Według Halickiego i Halickiej [25] styl życia polskich seniorów można określić jako bierny i monotony. Kozdroń [39] szacował, że na terenie Warszawy rekreacyjną aktywność fizyczną podejmowało zaledwie 1 % populacji osób starszych. Babicz-Zielińska i Tańska [3] przeprowadziły badania aktywności fizycznej seniorów i dowiodły, że na aktywny tryb życia wpływ wywierały płeć, poziom wykształcenia i sytuacja materialna badanych. Czas wolny aktywnie spędzały przede wszystkim osoby w wieku 50 - 60 lat oceniające swoją sytuację materialną jako bardzo dobrą, z normatywną masą ciała lub nadwagą. Zdecydowana większość słuchaczy UTW była aktywna fizycznie (84,3 %) w odróżnieniu od innych seniorów (60,8 %).

W UTW realizowane były różne programy aktywności ruchowej osób starszych w celu utrzymania odpowiedniej ich sprawności fizycznej, samodzielności i niezależności życiowej [40]. Morgulec-Adamowicz i wsp. [53] podali, że aż 97 % z nich uczestniczyło w zajęciach związanych z aktywnością fizyczną, głównie w wycieczkach krajoznawczych, zajęciach rekreacyjno-sportowych i w pieszych wycieczkach.

Gębska-Kuczerowska [18] odnotowała, że osoby aktywne znacznie lepiej oceniały stan swojego zdrowia, były mniej obciążone chorobami układu krążenia, rzadziej korzystały z opieki szpitalnej, były sprawniejsze fizycznie i odznaczały się lepszą kondycją psychiczną. Według raportu GUS [28] dotyczącego jakości życia ludzi starszych po 65. roku życia, tylko 9 % seniorów przynajmniej raz w tygodniu uprawiało sport (bieganie, jazda na rowerze), a 55 % przynajmniej raz w tygodniu lub częściej chodziło na spacer. Pernambuco i wsp. [59] zauważyli, że aktywność fizyczna Brazylijczyków nie była głównym czynnikiem decydującym o postrzeganiu jakości życia, ale stanowiła ważny instrument generujący niezależność funkcjonalną i dobre samopoczucie wśród osób starszych.

Aktywność fizyczna była więc kolejną ważną determinantą pośrednio kształtującą jakość życia. Brak aktywności może przekładać się na większą zachorowalność, a to z kolei na obniżenie postrzeganej jakości życia. Dane dotyczące rzeczywistej aktywności fizycznej były jednak bardzo rozbieżne.

Podsumowanie

Analiza dotychczasowego stanu wiedzy na temat oceny jakości życia wskazuje na zróżnicowanie zarówno domen, jak i determinant. Wynika ono z regionalnych uwarunkowań, jak również z często dowolnej interpretacji różnych pojęć, ze wskazaniem na konieczny kierunek dalszych prac naukowych. Znacznie lepiej przedstawia się metodologia badań oceny jakości życia, gdyż skale oraz metody proponowane przez WHO i uzupełniane o inne sposoby oceny zależne od aspektu badań są adekwatne do potrzeb.

Determinanty oceny jakości życia w małym stopniu zależą od płci, wieku i miejsca zamieszkania. Ważkość tych determinant w przypadku ludzi starszych jest inna niż dla młodego i średniego pokolenia. Najbardziej istotne czynniki wpływające na jakość życia to stan zdrowia, sposób odżywiania, wykształcenie oraz aktywność fizyczna i umysłowa.

Literatura

- [1] Al Windi A., Elmfeldt D., Tibblin G., Svärdsudd K.: The influence of sociodemographic characteristics on well-being and symptoms in a Swedish community. Results from a postal questionnaire survey. *Scand. J. Primary Health Care*, 1999, 17, 201-209.
- [2] Aldwin C.M., Park C.L., Spiro III A.: Health psychology and aging: Moving to the next generation of research. In: *Handbook of Health Psychology and Aging*. Eds. C.M. Aldwin, C.L. Park, A. Spiro III. The Guilford Press, New York City 2007, pp. 413-424.
- [3] Babicz-Zielińska E., Tańska M.: Rola Uniwersytetu Trzeciego Wieku w kształtowaniu prozdrowotnych postaw słuchaczy. *Marketing i Rynek*, 2015, 2, 211-219.
- [4] Błędowski P., Szatur-Jaworska B., Szweda-Lewandowska Z., Kubicki P.: Raport na temat sytuacji osób starszych w Polsce. Instytut Pracy i Spraw Socjalnych, Warszawa 2012.
- [5] Bowling A.: *Ageing Well: Quality of Life in Old Age*. London 2005.
- [6] Czerniawska O.: Style życia ludzi starszych. W: *Style życia w starości*. Red. O. Czerniawska. Wyd. Wyższej Szkoły Humanistyczno-Ekonomicznej, Łódź 1998, ss. 17-26.
- [7] Da Silva J.V., Baptista M.N.: Vitor Quality of Life Scale for the Elderly: Construction. *Arch. Gerontol. Geriatr. Res.*, 2019, 4 (1), 1-8.
- [8] De Paiva M.H.P., Pegoraro M.S., Nascimento J.S., da Silva Santos A.: Factors associated with quality of life among the elderly in the community of the southern triangle macro-region, Minas Gerais, Brazil. *Ciência Saúde Coletiva*, 2016, 21 (11), 3347-3356.
- [9] GUS: *Diagnoza społeczna*. Wyd. GUS, Warszawa 2016.
- [10] Diener E., Lucas R.E., Oishi S., Suh E.M.: Looking up and looking down: Weighting good and bad information in life satisfaction judgments. *Personality Social Psychol. Bull.*, 2002, 28, 437-445.
- [11] Drożdż M.: Edukacyjna i rekreacyjno-kulturalna funkcja Uniwersytetów Trzeciego Wieku. W: *Kapitał intelektualny osób aktywnych zawodowo. Formy i metody zarządzania wiedzą poprzez ustawiczne kształcenie dorosłych*. Red. A. Bluzak. Wyższa Szkoła Biznesu National Louis University, Nowy Sącz 2009.

- [12] Drygas W., Kwaśniewska M., Szcześniewska D., Kozakiewicz K., Głuszek J., Wiercińska E., Wyrzykowski B., Kurjata P.: Ocena poziomu aktywności fizycznej dorosłej populacji Polski. Wyniki programu WOBASZ. *Kardiologia Polska*, 2005, 63 (6) Suppl. 4, #81532.
- [13] Duda G., Józwiak A., Chmielewska Z.: Wybrane elementy stylu życia i nieprawidłowości stanu odżywienia osób w wieku podeszłym z niedokrwinną chorobą serca. *Badania wstępne. Nowiny Lekarskie*, 2001, 70, 1028-1036.
- [14] Duda G.: Zwyczaje żywieniowe a stan zdrowia i odżywienia osób w wieku podeszłym. *Bromatol. Chemia Toksykol.*, 2003, Suppl., 243-248.
- [15] Farquhar M.: Elderly people's definition of quality of life. *Soc. Sci. Med.*, 1995, 41 (10), 1439-1446.
- [16] Fernandez-Ballesteros R.F.: GeroPsychology: An Applied Field for the 21st Century. *Europ. Psycholog.*, 2006, 11 (4), 312-323.
- [17] Gębska-Kuczerowska A., Miller M.: Sytuacja zdrowotna ludzi powyżej 65 roku życia. *Zdrowie Publiczne*, 2006, 116 (1), 135-137.
- [18] Gębska-Kuczerowska A.: Ocena zależności między aktywnością fizyczną a stanem zdrowia ludzi w podeszłym wieku. *Przegl. Epidemiol.*, 2002, 56, 471-477.
- [19] Gibney M.J., Margetts B.M., Kearney J.M., Arab L.: *Public Health Nutrition*. Blackwell Science, Oxford 2004.
- [20] Głębocka A., Szarzyńska M.: Wsparcie społeczne a jakość życia ludzi starszych. *Gerontologia Polska*, 2005, 13 (4), 255-259.
- [21] Greenglass E., Fiksenbaum L.M., Eaton J.: The relationship between coping, social support, functional disability and depression in the elderly. *Anxiety, Stress Coping*, 2006, 19 (1), 15-31.
- [22] Grunert K.G., Dean M., Raats M.R., Nielsen N.A., Lumbers M.: A measure of satisfaction with food-related life. *Appetite*, 2007, 49, 486-493.
- [23] Halicka M., Pędich W.: Satysfakcja życiowa ludzi starych. W: *Polska starość*. Red. B. Synak. Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2002, ss. 219-230.
- [24] Halicka M.: Satysfakcja życiowa ludzi starych. *Akademia Medyczna w Białymstoku*, Białystok 2004.
- [25] Halicki J., Halicka M.: Integracja społeczna i aktywność ludzi starszych. W: *Polska starość*. Red. B. Synak. Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2002, ss. 189-218.
- [26] Hung H.C., Josphipura K.J., Jiang R., Hu F.B., Hunter D., Smith-Warner S.A., Colditz G.A., Rosner B., Spiegelman D., Willett W.C.: Fruit and vegetable intake and risk of major chronic disease. *J. Nat. Cancer Inst.*, 2004, 96, 1577-1584.
- [27] Izdebski P., Polak A.: Bilans życia i poczucie koherencji osób starszych w zależności od ich aktualnej sytuacji życiowej. *Gerontologia Polska*, 2005, 3, 188-194.
- [28] GUS: Jakość życia ludzi starszych w Polsce na podstawie wyników badania spójności społecznej 2015. Wyd. GUS, Warszawa 2017.
- [29] Joshi M.R.: Factors determining quality of life of elderly people in rural Nepal. *J. Gerontol. Geriatr. Res.*, 2020, 9 (3), #510.
- [30] Kałuża J., Brzozowska A.: Wykorzystanie analizy włosów do oceny uwarunkowań stanu odżywienia żelazem osób starszych zamieszkałych w rejonie warszawskim. *Żyw. Człow. Metab.*, 2002, 29, 294-298.
- [31] Kałuża J., Jeruszka M., Brzozowska A.: Ocena stanu odżywienia żelazem, cynkiem i miedzią osób starszych zamieszkałych w rejonie warszawskim na podstawie analizy włosów. *Rocz. PZH*, 2001, 52, 111-118.
- [32] Kaur H., Kaur H., Venkatesashan M.: Factors determining family support and quality of life of elderly population. *Int. J. Med. Sci. Public Health*, 2015, 4 (8), 1049-1053.
- [33] Khaje-Bishak Y., Payahoo L., Pourghasem B., Jafarabadi M.A.: Assessing the quality of life in elderly people and related factors in Tabriz. *Iran J. Caring Sci.*, 2014, 3 (4), 257-263.

- [34] Khan A.R., Tahir I.: Influence of social factors to the quality of life of the elderly in Malaysia. *Open Medic. J.*, 2014, 1, 29-35.
- [35] Kleiber M.: Memoriał Komitetu Prognoz „Polska 2000 Plus” przy Prezydium PAN dla najwyższych władz Rzeczypospolitej Polskiej w sprawie programu działań na rzecz poprawy sytuacji ludzi w starszym wieku. PAN, Warszawa 2008.
- [36] Knurowski T., van Dijk J.P., Geckova A.M., Brzyski P., Tobiasz-Adamczyk B., van den Heuvel W.J.: Socio-economic health differences among the elderly population in Krakow, Poland. *Sozial und Präventivmedizin*, 2005, 50, 117-185.
- [37] Kołajtis-Dołowy A., Schlegel-Zawadzka M.: Upowszechnianie wiedzy o żywieniu. W: *Żywnie człowieka a zdrowie publiczne*. Red. J. Gawęcki i W. Roszkowski. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2009, ss. 254-269.
- [38] Kołajtis-Dołowy A., Tyszka M.: Świadomość żywieniowa ludzi starszych w relacji do ich postaw i zachowań żywieniowych. *Żyw. Człow. Metab.*, 2004, 31, 3-17.
- [39] Kozdroń E.: Możliwości uczestnictwa ludzi starszych w zorganizowanych formach rekreacji ruchowej na terenie Warszawy. W: *Uczestnictwo Polaków w rekreacji ruchowej i jego uwarunkowania*. Red. A. Dąbrowski. Szkoła Wyższa im. Pawła Włodkowica w Płocku, Płock 2003.
- [40] Kozdroń E.: *Zorganizowana rekreacja ruchowa kobiet w starszym wieku w środowisku miejskim. Propozycja programu i analiza efektów prozdrowotnych*. Studia i monografie. Wyd. AWF, Warszawa 2006.
- [41] Kozieł D., Trafiałek E.: Kształcenie na Uniwersytetach Trzeciego Wieku a jakość życia seniorów. *Gerontologia Polska*, 2007, 3, 104-108.
- [42] Krzyżowski J.: *Psychogeriatrics*. Wyd. Medyk, Warszawa 2004.
- [43] Larrieu S., Letenneur L., Berr C., Dartigues J.F., Ritchie K., Alperovitch A., Tavernier B., Barberger-Gateau P.: Sociodemographic differences in dietary habits in a population-based sample of elderly subjects. *J. Nutr. Health Aging*, 2004, 8, 497-502.
- [44] Lassota L.: Satysfakcja z życia emerytów w Polsce i w Niemczech. W: *Starzenie się a satysfakcja z życia*. Red. S. Steuden i M. Marczuk. Wyd. KUL, Lublin 2006.
- [45] Levasseur M., St-Cyr Tribble D., Desrosiers J.: Meaning of quality of life for older adults: Importance of human functioning components. *Archiv. Gerontol. Geriatrics*, 2009, 49 (2), e91-e100.
- [46] Lichtenstein A.H., Appel L.J., Brands M., Carnethon M., Daniels S., Franch H.A., Franklin B., Kris-Etherton P., Harris W.S., Howard B., Karanja N., Lefevre M., Rudel L., Sacks F., van Horn L., Winston M., Wylie-Rosett J.: Diet and lifestyle recommendations revision 2006: A scientific statement from the American Heart Association Nutrition Committee. *Circulation*, 2006, 114, 82-96.
- [47] Maciejasz M., Timoszek S., Łątkowski W., Grudecka A.: Wybrane aspekty życia osób 60+ w Polsce w świetle badań jakościowych. *Studia Ekonomiczne*, 2015, 223, 257-267.
- [48] Marcinek P.: Funkcjonowanie intelektualne a subiektywna jakość życia u osób w wieku emerytalnym. *Gerontologia Polska*, 2007, 3, 76-81.
- [49] Marczuk M.: Podłoże, kształtowanie i narodziny Lubelskiego Uniwersytetu Trzeciego Wieku. W: *Starzenie się a satysfakcja z życia*. Red. S. Steuden i M. Marczuk. Wyd. KUL, Lublin 2006.
- [50] Mathers M., Canterford L., Olds T., Hesketh K., Ridley K., Wake M.: Electronic media use and adolescent health and well-being: Cross-sectional community study. *Academia Pediatrics*, 2009, 9, 307-314.
- [51] Maynard M., Gunnell D., Ness A.R., Abraham L., Bates C.J., Blane D.: What influences diet in early old age? Prospective and cross-sectional analyses of the Boyd Orr cohort. *Eur. J. Public Health*, 2005, 16 (3), 315-323.
- [52] Morales B.S., Coria M.D., Vargas H.M., Maldonado J.S., González M.M., Andrade G.L.: Satisfaction with life and with food-related life in central Chile. *Psicothema*, 2014, 26 (2), 200-206.

- [53] Morgulec-Adamowicz N., Rutkowska I., Rekowski W., Kosmol A., Bednarczuk G.: Zajęcia aktywności fizycznej w Uniwersytetach Trzeciego Wieku w Polsce. *Gerontologia Polska*, 2011, 19 (3-4), 190-198.
- [54] Netuveli G., Wiggins R.D., Hildon Z., Montgomery S.M., Blane D.: Quality of life at older ages: Evidence from the English longitudinal study of aging (wave 1). *J. Epidemiol. Community Health*, 2006, 60, 357-363.
- [55] Netuveli G., Blane D.: Quality of life in older ages. *Brit. Medic. Bull.*, 2008, 85, 113-126.
- [56] Niedźwiedzka E., Danowska-Oziewicz M., Słowińska M.A., Cichoń R., Szymelfejnik E., Waluś A.: Typy zachowań osób starszych związanych z żywnością. W: *Konsument żywności i jego zachowania w warunkach polskiego członkostwa w Unii Europejskiej*. Red. K. Gutkowska i L. Narojek. Wyd. SGGW, Warszawa 2005, ss. 313-321.
- [57] Okła W.: Psychospołeczne uwarunkowania jakości życia osób starszych w rodzinach własnych i domach opieki społecznej. W: *Starzenie się a satysfakcja z życia*. Red. S. Steuden i M. Marczuk. Wyd. KUL, Lublin 2006.
- [58] Onunkwor O.F., Al-Dubai S.A.R., George P.P., Arokiasamy J., Yadav H., Barua A., Shuaibu H.O.: A cross-sectional study on quality of life among the elderly in non-governmental organizations' elderly homes in Kuala Lumpur. *Health Qual. Life Outcomes.*, 2016, 14 (6), 1-10.
- [59] Pernambuco C.S., Rodrigues B.M., Bezerra J.C.P., Carrielo A., de Oliveira Fernandes A.D., de Souza Vale R.G., Dantas E.H.M.: Quality of life, elderly and physical activity. *Health*, 2012, 4 (2), 88-93.
- [60] Piórecka B.: Dieta kluczem do zdrowia seniora. *Głos Seniora*, 2013, 6 (4), 26.
- [61] GUS: Prognoza społeczna. Wyd. GUS, Warszawa 2014.
- [62] ProVision Solutions: Rola Uniwersytetów Trzeciego Wieku w procesie aktywizacji kulturalnej seniorów. Ministerstwo Kultury i Dziedzictwa Narodowego, Kraków 2016.
- [63] Roszkowski W.: Żywnienie osób starszych. W: *Żywnienie człowieka zdrowego i chorego*. Tom 2. Red. M. Grzymisławski i J. Gawęcki. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2010, ss. 80-89.
- [64] Sadowska J., Śliwińska U.: Ocena sposobu żywienia i stanu odżywienia osób w wieku starszym, zamieszkałych na terenach wiejskich. *Żyw. Człow. Metab.*, 2005, 32, 187-202.
- [65] Santos L.F., Oliveira L.M.A.C., Barbosa M.A., Nunes D.P., Brasil V.V.: Quality of life of elderly who participate in group health promotion. *Enfermeria Global*, 2015, 40, 23-32.
- [66] Sęk H.: Wprowadzenie do psychologii klinicznej. Wyd. Nauk. Scholar, Warszawa 2001.
- [67] Sherizadeh Y., Sarkhoshi R., Babazadeh T., Moradi F., Shariat F., Mirzaeian K.: The quality of life and its related factors in the elderly covered by health care centers in Khoy city, Iran. *J. Anal. Res. Clin. Med.*, 2016, 4 (3), 139-145.
- [68] Słowińska M.A., Wądołowska L.: Wskaźniki biochemiczne krwi a model żywienia osób starszych. *Przegl. Lek.*, 2003, 60 (Supl. 6), 25-30.
- [69] Słowińska M.A., Wądołowska L., Waluś A.: Zwyczaje żywieniowe a stan odżywienia osób starszych w województwa warmińsko-mazurskiego. *Żyw. Człow. Metab.*, 2001, 28 (Supl.), 84-89.
- [70] Sováriová Soósová M.: Determinants of quality of life in the elderly. *Cent. Eur. J. Nurs. Midw.*, 2016, 7 (3), 484-493.
- [71] Stanner S., Thompson R., Buttris J.L.: *Healthy Aging. The Role of Nutrition and Lifestyle*. Willey-Blackwell, Oxford 2009.
- [72] Steuden S., Oleś P.: Oddziaływania zwiększające poczucie jakości życia u pacjentów z zaburzeniami widzenia. W: *Psychologia jakości życia*. Red. A. Bańka. Stowarzyszenie Psychologia i Architektura, Poznań 2005, ss. 219-238.
- [73] Steuden S.: *Psychologia starzenia się i starości*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2012.
- [74] Straś-Romanowska M.: Jakość życia w świetle założeń psychologii zorientowanej na osobę. *Koło-kwia Psychologiczne*, 2005, 13, 261-274.

- [75] Strine T., Chapman D.P., Baluuz L., Mookhad A.H.: Health-related quality of life and health behaviors by social and emotional support. Their relevance to psychiatry and medicine. *Soc. Psychiatry Psychiatr. Epidemiol.*, 2008, 43 (2), 151-159.
- [76] Sygit M.: *Zdrowie publiczne*. Wolters Kluwer Polska, Warszawa 2010.
- [77] Szajkowski Z.: Ocena zawartości Mg, Ca i P w całodziennych racjach pokarmowych osób w wieku emerytalnym na podstawie badań ankietowanych i analitycznych. *Nowiny Lekarskie*, 2001, 70, 32-39.
- [78] Szatur-Jaworska B., Błędowski P., Dzięgielewska M.: *Podstawy gerontologii społecznej*, Warszawa 2006.
- [79] Szewczyczak M., Stachowska M., Talarska M.: Ocena jakości życia osób w wieku podeszłym – przegląd piśmiennictwa. *Nowiny Lekarskie*, 2012, 81 (1), 96-100.
- [80] Szponar L., Sekuła W., Rychlik E., Ołtarzewski M., Figurska K.: *Badania indywidualnego spożycia żywności i stanu odżywienia w gospodarstwach domowych*. Wyd. IŻŻ, Warszawa 2003.
- [81] Tańska M., Babicz-Zielińska E., Chaillot A.: Attitudes of elderly people towards new and unfamiliar food. *Handel Wewnętrzny*, 2017, 1 (366), 368-376.
- [82] Tańska M., Babicz-Zielińska E., Komorowska-Szczepańska W.: Zwyczaje żywieniowe osób starszych i ich wpływ na występowanie nadwagi i otyłości. *Family Medicine & Primary Care Review*, 2013, 15 (2), 178-180.
- [83] Teston E.F., Marcon S.S.: Comparative study of quality of life of elderly living in condominiums versus community dwellers. *Invest. Educ. Enferm.*, 2015, 33 (1), 53-62.
- [84] Centers for Disease Control and Prevention, National Association of Chronic Disease Directors: *The state of mental health and aging in America. Issue brief 1: What do the data tell us?* CDC, Atlanta, GA, USA, 2008.
- [85] Trafiałek E.: *Starzenie się i starość. Wybór tekstów z gerontologii społecznej*. Wyd. Uczeln. Wszechnica Świętokrzyska, Kielce 2006.
- [86] Trzebiatowski J.: Jakość życia w perspektywie nauk społecznych i medycznych – systematyzacja ujęć definicyjnych. *Hygeia Public Health*, 2011, 46, 25-31.
- [87] Van Leeuwen K.M., van Loon M.S., van Nes F.A., Bosmans J.E., de Vet H.C.W., Ket J.C.F., Widdershoven G.A.M., Ostelo R.W.J.G.: What does quality of life mean to older adults? A thematic synthesis. *PLoS ONE*, 2019, 14 (3), #0213263.
- [88] Verdugo M.A., Schalock R.L., Keith K.D., Stancliffe R.J.: Quality of life and its measurement: Important principles and guidelines. *J. Intellectual Disability Res.*, 2005, 49 (10), 707-717.
- [89] Wądołowska L.: *Żywieniowe podłoże zagrożeń zdrowia w Polsce*. Wyd. UWM, Olsztyn 2011.
- [90] Wheelwright S., Darlington A.-S., Fitzsimmons D., Fayers P., Arraras J.I., Bonnetain F., Brain E., Bredart A., Chie W.-C., Giesinger J., Hammerlid E., O'Connor S.J., Oerlemans S., Pallis A., Reed M., Singhal N., Vassiliou V., Young T., Johnson C.: International validation of the EORTC QLQ-ELD14 questionnaire for assessment of health-related quality of life elderly patients with cancer. *Brit. J. Cancer*, 2013, 109, 852-858.
- [91] World Health Organization. Division of Mental Health and Prevention of Substance Abuse: *WHOQOL. Measuring Quality of Life*. WHO, Geneva 1997.
- [92] Wierzbicka E., Roszkowski W.: Stosowanie specjalnych diet oraz zwyczaje żywieniowe wybranej grupy osób starszych. *Żyw. Człow. Metab.*, 2004, 31, 17-28.
- [93] Wolnicka K., Rychlik E.: *Zalecenia żywieniowe dla osób w wieku starszym. W: Żywność osób w wieku starszym*. Red. M. Jarosz. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2011, ss. 61-69.
- [94] Xavier F.M.F., Ferraz M.P.T., Marc N., Escosteguy N.U., Moriguchi E.H.: Elderly people's definition of quality of life. *Rev. Bras. Psiquiatr.*, 2003, 25 (1), 31-39.
- [95] Zaorska Z.: *Sluchacze Lubelskiego Uniwersytetu Trzeciego Wieku. W: Starzenie się a satysfakcja z życia*. Red. S. Steuden i M. Marczuk. Wyd. KUL, Lublin 2006.

QUALITY OF LIFE OF THE ELDERLY AND ITS DETERMINANTS

S u m m a r y

The increase in the number of the elderly in a given population has been caused by better living conditions, health care and other factors being characteristic of developed societies. One of the determinants of life comfort of humans is the quality of life that is determined by health, psyche, independence and social bonds. The problem is of particular importance in the group of the elderly and has been discussed in numerous scientific reports.

The objective of the paper was to critically review scientific publications referring to the issue of quality of life of the elderly and on this basis to indicate the most important achievements and the areas that require further research. Thus far the concept of quality of life has not been precisely defined as haven't the factors to describe that concept. In the paper, those significant determinants were characterised which, according to the authors, are of essential significance when evaluating the quality of life of the elderly. Among them, there are: health, nutrition, mental and physical activity, education and social context. Health is the most important factor to determine the quality of life regardless of the geographic region. The state of health primarily affects self-reliance in life. In many publications the predominating opinion is that social environment is the second main determinant of the quality of life. The environment is understood as a family, friends and acquaintances, and finally a peer group. Mental activity (including education) and physical activity are other important factors influencing the quality of life of seniors, whereby mental activity was more frequent than physical activity. The review of the results of the existing research on the quality of life of the elderly suggests there are differentiated domains and determinants of the quality of life. The studies on that social group were fragmentary, but nevertheless they properly described the model of quality of life of seniors. In particular was pointed out the advisability of various activities and projects to improve the quality of life during the period of grand old age.

Key words: quality of life, the elderly, determinants of life quality, health, nutrition, physical activity 

DOROTA GRABEK-LEJKO, MAŁGORZATA DŻUGAN

**MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA MIODU W TERAPII COVID-19
– POTENCJALNE MECHANIZMY DZIAŁANIA I PRZEGLĄD
BADAŃ KLINICZNYCH**

Streszczenie

COVID-19 to nowa choroba zakaźna układu oddechowego wywoływana przez wirus SARS-CoV-2, patogen należący do rodziny koronawirusów, odpowiedzialny za wywołanie światowej pandemii. Obecnie nie ma zatwierdzonych metod leczenia, a jedynym sposobem zapobiegania pandemii są masowe szczepienia. Równocześnie na całym świecie trwają poszukiwania leku na COVID-19, testowane są głównie znane substancje lecznicze, w tym produkty naturalne. Do grupy tej zalicza się miód, produkt znany z właściwości przeciwbakteryjnych, przeciwwirusowych i immunomodulujących. Właściwości przeciwwirusowe miodu obejmują działanie wirusobójcze, hamowanie replikacji wirusa, blokowanie adhezji i wnikania do komórek gospodarza, aktywację układu odpornościowego i indukcję przeciwciał oraz wzmacnianie leków przeciwwirusowych. Za aktywność przeciwwirusową miodu odpowiadają występujące w nim składniki, głównie flawonoidy, kwasy fenolowe i nadtlenek wodoru. Aktywność przeciwutleniająca miodów jest skorelowana z całkowitą zawartością polifenoli i zróżnicowana odmianowo. Ciemne miody jednokwiatowe (gryczany, wrzosowy, faceliowy) wykazują silniejsze właściwości przeciwutleniające w porównaniu z miodami wielokwiatowymi i miodami jednokwiatowymi o jasnej barwie (nawłociowym, mniszkowym, rzepakowym, akacjowym). W badaniach *in vitro* i *in silico* wykazano skuteczność miodu i jego składników bioaktywnych w unieszkodliwianiu wirusa SARS-CoV-2, ale wciąż brakuje dowodów na skuteczność miodu w zwalczaniu COVID-19. Potencjalne mechanizmy działania miodu w terapii COVID-19 obejmują: redukcję stresu oksydacyjnego, wzmacnianie układu odpornościowego, zapobieganie wtórnym infekcjom oraz łagodzenie objawów chorób współistniejących. W pracy dokonano przeglądu aktualnych badań naukowych, w tym klinicznych, obejmujących zastosowanie miodu w leczeniu COVID-19.

Słowa kluczowe: SARS-CoV-2, COVID-19, miód, właściwości przeciwwirusowe, badania kliniczne

Dr D. Grabek-Lejko, Katedra Bioenergetyki, Analizy Żywności i Mikrobiologii, Instytut Technologii Żywności i Żywnienia, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Żelwerowicza 4, 35-601 Rzeszów, dr hab. inż. M. Dżugan, prof. UR, Zakład Chemii i Toksykologii Żywności, Instytut Technologii Żywności i Żywnienia, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Ćwiklińskiej 1a, 35-601 Rzeszów, Kontakt: mdzugan@ur.edu.pl

Wprowadzenie

COVID-19 jest chorobą zakaźną o podłożu wirusowym, wywoływaną przez koronawirusa SARS-CoV-2, który atakuje drogi oddechowe. Nazwa COVID-19 pochodzi od angielskiego terminu *Coronavirus Disease 2019*. Choroba po raz pierwszy ujawniła się w grudniu 2019 roku w chińskim mieście Wuhan [63], a stamtąd rozprzestrzeniła się na cały świat. 30 stycznia 2020 roku Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ogłosiła w związku z tym stan zagrożenia zdrowia publicznego o zasięgu międzynarodowym. Przypuszcza się, że koronawirus powodujący COVID-19 pochodzi od zwierząt i przenosi się z człowieka na człowieka przy bliskim kontakcie [22]. W większości przypadków infekcja ma łagodny przebieg i można pomylić ją z przeziębieniem lub grypą. Osoby z chorobami współistniejącymi (np. chorobami układu krążenia, cukrzycą, przewlekłą chorobą układu oddechowego i nowotworami) oraz osoby powyżej 60 roku życia należą jednak do grupy o zwiększonym ryzyku wystąpienia ciężkiej postaci klinicznej, znanej jako zespół ostrej niewydolności oddechowej (ARDS), w wielu przypadkach prowadzącej do zgonów [20, 29].

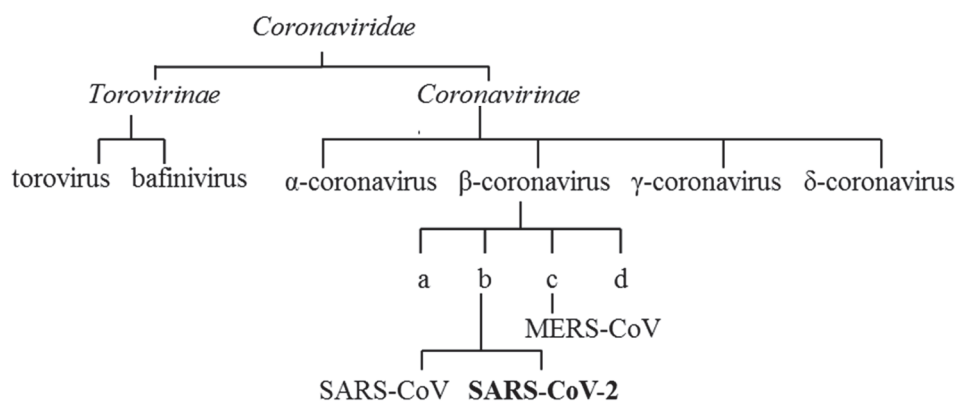
Ze względu na przyspieszenie rozprzestrzeniania się pandemii i czas niezbędny na jej wyhamowanie na drodze masowych szczepień, istnieje pilna potrzeba opracowania strategii leczenia i zapobiegania COVID-19. Spowodowało to intensyfikację badań związanych z poszukiwaniem substancji oraz żywności bioaktywnej o potencjale anty-SARS-CoV-2 [66]. Testowane są różne substancje i produkty naturalne, które wcześniej były stosowane w leczeniu różnych typów infekcji. Wśród nich szczególne zainteresowanie wzbudza miód, naturalny produkt o uznanych właściwościach przeciwutleniających, przeciwzapalnych, przeciwbakteryjnych, przeciwgrzybiczych oraz przeciwnowotworowych [3].

Właściwości przeciwwirusowe miodu są słabo rozpoznane [32, 61], ale jest on zalecany jako środek na kaszel w wirusowych chorobach układu oddechowego [52]. Potencjał miodu w leczeniu choroby COVID-19 może być analizowany dwukierunkowo: poprzez poszukiwanie dowodów na bezpośrednie działanie przeciwwirusowe miodu i jego składników oraz poprzez wykazanie wpływu miodu na choroby współistniejące, które przyczyniają się do cięższego przebiegu COVID-19 i zwiększonej śmiertelności wśród chorych. Terapeutyczny potencjał miodu, jako naturalnego środka wspomagającego leczenie COVID-19, obejmuje różne mechanizmy działania, w tym aktywność przeciwwirusową, przeciwbakteryjną, przeciwutleniającą i immunomodulującą, i jest aktualnie oceniany zarówno w badaniach laboratoryjnych, jak i klinicznych.

W opracowaniu podsumowano aktualną wiedzę dotyczącą badań *in vitro*, *in silico* oraz badań klinicznych nad stosowaniem miodu i jego składników w leczeniu COVID-19.

Koronawirus SARS-CoV-2

Koronawirusy to rodzina wirusów posiadających jednoniciowy RNA. Atakują ludzi i zwierzęta, powodując choroby układu oddechowego, nerwowego, pokarmowego i narządów wewnętrznych. Taksonomicznie koronawirusy dzieli się na 4 rodzaje: α -koronawirus, β -koronawirus, δ -koronawirus i γ -koronawirus. Koronawirusy, które atakują układ oddechowy należą do grupy α - i β -koronawirusów. Grupę β dzieli się z kolei na 4 podgrupy (a, b, c, d). Do podgrupy b należą wirusy SARS-CoV i SARS-CoV-2, natomiast MERS-CoV – do podgrupy c [16] – rys. 1.



Rys. 1. Klasyfikacja koronawirusów

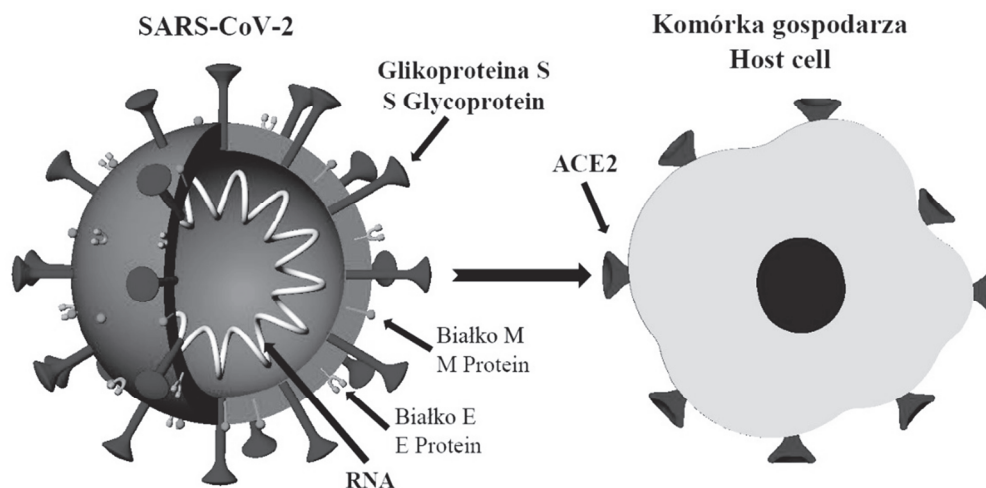
Fig. 1. Classification of coronaviruses

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [16] / the authors' own study based on [16]

Wirus SARS-CoV-2 (ang. *severe acute respiratory syndrome coronavirus 2*) należy do rodziny koronawirusów (*Coronaviridae*), podobnie jak wirus SARS-CoV, który był przyczyną epidemii w latach 2002 - 2003 czy też wirus MERS-CoV zidentyfikowany w 2012 r., który wywoływał ciężką chorobę układu oddechowego – bliskowschodni zespół niewydolności oddechowej (MERS). Inne wirusy z tej grupy powodują zwykle u ludzi zakażenia dróg oddechowych o łagodnym przebiegu [66].

SARS-CoV-2 jest wirusem otoczkowym, którego genom stanowi jednoniciowe RNA o dodatniej polarności. Replikacja wirusa rozpoczyna się od jego wnikięcia do ciała człowieka głównie poprzez komórki nabłonka dróg oddechowych i układu pokarmowego, posiadające na swojej powierzchni białko ACE 2 (konwertaza angiotensyny II), które jest receptorem dla wirusa [48]. Cechą charakterystyczną budowy wirusa jest „korona” zbudowana z wystającej na powierzchni cząstki wirusa glikoproteiny S. Łańcuchy tego białka tworzą „wypustki/kolce” wirusa, odpowiedzialne za rozpoznanie receptorów na powierzchni komórki gospodarza i wnikanie wirusa do jej wnętrza.

trza (rys. 2). Uwolnienie materiału genetycznego wirusa w komórce gospodarza oraz jego efektywne namnażanie się warunkuje obecność aktywnej proteazy M^{pro} zwanej też $3CL^{\text{pro}}$ (3-chymotrypsin-like protease). Po wnikięciu wirusa do komórki gospodarza następuje synteza jego komponentów i tworzenie nowych cząsteczek. Powstałe wiriony opuszczają zakażoną komórkę na drodze egzocytozy [48].



Rys. 2. Schemat budowy i wiązania do komórki gospodarza wirusa SARS-CoV-2

Fig. 2. Diagram of structure binding to the host cell of SARS-CoV-2 virus

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [48] / the authors' own study based on [48]

Wirion SARS-CoV-2 składa się z nukleokapsydu złożonego z białka N i pojedynczej nici RNA oraz lipidowo-białkowej otoczki zawierającej białka E, M i S. Wirus poprzez białko kolca S wiąże się z białkiem ACE2 (konwertaza angiotensyny typu II) na komórce gospodarza, co umożliwia mu dalszą infekcję. Poszukiwanie substancji blokujących enzym receptorowy ACE 2 może być istotne w zwalczaniu wirusa z uwagi na sposób jego wnikania do organizmu człowieka [48].

Bioaktywne składniki miodu

Naturalny miód pszczeli to słodki produkt wytwarzany przez pszczoły miodne *Apis mellifera* L. zarówno z nektaru roślin, jak i wydalin owadów wysysających sok z żywych części roślin [24]. Pod względem chemicznym miód to przesycony roztwór cukrów o bardzo złożonym i zmiennym składzie, zależnym od pochodzenia botanicznego i geograficznego [23, 55, 56]. Według Międzynarodowej Komisji ds. Miodu (International Honey Commission – IHC) [15] dopuszczalny zakres wilgotności wynosi $16,4 \div 20,0$ %, a zawartość głównych cukrów redukujących w miodzie, tj. fruktozy i glukozy wynosi odpowiednio: $31,2 \div 42,4$ % i $23 \div 32$ %. Miód zawiera ponad 180

różnych substancji, które można podzielić na dwie grupy: składniki główne – cukry, w tym glukoza i fruktoza oraz składniki pozostałe (dodatkowe) – aminokwasy, enzymy, witaminy, związki mineralne i polifenole [14]. To właśnie składniki z tej drugiej grupy, charakteryzujące się właściwościami przeciwbakteryjnymi i przeciwutleniającymi, kształtują całkowitą aktywność biologiczną miodu [7]. Substancje te nie są uwzględniane w rutynowej klasyfikacji miodów spadziowych i nektarowych (inaczej kwiatowych), w której stosuje się różne parametry fizykochemiczne, np. sumę glukozy i fruktozy (G + F) czy przewodnictwo elektryczne [26]. Więcej informacji o bioaktywności miodu dostarcza jego barwa odzwierciedlająca obecność składników pozostałych, takich jak polifenole, związki mineralne i pyłki [13]. Im barwa miodu jest ciemniejsza, tym wyższa zawartość związków fenolowych, skorelowana z wysokim potencjałem przeciwutleniającym i aktywnością przeciwbakteryjną [26]. Zawartość białka w miodzie jest bardzo mała i waha się pomiędzy 0,1 ÷ 0,5 %, przy czym może ono pochodzić z nektaru lub z wydzielin pszczoł. W skład frakcji białkowej wchodzi głównie enzymy, tj. oksydaza glukozowa, inwertaza (α -glukozydaza), katalaza, diastaza (α - i β -amylaza) i peroksydaza, które również uczestniczą w kształtowaniu przeciwbakteryjnej aktywności miodu [55].

Działanie przeciwbakteryjne miodu jest wypadkową wielu czynników, do których zalicza się takie cechy fizykochemiczne, jak: duża lepkość, duża zawartość cukrów, mała zawartość wody i jej niewielka biodostępność (a_w w zakresie 0,56 ÷ 0,62), niska kwasowość, jak również obecność składników chemicznych o działaniu przeciwbakteryjnym (tj. nadtlenku wodoru, defensyny-1 i polifenoli). Dzięki tym właściwościom nierozcieńczony miód ma zdolność do całkowitego hamowania rozwoju bakterii, co skutkuje niezwykłą trwałością tego produktu. Głównym czynnikiem przeciwbakteryjnym w miodach krajowych jest nadtlenek wodoru (H_2O_2), który powstaje w wyniku działania oksydazy glukozowej [55]. Enzym ten występuje naturalnie, ale jest nieaktywny w nierozcieńczonym miodzie ze względu na niskie pH [45]. Po rozcieńczeniu miodu oksydaza glukozowa jest aktywowana, utleniając endogenną glukozę powoduje powstanie nadtlenku wodoru, przy czym maksymalny poziom wytworzonego nadtlenku wodoru można uzyskać w wodnym roztworze o zawartości 30 ÷ 50 % miodu [45]. Obecność nadtlenku wodoru nie jest jedynym czynnikiem warunkującym aktywność przeciwbakteryjną miodów, co potwierdzają liczne badania, w których unieczynniono nadtlenek wodoru za pomocą katalazy [2, 17, 25], a miody pozbawione nadtlenku wodoru nadal wykazywały silne właściwości bakteriobójcze. Według niektórych badań wysoki poziom związków fenolowych w miodzie może przyczyniać się do jego działania przeciwbakteryjnego, przy czym za ważne czynniki uznano kwasy fenolowe i flawonoidy [39, 62]. Innymi substancjami odpowiadającymi za przeciwdrobnoustrojowe działanie miodu są metyloglioksal (MGO) w miodzie Manuka, lizozym, apidyna oraz w niektórych miodach odmianowych – tymol, eukaliptol, mentol i inne. Aktyw-

ność przeciwbakteryjna miodu różni się w zależności od jego rodzaju, pochodzenia geograficznego, warunków przetwarzania i przechowywania [23, 55].

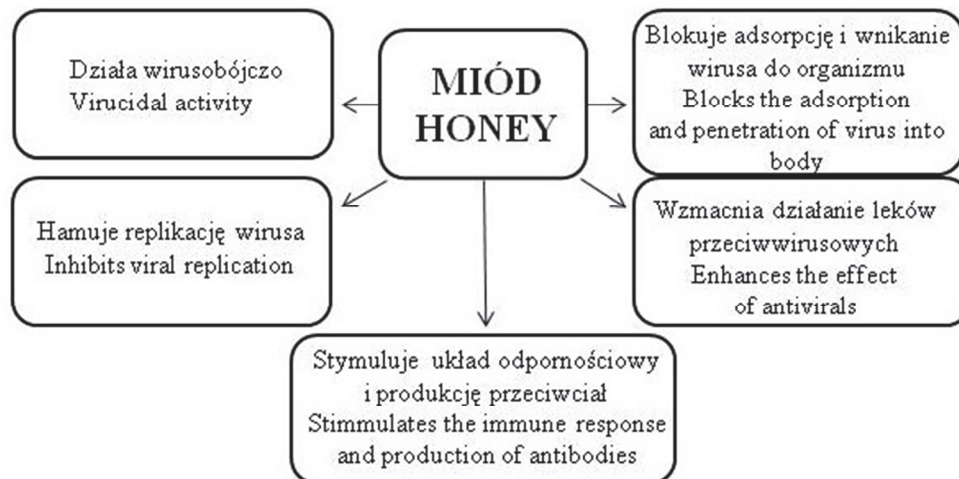
Działanie przeciwutleniające miodu to zdolność usuwania z organizmu nadmiaru wolnych rodników wywołujących stres oksydacyjny, będący przyczyną wielu chorób. Główne przeciwutleniacze obecne w miodzie należą do grupy polifenoli, których zawartość w miodzie waha się w przedziale $0,01 \div 50$ mg/kg i jest uzależniona od botanicznego pochodzenia nektaru [26]. W składzie frakcji polifenolowej występują głównie fenolokwasy oraz flawonoidy, które pochodzą z pyłku i nektaru. Do grupy flawonoidów występujących w miodzie należą: apigenina, kwercetyna, luteolina, chryzyna, kemferol, galangina, genisteina, pinocembryna i pinobanksyna. Z kolei wśród kwasów fenolowych wyróżnia się kwas galusowy, chlorogenowy, syringowy, wanilinowy, p-kumarowy, p-hydroksybenzoesowy i cytrynowy [21]. Aktywność przeciwutleniającą wykazują także aminokwasy i witaminy występujące w miodzie [14, 55].

Aktywność przeciwutleniająca miodów jest skorelowana z całkowitą zawartością polifenoli i zróżnicowana ze względu na ich odmianę. Ciemne miody jednokwiatowe (gryczany, wrzosowy, faceliowy) wykazują silniejsze właściwości przeciwutleniające w porównaniu z miodami wielokwiatowymi, podczas gdy miody jednokwiatowe o jasnej barwie (nawłociowy, mniszkowy, rzepakowy, akacjowy) charakteryzuje niższa aktywność przeciwutleniająca [21, 26].

Przeciwwirusowe działanie miodu

Aktywność przeciwwirusowa miodu nie jest przebadana w takim stopniu jak jego działanie przeciwdrobnoustrojowe w stosunku do wielu bakterii i grzybów. Przyjmuje się, że aktywność tę kształtują te same właściwości, które decydują o działaniu przeciwbakteryjnym miodu, w tym wysokie ciśnienie osmotyczne, niskie pH, zawartość nadtlenu wodoru oraz obecność związków fenolowych – kwasów fenolowych i flawonoidów [5, 55]. Miód wykazuje silne działanie przeciwwirusowe przeciwko patogenom wywołującym ciężkie zespoły oddechowe [31, 41]. Ponadto pozytywnie wpływa na układ odpornościowy, biorąc udział w indukcji produkcji przeciwciał, dojrzewaniu komórek odpornościowych czy stymulacji odpowiedzi immunologicznej. Dowiedziono też, że miód może hamować replikację wirusa, blokować adhezję i wnikanie do komórek gospodarza i może wzmacniać działanie leków przeciwwirusowych (rys. 3).

Wykazano, że miody Manuka, spadziowy, gryczany i akacjowy wykazują silne właściwości przeciw wirusowi grypy [5, 41]. Ponadto miody te działają synergistycznie w połączeniu ze znanymi lekami przeciwwirusowymi (zanamivir czy oseltamivir), wzmacniając ich działanie. Podobne synergistyczne działanie zaobserwowano podczas połączenia miodu z amantadyną [41]. Wykazano również, że miód w połączeniu z imbirem i czosnkiem silnie hamuje wirusa grypy, ponadto mieszanina ta aktywuje proliferację limfocytów [59]. Miód Manuka i miód koniczynowy hamował



Rys. 3. Potencjalne przeciwwirusowe właściwości miodu

Fig. 3. Potential antiviral properties of honey

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [41] / the authors' own study based on [41]

rozwój wirusa ospy wietrznej i półpaśca (*Varicella Zoster Virus* – VZV). Wykazano również, że miód Manuka z Australii i Nowej Zelandii hamował replikację wirusa grypy [61]. Badano również wpływ miodów wielokwiatowych na wirusa opryszczki pospolitej (*Herpes Simplex Virus*) w porównaniu z acyklowirem – znanym lekiem przeciwwirusowym. U pacjentów z opryszczką wargową leczonych miodem nastąpiło szybsze gojenie ran (aż o 43 %), krótszy czas występowania wykwitów (o 39 %) czy krótszy czas ataków bólowych (o 35 %) w porównaniu z acyklowirem [8]. Jeszcze lepsze wyniki uzyskano w przypadku leczenia miodem wirusa opryszczki narządów płciowych – rany goiły się o 59 % szybciej, ataki bólowe i czas występowania wykwitów zredukowano o 49 ÷ 50 %. Stwierdzono silne właściwości wirusobójcze miodów jednokwiatowych z Iranu wobec wirusa HIV [12]. Również przeciwwirusowe właściwości miodów zaobserwowano wobec wirusa różyczki (*Rubella Virus*) [47].

Składniki miodu kształtujące działanie przeciwwirusowe

Nadtlenek wodoru

W badaniach *in vitro* przeprowadzonych w 1977 r. potwierdzono, że nadtlenek wodoru (H_2O_2) silnie inaktywuje ludzki koronawirus 229E (HCoV-229E), a także wirusy grypy (typu A i B) [42]. Efektywność działania nadtlenu wodoru potwierdzono wobec kilku ludzkich wirusów, spośród których najbardziej wrażliwymi były koronawirus i wirusy grypy (A i B). H_2O_2 atakuje lipidową otoczkę tych wirusów, powodując

uwalnianie wolnych rodników tlenowych i niszczenie błony lipidowej, a ponadto indukuje wrodzoną przeciwwirusową odpowiedź zapalną poprzez nadekspresję receptora Toll-like 3 (TLR3) [19]. Stwierdzono, że ludzki koronawirus SARS-CoV-2 może przetrwać na powierzchniach od 2 h do 9 dni, natomiast H_2O_2 w stężeniu 0,5 % redukuje jego liczbę o ponad 4 logarytmy po 1 min kontaktu [36]. Wykazano, że wirus SARS-CoV-2 utrzymuje się przez 2 dni na błonach śluzowych makaków, a dopiero później wnika do dolnych dróg oddechowych, co może być istotnym czynnikiem w stosowaniu H_2O_2 i blokowaniu infekcji wirusowej [19]. Caruso i wsp. [19] rekomendują stosowanie nadtlenku wodoru do płukania gardła czy też w formie aerozolu do nosa na początkowych etapach zakażenia wirusem SARS-CoV-2 w warunkach leczenia domowego. Można przypuszczać, że konsumpcja miodu może wspomagać oczyszczanie gardła z cząstek wirusa i zapobiegać jego wnikaniu w głąb organizmu. Jednakże nie wykazano jeszcze eksperymentalnie przeciwwirusowych właściwości H_2O_2 obecnego w miodzie [5].

Związki fenolowe

Flawonoidy występujące w miodach i innych produktach pszczelich wykazują właściwości przeciwwirusowe (tab. 1), np. galangina efektywnie hamuje wnikanie i rozwój wirusa opryszczki oraz wirusa Cocksackie B, kwercetyna i rutyna – wirusa grypy, opryszczki, poliovirusa, wirusa paragrypy czy też β -koronawirusa (SARS-CoV) [9, 35, 37, 46]. Kwasy fenolowe miodów chronią komórki przed uszkodzeniem DNA w limfocytach indukowanym H_2O_2 [17]. Dowiedziono, że codzienne spożywanie miodu przez zdrowe osoby w ilości 1200 mg/kg masy ciała powoduje w organizmie wzrost endogennych przeciwutleniaczy, takich jak: reduktaza glutationu, witamina C czy β -karoten [33].

Tabela 1. Polifenole występujące w miodach o właściwościach przeciwwirusowych względem *Herpes Simplex Virus* (HSV1), *Dengue Virus* (DENV), *Zika Virus* (ZIKV) i *West Nile Virus* (WNV)

Table 1. Polyphenolic compounds present in honey with antiviral potential against *Herpes Simplex Virus* (HSV1), *Dengue Virus* (DENV), *Zika Virus* (ZIKV) and *West Nile Virus* (WNV)

Polifenole / Polyphenols	Wirus Virus	Literatura References
7-galoilokatechina / 7-galloyl catechin, kwas galusowy / gallic acid, 3-O- β -(6"-O-galoilo)-glukopiranozyd kemferolu / kaempferol 3-O- β -(6"-O-galloyl)-glucopyranoside, 3-O- β -(6"-O-galoilo)-glukopiranozyd kwercetyny / quercetin 3-O- β -(6"-O-galloyl)-glucopyranoside, kurkumina / curcumin, kwercetyna / quercetin, kemferol / kaempferol	HSV1	[9]
Kwercetyna / Quercetin	DENV	[35]
Delfinidyna / Delphinidin, galusan epigallokatechiny / epigallocatechin gallate	DENV, ZIKV, WNV	[60]
Rutyna / Rutin, kwercetyna / quercetin	DENV	[53]

W poszukiwaniach leku na COVID-19 szczególną rolę spełniają komputerowe metody modelowania molekularnego (badania *in silico*), stanowiące użyteczne narzędzie w określaniu potencjalnych interakcji na poziomie molekularnym. Jest to szybka technika pozwalająca identyfikować substancje potencjalnie aktywne w walce z różnymi patogenami, wykorzystywana powszechnie w skryningu substancji o potencjalnych właściwościach przeciwwirusowych. Zhang i wsp. [65] ustalili strukturę głównej proteazy wirusa SARS-CoV-2 (3CL^{pro}, M^{pro}), istotnej w jego replikacji i za pomocą modelowania komputerowego badali, które związki mogą hamować aktywność proteazy wirusa. Wykazano, że kempferol, kwercetyna, naringenina, kurkumina, 7-O-glukozyd apigeniny, katechina czy galusan epikatechiny mogą potencjalnie hamować główną proteazę, a tym samym zapobiegać replikacji wirusa [38, 65]. Hashem [31] zaobserwował, że 6 różnych związków wyizolowanych z miodu może potencjalnie hamować rozwój wirusa (kwas fenylomlekowy, ester fenetylowy kwasu kawowego (CAPE), kwas kawowy, chryzyna, galangina, lumichrom). Chen i Du [20] dowiedli, że hesperytyna oraz nikotynamina są potencjalnymi inhibitorami ACE2 i mogą być skuteczne w zwalczaniu SARS-CoV-2. Liczne flawonoidy, o potwierdzonych właściwościach przeciwwirusowych w badaniach *in vitro*, hamowały receptor ACE 2 gospodarza, przez to uniemożliwiały adhezję wirusa [46]. Uzyskane dane wymagają potwierdzenia w badaniach *in vitro* i w badaniach klinicznych.

Potencjalne mechanizmy działania miodu w terapii COVID-19

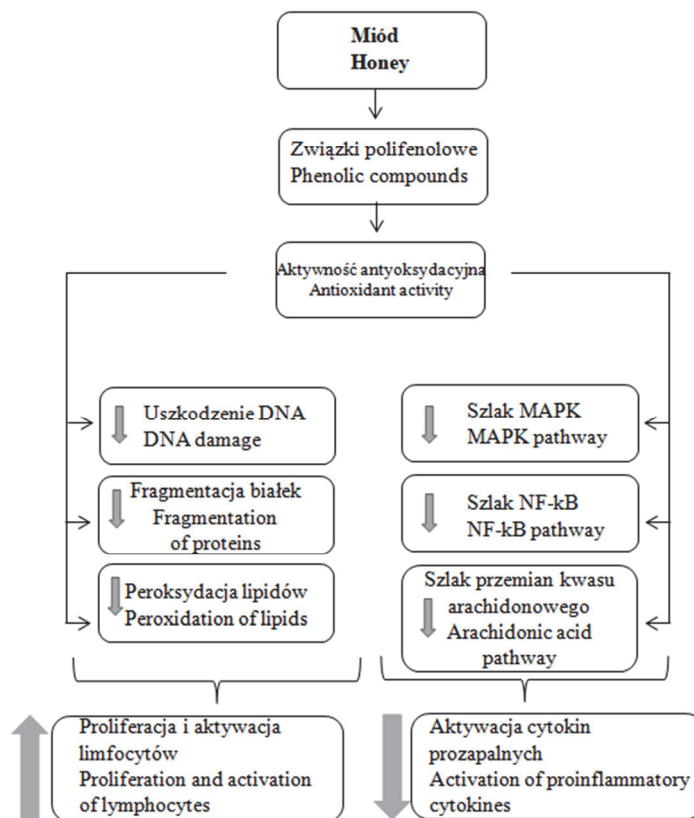
Łagodzenie stresu oksydacyjnego

Stres oksydacyjny to stan zakłóconej równowagi pomiędzy powstającymi w komórce wolnymi rodnikami a przeciwutleniaczami, prowadzący do uszkodzenia komórek. Stanowi on podłoże wielu chorób, w tym układu krążenia, nowotworów, neurodegeneracyjnych, sercowo-naczyniowych, związanych ze starzeniem [40]. Stres oksydacyjny ma też istotne znaczenie podczas inwazji wirusa do komórki poprzez nadmierną, niekontrolowaną reakcję układu odpornościowego na wnikający patogen [5]. Zaobserwowano, że najcięższy przebieg choroby COVID-19, wymagający terapii respiratorowej, związany jest z nadmierną odpowiedzią organizmu na infekcję wirusową, skutkujący niewydolnością oddechową. Następuje gwałtowne wydzielanie cytokin – białek pobudzających inne komórki układu immunologicznego do określonych reakcji oraz koordynujących odpowiedź organizmu na infekcję i wywołanie stanu zapalnego [5, 50]. Nadmierne wydzielanie cytokin powoduje tzw. burzę cytokinową, która w skrajnym przypadku może prowadzić do zgonu chorego. Odnotowano, że w 15 % przypadków jest to główna przyczyna zgonów z powodu SARS-CoV-2, szczególnie u osób z przewlekłymi stanami zapalnymi i z wieloma aspektami niedoboru odporności [50, 58]. Rosnąca wiedza na temat SARS-CoV-2 pozwala przypuszczać, że

odpowiednia dieta może wpływać na właściwą odporność immunologiczną organizmu [6].

Wzmacnianie układu odpornościowego

Wykazano, że miód skutecznie aktywuje układ odpornościowy, co może zmniejszać nasilenie objawów zapalenia płuc wywoływanych przez koronawirusa. Dodatek miodu do wody pitnej (22 g/l) powodował produkcję przeciwciał przeciw wirusowi ptasiej grypy H9N2 i zmniejszał stosunek liczby heterofili do limfocytów u przebiegów japońskich. Tym samym potwierdzono, że miód wpływa na poprawę odpowiedzi immunologicznej [11]. Wiadomo, że miód stymuluje układ odpornościowy poprzez zwiększenie proliferacji limfocytów T i B, wpływa na stymulację fagocytozy, produkcję istotnych cytokin prozapalnych z monocytów, takich jak: czynnik martwicy nowotworu (TNF), interleukiny – IL-1 czy IL-6 [1, 57]. Z drugiej strony wykazuje również



Rys. 4. Potencjalne mechanizmy działania miodu na układ odpornościowy

Fig. 4. Potential mechanisms of honey action on immune system

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [5] / the authors' own study based on [5]

działanie przeciwzapalne, hamujące ekspresję cytokin prozapalnych [44]. Tę podwójną immunomodulacyjną rolę miodu przypisuje się jego właściwościom przeciwutleniającym [44, 49], które redukują stres oksydacyjny (rys. 3).

Obecne w miodzie polifenole hamują stres oksydacyjny i ograniczają uszkodzenia istotnych składników komórkowych (lipidy, białka i DNA). Z drugiej strony ograniczają ekspresję genów kodujących cytokiny prozapalne (MAPK i NF- κ B) i blokują ich wydzielanie. Ponadto zahamowanie syntezy kwasu arachidonowego ogranicza utlenianie błony fosfolipidowej i redukuje powstawanie metabolitów (leukotrienów i prostaglandyn), które są ważnymi mediatorami stanów zapalnych [5] – rys. 4.

Zapobieganie wtórnym infekcjom bakteryjnym

Infekcje bakteryjne są częstym powikłaniem w COVID-19. Wykazano, że pacjenci chorzy na COVID-19 podatni są na wtórne infekcje bakteryjne, np. bakteryjne zapalenie płuc czy sepsę. Infekcje wirusowe, po których następuje wtórne zakażenie bakteryjne, stosunkowo często kończą się śmiercią. Bakteryjne koinfekcje płuc występują u 12 ÷ 19 % chorych na wirusa grypy H1N1 [33]. Właściwości przeciwbakteryjne miodu zarówno wobec bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych zostały potwierdzone przez wielu autorów [4, 17, 25, 26, 39]. Miód hamuje również wzrost szczepów metycylinoopornych (MRSA) *Staphylococcus aureus*, które mogą występować w szpitalach [30]. Miody mogą zatem hamować wzrost bakterii odpowiedzialnych za koinfekcje u chorych na COVID-19, np. *Streptococcus typhi*, *Staphylococcus aureus*, koagulazo-ujemny *Streptococcus* czy *Escherichia coli* [33].

Wpływ na choroby współistniejące

Choroba COVID-19 wywoływana przez wirusa SARS-CoV-2 powoduje nie tylko problemy ze strony układu oddechowego – płuc, ale również atakuje inne organy, takie jak: nerki, wątroba, serce, układ pokarmowy [5]. Organy te charakteryzują się wysoką ekspresją receptora ACE2, do którego przyłącza się wirus, wywołując toksyczność wielonarządową. Zaobserwowano, że u ok. 2 ÷ 11 % pacjentów chorych na COVID-19 występuje dysfunkcja wątroby, z czego 14 ÷ 53 % wykazuje podwyższoną aktywność enzymów wątrobowych: aminotransferazy alaninowej (ALT) i aminotransferazy asparatowej (AST), zwłaszcza przy ciężkim przebiegu choroby [34]. W wielu badaniach wykazano zwiększoną odpowiedź zapalną organizmu, pojawienie się ciałek apoptotycznych w obrębie serca, płuc, jelita cienkiego, co wskazuje, że zwalczanie COVID-19 będzie bardziej skuteczne przy połączeniu leków przeciwwirusowych z przeciwzapalnymi [34]. Ponadto skuteczne może być także stosowanie leków hepatoprotekcyjnych, które będą chronić komórki wątroby w trakcie kuracji antycovidowej [64].

Cukrzyca to jedna z chorób współistniejących, która może znacznie zwiększać śmiertelność chorych na COVID-19. Choroba ta istotnie wpływała na śmiertelność

pacjentów z wirusem grypy H1N1, wirusem SARS-CoV i MERS-CoV [33]. Potwierdzono w badaniach, że spożywanie miodu może mieć istotne znaczenie w leczeniu cukrzycy. W badaniach *in vivo* na szczurach, u których indukowano cukrzycę streptozotocyną, odnotowano, że dodatek miodu do ich diety powodował obniżenie stężenia glukozy, fruktozaminy i glikozylowanej hemoglobiny we krwi [28]. Badano również wpływ 3-miesięcznego spożywania miodu przez osoby chore na cukrzycę typu 1 i stwierdzono korzystne obniżenie poziomu glukozy, triacylogliceroli, cholesterolu całkowitego oraz lipoprotein o małej gęstości [43]. Miód może stabilizować poziom glukozy poprzez hamowanie białkowej fosfatazy tyrozynowej 1B, która osłabia tkankowe działanie insuliny w organizmie.

Nadciśnienie tętnicze i choroby układu krążenia to również choroby współistniejące, które przyczyniają się do ciężkiego przebiegu COVID-19. W badaniach 150 pacjentów chorych na COVID-19 zaobserwowano śmierć z powodu zapalenia mięśnia sercowego i zapaści krążeniowej (7 % pacjentów) lub zapalenia mięśnia sercowego powodujące cięższy przebieg choroby COVID-19 (33 % pacjentów) [50]. Spożywanie miodu może istotnie pozytywnie wpływać na układ krążenia, bowiem miód chroni serce poprzez poprawę metabolizmu lipidów, działanie przeciwutleniające, modulację ciśnienia krwi, przywracanie właściwego rytmu serca, właściwości przeciwstarzeniowe i osłabiające apoptozę komórek [18].

Stan badań klinicznych nad zastosowaniem miodu w leczeniu COVID-19

W dobie pandemii spowodowanej wirusem otoczkowym SARS-CoV-2, wywołującym chorobę COVID-19, prowadzone są badania nad potencjalnym zastosowaniem miodu w jej leczeniu. W wytycznych instytucji publicznych działających w ramach brytyjskiego Ministerstwa Zdrowia (National Institute for Health and Care Excellence – NICE oraz Public Health England – PHE) zalecono miód jako pierwszy środek leczenia ostrego kaszlu spowodowanego infekcją górnych dróg oddechowych, która jest podstawowym objawem choroby zakaźnej COVID-19 [47].

Skuteczność miodu w leczeniu COVID-19 naukowcy próbują udowodnić w nielicznych badaniach klinicznych (tab. 2). W egipskim badaniu retrospektywnym opisano stosowanie doustnego preparatu TaibUVID, który zawiera miód pszczeleli (15 ml), czarnuszkę (2 g lub 5 ml oleju z *Nigella sativa*) oraz rumianek (1 g), jako terapii uzupełniającej (u 13 chorych) lub podstawowej (u 7 chorych), a także jako środek profilaktyczny u 20 osób, które miały kontakt ze zdiagnozowanymi chorymi na COVID-19. Leczenie prowadzono od 2 do 20 dni. Typowe objawy, takie jak: łagodna biegunka, pocenie się czy hiperglikemia zaobserwowano tylko u 3 chorych. W związku z tym, że odmianowość miodu, a także miejsce zbioru ziół i sposób ich przechowywania istotnie

Tabela 2. Przegląd badań klinicznych z zastosowaniem miodu w leczeniu COVID-19

Table 2. Review of clinical trials using honey in treatment of COVID-19

Próba/Państwo Sample/Country	Badana grupa Study group	Leczenie Treatment	Badania Research	Wyniki Study outcomes	Lit. Ref.
Miód, czarnuszka, rumianek (TaibUVID)/Egipt Honey, <i>Nigella sativa</i> , chamomile (TaibUVID)/Egypt	Pacjenci z COVID-19 (n = 20), osoby mające kontakt z chorymi na COVID-19 (n = 20) Confirmed COVID-19 patients (n = 20), contacts of COVID-19 patients (n = 20)	TaibUVID doustnie i inhalacje ziołowe TaibUVID orally and herbal inhalations	Czas ustąpienia objawów, morfologia krwi, liczba infekcji na SARS-CoV-2 u osób z kontaktu Resolution time of symptoms, blood count profile, development of SARS-CoV-2 infections in contacts	Krótszy czas ustąpienia objawów, poprawa morfologii krwi, niższa zachorowalność na COVID-19 u osób z kontaktu Shorter resolution time of symptoms, improvement of the blood profile, lower incidence of COVID-19 in contacts	[27]
Miód/Egipt Honey/Egypt	Pacjenci z COVID-19 w wieku 5 - 75 lat (n = 1000) Patients with COVID-19 aged 5 - 75 (n = 1000)	E – miód (n = 500), K – terapia standardowa (n = 500) E – honey (n = 500) K – standard care (n = 500)	Objawy wyzdrowienia i klirens wirusowy w 14. dniu, stan płuc w 30. dniu, śmiertelność i klirens wirusowy w ciągu 30 dni / Symptoms of recovery and viral clearance on day 14, lung condition on day 30, mortality and viral clearance within 30 days	Brak danych No data	[54]

Miód, czarnuszka (MCZ)/Pakistan Honey, <i>Nigella sativa</i> (MCZ)/Pakistan	Dorośli (n = 313) z PS (n = 210) i PC (n = 103), K – placebo Adults (n = 313) with PS (n = 210) and PC (n = 103), K – placebo	MCZ (n = 107 PS + 50 PC) K – placebo (n = 103 PS + 53 PC)	Ustąpienie objawów, klirens wirusowy vs śmiertelność w ciągu 30 dni, powrót do normalnej aktywności, nasycenie tlenem Resolution of symptoms, viral clearance vs mortality within 30 days, resumption of normal activity, oxygen saturation badania kliniczne / clinical trials – NCT04347382	59-procentowa redukcja czasu ustąpienia objawów, szybsza regeneracja organizmu w grupie MCZ, szybszy klirens wirusowy, 4-krotnie zmniejszona śmiertelność, szybszy powrót do zdrowia (po 6 dniach u PS), osiągnięcie średniego nasycenia tlenem powyżej 90 % u PC (o 6 dni wcześniej), krótsza hospitalizacja u MCZ, brak skutków ubocznych kuracji / Resolution time of symptoms reduced 59 %, faster recuperation of the body in the MCZ group, faster virus clearance, mortality decreased 4 times, faster recovery (after 6 days in PS), mean oxygen saturation above 90 % achieved in PC (6 days earlier), shorter hospitalization in MCZ, no adverse treatment effects	[10]
--	--	--	---	--	------

Objaśnienia / Explanatory notes:

E – grupa eksperymentalna / experimental group, K – grupa kontrolna / control group, n – liczba pacjentów / number of patients, MCZ – miód z czarnuszką / honey with *Nigella sativa*, PS – pacjenci z umiarkowanym przebiegiem COVID-19 / moderate COVID-19 patients, PC – pacjenci z ciężkim przebiegiem COVID-19 / severe COVID-19 patients.

wpływają na ich właściwości, trudno jednoznacznie określić wpływ tego badania na leczenie COVID-19, gdyż pacjenci samodzielnie przygotowywali sobie preparaty z różnych miodów i ziół zbieranych z różnych miejsc [27].

Kolejne badanie kliniczne wykonano w Pakistanie, gdzie pacjentom podawano doustnie mieszankę miodu (1g/kg masy ciała/dzień) oraz proszek z czarnuszki (80 mg/kg masy ciała/dzień) – MCZ. Kurację prowadzono u osób z umiarkowanym lub ciężkim przebiegiem choroby przez 13 dni, a grupie kontrolnej podawano placebo. Leczenie MCZ było związane ze skróceniem czasu ustąpienia objawów u pacjentów z umiarkowanym przebiegiem choroby (4 dni w stosunku do 7 u osób otrzymujących placebo), u pacjentów z ciężkim przebiegiem (6 dni w stosunku do 13 u pacjentów otrzymujących placebo). Odnotowano 4-krotne obniżenie śmiertelności u pacjentów leczonych MCZ (4 % w stosunku do 18,87 %). Klirens wirusowy, czyli oczyszczanie się organizmu z cząstek wirusa był niższy (6 dni) w stosunku do grupy placebo (10 dni). Pacjenci z ciężkim przebiegiem choroby leczeni MCZ uzyskali wysycenie krwi tlenem > 90 % 6 dni wcześniej niż w grupie placebo [10, 27]. Również w Egipcie prowadzone są badania kliniczne, w których pacjenci chorzy na COVID-19 otrzymują miód (1g/kg masy ciała/dzień) przez 2 tygodnie. W tab. 2. przedstawiono badania kliniczne, które w tej chwili są prowadzone. Ich wyniki mają być podane w przyszłym roku. W oczekiwaniu na te wyniki warto, bez szkody dla zdrowia, włączyć miód i czarnuszkę do diety.

Podsumowanie

Liczne bezpośrednie i pośrednie dowody naukowe raportowane w wielu publikacjach wskazują na możliwość stosowania miodu jako terapii uzupełniającej lub zapobiegawczej w przypadku COVID-19. Spożywanie miodu może bezpośrednio pomóc w łagodzeniu przebiegu zakażenia COVID-19 dzięki jego potencjalnemu działaniu przeciwwirusowemu przeciwko SARS-CoV-2 lub pośrednio poprzez wzmocnienie odporności organizmu i łagodzenie przebiegu chorób współistniejących. Korzystne działanie miodu w zwalczaniu COVID-19 jest związane głównie z zawartością przeciwutleniających związków fenolowych. Dalsze badania przedkliniczne i badania kliniczne są pilnie potrzebne, aby wyjaśnić mechanizmy działania miodu przeciwko SARS-CoV-2. W oczekiwaniu na wyniki badań włączenie miodu do codziennej diety może przynieść wiele korzyści prozdrowotnych, a nade wszystko chronić przed zakażeniem lub łagodzić przebieg COVID-19.

Literatura

- [1] Abuharfeil N., Al-Oran R., Abo-Shehada M.: The effect of bee honey on the proliferative activity of human B-and T-lymphocytes and the activity of phagocytes. *Food Agric. Immunol.*, 1999, 11, 169-177.

- [2] Adcock D.: The effect of catalase on the inhibine and peroxide values of various honeys. *J. Apic. Res.*, 1962, 1, 38-40.
- [3] Ahmed S., Sulaiman S.A., Baig A.A., Ibrahim M., Liaqat S., Fatima S., Jabeen S., Shamim N., Othman N.H.: Honey as a potential natural antioxidant medicine: An insight into its molecular mechanisms of action. *Oxid. Med. Cell. Longev.*, 2018, #8367846.
- [4] Albaridi N.A.: Antibacterial potency of honey. *Int. J. Microbiol.*, 2019, #2464507.
- [5] Al-Hatamleh M.A.I., Hatmal M.M., Sattar K., Ahmad S., Mustafa M.Z., Bittencourt M.D.C., Mohamud R.: Antiviral and immunomodulatory effects of phytochemicals from honey against COVID-19: Potential mechanisms of action and future directions. *Molecules*, 2020, 25 (21), #5017.
- [6] Ali A.M., Kunugi H.: Propolis, bee honey, and their components protect against coronavirus disease 2019 (COVID-19): A review of *in silico*, *in vitro*, and clinical studies. *Molecules*, 2021, 26 (5), #1232.
- [7] Alvarez-Suarez J.M., Tulipani S., Díaz D., Estevez Y., Romandini S., Giampieri F., Damiani E., Astolfi P., Bompadre S., Battino M.: Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds. *Food Chem. Toxicol.*, 2010, 48 (8-9), 2490-2499.
- [8] Al-Waili N.S.: Topical honey application vs. acyclovir for the treatment of recurrent herpes simplex lesions. *Med. Sci. Monit.*, 2004, 10 (8), MT94-98.
- [9] Annunziata G., Zamparelli M.S., Santoro C., Ciampaglia R., Stornaiuolo M., Tenore G.C., Sanduzzi A., Novellino E.: Polyphenols have a role against coronavirus infection? An overview of *in vitro* evidence. *Front. Med.*, 2020, 7, #240.
- [10] Ashraf S., Ashraf S., Ashraf M., Imran M.A., Kalsoom L., Siddiqui U.N., Farooq I., Habib Z., Ashraf S., Ghufran M., Akram M.K., Majeed N., Zain-ul-Abdin, Akmal R., Rafique S., Nawaz K., Yousaf M.I.K., Ahmad S., Shahab M.S., Nadeem M.F., Azam M., Zheng H., Malik A., Ayyaz M., Mahmud T., Saboor Q.A., Ahmad A., Ashraf M., Izhar M.: Honey and *Nigella sativa* against COVID-19 in Pakistan (HNS-COVID-PK): A multi-center placebo-controlled randomized clinical trial. DOI: 10.1101/2020.10.30.20217364.
- [11] Babaei S., Rahimi S., Karimi T.M.A., Tahmasebi G., Khaleghi M.S.N.: Effects of propolis, royal jelly, honey and bee pollen on growth performance and immune system of Japanese quails. *Veter. Res. Forum*, 2016, 7 (1), 13-20.
- [12] Behbahani M.: Anti-HIV-1 activity of eight monofloral Iranian honey types. *PlosOne*, 2014, 9 (10), #0108195.
- [13] Bertoneclj J., Dobersek U., Jamnik M., Golob T.: Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chem.*, 2007, 105 (2), 822-828.
- [14] Bogdanov S.: Honey composition. In: *Book of Honey. Bee Product Science*, Wuhan, China, 2017.
- [15] Bogdanov S.: *Harmonized Methods of the International Honey Commission*. Bee Product Science, Muehlethurnen 2002.
- [16] Boozari M., Hosseinzadeh H.: Natural products for COVID-19 prevention and treatment regarding to previous coronavirus infections and novel studies. *Phytotherapy Research*, 2021, 35, 864-876.
- [17] Brudzynski K., Abubaker K., Miotto D.: Unraveling a mechanism of honey antibacterial action: Polyphenol/H₂O₂ – induced oxidative effect on bacterial cell growth and on DNA degradation. *Food Chem.*, 2012, 133 (2), 329-336.
- [18] Idrus R.B.H., Sainik N.Q.A.V., Nordin A., Saim A.B., Sulaiman N.: Cardioprotective effects of honey and its constituent: An evidence-based review of laboratory studies and clinical trials. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2020, 17 (10), #3613.
- [19] Caruso A.A., del Prete A., Lazzarino A.I., Capaldi R., Grumetto L.: Might hydrogen peroxide reduce the hospitalization rate and complications of SARS-CoV-2 infection? *Infect. Control Hosp. Epidemiol.*, 2020, 41 (11), 1360-1361.

- [20] Chen H., Du Q.: Potential natural compounds for preventing 2019-nCoV infection. Preprints, 2020. DOI: 10.20944/preprints202001.0358.v3.
- [21] Cianciosi D., Forbes-Hernández T.Y., Afrin S., Gasparri M., Reboredo-Rodríguez P., Manna P.P., Zhang J., Bravo Lamas L., Martínez Flórez S., Agudo Toyos P., Quiles J.L., Giampieri F., Battino M.: Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. *Molecules*, 2018, 23 (9), #2322.
- [22] World Health Organization: Coronavirus Disease (COVID-2019) Situation Reports. [on line]. Dostęp w Internecie [6.08.2020]: <https://www.who.int/emergencies>
- [23] Da Silva P.M., Gauche C., Gonzaga L.V., Oliveira A.C., Fett C.R.: Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem.*, 2016, 196, 309-323.
- [24] Dyrektywa Rady 2001/110/WE z dnia 20 grudnia 2001 r. odnosząca się do miodu. *Dz. U. L 10*, ss. 47-52, z 12.01.2002.
- [25] Dżugan M., Grabek-Lejko D., Swacha S., Tomczyk M., Bednarska S., Kapusta I.: Physicochemical quality parameters, antibacterial properties and cellular antioxidant activity of Polish buckwheat honey. *Food Bioscience*, 2020, 34, 100538.
- [26] Dżugan M., Tomczyk M., Sowa P., Grabek-Lejko D.: Antioxidant activity as biomarker of honey variety. *Molecules*, 2018, 23 (8), #2069.
- [27] El Sayed S.M., Aboonq M.S., El Rashedy A.G., Aljehani Y.T., El-Magd R.M.A., Okashah A.M., El-Anzi M.E., Alharbi M.B., El-Tahlawi R., Nabo M.M.H., Yousef R.S., Elshazley M., Abu-Elnaga M., Mahmoud H.S., El-Alaf H., Abdelrahman A.I., Abdel-Gawad A.R., Soliman T.M.: Promising preventive and therapeutic effects of TaibUVID nutritional supplements for COVID-19 pandemic: Towards better public prophylaxis and treatment (A retrospective study). *Am. J. Blood Res.*, 2020, 10 (5), 266-282.
- [28] Erejuwa O.O., Nwobodo N.N., Akpan J.L., Okorie U.A., Ezeonu C.T., Ezeokpo B.C., Nwadike K.I., Erhiano E., Abdul Wahab M.S., Sulaiman S.A.: Nigerian honey ameliorates hyperglycemia and dyslipidemia in alloxan-induced diabetic rats. *Nutrients*, 2016, 8 (3), #95.
- [29] Gibson P.G., Qin L., Puah S.H.: COVID-19 acute respiratory distress syndrome (ARDS): Clinical features and differences from typical pre-COVID-19 ARDS. *Med. J. Australia*, 2020, 213 (2), 54-56.
- [30] Grabek-Lejko D., Słowik J., Kasprzyk I.: Activity of selected honey types against *Staphylococcus aureus* methicillin susceptible (MSSA) and methicillin resistant (MRSA) bacteria and its correlation with hydrogen peroxide, phenolic content and antioxidant capacity. *Farmacia*, 2018, 66 (1), 37-43.
- [31] Hashem H.: *In Silico* approach of some selected honey constituents as SARS-CoV-2 main protease (COVID-19) inhibitors. *ChemRxiv*. Preprints, 2020. DOI: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.12115359.v2>.
- [32] Hashemipour M.A., Tavakolineghad Z., Arabzadeh S.A., Iranmanesh Z., Nassab S.A.: Antiviral activities of honey, royal jelly, and acyclovir against HSV-1. *Wounds*, 2014, 26, 47-54.
- [33] Hossain K.S., Hossain M.G., Moni A., Rahman M.M., Rahman U.H., Alam M., Kundu S., Rahman M.M., Hannan M.A., Uddin M.J.: Prospects of honey in fighting against COVID-19: Pharmacological insights and therapeutic promises. *Heliyon*, 2020, 6 (12), #05798.
- [34] Hung I.F.-N., Lung K.-C., Tso E.Y.-K., Liu R., Chung T.W.-H., Chu M.-Y., Ng Y.-Y., Lo J., Chan J., Tam A.R., Shum H.-P., Chan V., Wu A.K.-L., Sin K.-M., Leung W.-S., Law W.-L., Lung D.Ch., Sin S., Yeung P., Yip C.C.-Y., Zhang R.R., Fung A. Y.-F., Yan E.Y.-W., Leung K.-H., Ip J.D., Chu A.W.-H., Chan W.-M., Ng A.Ch.-K., Lee R., Fung K., Yeung A., Wu T.-Ch., Chan J.W.-M., Yan W.-W., Chan W.-M., Chan J.F.-W., Lie A.K.-W., Tsang O.T.-Y., Cheng V.Ch.-Ch., Que T.-L., Lau Ch.-S., Chan K.-H., To K.K.-W., Yuen K.-Y.: Triple combination of interferon beta-1b, lopinavir-ritonavir, and ribavirin in the treatment of patients admitted to hospital with COVID-19: An open-label, randomised, phase 2 trial. *Lancet*, 2020, 395 (10238), 1695-1704.

- [35] Jasso-Miranda C., Herrera-Camacho I., Flores-Mendoza L.K., Dominguez F., Vallejo-Ruiz V., Sanchez-Burgos G.G., Pando-Robles V., Santos-Lopez G., Reyes-Leyva J.: Antiviral and immunomodulatory effects of polyphenols on macrophages infected with dengue virus serotypes 2 and 3 enhanced or not with antibodies. *Infect. Drug Resist.*, 2019, 12, 1833-1852.
- [36] Kampf G., Todt D., Pfaender S., Steinmann E.: Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents. *J. Hosp. Infect.*, 2020, 104, 246-251.
- [37] Kaul T.N., Middleton E.Jr., Ogra P.L.: Antiviral effect of flavonoids on human viruses. *J. Med. Virol.*, 1985, 15 (1), 71-79.
- [38] Khaerunnisa S., Kurniawan H., Awaluddin R., Suhartati S., Soetjpto S.: Potential inhibitor of COVID-19 main protease (M^{pro}) from several medicinal plant compounds by molecular docking study. Preprints, 2020. DOI: 10.20944/preprints202003.0226.v1.
- [39] Kuś P.M., Szweda P., Jerković I., Tuberoso C.I.G.: Activity of Polish unifloral honey against pathogenic bacteria and its correlation with colour, phenolic content, antioxidant capacity and other parameters. *Lett. Appl. Microbiol.*, 2015, 62 (3), 269-276.
- [40] Liguori I., Russo G., Curcio F., Bulli G., Luisa Aran L., Della-Morte D., Gargiulo G., Testa G., Cacciatore F., Bonaduce D., Abete P.: Oxidative stress, aging, and diseases. *Clin. Interv. Aging*, 2018, 13, 757-772.
- [41] Lima W.G., Brito J.C.M., da Cruz Nizer W.S.: Bee products as a source of promising therapeutic and chemoprophylaxis strategies against COVID-19 (SARS-CoV-2). *Phytother. Res.*, 2021, 35 (2), 743-750.
- [42] Mentel R., Shirrmakher R., Kevich A., Drežin R.S., Shmidt I.: Inaktivatsiia virusov perekis'iu vodoroda (Virus inactivation by hydrogen peroxide). *Vopr. Virusol.*, 1977, (6), 731-733.
- [43] Meo S.A., Ansari M.J., Sattar K., Chaudhary H.U., Hajjar W., Alasiri S.: Honey and diabetes mellitus: Obstacles and challenges – road to be repaired. *Saudi J. Biol. Sci.*, 2017, 24, 1030-1033.
- [44] Miguel M.G., Antunes M.D., Faleiro M.L.: Honey as a complementary medicine. *Integr. Med. Insights*, 2017, 12, #1178633717702869.
- [45] Molan P.C.: The antibacterial activity of honey. *Bee World*, 1992, 73 (1), 5-28.
- [46] Muchtaridi M., Fauzi M., Khairul Ikram N.K., Mohd Gazzali A., Wahab H.A.: Natural flavonoids as potential angiotensin-converting enzyme 2 inhibitors for anti-SARS-CoV-2. *Molecules*, 2020, 25 (17), #3980.
- [47] Naggar Y.A., Giesy J.P., Abdel-Daim M.M., Ansari M.J., Al-Kahtani S.N., Yahya G.: Fighting against the second wave of COVID-19: Can honeybee products help protect against the pandemic? *Saudi J. Biol. Sci.*, 2021, 28 (3), 1519-1527.
- [48] Pawlik L., Śpiołek E., Fichna J., Tarasiuk A.: Charakterystyka wirusa SARS-CoV-2 i potencjalne farmakologiczne sposoby leczenia. *Postępy Biochemii*, 2020, 66 (2), 83-90.
- [49] Ranneh Y., Akim A.M., Hamid H.A., Khazaai H., Fadel A., Mahmoud A.M.: Stingless bee honey protects against lipopolysaccharide induced-chronic subclinical systemic inflammation and oxidative stress by modulating Nrf2, NF- κ B and p38 MAPK. *Nutr. Metab.*, 2019, 16, #15.
- [50] Ruan Q., Yang K., Wang W., Jiang L., Song J.: Clinical predictors of mortality due to COVID-19 based on an analysis of data of 150 patients from Wuhan, China. *Intensive Care Med.*, 2020, 46 (5), 846-848.
- [51] Samarghandian S., Farkhondeh T., Samini F.: Honey and health: A review of recent clinical research. *Pharmacognosy Res.*, 2017, 9 (2), 121-127.
- [52] Shahzad A., Cohrs R.J.: *In vitro* antiviral activity of honey against *Varicella Zoster virus* (VZV): A translational medicine study for potential remedy for shingles. *Transl. Biomed.*, 2012, 3 (2), #2.
- [53] Silva Ara, Morais S.M., Marques M.M.M., Lima D.M., Santos S.C.C., Almeida R.R., Vieira I.G.P., Guedes M.I.F.: Antiviral activities of extracts and phenolic components of two Spondias species against dengue virus. *J. Venomous Anim. Toxins Incl. Tropic. Diseases*, 2011, 17 (4), 406-413.


- [54] Tantawy M.A.: Efficacy of natural honey treatment in patients with novel coronavirus. [on line]. Dostęp w Internecie [6.08.2020]: <https://clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT04323345>.
- [55] Tichonow A.I., Bondarenko L.A., Jarnych T.G., Szpyczak O.S., Kowal W.M., Skrypnik-Tichonow R.I.: Miód naturalny w medycynie i farmacji. Pochodzenie, właściwości, zastosowanie, preparaty lecznicze. Wyd. Sądecki Bartnik, Stróże 2017.
- [56] Tomczyk M., Tarapatsky M., Dżugan M.: The influence of geographical origin on honey composition studied by Polish and Slovak honeys. Czech J. Food Sci., 2019, 37 (4), 232-238.
- [57] Tonks A.J., Cooper R.A., Jones K.P., Blair S., Parton J., Tonks A.: Honey stimulates inflammatory cytokine production from monocytes. Cytokine, 2003, 21, 242-247.
- [58] Tufan A., Güler A.A., Matucci-Cerinic M.: COVID-19, immune system response, hyperinflammation and repurposing an tirheumatic drugs. Turk. J. Med. Sci., 2020, 50, 620-632.
- [59] Vahed H., Batool Jafri S.: Propagation of influenza virus in lymphocytes determine by antiviral effects of honey, ginger and garlic decoction. J. Antivir. Antiretrovir., 2016, 8, #1.
- [60] Vázquez-Calvo Á., Jiménez de Oya N., Martín-Acebes M.A., Garcia-Moruno E., Saiz J.C.: Antiviral properties of the natural polyphenols delphinidin and epigallocatechin gallate against the flaviviruses West Nile virus, Zika virus, and Dengue virus. Front Microbiol., 2017, 8, #1314.
- [61] Watanabe K., Rahmasari R., Matsunaga A., Haruyama T., Kobayashi N.: Anti-influenza viral effects of honey *in vitro*: Potent high activity of manuka honey. Arch. Med. Res., 2014, 45, 359-365.
- [62] Weston R.J., Mitchell K.R., Allen K.L.: Antibacterial phenolic components of New Zealand manuka honey. Food Chem., 1999, 64 (3), 295-301.
- [63] World Health Organization: WHO Timeline – COVID-19. [on line]. WHO. Dostęp w Internecie [6.08.2020]: <https://www.who.int/news/item/27-04-2020-who-timeline---covid-19>
- [64] Xu Z., Shi L., Wang Y., Zhang J., Huang L., Zhang C., Liu S., Zhao P., Liu H., Zhu L., Tai Y., Bai C., Gao T., Song J., Xia P., Dong J., Zhao J., Wang F.S.: Pathological findings of COVID-19 associated with acute respiratory distress syndrome. Lancet Respir. Med., 2020, 8 (4), 420-422.
- [65] Zhang L., Lin D., Sun X., Curth U., Drosten C., Sauerhering L., Becker S., Rox K., Hilgenfeld R.: Crystal structure of SARS-CoV-2 main protease provides a basis for design of improved α -ketoamide inhibitors. Science, 2020, 368 (6489), 409-412.
- [66] Zhou P., Yang X.-L., Wang X.-G., Hu B., Zhang L., Zhang W., Si H.-R., Zhu Y., Li B., Huang Ch.-L., Chen H.-D., Chen J., Luo Y., Guo H., Jiang R.-D., Liu M.-Q., Chen Y., Shen X.-R., Wang X., Zheng X.-S., Zhao K., Chen Q.-J., Deng F., Liu L.-L., Yan B., Zhan F.-X., Wang Y.-Y., Xiao G.-F., Shi Z.-L.: A pneumonia outbreak associated with a new coronavirus of probable bat origin. Nature, 2020, 579, 270-273.

POSSIBLE APPLICATIONS OF HONEY IN COVID-19 TREATMENT – POTENTIAL MECHANISMS OF ACTION AND OVERVIEW OF CLINICAL TRIALS

S u m m a r y

COVID-19 is a new infectious respiratory disease caused by the SARS-CoV-2 virus, a pathogen belonging to the *Coronaviridae* family, which is a causative agent of worldwide pandemic. Currently there are no approved treatments for COVID-19 and the only way to prevent pandemic is mass vaccination. At the same time the search for a cure for COVID-19 is ongoing all over the world; there are mainly tested the known therapeutic substances, including natural products. This group also includes honey, a natural product known for its antibacterial, antiviral and immunomodulatory properties. The antiviral properties of honey consist in its virucidal activity, inhibition of viral replication, blocking adhesion and penetration

into the host cells, activation of immune response and induction of antibodies along with enhancing the antivirals. Honey's antiviral activity results from the naturally occurring components in honey, mainly flavonoids, phenolic acids and hydrogen peroxide. The variety-dependent antioxidant activity of honeys is correlated with the total content of polyphenols. Dark monofloral honeys (buckwheat, heather, phacelia) show stronger antioxidant properties compared to multifloral honeys and light-coloured monofloral honeys (goldenrod, dandelion, rape, acacia). In *in vitro* and *in silico* studies honey and its bioactive ingredients have been shown to be effective in killing SARS-CoV-2, but there is still no evidence that honey is effective in fighting COVID-19. Potential mechanisms of honey action in COVID-19 therapy include: reducing oxidative stress, strengthening the immune response, preventing secondary infections and alleviating the symptoms of comorbidities. In the paper there is a review of the current scientific research, including clinical trials focused on applying honey to treat COVID-19.

Key words: SARS-CoV-2, COVID-19, honey, antiviral properties, clinical trials 

IWONA SZYMAŃSKA, ANNA ŻBIKOWSKA,
KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, MAŁGORZATA KOWALSKA

CHARAKTERYSTYKA MODELOWYCH EMULSJI TYPU O/W Z DODATKIEM ZAGĘSZCZONEGO WODNEGO EKSTRAKTU Z DZIKIEGO DORSZA

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu wielkości dodatku zagęszczonego, wodnego ekstraktu z dzikiego dorsza na charakterystykę fizyczną modelowych emulsji typu O/W. Badano próbki zawierające 0, 4, 6, 8 i 10 % preparatu. Wyznaczono współczynniki konsystencji (wiskozymetrem rotacyjnym), średnią wielkość cząstek (pod mikroskopem optycznym), współczynniki dyspersji, stabilność wirówkową, stabilność termiczno-wirówkową oraz indeksy niestabilności emulsji (testem LUMiSizer). Przeprowadzono test przechowalniczy, którym analizowano profile transmisji światła przez próbki przechowywane w temp. 4, 20 lub 40 °C przez 1, 4, 7, 10 i 14 dni. Wykazano, że wprowadzenie preparatu z dorsza do modelowych emulsji spowodowało wzrost średniej wielkości cząstek i współczynnika konsystencji emulsji oraz zmniejszenie wielkości współczynnika dyspersji w porównaniu z próbą kontrolną (bez udziału białka). Wszystkie emulsje były stabilne w teście wirówkowym, natomiast te z dodatkiem preparatu uległy niewielkiemu rozwarstwieniu w teście termiczno-wirówkowym. Na trwałość emulsji w czasie wpływ miały zarówno obecność preparatu w ich składzie, jak i temperatura przechowywania. Zastosowany preparat wydłużył trwałość emulsji. Próbki termostatowane w temp. 40 °C charakteryzowały się najniższą stabilnością przechowalniczą – odwracalne i nieodwracalne zjawiska destabilizacji zachodziły w nich najintensywniej. Wykazano możliwość zagospodarowania odpadów branży rybnej do produkcji emulsji niskotłuszczowych.

Słowa kluczowe: emulsje typu O/W, białko z ryb, współczynnik dyspersji, test LUMiSizer, stabilność

Wprowadzenie

Rozwój naukowo-badawczy i technologiczny w zakresie układów emulsyjnych powoduje wzrost ich znaczenia w przemyśle spożywczym. Emulsje stanowią półpro-

*Mgr I. Szymańska, prof. dr hab. inż. A. Żbikowska, dr hab. inż. K. Marciniak-Łukasiak, Katedra Technologii i Oceny Żywności, Instytut Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, prof. dr hab. M. Kowalska, Katedra Zarządzania i Jakości Produktu, Wydz. Inżynierii Chemicznej i Towaroznawstwa, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, ul. B. Chrobrego 27, 26-600 Radom.
Kontakt: anna_zbikowska@sggw.edu.pl*

dukt lub pełnowartościowy produkt po zemulgowaniu składników i dodatków przewidzianych recepturą i/lub pełnią funkcję nośników składników funkcjonalnych (np. witamin). Emulsje typu O/W powstają w procesie homogenizacji, podczas którego następuje zdyspersgowanie fazy olejowej (w postaci jak najmniejszych cząstek) w całej objętości fazy wodnej, w obecności substancji obniżających napięcie międzyfazowe i stabilizujących układ. Pod względem kinetycznym tak otrzymane układy są stabilne, a pod termodynamicznym – labilne [13, 15]. Na właściwości emulsji w czasie ich przechowywania wpływają różne czynniki: surowce i substancje dodatkowe (np. olej, emulgator, zagęstnik), parametry technologiczne (np. intensywność i czas homogenizacji), warunki przechowywania czy też stosowania (np. gradient temperatury) [20]. Ze względu na wagę zagadnienia podejmowane są próby zwiększania albo stabilności emulsji, albo ich wartości żywieniowej, np. poprzez zastosowanie oleju z dużą zawartością NNKT, zwłaszcza z grupy *n-3* bądź dodatek białek niekonwencjonalnych, np. z alg morskich [11, 14, 23].

Podczas przetwórstwa ryb generowane są znaczne ilości produktów ubocznych (stanowiące nawet ponad 50 % pierwotnej masy ryb), które zwykle są wykorzystywane do produkcji pasz dla zwierząt bądź utylizowane jako odpady. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie możliwościami stosowania produktów ubocznych przemysłu rybnego w produkcji spożywczej. Wynika to m.in. ze zmniejszenia podaży dzikich ryb morskich oraz wzrostu zapotrzebowania na żywność ze składnikami pochodzącymi z roślin i zwierząt morskich, spowodowanego wzrastającą populacją ludności o większej świadomości żywieniowej, mającą przekonanie o korzystnych skutkach zdrowotnych wywołanych spożywaniem produktów morskich [1, 2].

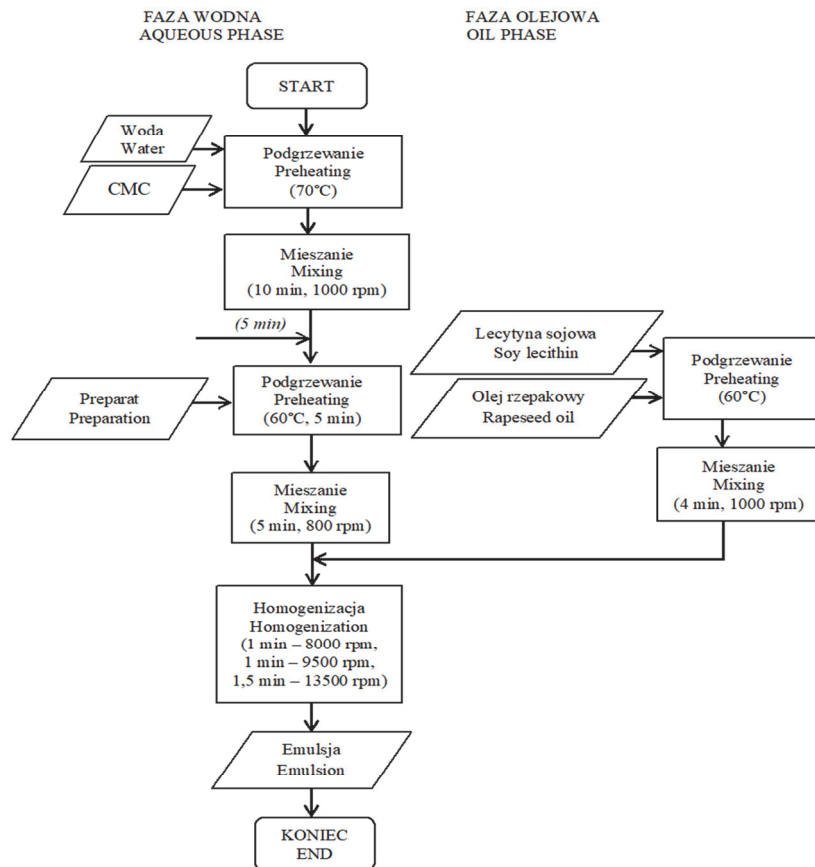
Ważnym przedmiotem badań naukowych są dodatki smakowe pozyskane z owoców morza i ryb oraz preparaty białka rybnego (FPP, ang. *Fish Protein Powder*) o dużej wartości żywieniowej (źródło wszystkich niezbędnych aminokwasów). FPP charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami technologicznymi (np. emulgującymi czy żelującymi), w związku z czym mogą pełnić istotną funkcję w projektowaniu nowych produktów spożywczych [21].

Celem pracy było określenie wpływu wielkości dodatku zagęszczonego, wodnego ekstraktu z dzikiego dorsza morskiego na właściwości fizyczne niskotłuszczowych emulsji modelowych.

Material i metody badań

Material do badań stanowiło pięć emulsji modelowych O/W (30/70 v/v). Jako fazę olejową zastosowano rafinowany olej rzepakowy (Kruszwica S.A., Polska). Emulsje stabilizowano lecytyną sojową, pełniącą funkcję emulgatora (The Solae Company, USA) oraz karboksymetylocelulozą sodową – CMC (Ashland Global Specialty Chemical Inc., USA), zagęszczającą otrzymane układy. Stężenia emulgatora i zagęstnika

były stałe i wynosiły odpowiednio: 5 i 1 % (m/m). Czynnikiem różnicującym próbki (K, R4, R6, R8, R10) był dodatek preparatu (zagęszczonego ekstraktu wodnego) z dzikiego dorsza morskiego ProBase™ 1001 (Danish Fish Protein A/S, Dania) w ilościach 0, 4, 6, 8 i 10 % (m/m). Skład recepturowy emulsji opracowano na podstawie literatury przedmiotu i badań własnych. Wykluczono stężenie preparatu mniejsze niż 4 % (m/m), ze względu na zbyt małą zawartość białka w układzie, oraz stężenie większe niż 10 % (m/m), z powodu trudności w przygotowaniu emulsji. Zastosowano zmienną ilość wody, której udział stanowił odpowiednio: 64, 60, 58, 56, 54 %. Wielkości te były uwarunkowane zastosowanymi ilościami preparatu i potrzebą wytworzenia wszystkich emulsji modelowych o jednakowej masie – 100 g.



Rys. 1. Schemat blokowy technologii emulsji olej w wodzie

Fig. 1. Block diagram of technology of oil-in-water emulsion

Technologię przygotowania emulsji zoptymalizowano na podstawie badań wstępnych (rys. 1). Fazę wodną wszystkich emulsji wytwarzano w temp. ok. 70 °C poprzez zmieszanie wody destylowanej i CMC. Proces trwał 10 min, a szybkość mieszania wynosiła 1000 rpm (mieszadło elektromagnetyczne ES 21H, WIGO, Polska). Następnie po 5 min dodawano preparat białka i mieszano przez kolejne 5 min przy 800 rpm. Fazę olejową przygotowano przez zmieszanie oleju rzepakowego z lecytyną sojową, ogrzanie układu do ok. 60 °C i mieszanie przez 4 min przy 1000 rpm. Emulsje wytwarzano przez dodanie fazy olejowej do fazy wodnej. Homogenizację faz prowadzono w trybie ciągłym przy użyciu homogenizatora Ultra-Turrax T25 (IKA Labor-technik, Niemcy). Proces trwał łącznie 3,5 min. W tym czasie zmieniano intensywność homogenizacji. Przed właściwymi badaniami otrzymane próbki emulsji termostatowano w temp. 20 ± 1 °C przez ok. 24 h.

Średnią wielkość cząstek emulsji określano za pomocą mikroskopu optycznego połączonego z kamerą OPTA-Tech MB 300 (przy powiększeniu 600×). Pomiaru dokonywano przy użyciu oprogramowania OptaView 7.0. Wyniki końcowe stanowiły średnie z 50 pomiarów. Współczynnik dyspersji (k) obliczano z równania:

$$k = (a - b)/c$$

gdzie: a – największa kropla tłuszczu w 90 % wszystkich cząstek, b – największa kropla tłuszczu w 10 % wszystkich cząstek, c – największa kropla tłuszczu w 50 % wszystkich cząstek [10, 16].

Współczynnik konsystencji K [$\text{Pa}\cdot\text{s}^n$] wyznaczano na podstawie krzywych płynięcia otrzymanych w teście lepkości i opisano potęgowym modelem matematycznym Ostwalde'a Waele'a. Test lepkości prowadzono przy wzrastającej co 10 s^{-1} prędkości ścinania (od 10 do 250 s^{-1}) za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Brookfield DV3T (Brookfield Eng. Lab., Inc., USA) z użyciem wrzeciona DIN-86 [6]. Wykonano trzy pomiary każdej z próbek.

Ocenę stabilności wirówkowej emulsji modelowych prowadzono poprzez wirowanie próbek (wirówka MPW-352, MPW Med. Instruments, Polska) przez 30 min przy 3000 rpm. Układ uznawano za stabilny wówczas, gdy sensorycznie nie obserwowano zmian w strukturze emulsji po wirowaniu.

Termiczno-wirówkową stabilność emulsji wyznaczano w teście dwuetapowym. W pierwszym etapie emulsje ogrzewano w temp. 100 ± 2 °C w suszarce laboratoryjnej SUP-100M (ZALIMP, Polska) przez 30 min. W drugim etapie próbki ochłodzone do temp. 20 ± 1 °C wirowano przy użyciu wirówki MPW-352 (Med. Instruments, Polska) przez 5 min, przy 1815 rpm. Miarą stabilności termiczno-wirówkowej badanych układów był stosunek masy nierozwarstwionej próbki po wirowaniu do całkowitej masy próbki przed wirowaniem. Emulsje, w których nie zaobserwowano separacji faz miały stabilność równą 100 % [8].

Ocenę stabilności emulsji i wyznaczenie kinetyki destabilizacji przygotowanych układów wykonywano w czasie ich przechowywania (w temp. 4, 20 i 40 °C) za pomocą analizatora dyspersji LumiSizer 612 (LUM GmbH, Niemcy). Zastosowana metoda polega na pomiarach natężenia transmitowanego przez próbkę światła w bliskiej podczerwieni (NIR), które oświetla próbkę w całej wysokości, a światło przechodzące jest wykrywane przez detektory. Rejestrowane profile transmisji odpowiadają zmianom stężenia cząstek w danym położeniu próbki. Niska transmisja oznacza duże stężenie cząstek, a wysoka – małe stężenie cząstek. Próbki emulsji modelowych umieszczano w komorze pomiarowej i poddawano analizie przy następujących parametrach: siła odśrodkowa – 4000 rpm, współczynnik świetlny – 1,0, długość fali – $\lambda = 870$ nm, temp. – 25 ± 1 °C, interwał, czyli czas rejestracji profili transmisji – 10 s, całkowity czas trwania analizy – 50 min [7, 23]. Emulsje badano po 1, 4, 7, 10 i 14 dniach przechowywania w temp. 4, 20 i 40 °C. Analizę stabilności każdego wariantu przeprowadzono w dwóch powtórzeniach. Na podstawie analizy profili rozkładu natężenia światła przechodzącego, w funkcji czasu i położenia, wzdłuż całej próbki (w różnych warunkach temperaturowych) określano zjawiska destabilizacji zachodzące w danej emulsji oraz wyznaczano indeksy niestabilności emulsji (oprogramowanie SEPView).

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą programu Statistica 13.1 (TIBCO Software Inc., USA). Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA), przy czym testem Fishera wyznaczono istotność różnic między wartościami średnimi, a testem Tukeya określono grupy jednorodne. Ponadto przeprowadzono analizę skupień w celu klasyfikacji poszczególnych wariantów emulsji modelowych (obiektów) według wielkości badanych parametrów fizycznych (zmiennych). Zastosowano: odległość euklidesową jako miarę odległości pomiędzy obiektami, metodę aglomeracyjną jako metodę klasyfikacji obiektów, metodę Warda jako zasadę wiązania skupień/obiektów, indeks Bakera i Huberta (G2 – poszukiwanie lokalnych maksimumów) do określenia liczby skupień. Na podstawie przeprowadzonej analizy uzyskano przynależność obiektów do skupień, wyliczono średnie wartości zmiennych oraz współczynniki zmienności.

Wyniki i dyskusja

Wielkość cząstek i ich rozkład determinują jakość emulsji, np. trwałość, cechy reologiczne czy sensoryczne i wpływają na charakterystykę uwalniania substancji. Im mniejsze i bardziej równomierne są rozmiary cząstek, tym większa jest stabilność emulsji. O charakterystyce takich układów decyduje wiele czynników, które w zależności od warunków często generują odmienne rezultaty. Są one związane z jakością i ilością stosowanych surowców/dodatków, jak i z parametrami przygotowania emulsji [3, 13].

Stwierdzono, że wprowadzenie zagęszczonego ekstraktu z dorsza do emulsji modelowych spowodowało wzrost lepkości układów i średniej wielkości cząstek oraz zmniejszenie wielkości współczynnika dyspersji w porównaniu z próbą kontrolną ($p < 0,05$) – tab. 1., rys. 2. Wykazano, że emulsje z dodatkiem preparatu na poziomie 4, 6 i 8 % nie różniły się statystycznie istotnie pod względem rozkładu i wielkości cząstek ($p > 0,05$). Wykazano, że układy R4, R6 i R8 charakteryzowały się średnio o ok. 75 % większymi cząstkami oraz o ok. 33 % niższym współczynnikiem dyspersji w porównaniu z wariantem kontrolnym. Natomiast w przypadku emulsji R10, najbardziej różniącej się od pozostałych, stwierdzono ok. 2,5-krotny wzrost średniej wielkości cząstek (w porównaniu z próbą K). Z kolei średnie wartości współczynnika dyspersji, nawet w układach z 10-procentowym udziałem preparatu, nie przekroczyły wartości 1,82, cechującej emulsję kontrolną (rys. 2). Kowalska i wsp. [9] wykazały, że stosunkowo niskie wartości współczynnika dyspersji mogą świadczyć o zbliżonych wielkościach cząstek w całej objętości danego układu.

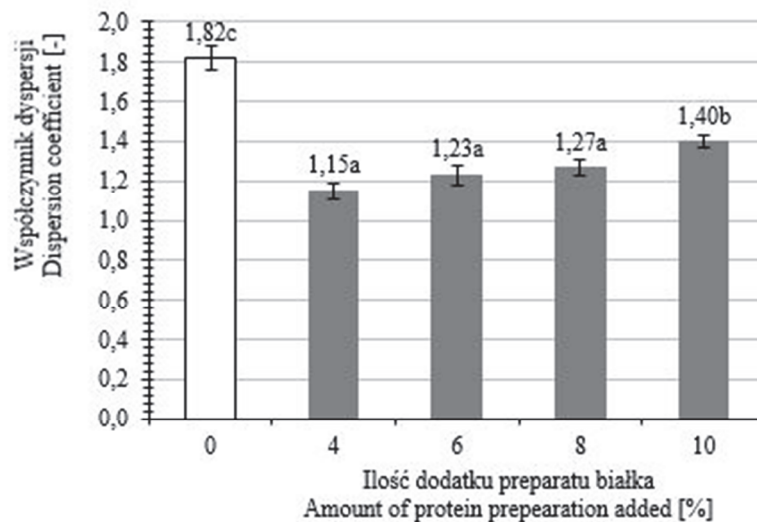
Lepkość emulsji, wyrażona za pomocą współczynnika konsystencji, wzrastała wraz ze zwiększaniem stężenia preparatu w układzie (tab. 1). Zmiany właściwości reologicznych emulsji są związane ze zmianami wielkości cząstek i warunkują trwałość tej dyspersji w różnych warunkach przechowywania [17]. Rozwarstwianiu emulsji można zapobiec poprzez zmniejszenie wielkości cząstek, różnicę gęstości faz oraz zwiększenie lepkości fazy ciągłej [19].

Tabela 1. Wielkość cząstek i lepkość modelowych emulsji z dodatkiem preparatu z dzikiego dorsza
Table 1. Size of particles and viscosity of model emulsions with addition of wild cod preparation

Rodzaj próbki Type of sample	Średnia wielkość cząstek / Average size of particles [μm]	Minimalna wielkość cząstek / Minimum size of particles [μm]	Maksymalna wielkość cząstek Maximum size of particles [μm]	Współczynnik konsystencji Consistency coefficient [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
K	$1,71^a \pm 0,06$	$0,62^a \pm 0,01$	$4,19^a \pm 0,07$	$13,26^a \pm 0,46$
R4	$2,88^b \pm 0,04$	$0,71^a \pm 0,02$	$4,28^a \pm 0,06$	$18,78^b \pm 0,61$
R6	$2,98^b \pm 0,05$	$1,14^b \pm 0,03$	$5,25^b \pm 0,06$	$22,35^c \pm 0,40$
R8	$3,16^b \pm 0,04$	$1,20^b \pm 0,03$	$5,34^b \pm 0,09$	$24,86^d \pm 0,52$
R10	$4,28^c \pm 0,03$	$1,32^b \pm 0,02$	$8,61^c \pm 0,07$	$26,52^e \pm 0,44$

Objaśnienia / Explanatory notes:

K – próba kontrolna / control sample; R4, R6, R8, R10 – próby emulsji z dodatkiem preparatu z dzikiego dorsza w ilości odpowiednio: 4, 6, 8 i 10 % / emulsion samples with addition of 4, 6, 8 and 10 % of wild cod preparation; a, b, c... – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / mean values in columns denoted by different letters differ statistically significantly ($p < 0.05$).



Objaśnienia / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli jak pod tab. 1 / Explanation of symbols as in Tab. 1. Na rysunku przedstawiono wartości średnie (w postaci słupków) i odchylenia standardowe (w postaci odcinków) / Figure shows mean values (bars) and standard deviations (line segments).

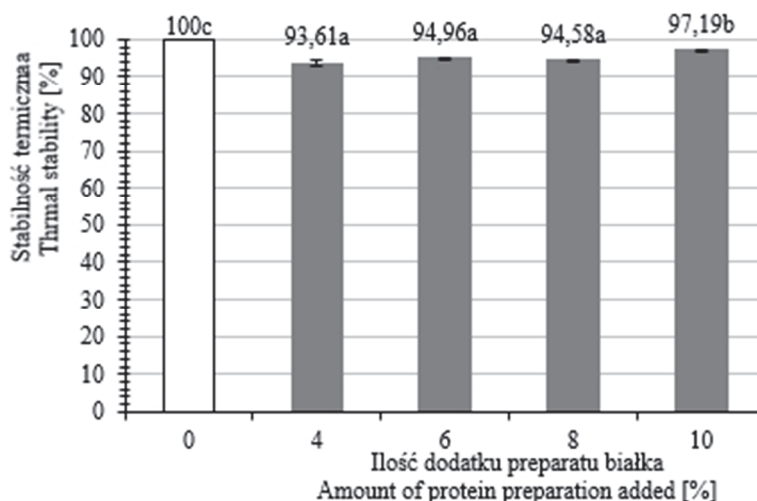
Rys. 2. Współczynnik dyspersji modelowych emulsji z dodatkiem preparatu z dzikiego dorsza

Fig. 2. Dispersion coefficient of model emulsions with addition of wild cod preparation

Wielkość dodatku zagęszczonego ekstraktu wodnego z dorsza wpływała na stopień dyspersji oleju w układzie. Im większe było stężenie preparatu w emulsji, tym bardziej utrudniona była dyspersja fazy olejowej (stwierdzono wzrost wielkości współczynnika konsystencji i rozmiarów cząstek) – rys. 2. Generalnie wzrost lepkości emulsji powodują substancje o właściwościach zagęszczających, pęcherzyki powietrza, stopień dyspersji (charakter drobnodispersyjny układu) czy duża lepkość fazy ciągłej [12, 17]. Białka (biopolimery) wprowadzone do fazy ciągłej emulsji, w której powierzchnia rozproszonych kropelek oleju jest już zaadsorbowana emulgatorem lub zagęstnikami, mogą bezpośrednio lub pośrednio oddziaływać na te substancje, wpływając na stabilność emulsji [4].

Według Tadrosa [25] testy wirówkowe działające na zasadzie siły odśrodkowej należą do grupy podstawowych metod oceny stabilności układu dyspersyjnego. Ich połączenie z testami temperaturowymi umożliwia skuteczne rozszerzenie zakresu analizy. Badane emulsje modelowe nie rozwarstwiły się w teście wirówkowym przy zadanych warunkach oddziaływania siły odśrodkowej (3000 rpm, 30 min), co świadczy o ich wysokiej stabilności.

Pod względem termodynamicznym emulsje typu O/W wykazują szczególną skłonność do destabilizacji, gdyż napięcie międzyfazowe jest wysokie i układ dąży do jego obniżenia (rozdziła fazy olejowej i fazy wodnej). Zastosowanie odpowiedniego rodzaju i stężenia emulgatora pozwala zachować stabilność kinetyczną emulsji. Nie jest to jednak jedyna determinanta wartości napięcia międzyfazowego, gdyż jest ono ściśle związane np. z temperaturą [27]. Wzrost temperatury emulsji może spowodować zwiększenie napięcia międzyfazowego, w efekcie czego użyta ilość emulgatora staje się niewystarczająca do stabilizacji układu. Przyczyny tego zjawiska dopatrywano się w prawdopodobnym stopniu krystalicznej monowarstwy związku powierzchniowo czynnego na granicy faz olej – woda [18]. Na podstawie wyników testu termicznego (rys. 3) wykazano, że emulsje z dodatkiem preparatu z dorsza uległy rozwarstwieniu pod wpływem wysokiej temperatury (100 °C, 30 min). Generalnie średnie wartości stabilności termicznej tych układów utrzymywały się na wysokim poziomie w zakresie 93,6 ÷ 97,2 %. Najlepszy efekt stwierdzono w przypadku próby kontrolnej. Jak wiadomo, wysoka temperatura może powodować denaturację białka, a związana wcześniej woda jest uwalniana [28]. Zastosowany w doświadczeniu zagęszczony ekstrakt (w postaci pasty) składał się w ok. 50 % z wody, co mogło mieć wpływ na stabilność termiczną emulsji modelowych (rys. 3). Ponadto wzrost temperatury przyczynia się do zwiększenia ruchliwości cząstek, co skutkuje zmniejszeniem lepkości układu [28]. Przytoczone zjawiska mogły spowodować, że układy z dodatkiem preparatu białka wykazały większą skłonność od destabilizacji.



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

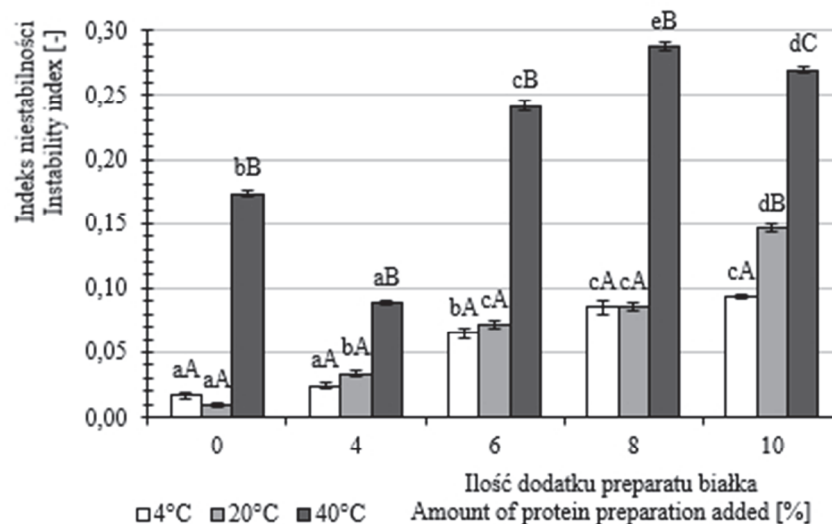
Rys. 3. Stabilność termiczna modelowych emulsji z dodatkiem preparatu z dzikiego dorsza
Fig. 3. Thermal stability of model emulsions with addition of wild cod preparation

Na podstawie wyników testu LumiSizer stwierdzono, że istotny wpływ na zmiany trwałości emulsji w czasie miała zarówno obecność zagęszczonego ekstraktu wodnego z dorsza w ich składzie, jak i temperatura przechowywania ($p < 0,05$). Indeksy niestabilności emulsji wyznaczone po 24 h od ich sporządzenia (rys. 4) analizowano w dwóch wariantach – próbki z różną zawartością preparatu przechowywane w takiej samej temperaturze oraz próbki z taką samą ilością preparatu z dorsza, ale przetrzymywane w różnej temperaturze.

Wzrost udziału preparatu z dorsza w emulsjach modelowych przechowywanych w temp. 4 i 20 °C powodował zmniejszanie ich stabilności. W próbkach przechowywanych w temp. 4 °C indeksy niestabilności emulsji wzrosły ok. 1,5 ÷ 5,5 razy, a przechowywanych w 20 °C – ok. 4 ÷ 16 razy (w porównaniu z próbą kontrolną). Wykazano, że jedynie wariant R10 charakteryzował się indeksem niestabilności o wartości powyżej 0,1. W przypadku emulsji przechowywanych w temp. 40 °C stwierdzono stosunkowo wysokie wartości tego wskaźnika – jedynie emulsja R4 charakteryzowała się wartością poniżej 0,1 (rys. 4). Śliwowska [24] badała stabilność emulsji otrzymanych na bazie oleju słonecznikowego (22,5 % m/m) z dodatkiem substancji aktywnej (kwasu jasmonowego) w temp. 4 i 25 °C przez 70 dni oraz w przyspieszonym teście przechowywalniczym (temp. 45 °C przez 14 dni). Dowiodła, że próbki przechowywane w temp. 4 lub 25 °C przez 70 dni wykazywały wartość indeksu stabilności (TSI) nieprzekraczającą 10 (w skali 0 ÷ 100). Emulsje przechowywane w temp. 45 °C cechowały się natomiast mniejszą trwałością – (TSI > 10). Rozwarstwienie próbek mogło wynikać z obniżenia ich lepkości wskutek upłynnienia fazy tłuszczowej w podwyższonej temperaturze.

Wartości indeksów niestabilności emulsji przechowywanych w temp. 4 i 20 °C nie różniły statystycznie istotnie ($p > 0,05$) z wyjątkiem R10. Stopień destabilizacji układów przetrzymywanych w temp. 40 °C był znacznie wyższy niż w pozostałych temperaturach. Stwierdzono, że emulsją najbardziej wrażliwą na oddziaływanie temp. 40 °C była próba kontrolna. Jej indeks niestabilności w najwyższej temperaturze przechowywania był ok. 10-krotnie większy w porównaniu z próbkami przechowywanymi w temp. 4 lub 20 °C. Przechowywanie emulsji z dodatkiem preparatu z dzikiego dorsza w temp. 40 °C spowodowało co najwyżej 3,7-krotne zmniejszenie stabilności układu w porównaniu z wynikami uzyskanymi w niższych temperaturach (rys. 5). Zaobserwowano, że zastosowany preparat zwiększał odporność modelowych emulsji na podwyższone temperatury przechowywania. Podobne zależności wykazały Szymańska i wsp. [23] w badaniach modelowych emulsji niskotłuszczowych z dodatkiem koncentratu białka z alg morskich. Zdaniem autorek zarówno stężenie preparatu, jak i temperatura przechowywania istotnie wpływały na stabilność emulsji w czasie. Próbki przechowywane w temp. 40 °C były najbardziej niestabilne, z najintensywniej

zachodzącymi zjawiskami destabilizacji (separacji grawitacyjnej, flokulacji, koalescencji).



Objaśnienia / Explanatory notes:

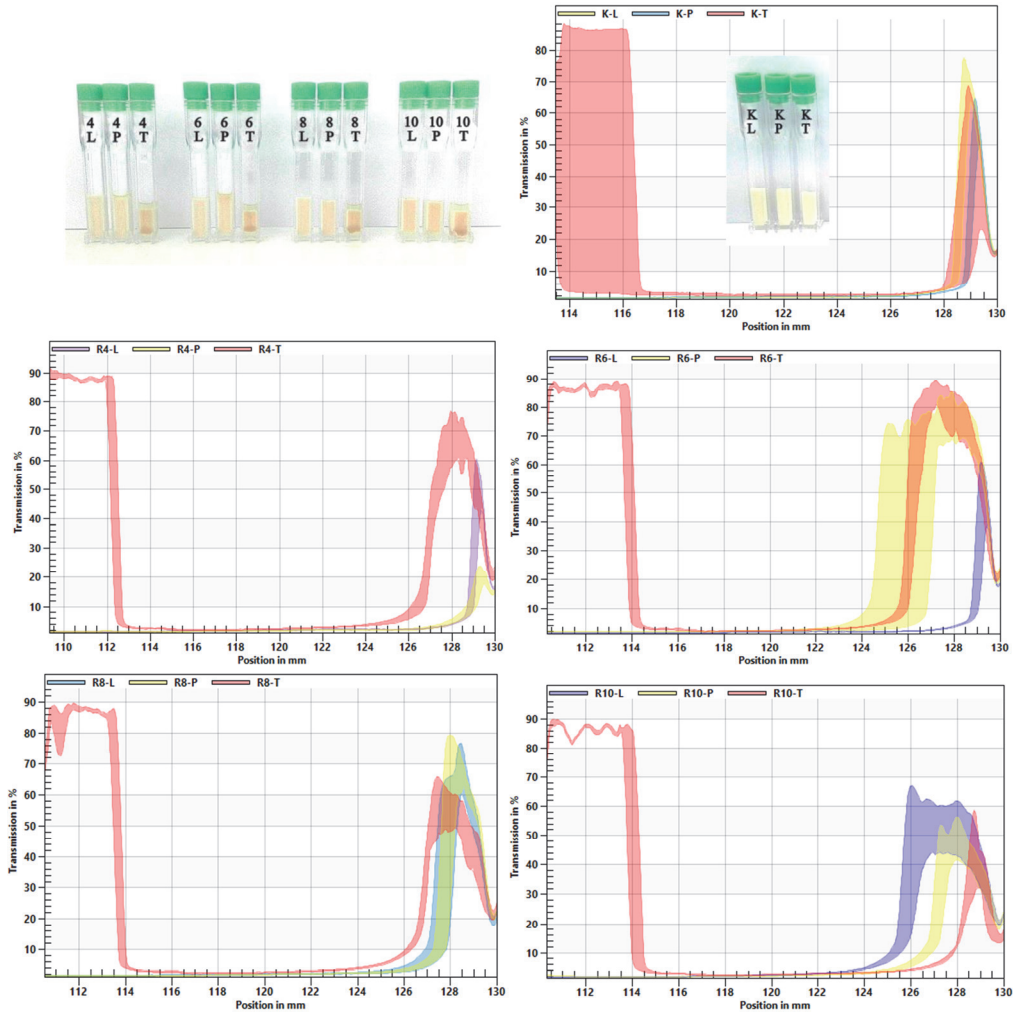
Objaśnienia jak pod rys. 2. / Explanatory notes as in Fig. 2; a, b, c... – indeksy dotyczą próbek przechowywanych w tej samej temperaturze / indices refer to samples stored at the same temperature; A, B, C... – indeksy dotyczą próbek z taką samą ilością preparatu z dorsza / indices refer to samples with the same amount of cod preparation added.

Rys. 4. Indeksy niestabilności modelowych emulsji z dodatkiem preparatu z dzikiego dorsza

Fig. 4. Instability indices of model emulsions with addition of wild cod preparation

Sobisch i wsp. [22] dowiedli, że test LUMiSizer jest skuteczny w analizie polidispersji – produktów wieloskładnikowych, które zawierają np. białka mleka, oleje roślinne, węglowodany, błonnik, makro- i mikroelementy czy witaminy.

Uzyskane w badaniach własnych profile rozkładu transmisji światła w funkcji czasu i położenia wzdłuż całej próbki, wyznaczone za pomocą analizatora dyspersji LumiSizer, po 1, 4, 7, 10 i 14 dniach przechowywania zobrazowały kinetykę deemulgacji badanych emulsji modelowych. Umożliwiły tym samym identyfikację postępującego zjawiska ich destabilizacji. Oceny dokonywano wraz z jednoczesną obserwacją wzrokową badanych próbek po zakończeniu analizy (rys. 5). Obecność wyraźnego piku na wykresach oznaczała dużą transmisję światła na określonej wysokości próbki, co może oznaczać niskie stężenie cząstek, które uległy przemieszczeniu lub powstanie warstwy oleju, który został uwolniony z emulsji [23].



Objaśnienia / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli jak pod tab. 1 / Explanation of symbols as in Tab. 1.; L – temp. 4 °C, P – temp. 20 °C, T – temp. 40 °C.

Rys. 5. Rozkład transmisji światła przechodzącego wzdłuż całej próbki, w funkcji czasu i położenia, przechowywanej przez 14 dni (a w przypadku próby kontrolnej – 10 dni)

Fig. 5. Distribution of light transmission along the entire sample, as a function of time and position, stored for 14 days (in the case of control sample – for 10 days)

Stwierdzono, że we wszystkich próbkach przechowywanych w temp. 40 °C zachodziły intensywnie zjawiska świadczące o niestabilności układów. Obecność osadu i klarownej cieczy na dnie próbki (prawa strona profilu) świadczy o zjawisku sedymentacji, natomiast przemieszczanie się kuleczek tłuszczowych do powierzchni prób-

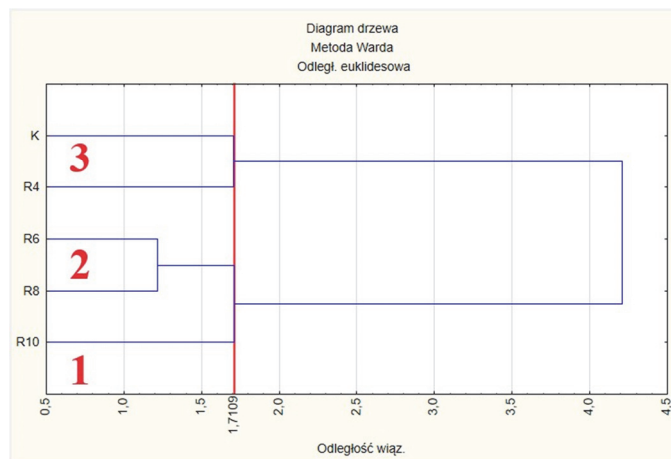
ki, jednoczesne/późniejsze ich łączenie w agregaty i częściowe zlewanie w jedną warstwę (lewa strona profilu) informuje o wystąpieniu sedymentacji, flokulacji i koalescencji. W emulsjach, niezależnie od składu recepturowego, uwidoczniła się niska stabilność przechowalnicza w temp. 40 °C (rys. 5).

Po przeanalizowaniu profili transmisji światła próbek przechowywanych w temp. 4 i 20 °C wykazano, że zastosowany dodatek spowodował wydłużenie trwałości tych układów w czasie. Znaczące obniżenie jakości emulsji kontrolnej nastąpiło po 10 dniach, natomiast w pozostałych próbkach – po 14 dniach. Ponadto odnotowano, że jedynie w przypadku próbek R4 i R6 przechowywanych w temp. 20 °C wydzielanie oleju (częściowa koalescencja) nastąpiło w bardzo małym stopniu (bardzo wąski pik z lewej strony wykresu – górna część próbki). Na tej podstawie można stwierdzić, że zastosowanie zagęszczonego ekstraktu wodnego z dorsza w ilości powyżej 6 % powodowało wyeliminowanie zjawiska koalescencji po 14 dniach przechowywania emulsji w temp. 20 °C (w porównaniu z wariantami R4 i R6). W pozostałych emulsjach nie zauważono ani osadu, ani jednolitej warstwy oleju na powierzchni próbki, co świadczy o wolniejszej i mniej intensywnej destabilizacji tych układów, w szczególności w temp. 4 °C, w której zmiany struktury były prawie niewidoczne. Piki pojawiające się na profilach transmisji dotyczyły jedynie odwracalnej separacji grawitacyjnej – zjawisk śmietankowania i sedymentacji (rys. 5).

Po przeanalizowaniu stabilności przechowalniczej nanoemulsji (w temp. 4, 25 i 40 °C) Zielińska [29] wykazała postępujące zjawiska sedymentacji i śmietankowania we wszystkich próbkach, niezależnie od temperatury, w której przeprowadzany był test. Stwierdziła, że wydłużenie czasu przechowywania nanodyspersji do 30 dni w niektórych wariantach spowodowało pojawienie się agregacji/flokulacji cząstek, co było związane ze wzrostem ich średniej wielkości.

Ze względu na przydatność wielowymiarowych metod analizy statystycznej w analizie wyników badań zastosowano analizę skupień, która umożliwia pełną lub pomocniczą interpretację zgromadzonych danych [5, 26]. Przy użyciu tej analizy określono podobieństwa i różnice badanych układów modelowych pod względem wszystkich zmierzonych parametrów fizycznych (rys. 6). Wyodrębniono 3 grupy (skupienia) emulsji podobnych pod względem następujących parametrów (odległość wiązania: $y = 1,7063$): współczynniki konsystencji i dyspersji, średnia wielkość cząstek, stabilność termiczna, indeks niestabilności w temp. 4, 20 i 40 °C (rys. 6).

Do skupienia 1. zaliczono emulsję wytworzoną z 10-procentowym dodatkiem preparatu z dorsza (R10), która charakteryzowała się największą lepkością (26,52 Pa·s), stabilnością termiczną (97,2 %) i najmniejszym współczynnikiem dyspersji (1,27). Jednocześnie próbka ta charakteryzowała się cząstkami o największych średnich rozmiarach i najmniejszą stabilnością w teście przechowalniczym w temp. 40 °C.



Objaśnienia / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli jak pod tab. 1 / Explanation of symbols as in Tab. 1.; 1, 2, 3 – numery skupień / number of clusters.

Rys. 6. Diagram drzewa analizy skupień metodą Warda

Fig. 6. Tree diagram of cluster analysis by Ward method

W skupieniu 2. znalazły się warianty R6 i R8 o najniższej średniej stabilności termicznej (94,8 %), które były najmniej stabilne podczas przechowywania w temp. 20 i 40 °C. Pozostałe parametry wykazywały wartości pośrednie pomiędzy skupieniem 1. i 3.

Do skupienia 3. zakwalifikowano emulsje K i R4, charakteryzujące się najmniejszą lepkością (16,02 Pa·s) i największą trwałością w teście przechowalniczym, niezależnie od warunków temperaturowych. Średnia wartość wielkości cząstek emulsji tych wariantów była najmniejsza (2,30 μm) i cechowały się one najwyższym współczynnikiem dyspersji (1,49). Ich średnia stabilność termiczna (96,8 %) była zbliżona do wartości charakteryzującej emulsję R10 (skupienie 1.).

Na podstawie wyznaczonych dla każdego skupienia współczynników zmienności stwierdzono, że najbardziej zróżnicowane było skupienie 3., zwłaszcza pod względem indeksu niestabilności emulsji w temp. 20 i 40 °C (odpowiednio: ok. 82 i 46 %).

Wnioski

1. Dodatek zagęszczonego, wodnego ekstraktu z dzikiego dorsza do emulsji modelowych spowodował wzrost średniej wielkości cząstek i współczynnika konsystencji oraz zmniejszenie wielkości współczynnika dyspersji, a nie wpłynął znacząco na stabilność emulsji w teście wirówkowym.

2. W teście LUMiSizer wykazano wpływ zarówno dodatku preparatu, jak i temperatury przechowywania na trwałość badanych układów modelowych. Próbkki termostatowane w temp. 40 °C wykazały najniższą stabilność przechowalniczą, a zastosowany dodatek spowodował wydłużenie trwałości emulsji.
3. Dowiedziono możliwości wytworzenia emulsji niskotłuszczowych z dodatkiem preparatu z dorsza, tym samym wskazano potencjalny kierunek zagospodarowania cennych żywieniowo produktów odpadowych branży rybnej.
4. Na podstawie otrzymanych wyników trudno jednoznacznie wskazać najlepszą emulsję modelową. Konieczne jest podjęcie dalszych badań zmierzających do optymalizacji składu recepturowego i technologii wytwarzania emulsji niskotłuszczowych z udziałem zastosowanego dodatku z ryb.

Literatura

- [1] Abdollahi M., Undeland I.: Physicochemical and gel-forming properties of protein isolated from salmon, cod and herring by-products using the pH-shift method. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2019, 101, 678-684.
- [2] Aspevik T., Totland C., Lea P., Oterhals A.: Sensory and surface-active properties of protein hydrolysates based on Atlantic salmon (*Salmo salar*) by-products. *Process. Biochem.*, 2016, 51 (8), 1006-1014.
- [3] Dapčević Hadnađev T., Dokić P., Krstonošić V., Hadnađev M.: Influence of oil phase concentration on droplet size distribution and stability of oil-in-water emulsions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2013, 115, 313-321.
- [4] Dickinson E.: Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23 (6), 1473-1482.
- [5] Downar-Zapolska J., Łyczko L., Starzycki M.: Skład kwasów tłuszczowych oraz podobieństwo genetyczne wybranych form z rodziny *Brassicaceae* ze szczególnym uwzględnieniem gorczyc stosowanych w produkcji musztardy. *Nauka Przyr. Technol.*, 2012, 6 (2), #17.
- [6] Brookfield Engineering Laboratories, Inc.: Brookfield DV3T Viscometer. Operating Instructions. [on line]. Dostęp w Internecie [6.08.2020]: <https://www.brookfieldengineering.com/products/rheometers/-/media/f8d571d827dc4efb8c097cafl8efl1ae.ashx>
- [7] LUM GmbH: Dispersion Analyser LUMiSizer. The All-in-One Dispersion Analyser [on line]. Dostęp w Internecie [20.09.2020]: <http://adaptive-instruments.com/media/content/lum/lumisizer-english.pdf>
- [8] Korzycki M.: Właściwości fizykochemiczne układów dyspersyjnych z udziałem modyfikowanych emulgatorów żółtka jaja ze szczególnym uwzględnieniem lizofosfolipidów. Rozprawa doktorska. Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław 2012.
- [9] Kowalska M., Górecka A.: Charakterystyka emulsji niskotłuszczowych z dodatkiem wybranych hydrokoloidów. *Inżynieria Żywności. Post. Techn. Przetw. Spoż.*, 2010, 2, 73-77.
- [10] Kowalska M., Krzton-Maziopa A., Żbikowska A., Tarnowska K.: Rheological properties and physical stability of O/W emulsions stabilized by diacylglycerols formed during enzymatic interesterification. *Applied Rheology*, 2017, 27 (3), 9-17.

- [11] Kowalska M., Żbikowska A., Śmiechowski K., Marciniak-Lukasiak K.: Wpływ ilości lecytyny słonecznikowej i czasu homogenizacji na stabilność emulsji spożywczej zawierającej olej z orzechów włoskich. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2014, 1 (92), 78-91.
- [12] Kowalska M., Żbikowska A.: Sposoby określania wielkości cząstek ze szczególnym uwzględnieniem wykorzystania metody rozpraszania światła laserowego w układach emulsyjnych. *Post. Techn. Przetw. Spoż.*, 2013, 1, 100-105.
- [13] McClements D.J.: *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. CRC Press, Boca Raton 2015.
- [14] McClements D.J.: Protein-stabilized emulsions. *COCIS*, 2004, 9 (5), 305-313.
- [15] McClements D.J., Li Y.: Review of *in vitro* digestion models for rapid screening of emulsion-based systems. *Food Function*, 2010, 1 (1), 32-59.
- [16] Onacik-Gür S., Żbikowska A., Przybysz M., Kowalska M.: Assessment of physical properties of structured oils and palm fat. *Mater. Plast.*, 2017, 54 (4), 800-805.
- [17] Pal R.: Rheology of simple and multiple emulsions. *COCIS*, 2011, 16 (1), 41-60.
- [18] Pichot R.: *Stability and Characterisation of Emulsions in the Presence of Colloidal Particles and Surfactants*. PhD Dissertation. The University of Birmingham, Birmingham 2010.
- [19] Sagalowicz L., Leser M.E.: Delivery systems for liquid food products. *COCIS*, 2010, 15, 61-72.
- [20] Serdaroğlu M., Öztürk B., Kara A.: An overview of food emulsions: Description, classification and recent potential applications. *Turkish J. Agric. Food Sci. Technol.*, 2015, 3 (6), 430-438.
- [21] Shaviklo A.R.: Development of fish protein powder as an ingredient for food applications: A review. *J. Food Sci. Technol.*, 2015, 52, 648-661.
- [22] Sobisch T., Kuechler S., Uhl A.: Comprehensive characterization of medical nutrition – accelerated stability analysis and creaming velocity distribution. *Dispersion Letters*, 2010, 1, 10-13.
- [23] Szymańska I., Żbikowska A., Marciniak-Lukasiak K.: Effect of addition of a marine algae (*Chlorella protothecoides*) protein preparation on stability of model emulsion systems. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2020, 41 (5), 699-707.
- [24] Śliwowska P.: *Badanie właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych formułacji kosmetycznych zawierających jasmonidy wraz z oceną kinetyki ich przenikania przez bariery imitujące skórę*. Rozprawa doktorska. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 2017.
- [25] Tadros T.F.: *Emulsion formation, stability, and rheology*. In: *Emulsion Formation and Stability*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, 2013, pp. 1-75.
- [26] Wyrzykowski P.: Popyt na żywność w krajach UE w warunkach spowolnienia gospodarczego. *Zesz. Nauk. SGGW. Problemy Rolnictwa Światowego*, 2014, 14 (29), 130-140.
- [27] Ye Z., Zhang F., Han L., Luo P., Yang J., Chen H.: The effect of temperature on the interfacial tension between crude oil and gemini surfactant solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects*, 2008, 322, 138-141.
- [28] Zhang J.: *Novel emulsion-based delivery systems*. PhD Dissertation. University of Minnesota, Minnesota, USA, 2011.
- [29] Zielińska A.: *Synteza i charakterystyka stałych nanocząstek oraz nanostrukturalnych nośników lipidowych przeznaczonych do celów kosmetycznych i farmaceutycznych*. Rozprawa Doktorska. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 2018.

**CHARACTERISTICS OF MODEL O/W EMULSIONS WITH ADDITION OF
CONDENSED AQUEOUS EXTRACT FROM WILD COD****S u m m a r y**

The objective of the research study was to determine the effect of the added amount of condensed aqueous extract from wild cod on the physical profile of model O/W emulsions. Samples containing 0, 4, 6, 8 and 10 % of the preparation were analysed. There were determined: consistency coefficients (using a rotational viscometer), average particle size (using an optical microscope), dispersion coefficients, centrifugal stability, thermal-centrifugal stability and emulsion instability indices (by a LUMiSizer test). A storage test was carried out to analyse the light transmission profiles of the samples stored at 4, 20 or 40 °C for 1, 4, 7, 10 and 14 days. It was shown that the adding of the cod preparation to the model emulsions resulted in an increase in the average particle size and consistency coefficient of the emulsion and a decrease in the value of the dispersion coefficient as compared to the control sample (without protein). All the emulsions were stable in the centrifugal test, whereas the samples with the preparation added slightly delaminated in the thermal-centrifugal test. The stability of the emulsions over time was affected by both the presence of the preparation in their composition and the storage temperature. The preparation used extended the emulsions durability. The samples that were thermostatted at 40 °C were characterised by the lowest storage stability – the reversible and irreversible phenomena of destabilization occurred in them most intensively. It was confirmed that it would be possible to use waste from the fish industry in the production of low-fat emulsions.

Key words: O/W emulsions, fish protein, dispersion coefficient, LUMiSizer test, stability ☒

BARBARA NOSZKA, STANISŁAW PTASZNIK

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH GRUP MARGARYN POD WZGLĘDEM ZAWARTOŚCI FAZY STAŁEJ

Streszczenie

Celem pracy była charakterystyka wybranych margaryn w aspekcie określenia ich cech użytkowych na podstawie zawartość fazy stałej – SFC (ang. *Solid Fat Content*). Badania przeprowadzono na trzech grupach wybranych produktów obejmujących margaryny: miękkie do smarowania, kostkowe (kulinarne) oraz puff pastry. W celu pełniejszej charakterystyki badanych margaryn oznaczono również temperaturę topnienia oraz zawartość substancji tłuszczowej. W każdej grupie margaryn przeanalizowano po sześć różnych produktów. Zawartość fazy stałej oznaczono za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego NMR (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*). Temperaturę topnienia oznaczono według normy PN-EN ISO 6321. Zawartość substancji tłuszczowej określono zgodnie z normą PN-A-86933. Wykazano istotne różnicowanie zawartości fazy stałej pomiędzy badanymi grupami margaryn. Wśród margaryn miękkich wszystkie badane próbki charakteryzowały się zawartością fazy stałej poniżej 20 % w temp. 10 °C, co wskazuje na ich bardzo dobrą smarowność bezpośrednio po wyjęciu z chłodziarki. W grupie margaryn kostkowych wyniki zawartości fazy stałej potwierdzają ich przydatność zarówno do celów kulinarnych, jak i do smarowania pieczywa pod warunkiem osiągnięcia temperatury pokojowej (ok. 20 °C). Margaryny puff pastry charakteryzowały się dużą zawartością fazy stałej, co determinuje ich zastosowanie do ciast francuskich. Oznaczenia wyżej wymienionych parametrów w margarynach charakteryzują przemiany fazy stałej w funkcji temperatury, co umożliwia wskazanie kierunków ich zastosowania.

Słowa kluczowe: margaryna, tłuszcz do smarowania, zawartość fazy stałej, temperatura topnienia, substancja tłuszczowa, emulsja

Wprowadzenie

Margaryny oraz tłuszcze do smarowania wytwarzane są jako emulsja typu woda – olej (w/o). Emulsja złożona jest z dwóch niemieszających się cieczy, czyli oleju i wody, przy czym jedna z nich jest rozproszona w drugiej. W przypadku emulsji typu w/o fazę rozproszoną stanowi woda, natomiast rozpraszającą – olej [12].

Mgr inż. B. Noszka, Zakłady Tłuszczowe Bielsmar Sp. z o.o., ul. Sempołowskiej 63, 43-300 Bielsko-Biała,
dr hab. inż. S. Ptasznik, prof. IBPRS, Zakład Technologii Mięsa i Tłuszczu, Instytut Biotechnologii
Przemysłu Rolno-Spożywczego im. W. Dąbrowskiego – PIB, ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa.
Kontakt: stanislaw.ptasznik@ibprs.pl

Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1308/2013 z dnia 17 grudnia 2013 r. [20] margaryny oraz tłuszcze do smarowania to produkty w formie stałej, miękkiej emulsji, zasadniczo typu woda w oleju, pozyskiwane ze stałych lub płynnych tłuszczów roślinnych lub zwierzęcych nadających się do spożycia przez ludzi, o zawartości tłuszczu mlecznego nie większej niż 3 % ogólnej zawartości tłuszczu. Rozporządzenie to klasyfikuje produkty będące emulsją typu w/o w zależności od zawartości tłuszczu ogółem.

Margaryny i tłuszcze do smarowania X % można również podzielić na kategorie w zależności od ich twardości oraz temperatury topnienia zawartych w nich tłuszczów. Wyróżnia się twarde i średnio plastyczne margaryny i tłuszcze do pieczenia, zwane produktami piekarniczymi oraz produkty średnio plastyczne i miękkie do smarowania, zwane margarynami i tłuszczami stołowymi [14, 15].

Margaryny i tłuszcze piekarskie przeznaczone są głównie do wypieków ciast oraz produkcji kremów i nadzienia cukierniczego. Wyróżnia się produkty puff pastry wykorzystywane do wytwarzania ciast typu francuskiego i półfrancuskiego. Kolejną grupę stanowią margaryny i tłuszcze kostkowe o zastosowaniu uniwersalnym, przydatne zarówno do wypieków, smażenia, jak i wytwarzania stabilnych kremów cukierniczych [14, 15, 28].

Margaryny i tłuszcze stołowe mogą występować zarówno w formie miękkiej, najczęściej pakowane w kubki z tworzyw sztucznych, jak i w postaci twardszej, formowane w kostki i pakowane w laminat foliowy. Wspólną cechą margaryn stołowych jest odpowiednio miękka, smarowna konsystencja [14, 15, 28]. Przy wyborze tłuszczów stałych do produkcji margaryn ważne jest, aby po połączeniu w odpowiedniej proporcji z olejem ciekłym punkt topnienia produktu oraz zawartość fazy stałej były właściwe do pożądanego rodzaju margaryny.

W przypadku margaryn twardych puff pastry, przeznaczonych do wypieku ciast francuskich, osnowę tłuszczową wytwarza się z udziałem tłuszczów stałych o wysokim punkcie topnienia ($42 \div 51$ °C) z mniejszym udziałem olejów ciekłych. Przeciętna zawartość tłuszczów stałych w osnowach tłuszczowych produktów puff pastry zawiera się w przedziale $75 \div 90$ %, natomiast oleje ciekłe stanowią $10 \div 25$ %. Najczęściej stosowane tłuszcze stałe to stearyna palmowa, olej palmowy oraz tłuszcze przeestryfikowane na bazie oleju palmowego i jego pochodnych, o punkcie topnienia powyżej 42 °C [5, 26]. Margaryny i tłuszcze kostkowe (kulinarne) zawierają w składzie tłuszcz stały o punkcie topnienia ok. $32 \div 38$ °C. Przeciętna zawartość tłuszczu stałego hardstocku w osnowie mieści się w przedziale $50 \div 70$ %, oleje ciekłe stanowią $50 \div 30$ %. Stosowane tłuszcze stałe to zazwyczaj tłuszcze przeestryfikowane na bazie oleju palmowego, rzadziej kokosowego. Margaryny stołowe do smarowania zawierają tłuszcze stałe o punkcie topnienia podobnym do margaryn kostkowych (kulinarnych) oraz duży udział olejów ciekłych. Średnia zawartość tłuszczów stałych w osnowie mieści się

w przedziale 25 ÷ 35 %, a olejów ciekłych – 65 ÷ 75 %. Stosowane tłuszcze stałe to produkty przeestryfikowane z wykorzystaniem oleju palmowego, rzadziej kokosowego [10].

Ze względu na wprowadzanie ograniczeń prawnych związanych z ilością izomerów *trans* występujących w produkcie, praktycznie wyeliminowano możliwość stosowania olejów częściowo uwodornionych do produkcji margaryn. W UE poziom izomerów *trans* w środkach spożywczych reguluje Rozporządzenie Komisji (UE) 2019/649 z dnia 24 kwietnia 2019 r. [21] ustanawiające maksymalny poziom izomerów *trans*. Rozporządzenie obowiązuje od 1 kwietnia 2021 r. Wprowadza ono ograniczenie do maksimum 2 g izomerów *trans* na 100 g tłuszczu w żywności przeznaczony dla konsumentów finalnych. Należy zwrócić uwagę, że dominującym tłuszczem stałym, tworzącym sieć krystaliczną, stosowanym do produkcji każdej kategorii współczesnych osnów margarynowych stał się olej palmowy pozyskiwany zarówno z miąższu, jak i ziaren palmy oleistej. Powszechność stosowania oleju palmowego wynika przede wszystkim z jego łatwości tworzenia odpowiedniej struktury produktu, dużej stabilności oksydacyjnej, stosunkowo niskich kosztów pozyskiwania, a także możliwości frakcjonowania pozwalającej na uzyskiwanie surowców o zróżnicowanym poziomie liczby jodowej [2, 16]. Olej palmowy, jak również pozyskiwane frakcje, często poddawane są procesowi przeestryfikowania zmieniającemu ich parametry fizykochemiczne. Olej palmowy oraz jego pochodne stanowią obecnie główne źródło nasyconych kwasów tłuszczowych wchodzących w skład margaryn. Przyczynia się to do zwiększenia spożycia kwasu palmitynowego C16:0 oraz w produktach zawierających olej z ziaren palmy – kwasu laurynowego C12:0. Obydwa wymienione kwasy tłuszczowe zaliczane są do SFA (ang. *Saturated Fatty Acids*) wywierających szczególnie negatywny wpływ na rozwój chorób układu krążenia, przede wszystkim miażdżycy [3, 7].

Zastosowany w osnowie margarynowej tłuszcz stały pozwala na wytworzenie odpowiedniej sieci krystalicznej niezbędnej do utrzymania olejów ciekłych oraz fazy wodnej. W zależności od zastosowanej ilości determinuje on rodzaj produktu oraz w znaczny sposób wpływa na wartość żywieniową margaryn [8, 9].

Zawartość tłuszczu ogółem, jak i temperatura topnienia są to parametry definiujące rodzaj margaryny. Nie są one jednak wystarczające do określenia przeznaczenia i kategorii produktu. Najważniejszym parametrem charakteryzującym margaryny i tłuszcze do smarowania jest zawartość fazy stałej SFC (ang. *Solid Fat Content*) w poszczególnych wartościach temperatury. SFC definiowana jest jako procent masowy tłuszczu w stanie stałym w określonej temperaturze [17, 28].

Zawartość fazy stałej jest istotnym wskaźnikiem przydatności tłuszczów do wytwarzania margaryn. Określa ona stosunek masy kryształów stałych tłuszczów do całkowitej zawartości fazy tłuszczowej w danej temperaturze. Jest więc jednym z czynni-

ków decydujących o teksturze i plastyczności wyrobu gotowego. Parametr ten umożliwia określenie rodzaju margaryny oraz kierunku jej zastosowania [23, 29].

Parametr SFC oznaczany jest metodą pulsacyjnego magnetycznego rezonansu jądrowego – NMR. Zawartość fazy stałej w osnowie tłuszczowej jest istotnym parametrem mającym wpływ na wiele wyróżników jakościowych margaryny, takich jak smarowność produktu, rozplýwalność czy stabilność oksydacyjna [1, 25, 28].

Celem pracy była charakterystyka wybranych margaryn na podstawie takich parametrów, jak: zawartość fazy stałej, temperatura topnienia, zawartość tłuszczu ogółem w aspekcie określenia ich cech użytkowych.

Material i metody badań

Badaniom poddano margaryny z trzech kategorii: stołowe (miękkie) do smarowania, kostkowe (piekarnicze i kulinarne) oraz piekarnicze typu puff pastry. Były to produkty dostępne na polskim rynku detalicznym oraz w handlu hurtowym. Z każdej kategorii przeanalizowano po sześć margaryn. Skład osnowy tłuszczowej podano zgodnie z informacjami zamieszczonymi na opakowaniu.

Próbki oznaczono symbolami:

– margaryny miękkie do smarowania pieczywa:

MS 1 – margaryna o zawartości 60 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i słonecznikowy;

MS 2 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – olej palmowy, tłuszcz palmowy całkowicie uwodorniony oraz oleje rzepakowy i słonecznikowy;

MS 3 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i słonecznikowy;

MS 4 – margaryna o zawartości 40 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i słonecznikowy;

MS 5 – margaryna o zawartości 39 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i słonecznikowy;

MS 6 – margaryna o zawartości 60 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i słonecznikowy;

– margaryny kostkowe piekarnicze oraz kulinarne:

MK 1 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i słonecznikowy;

MK2 – tłuszcz do smarowania o zawartości 70 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy, słonecznikowy;

MK3 – tłuszcz do smarowania o zawartości 70 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy, kokosowy;

- MK 4 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i słonecznikowy;
- MK5 – tłuszcz do smarowania o zawartości 73 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy, słonecznikowy;
- MK6 – tłuszcz do smarowania o zawartości 72 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy, słonecznikowy;
- margaryny typu puff pastry:
- MP 1 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy, kokosowy oraz skoncentrowane masło;
- MP 2 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy i rzepakowy, stearyna palmowa i częściowo utwardzony tłuszcz palmowy;
- MP 3 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy i rzepakowy oraz stearyna palmowa;
- MP 4 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy i rzepakowy;
- MP 5 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – olej palmowy, tłuszcz palmowy częściowo utwardzony oraz oleje sojowy, słonecznikowy, rzepakowy i kukurydziany;
- MP 6 – margaryna o zawartości 80 % tłuszczu. Skład osnowy tłuszczowej – oleje palmowy, rzepakowy i częściowo utwardzony palmowy.

W margarynach oznaczano zawartość fazy stałej i substancji tłuszczowej oraz temperaturę topnienia. Zawartość substancji tłuszczowej oznaczano zgodnie z PN-A-86933:1995 [19]. Metoda polega na pośrednim określeniu zawartości substancji tłuszczowej w margarynie poprzez oznaczenie zawartości wody jako ubytku masy próbki po odparowaniu. Podany wyniki stanowi średnią z 4 pomiarów.

Temperaturę topnienia oznaczano metodą kapilary otwartej według PN-EN ISO 6321:2004 [18]. Jako temperaturę topnienia przyjmuje się temperaturę, w której następuje płynięcie tłuszczu w kapilarze. Wyniki stanowią średnią z 2 pomiarów.

Pomiar zawartości fazy stałej prowadzono metodą magnetycznego rezonansu jądrowego według PN-EN ISO 8292-1:2010 [17] przy użyciu aparatu „MNISPEC PLUS” (Bruker, USA). Badany materiał pozyskiwano przez wydzielenie substancji tłuszczowej z margaryny według normy PN-A-86933:1995 [19]. Zgodnie z procedurą badawczą tłuszcz ogrzewano w temp. 60 °C w ciągu 5 min, a następnie termostatowano w temp. 0 °C w ciągu 1 h. Badane próbki termostatowano w ciągu 30 min w każdej temperaturze pomiarowej, po czym prowadzono pomiary zawartości fazy stałej. Wyniki odczytywano w temp. [°C]: 10, 20, 25, 30, 35 i 40. Wyniki stanowią średnią z 2 pomiarów.

Uzyskane wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA). Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem Tukeya ($p \leq 0,05$). Analizy statystyczne wykonano w programie Statistica 13.1.

Wyniki i dyskusja

W grupie margaryn stołowych (miękkich) zawartość tłuszczu ogółem wykazywała największe zróżnicowanie od 39,4 % (MS 5) do 80,2 % (MS 2 i MS 3). W tej kategorii margaryn wyróżniono trzy grupy produktów o zbliżonej zawartości tłuszczu, do których należały próbki: MS 4 i MS 5 (średnio 39,8 %), MS 1 i MS 6 (średnio 60,3 %) oraz MS 2 i MS 3 (średnio 80,2 %) – tab. 1. Produkty kostkowe (kulinarne) charakteryzowało zdecydowanie mniejsze zróżnicowanie pod względem zawartości tłuszczu. Najmniej tłuszczu zawierały próbki MK 2 (70,1 %) i MK 3 (70,2 %), a najwięcej – MK1 (80,1 %) i MK 4 (80,2 %). Wszystkie margaryny typu puff pastry zawierały średnio 80,2 % tłuszczu ogółem (tab. 1).

Tabela 1. Zawartość substancji tłuszczowej oraz temperatura topnienia badanych margaryn

Table 1. Fatty substance content and melting point of margarines analysed

Wyszczególnienie Item	Próbki MS / Samples of MS						$\bar{X} \pm SD$
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	
Zawartość substancji tłuszczowej Fatty substance content [%]	60,1	80,2	80,1	40,1	39,4	60,5	MS 4, MS 5 39,8 ± 0,4 MS 1, MS 6 60,3 ± 0,2 MS 2, MS 3 80,2 ± 0,1
Temperatura topnienia Melting point [°C]	29,8 ^b	29,9 ^b	28,8 ^a	29,5 ^b	28,5 ^a	28,9 ^a	29,2 ± 0,5
Wyszczególnienie Item	Próbki MK / Samples of MK						$\bar{X} \pm SD$
	MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	
Zawartość substancji tłuszczowej / Fatty substance content [%]	80,1 ^a	70,1 ^c	70,2 ^c	80,2 ^a	73,1 ^b	72,3 ^b	74,3 ± 4,2
Temperatura topnienia Melting point [°C]	31,0 ^b	31,1 ^b	36,0 ^d	30,1 ^a	33,8 ^c	34,5 ^c	32,6 ± 2,3
Wyszczególnienie Item	Próbki MP / Samples of MP						$\bar{X} \pm SD$
	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5	MP 6	
Zawartość substancji tłuszczowej / Fatty substance content [%]	80,1	80,2	80,1	80,1	80,2	80,3	80,2 ± 0,1
Temperatura topnienia Melting point [°C]	43,1 ^b	41,9 ^a	42,7 ^{ab}	43,5 ^b	41,7 ^a	44,8 ^c	43,0 ± 1,0

Objaśnienia / Explanatory notes:

MS – margaryna do smarowania pieczywa (miękka) / margarine for spreading on bread (soft); MK – margaryna kostkowa (kulinarna) / cubed (culinary) margarine; MP – margaryna puff pastry / puff pastry

margarine; \bar{X} – wartość średnia / mean value; SD – odchylenie standardowe / standard deviation; n = 6; a, b, ... – wartości średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in rows denoted by different letters differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

Zróżnicowanie zawartości tłuszczu w poszczególnych grupach margaryn wynika z ich przeznaczenia. Zarówno margaryny kulinarne, jak i puff pastry są używane jako surowce w piekarnictwie oraz w innych zastosowaniach kulinarnych, dlatego ogólna zawartość tłuszczu w tych produktach jest zdecydowanie mniej zróżnicowana i większa w porównaniu z margarynami miękkimi do smarowania. Tłuszcze spełniają bowiem wiele funkcji technologicznych wpływających na jakość produktów. Nadają kruchość i odpowiednią rozplýwalność w przypadku ciast kruchych, wpływają na proces wytwarzania ciasta oraz listkowanie w czasie pieczenia ciast francuskich [11]. Zgodnie z obserwacjami Rutkowskiej i Żbikowskiej [22] duża zawartość substancji tłuszczowej wpływa korzystnie na porowatość miękiszu ciast biszkoptowych. Znaczne zróżnicowanie zawartości tłuszczu w margarynach do smarowania jest wynikiem ich dostosowywania do ogólnych tendencji zmniejszania ilości tłuszczu w produktach [6].

Wyniki dotyczące temperatury topnienia badanych margaryn przedstawiono w tab. 1. Odnotowano różnice pomiędzy badanymi grupami margaryn pod względem temperatury topnienia. Najniższy punkt topnienia charakteryzował grupę margaryn miękkich do smarowania pieczywa. Kształtował się on w przedziale $28,5 \div 29,9$ °C (tab. 1). W grupie tej wykazano również najmniejsze zróżnicowanie punktu topnienia pomiędzy badanymi próbkami. W przypadku margaryn kostkowych (kulinarnych) charakteryzowały się one punktem topnienia z przedziału $30,1 \div 36,0$ °C (tab. 1), czyli wyższym w porównaniu z grupą MS. Grupa ta przedstawiała również najwyższe zróżnicowanie w badanym zakresie. Wyższy punkt topnienia margaryn kostkowych (kulinarnych) wynika z zastosowania większego udziału tłuszczów stałych w stosunku do olejów ciekłych, gdyż jest to niezbędne do utrzymania kształtu margaryn w trakcie przechowywania [4, 11], jak również z ich przeznaczenia konsumenckiego.

Zarówno margaryny miękkie do smarowania, jak i kostkowe charakteryzowały się punktem topnienia poniżej 37 °C. Jest to cecha pożądana, ponieważ gwarantuje całkowite rozpuszczenie produktu w trakcie spożywania bez pozostawiania woskowego posmaku w ustach. Dotyczy to zarówno konsumpcji bezpośredniej, jak i produktów wykonanych z udziałem margaryn kostkowych, np. kremów cukierniczych do ciast [4, 14].

W grupie margaryn typu puff pastry, pomimo zróżnicowanego składu osnowy poszczególnych próbek, temperatura topnienia kształtowała się na zbliżonym poziomie w przedziale $41,7 \div 44,8$ °C (tab. 1). Wysoki punkt topnienia w tej grupie produktów jest niezbędny do utrzymania odpowiednio dużej twardości margaryn. Jest ona potrzebna w celu zapobieżenia zbyt szybkiemu łączeniu margaryny z pozostałymi składnikami w trakcie powstawania ciasta francuskiego [11, 26].

Udział fazy stałej w badanych wartościach temperatury był najmniejszy w grupie margaryn do smarowania w porównaniu z pozostałymi grupami produktów (tab. 2). Margaryny do smarowania są bardzo miękkie, w temp. 10 °C zawierają mniej niż 20 % fazy stałej. Udział fazy stałej na tym poziomie jest wystarczający, aby w temperaturze chłodniczej zapewnić stałą, stabilną konsystencję produktu umożliwiającą jego smarowność. Zawartość fazy stałej na poziomie 15 % w przedziale temp. 15 ÷ 20 °C zapewnia smarowną konsystencję margaryny bezpośrednio po wyjęciu z lodówki [1, 11, 14].

Rozpływalność w ustach bez pozostawiania woskowego posmaku osiąga się, gdy zawartość fazy stałej w temp. 33,3 °C wynosi nie więcej niż 3,5 % [14]. W badanych margarynach do smarowania udział fazy stałej w zakresie temp. 30 ÷ 35 °C wynosił 0,7 ÷ 3,7 %, co świadczyło o dobrej rozpuszczalności produktu w temperaturze ciała człowieka. Mała zawartość fazy stałej w temp. 35 °C pozwala na szybką rozpływalność produktu w czasie jego spożywania, co korzystnie wpływa na smakowość produktu.

Jak podają Hui [9] oraz Yamoneka i wsp. [27], udział fazy stałej na poziomie 3 ÷ 4 % w temp. 20 ÷ 25 °C jest wystarczający, aby zapobiegać zjawisku wydzielania się oleju z produktu w trakcie jego użytkowania. Jest to poziom minimalny, odpowiedni dla produktów miękkich transportowanych i przechowywanych w warunkach chłodniczych. Produkty w kostkach czy puff pastry zawierające w składzie osnowy większy udział tłuszczów stałych (większą zawartość SFC) w temp. 20 ÷ 25 °C są mniej narażone na destrukcję sieci krystalicznej na skutek działania temperatury otoczenia [11].

Wszystkie badane margaryny MS w temp. 20 ÷ 25 °C odznaczały się zawartością fazy stałej w przedziale 4,6 ÷ 8,9 % (tab. 2). Można zatem sądzić, że zastosowana faza tłuszczowa produktu była odpowiednia i wystarczająca do utrzymania olejów ciekłych w sieci krystalicznej tłuszczów stałych. Arelano i wsp. [1] uważają jednak, że zawartość fazy stałej potrzebna do zapobieżenia wydzielania się olejów ciekłych z produktu to minimum 10 % w temp. 20 °C.

Tabela 2. Zawartość fazy stałej w wybranych margarynach do smarowania pieczywa (miękkich)

Table 2. Solid fat content in selected margarines for spreading on bread (soft)

Temperatura Temperature [°C]	Zawartość fazy stałej Solid fat content [%]						$\bar{x} \pm SD$
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	
10	15,2 ^a	15,0 ^b	17,4 ^d	16,8 ^c	15,2 ^a	16,9 ^c	16,1 ± 1,0
20	7,6 ^a	8,0 ^c	8,5 ^d	8,9 ^d	7,8 ^b	7,6 ^a	8,1 ± 0,5
25	4,8 ^a	4,6 ^c	5,5 ^b	5,6 ^b	5,1 ^d	4,8 ^a	5,1 ± 0,4
30	2,9 ^d	2,4 ^b	3,7 ^a	3,6 ^a	3,4 ^c	2,7 ^c	3,1 ± 0,5
35	1,4 ^c	0,7 ^a	1,3 ^c	2,1 ^b	1,8 ^d	1,5 ^c	1,5 ± 0,4
40	0	0	0	0	0	0	0 ± 0

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

Tabela 3. Zawartość fazy stałej w wybranych margarynach kostkowych (kulinarnych)

Table 3. Solid fat content in selected cubed margarines (culinary)

Temperatura Temperature [°C]	Zawartość fazy stałej Solid fat content [%]						$\bar{X} \pm SD$
	MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	
10	34,7 ^a	37,9 ^c	39,9 ^b	37,8 ^c	39,7 ^c	41,9 ^b	38,6 ± 2,2
20	17,7 ^a	17,3 ^a	20,8 ^b	17,0 ^a	19,1 ^a	22,7 ^b	19,1 ± 2,1
25	9,2 ^b	7,3 ^a	13,4 ^c	7,4 ^a	9,9 ^b	14,3 ^c	10,3 ± 2,7
30	4,5 ^c	2,6 ^a	8,4 ^b	2,7 ^a	6,5 ^d	8,8 ^b	5,6 ± 2,5
35	1,0 ^d	0,1 ^a	4,3 ^b	0,1 ^a	4,0 ^b	4,8 ^c	2,4 ± 2,0
40	0,0 ^a	0,0 ^a	1,0 ^c	0,0 ^a	0,3 ^b	2,8 ^d	0,7 ± 1,0

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

Tabela 4. Zawartość fazy stałej w wybranych margarynach puff pastry

Table 4. Solid fat content in selected puff pastry margarines

Temperatura Temperature [°C]	Zawartość fazy stałej Solid fat content [%]						$\bar{X} \pm SD$
	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5	MP 6	
10	56,2 ^c	53,2 ^c	55,7 ^d	58,5 ^f	44,8 ^b	41,6 ^a	51,7 ± 6,2
20	37,1 ^a	36,9 ^a	35,4 ^d	41,8 ^e	26,1 ^c	22,4 ^b	33,3 ± 6,8
25	26,1 ^d	27,5 ^e	23,2 ^c	30,1 ^f	22,3 ^b	20,0 ^a	24,9 ± 3,4
30	19,1 ^a	20,7 ^b	16,5 ^c	19,5 ^a	20,4 ^b	17,9 ^d	19,0 ± 1,4
35	13,1 ^b	14,6 ^a	12,5 ^c	14,7 ^a	13,2 ^b	14,0 ^a	13,7 ± 0,8
40	9,1 ^b	10,6 ^d	8,9 ^b	7,3 ^a	5,5 ^c	7,2 ^a	8,1 ± 1,6

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

W przypadku margaryn kostkowych zawartość fazy stałej w poszczególnych wartościach temperatury jest wyższa niż w margarynach miękkich. Średnia zawartość fazy stałej w temp. 10 °C wynosiła 38,6 % (tab. 3). Jest to niemal dwukrotnie więcej niż w margarynach smarownych. Większa zawartość fazy stałej świadczy o tym, że margaryny kostkowe są produktami twardszymi, co zapewnia im możliwość pakowania w procesie produkcji, jak również utrzymania kształtu w okresie przechowywania [1]. W przypadku margaryn kostkowych większa zawartość fazy stałej związana jest również z ich użytecznością. Bardzo często stosowane są one do wypieku ciast, jak i przygotowania kremów cukierniczych. W związku z tym w temperaturze wyrobu ciasta (20 ÷ 25 °C) musi być zachowana odpowiednia zawartość fazy stałej, świadcząca o ich plastyczności [22, 30]. W przypadku badanych margaryn kostkowych zawartość fazy stałej w podanym przedziale temperatur wynosiła od 22,7 % (MK 6) do 7,3 % (MK 2) – tab. 3. Świadczy to o ich przydatności do wyrobu ciast (za wyjątkiem ciast francuskich) [26, 29].

Grupa margaryn puff pastry charakteryzowała się zdecydowanie najwyższym poziomem zawartości fazy stałej w badanych wartościach temperatury. Średnia zawartość

fazy stałej w temp. 10 °C wynosiła 51,7 % (tab. 4). Wśród produktów typu puff pastry stwierdzono istotne różnice ($p \leq 0,05$) pomiędzy badanymi margarynami. Próbkę MP 5 i MP 6 charakteryzowały się niższym poziomem zawartości fazy stałej w badanym zakresie temperatur. Były to produkty zdecydowanie bardziej miękkie od próbek MP 1, MP 2 i MP 3. Podobnie jak w przypadku margaryn kostkowych, istotnym zakresem temperatur jest przedział $20 \div 25$ °C, czyli temperatura łączenia margaryny z ciastem. W tym zakresie zawartość fazy stałej w margarynach puff pastry była zdecydowanie większa niż w margarynach kostkowych. Wynosiła bowiem minimalnie 20 % (MP 6), a maksymalnie – 41 % (MP 4). Tak duże różnice pomiędzy tymi grupami produktów wynikają z tego, że w cieście francuskim margaryna ma za zadanie stanowić odrębną warstwę do ciasta podstawowego, a w przypadku margaryn kostkowych ma dobrze łączyć się z pozostałymi składnikami ciasta [11, 24, 25, 26].

Wnioski

1. Margaryny miękkie charakteryzują się zdecydowanie niższym poziomem zawartości fazy stałej w badanym zakresie temperatur w stosunku do pozostałych analizowanych grup. SFC opisujące grupę margaryn i tłuszczów w kostkach kształtuje się na poziomie pośrednim pomiędzy badanymi grupami produktów. Najwyższy poziom SFC jest charakterystyczny dla margaryn typu puff pastry.
2. Średnie wartości punktu topnienia charakteryzujące poszczególne grupy margaryn są wprost proporcjonalne do zawartości fazy stałej opisującej daną grupę.
3. Najwyższe zróżnicowanie zawartości substancji tłuszczowej charakteryzuje grupę margaryn miękkich, przeznaczonych do bezpośredniego spożycia.
4. Grupy produktów kostkowych oraz puff pastry charakteryzują się dużą zawartością substancji tłuszczowej, determinującą ich przydatność użytkową.
5. Oznaczenie zawartości fazy stałej w tłuszczach i margarynach jest cennym oraz użytecznym parametrem do wskazania przeznaczenia konsumenckiego poszczególnych produktów.

Literatura

- [1] Arellano M., Norton I.T., Smith P.: Specialty oils and fats in margarines and low-fat spreads. In: Specialty Oils and Fats in Food and Nutrition: Properties, Processing and Applications. Ed. G. Talbot. Woodhead Publishing, Cambridge 2015, pp. 241-270.
- [2] Borrello M., Annunziata A., Vecchio R.: Sustainability of palm oil: Drivers of consumers' preferences. Sustainability, 2019, 11 (18), #4818.
- [3] Calder P.C.: Functional roles of fatty acids and their effects on human health. JPEN, 2015, 39 (1S), 18S-32S.

- [4] Day R.: Finished product design – margarine. In: Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization. Ed. Th. H. Applewhite. AOCS Press, Budapest, Hungary, 1993, pp. 199-203.
- [5] Gerstenberg Kirkeby P.: Food products without *trans* fatty acids. In: Trans Fatty Acids. Eds. A.J. Dijkstra, R.J. Hamilton, W. Hamm. Blackwell Publishing, Oxford 2007, pp. 219-225.
- [6] Dostálová J.: Low-fat foods. Low-fat spreads. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. 2nd ed. Eds. B. Caballero, P. Finglas, F. Toldra. Academic Press, Cambridge 2003, pp. 3617-3622.
- [7] Flock M.R., Kris-Etherton P.M.: Diverse physiological effects of long-chain saturated fatty acids: Implications for cardiovascular disease. *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care*, 2013, 16 (2), 133-140.
- [8] Garseti M., Balentine D.A., Zock P.L., Blom W.A.M., Wanders A.J.: Fat composition of vegetable oil spreads and margarines in the USA in 2013: A national marketplace analysis. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2016, 67 (4), 372-382.
- [9] Hui Y.H.: Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oil and Fat Products: Products and Application Technology. Wiley-Interscience, 1995, pp. 65-107.
- [10] Krygier K.: Współczesna margaryna – aspekty technologiczne i żywieniowe. WNT, Warszawa 2010.
- [11] Alander J., Liddefelt J.-O.: Handbook: Vegetable Oils and Fats. AarhusKarlskhamn, Karlskhamn 2007, pp. 139-151.
- [12] McClements D.J.: Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton 2016.
- [13] Miskandar M.S., Che Man Y.B., Yusoff M.S.A., Rahman R.A.: Effect of emulsion temperature on physical properties of palm oil-based margarine. *JAOCS*, 2002, 79 (12), 1163-1168.
- [14] Miskandar M.S., Che Man Y.B., Yusoff M.S.A., Rahman R.A.: Quality of margarine: Fats selection and processing parameters. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.*, 2005, 14 (4), 387-395.
- [15] Miskandar M.S., Nor A.I.: Palm stearin as low trans hard stock for margarine. *Sains Malaysiana* 2010, 39 (5), 821-827.
- [16] Noor L.H.M.D., Rafidah A.H., Sivaruby K., Wan Rosnani A.I., Norazura A.M.H., Nur H.I., Zaliha O., Miskandar M.S.: Palm oil and palm kernel oil: Versatile ingredients for food application. *J. Oil Palm Res.*, 2017, 29 (4), 487-511.
- [17] PN-EN ISO 8292-1:2010_ Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości fazy stałej metodą pulsacyjnego NMR. Część 1. Metoda bezpośrednia.
- [18] PN-EN ISO 6321:2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie punktu topnienia w kapilarze otwartej (punkt płynięcia).
- [19] PN-A-86933:1995. Tłuszcze roślinne jadalne. Metody badań. Określanie zawartości substancji tłuszczowej w margarynie.
- [20] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1308/2013 z dnia 17 grudnia 2013 r. ustanawiające wspólną organizację rynków produktów rolnych oraz uchylające rozporządzenia Rady (EWG) nr 922/72, (EWG) nr 234/79, (WE) nr 1037/2001 i (WE) nr 1234/2007. *Dz. U. L* 347, ss. 671-854, z 20.12.2013.
- [21] Rozporządzenie Komisji (UE) 2019/649 z dnia 24 kwietnia 2019 r. zmieniające załącznik III do rozporządzenia (WE) nr 1925/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do izomerów trans kwasów tłuszczowych, innych niż izomery trans kwasów tłuszczowych naturalnie występujące w tłuszczu pochodzenia zwierzęcego. *Dz. U. L* 110, ss. 17-20, z 25.04.2019.
- [22] Rutkowska J., Żbikowska A.: Możliwość zastosowania margaryn płynnych do produkcji ciast biszkoptowo-tłuszczowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, 3 (44), 113-126.
- [23] Sayed A.H.G, Miskandar M.S., Kadivar M., Keramat J.: The production of an experimental table margarine enriched with conjugated linoleic acid (CLA): Physical properties. *JAOCS*, 2009, 86 (5), 453-458.

- [24] Šoronja-Simović D., Šereš Z., Nikolić I., Šimurina O., Djordjević M., Maravić N.: Challenges related to the application of high and low *trans* margarine in puff pastry production. *J. Food Proc. Pres.*, 2017, 41 (6), #13265.
- [25] Tekin A., Cizmeçi M., Karabacak H., Kayahan M.: *Trans* FA and solid fat contents of margarines marketed in Turkey. *JAACS*, 2002, 79 (5), 443-445.
- [26] Wojnar E., Ptasznik S.: Ocena zawartości fazy stałej w wybranych margarynach typu puff pastry oraz blokowych. *Post. Nauki Technol. Przem. Rol. Spoż.*, 2012, 67 (3), 90-99.
- [27] Yamoneka J., Malumba P., Lognay G., Blecekr C., Dantine S.: *Irvingia gabonensis* seed fat as hard stock to formulate blends for trans free margarines. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2019, 101, 747-756.
- [28] Zhang Z., Shim Y.Y., Ma X., Huang H., Wang Y.: Solid fat content and bakery characteristics of interesterified beef tallow-palm mid fraction based margarines. *RSC Advances*, 2018, 8, 12390-12399.
- [29] Żbikowska A., Kowalska M., Rutkowska J.: Zawartość fazy stałej a jakość i przydatność technologiczna szorteningów do produkcji ciast kruchych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 2 (81), 173-185.
- [30] Żbikowska A., Rutkowska J., Krygier K.: Jakość wybranych tłuszczów piekarskich na rynku krajowym. *Rocz. PZH*, 2006, 57 (2), 133-142.

CHARACTERISTICS OF SELECTED GROUPS OF MARGARINES IN TERMS OF SOLID FAT CONTENT

S u m m a r y

The objective of the research study was to characterise some selected margarines in terms of determining their functional properties on the basis of solid fat content (SFC). The research was carried out on three groups of the selected products comprising the following margarines: soft spreads, cubed (culinary) and puff pastry. In order to obtain more complete profiles of the margarines tested, the melting point and fatty substance content were also determined. Six different products were analysed in each of the margarine groups. The solid fat content was determined using nuclear magnetic resonance (NMR). The melting point was determined according to the PN-EN ISO 6321 standard. The fatty substance content was determined according to the PN-A-86933 standard. There were found significant differences in solid fat content between the margarine groups analysed. As regards the soft margarines, all the samples analysed were characterised by the solid fat content below 20 % at 10 °C, which indicates their very good spreadability immediately after taking out from a refrigerator. In the group of cubed margarines, the results of the solid fat content confirm their usefulness both for the culinary purposes and the spreading on bread, provided that room temperature is reached (ca. 20 °C). The puff pastry margarines were characterised by a high solid fat content, which determines their use in puff pastries. The determination of above-mentioned parameters in margarines characterise the transformations of the solid fat as a function of temperature, what enables the identification of the areas of their applications.

Key words: margarine, fat spread, solid fat content, melting point, fatty substance, emulsion ☒

KAROL MIŃKOWSKI, MONIKA BARTOSIAK, DARIUSZ CIEMIŃSKI

WPLYW BARWNIKÓW CHLOROFILOWYCH NA PRZEBIEG UTLENIANIA FOTOSENSYBILIZOWANEGO OLEJU RZEPAKOWEGO

Streszczenie

Obecność barwników chlorofilowych w olejach ma negatywny wpływ na ich smak, zapach, barwę, przejrzystość, stabilność termiczną i okres trwałości. Związki te są silnymi fotosensybilizatorami procesów utleniania nienasyconych wiązań lipidów, co niekorzystnie wpływa na stabilność oksydacyjną oleju w trakcie przechowywania.

Celem pracy była ocena aktywności fotooksydacyjnej barwników chlorofilowych w oleju rzepakowym pod wpływem promieniowania UV-A. Materiałem do badań był rafinowany olej rzepakowy oraz jego triacyloglicerole (TAG). Jako fotosensybilizatory stosowano chlorofil a oraz feofitynę a. Kontrolę procesu fotooksydacji prowadzono poprzez oznaczanie zawartości tlenu singletowego, związków lotnych oraz barwników chlorofilowych. Wykazano, że barwniki chlorofilowe są fotosensybilizatorami fotoutleniania oleju rzepakowego oraz TAG podczas ich ekspozycji na promieniowanie UV-A. Chlorofil a i feofityna a biorą udział w procesie generowania tlenu singletowego. Efektywność fotosensybilizująca chlorofilu a jest wyższa niż feofityny a. Barwniki chlorofilowe mają zróżnicowany wpływ na zawartość i profil substancji lotnych powstających podczas fotoutleniania oleju oraz TAG. Rodzaj fotosensybilizatora ma istotny wpływ na zawartość substancji lotnych ogółem oraz heksanal w TAG. Maksymalna zawartość substancji lotnych występuje przy dawce fotosensybilizatora na poziomie 0,5 mg/kg. Barwniki chlorofilowe ulegają degradacji w wyniku utleniania tlenem singletowym podczas fotooksydacji oleju rzepakowego i TAG. Feofityna a trudniej ulega degradacji niż chlorofil a. Substancje towarzyszące odgrywają ważną rolę ochronną przed fotoutlenianiem oleju rzepakowego. Ich usunięcie przyczynia się do większego pobrania tlenu singletowego, przyrostu zawartości substancji lotnych ogółem, zmian ich profilu oraz zwiększonej degradacji barwników chlorofilowych. Barwniki chlorofilowe wywierają niekorzystny wpływ na stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego podczas jego ekspozycji na promieniowanie UV-A i powinny być z niego usunięte.

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, utlenianie fotosensybilizowane, barwniki chlorofilowe, tlen singletowy, związki lotne

Wprowadzenie

Konsumenci oczekują, że spożywcze oleje roślinne będą się charakteryzowały takimi cechami, jak: łagodny smak, pożądany zapach, przejrzystość, wysoka stabilność termiczna i długi okres trwałości [15]. Obecność barwników chlorofilowych w olejach ma negatywny wpływ na wszystkie te cechy, zwłaszcza na ich stabilność oksydacyjną. Przemiany nienasyconych lipidów spowodowane utlenianiem tlenem atmosferycznym są główną przyczyną niepożądanych zmian wielu artykułów spożywczych, zwłaszcza produktów tłuszczowych. Podczas utleniania lipidów wyróżnia się dwa procesy: utlenianie fotosensybilizowane oraz autooksydację, przebiegające według dwóch różnych mechanizmów [4]. Istnieje przypuszczenie, że autooksydacja naturalnych tłuszczów może być zainicjowana przez fotoutlenianie wskutek obecności w nich naturalnych barwników.

Fotosensybilizowane utlenianie jest procesem prowadzącym do powstania wodoronadtlenków z nienasyconych kwasów tłuszczowych lub ich estrów w obecności tlenu, energii świetlnej i fotosensybilizatora. W wyniku absorpcji kwantu światła fotosensybilizator przechodzi w stan wzbudzony, a następnie przekazuje energię do tlenu trypletowego ($^3\text{O}_2$). W rezultacie powstaje bardzo reaktywny tlen singletowy ($^1\text{O}_2$) [20]. Tlen singletowy przyłącza się do jednego z węgli przy wiązaniu podwójnym, prowadząc do powstania wodoronadtlenków o konfiguracji trans. Powstałe wskutek fotosensybilizowanego utleniania wodoronadtlenki rozpadają się tworząc rodniki, które mogą zapoczątkować rodnikową reakcję autooksydacji. W wyniku rozpadu wodoronadtlenków z długołańcuchowych kwasów tłuszczowych powstaje szereg krótkołańcuchowych produktów wtórnych, takich jak: węglowodory, aldehydy, ketony, estry, laktony, alkohole i etery. Wszystkie mogą występować jako związki nasycone i nienasycone [7]. Aldehydy krótkołańcuchowe oraz powstające z nich wskutek utlenienia kwasy w dużym stopniu wpływają na charakterystyczny zapach zjełczałego tłuszczu.

W tłuszczach i produktach spożywczych zawierających tłuszcze występuje wiele substancji mogących pełnić rolę fotosensybilizatorów. Są to między innymi barwniki chlorofilowe [19]. Cząsteczki chlorofili mają szkieletową strukturę porfirynową z centralnie ulokowanym jodem magnezu oraz długi boczny łańcuch fitolowy. Oprócz chlorofilu a i b występują ich pochodne, różniące się pomiędzy sobą tym, że mają centralnie ulokowany jon magnezu lub kationy wodorowe i różne grupy podstawników. W strukturze cząsteczek chlorofili występuje sekwencyjny układ wiązań pojedynczych i podwójnych, czyli wiązań sprzężonych, dzięki czemu mają one zdolność do absorpcji promieniowania świetlnego [32]. Chlorofile i ich pochodne są silnymi prooksydantami, kiedy występuje ekspozycja oleju na światło [4]. Są one niepożądane w oleju rzepakowym. Barwniki chlorofilowe katalizujące przejście tlenu trypletowego w stan singletowy same ulegają utlenieniu z uwagi na obecność wiązań nienasyconych [17]. Foto-

degradacja chlorofilu w pierścieniu porfirynowym zachodzi 3 - 4 razy szybciej niż w łańcuchu fitolowym. Produkty utlenienia chlorofili są bezbarwne [5]. W oleju rzepakowym występują chlorofil a i chlorofil b, jak również ich pochodne, tj. feofityna a, feofityna b, pirofeofityna a, pirofeofityna b, feoforbid a, feoforbid b, rzadko także metylofeoforbid a [31]. Podczas wydobywania tłuszczu z nasion chlorofile przechodzą do oleju w ilości i składzie zależnym od stopnia dojrzałości, technologii wydobywania i jego rafinacji. [22].

Utlenianie fotosensybilizowane oleju rzepakowego może następować już w momencie jego wydobywania, a następnie rafinacji, przejściowego magazynowania, rozlewu do opakowań jednostkowych i składowania. Rodzaj opakowania jednostkowego (tworzywa, szkło jasne lub ciemne) ma znaczący wpływ na dostęp światła do oleju i jego oksydację [9]. Dotyczy to także olejów tłoczonych na zimno, w których występuje szereg barwników chlorofilowych. Proces utleniania fotosensybilizowanego jest hamowany przez neutralizatory tlenu singletowego (barwniki karotenoidowe, tokoferole, związki fenolowe) obecne w oleju jako substancje towarzyszące [2, 7].

Przebieg procesu można śledzić poprzez pomiar ubytku tlenu trypletowego ze środowiska reakcji, detekcję tlenu singletowego powstającego z tlenu trypletowego, pomiar ubytku barwników chlorofilowych oraz analizę związków lotnych powstających w wyniku utleniania substratu.

Celem pracy była ocena aktywności fotooksydacyjnej barwników chlorofilowych w oleju rzepakowym pod wpływem promieniowania UV-A.

Materiał i metody badań

Materiałem doświadczalnym był rafinowany olej rzepakowy pochodzący z jednego z zakładów tłuszczowych. Olej pobierano z działu rafinerii bezpośrednio po jego odwonieniu i schłodzeniu. Badania prowadzono w Zakładzie Technologii Mięsa i Tłuszczu IBPRS w Warszawie. Stanowisko do naświetlań przygotowano we własnym zakresie.

Proces fotooksydacji materiału doświadczalnego obserwowano na podstawie oznaczania zawartości tlenu singletowego, związków lotnych oraz barwników chlorofilowych. Analizy z zastosowaniem techniki EPR wykonywano na Wydziale Farmaceutycznym WUM w Warszawie.

Badaniom poddano także triacyloglicerole (TAG) wydzielane bezpośrednio przed badaniami z oleju rafinowanego. TAG izolowano z oleju metodą chromatografii kolumnowej [8]. Olej oraz TAG w trakcie badań przechowywano w temp. 20 ± 2 °C, bez dostępu światła. W materiale doświadczalnym oznaczano liczbę nadtlenkową według PN-EN ISO 3960:2017-03 [24], liczbę anizydynową według PN-EN ISO 6885:2016-04 [25], liczbę kwasową według PN-EN ISO 660:2021-03 [26], zawartość tokoferoli

według PN-EN 12822:2014-08 [27], zawartość żelaza według PN-A-86939-2:1998 [28] oraz zawartość miedzi według PN-A-86939-3:1998 [29].

Próbki poddawano ekspozycji na promieniowanie UV-A o długości fali $\lambda = 320 - 380$ nm. Zestaw do naświetlań składał się z 4 lamp Philips typ TL-4 ACTINIC BL-40W/10R G13 o mocy 8,7 W zamontowanych na jednym stelażu. Lampy ustawiono parami w dwóch płaszczyznach, a linię do naświetlań ulokowano centralnie. Przy długości linii do naświetlań wynoszącej 60 cm jednorazowo możliwe było naświetlenie 9 próbek. Natężenie promieniowania UV-A wynosiło średnio $1,88 \text{ mW/cm}^2$. Próbki oleju lub TAG rozlewano po 9 ml do szalek Petriego o średnicy 5,5 cm, przykrywano wieczkiem, po czym prowadzono naświetlanie. Chlorofil do próbek wprowadzano w postaci roztworu di-eterowego (1 mg barwnika rozpuszczano w 10 ml eteru dietylowego). Stosowano podwójną próbę zerową, olej lub TAG, bez naświetlania oraz po naświetlaniu w zróżnicowanym czasie.

Zawartość tlenu singletowego oznaczano techniką EPR przy użyciu spektrometru EPR typu benchtop MiniScope MS200 (Magnettech GmbH, Berlin, Niemcy). Próbki do pomiaru pobierano bezpośrednio z fiolek z ciemnego szkła o pojemności 2 cm^3 , zamykanych nakrętką z przekładką teflonową, do szklanych kapilar hematokrytowych o pojemności $50 \mu\text{l}$. Stosowano następujące parametry pomiaru: indukcja magnetyczna w centrum zakresu przemiatania 334 mT, szerokość zakresu przemiatania 8 mT, moc mikrofalowa 8 mW, czas przemiatania 20 s, amplituda modulacji 0,08 mT. Każdą próbkę poddawano trzykrotnemu pomiarowi. Między powtórzeniami próbki przechowywano w temp. $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ bez dostępu światła. W tych warunkach intensywność sygnału nie ulegała zmianie w ciągu 3 h. Stężenie tlenu singletowego określano na podstawie stężenia rodnika TEMPO (2,2,6,6 tetrametylopiperydyn-1-oksyl) powstającego w reakcji sondy TEMP (2,2,6,6 tetrametylopiperydyna) z tlenem singletowym w stosunku 1 : 1. Stężenie rodnika TEMPO określano na podstawie porównania intensywności widma EPR próbki z krzywą wzorcową, przygotowaną na podstawie widm EPR wodnych roztworów rodnika TEMPO w zakresie stężeń $1 \div 100 \mu\text{mol/dcm}^3$. Intensywność sygnału obliczano z krzywych wzorcowych.

Zawartość związków lotnych oznaczano metodą HS-SPME_{GC/FID}. Sorpcję związków lotnych wykonywano techniką HS-SPME. W tym celu 20 ml oleju umieszczano w 40-mililitrowej viali zamykanej nakrętką z przekładką teflonową. Próbkę termostatowano w temp. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 15 min, po czym wprowadzano do fazy nadpowierzchniowej włókno z fazą typu CAR/PDMS (carboxen/polidimetylosiloksan) StableFlex (Supelco, Bellefonte, USA) i termostatowano przez dalsze 15 min w temp. $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Związki z włókna natychmiast desorbowano w komorze nastrzykowej chromatografu gazowego przez 2 min w temp. $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Analizę i identyfikację lotnych produktów oksydacji desorbowanych z włókna SPME prowadzono metodą GC/FID z wykorzystaniem chromatografu HP 6890 II z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym [16].

Jako substancje wzorcowe stosowano krótkołańcuchowe alkohole i aldehydy, nasycone i nienasycone: 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, hexanal, heptanal, nonanal, trans-2-pentenal, trans-2-heptenal, trans-2-octenal, trans-2-nonenal, trans-2-decenal, trans-trans-2,4-decadienal (Sigma Aldrich, Poznań, Polska). Podstawą oznaczeń ilościowych były krzywe wzorcowe wyznaczane dla poszczególnych związków.

Zawartość barwników chlorofilowych oznaczano zmodyfikowaną metodą według PN-EN ISO 29841:2014-06 [6]. Próbkę o masie 2 g odważano do probówek szklanych z podziałką do 10 ml, dopełniano acetonem do objętości 10 ml, wytrząsano przy użyciu urządzenia typu vortex przez 1 min i poddawano analizie. Analizy prowadzono z wykorzystaniem zestawu do HPLC wyposażonego w detektor fluorescencyjny (Agilent Technologies Series 1100, Santa Clara, USA) [11]. Krzywe kalibracyjne przygotowano z roztworów standardowych, a zawartość chlorofilu a i feofityny a obliczano z krzywych wzorcowych wyznaczonych eksperymentalnie dla badanego zakresu stężeń. Chlorofil a zakupiono w Sigma Aldrich (Poznań, Polska), natomiast feofitynę a preparowano z chlorofilu a przez wykwaszanie roztworów eterowych 13-procentowym HCl. Stosowano rozpuszczalniki o czystości HPLC. Metanol i aceton zakupiono w Avantor (Gliwice, Polska), a eter dietylowy w Sigma Aldrich (Poznań, Polska). Wodę dejonizowaną przygotowano, stosując Milli-Q purification system Millipore (Bedford, USA). Inne odczynniki o czystości analitycznej, kwas chlorowodorowy (purity $\geq 37\%$) i siarczan sodowy bezwodny (purity $\geq 99,0\%$) pochodziły z Avantor (Gliwice, Polska).

Uzyskane wyniki poddano analizie wariancji, a istotność różnic między średnimi zawartościami związków lotnych weryfikowano testem Tukeya ($p \leq 0,05$). Obliczenia wykonano w programie TIBCO Software Inc. (2017) Statistica v. 13.

Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono wyniki badań materiału doświadczalnego – rafinowanego oleju rzepakowego oraz triacylogliceroli (TAG). Olej charakteryzował się bardzo dobrymi parametrami jakościowymi pod względem obecności pierwotnych i wtórnych produktów oksydacji. Zawartość chlorofilu oraz żelaza i miedzi, substancji o prooksydacyjnej aktywności, była poniżej progu wykrywalności zastosowanych metod analitycznych. Zawartość tokoferoli, substancji o działaniu przeciwutleniającym, była zbliżona do danych opublikowanych przez Gliszczyńską-Świątło i wsp. [10]. TAG otrzymane po usunięciu substancji towarzyszących z oleju wykazywały zerowe wartości liczb charakterystycznych oraz zawierały minimalne ilości tokoferoli.

Tabela 1. Charakterystyka oleju rzepakowego oraz triacylogliceroli

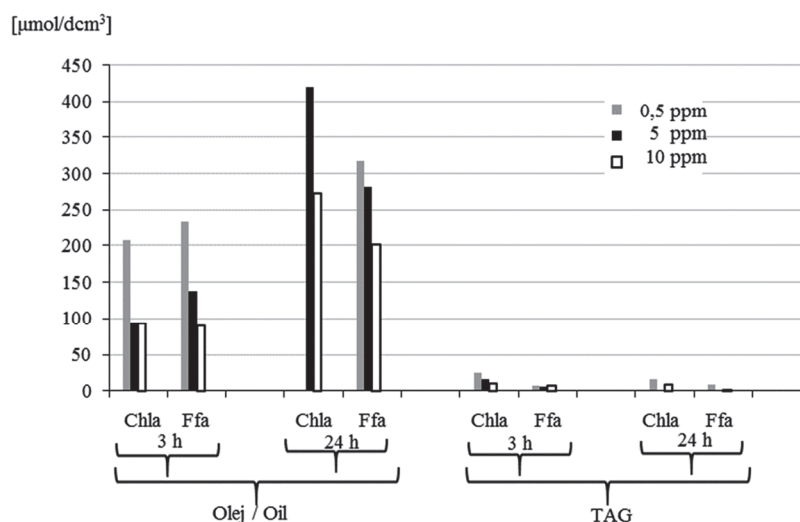
Table 1. Characteristics of rapeseed oil and TAG

Cecha / Feature	Olej / Oil	Triacyloglicerole / TAG
Liczba kwasowa / Acid value [mg KOH/1g]	0,16 ± 0,01	0,00
Liczba nadtlenkowa / Peroxide value [meqv. O ₂ /kg]	0,15 ± 0,01	0,00
Liczba anizydynowa / Anisidine value	0,0	0,0
Całkowita zawartość chlorofili Total content of chlorophylls [mg/kg]	< 0,005	< 0,005
Zawartość metali / Content of metals [mg/kg]		
– Fe	< 0,10	< 0,04
– Cu	< 0,02	< 0,02
Zawartość tokoferoli Content of tocopherols [mg/kg]		
– α	191,4 ± 6,7	0,8 ± 0,0
– γ	358,6 ± 13,5	3,1 ± 0,1
– δ	19,9 ± 0,7	0,0

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviations; n = 6 (3 × 2).

Na rys. 1. przedstawiono wpływ rodzaju matrycy (olej, TAG), rodzaju fotosensybilizatora (chlorofil a – zwany dalej chlorofilem, feofityna a – zwana dalej feofityną), wielkości jego dawki oraz czasu naświetlania na stężenie tlenu singletowego w środowisku reakcyjnym. Spośród wymienionych czynników największy wpływ na stężenie tego tlenu miał rodzaj matrycy. Po 3 h naświetlania stężenie tlenu singletowego w oleju było kilka, a nawet kilkanaście razy wyższe niż w TAG. Po 24 h naświetlania w oleju stwierdzono od kilkudziesięciu do kilkuset razy więcej tlenu singletowego niż w TAG. Tlen singletowy powstający w układzie reakcyjnym z tlenu trypletowego, jako wysoce reaktywny, był natychmiast zużywany do utleniania wiązań nienasyconych lipidów oraz fotosensybilizatorów. Jego pobranie było zdecydowanie większe w TAG niż w oleju. Można to wiązać z odmiennym składem chemicznym obu matryc. Równocześnie stwierdzono kilka razy wyższe stężenia substancji lotnych w TAG niż w oleju (tab. 2 i 3). Jak podają Khan i wsp. [16], brak substancji towarzyszących zwłaszcza o charakterze antyoksydantów, takich jak: tokoferole, karotenoidy, sterole, związki fenolowe i fosfolipidy sprzyja zwiększonej podatności TAG na utlenianie. Oprócz tego następowało zdecydowanie zmniejszenie zawartości fotosensybilizatorów, większe w TAG niż w oleju (tab. 4). Jest to zgodne z wynikami, jakie podają Lee i wsp. [17], według których tlen singletowy bierze udział także w degradacji chlorofili w trakcie utleniania fotosensybilizowanego lipidów.



Rys. 1. Zawartość tlenu singletowego w oleju oraz triacyloglicerolach (TAG) po ich naświetlaniu promieniowaniem UV-A z udziałem chlorofilu a (Chla) oraz feofityny a (Ffa)

Fig. 1. Content of singlet oxygen in oil and triacylglycerols (TAG) after their UV-A irradiation with the participation of chlorophyll a (Chla) and pheophytin a (Ffa)

W obecności chlorofilu stężenie tlenu singletowego w obu matrycach było wyższe niż w obecności feofityny. Było to prawdopodobnie związane z odmienną budową strukturalną obu barwników. Chlorofil z większą łatwością niż feofityna może przekazywać energię wzbudzenia do tlenu trypletowego. Dawka fotosensybilizatora, zarówno chlorofilu, jak i feofityny, w sposób bardzo zróżnicowany i nieregularny wpływała na stężenie tlenu singletowego w oleju oraz TAG. Wynika to prawdopodobnie z tego, że równocześnie następowało wytwarzanie oraz zużycie tlenu singletowego w konkurencyjnych reakcjach utleniania podwójnych wiązań lipidów oraz fotosensybilizatorów [17].

Czas naświetlania miał zróżnicowany wpływ na stężenie tlenu singletowego. W przypadku oleju wydłużenie okresu naświetlania z 3 do 24 h spowodowało wyraźny wzrost stężenia tlenu singletowego. Działo się tak pomimo nieobecności po tym czasie chlorofilu oraz niewielkiej pozostałości feofityny (tab. 4). Tlen singletowy, dobrze rozpuszczalny w lipidach, był jeszcze obecny w układzie reakcyjnym, ale utleniał przede wszystkim olej. Można tak sądzić na podstawie wysokich stężeń substancji lotnych (tab. 2), nieobecności chlorofilu oraz tylko 1-procentowej pozostałości feofityny (tab. 4). Znikome stężenie tlenu singletowego w TAG po 24 h naświetlania było prawdopodobnie wynikiem jego niemal całkowitego zużycia w reakcjach utleniania TAG, jak i fotosensybilizatorów. Efektem końcowym było wysokie stężenie substancji lotnych (tab. 3) oraz całkowita degradacja fotosensybilizatorów (tab. 4).

Tabela 2. Zawartość związków lotnych w oleju [mg/kg] po naświetlaniu promieniowaniem UV-A

Table 2. Content of volatile compounds in oil [mg/kg] after UV-A irradiation

Związki lotne Volatile compounds	Rodzaj fotosensybilizatora / dawka [mg/kg] / czas naświetlania [h] Type of photosensibiliser / dose [mg/kg] / irradiation time [h]											
	Chlorofil a / Chlorophyll a						Feofityna a / Pheophytin a					
	0,5		5		10		0,5		5		10	
	3	24	3	24	3	24	3	24	3	24	3	24
Heksanal	0,85 ± 0,11	1,86 ± 0,13	0,84 ± 0,10	1,90 ± 0,15	0,80 ± 0,11	1,91 ± 0,18	0,70 ± 0,08	2,00 ± 0,26	0,69 ± 0,07	1,50 ± 0,17	0,70 ± 0,05	1,48 ± 0,18
Heptanal	0,10 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,22 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,22 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,21 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,15 ± 0,02
Trans-2-pentenal	< LOD	0,07 ± 0,01	< LOD	0,07 ± 0,01	< LOD	0,07 ± 0,00	< LOD	0,12 ± 0,02	< LOD	0,24 ± 0,03	< LOD	0,22 ± 0,03
Okten-3-ol	< LOD	0,06 ± 0,00	< LOD	0,08 ± 0,01	< LOD	0,07 ± 0,01	< LOD	0,12 ± 0,01	< LOD	0,24 ± 0,02	< LOD	0,25 ± 0,03
Nonanal	< LOD	0,34 ± 0,04	< LOD	0,21 ± 0,03	< LOD	0,14 ± 0,02	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Suma Total	0,95 ± 0,11	2,53 ± 0,13	0,94 ± 0,09	2,48 ± 0,14	0,90 ± 0,12	2,41 ± 0,17	0,80 ± 0,08	2,45 ± 0,28	0,79 ± 0,08	2,17 ± 0,15	0,80 ± 0,05	2,10 ± 0,19

Objaśnienia / Explanatory notes:

< LOD – poniżej granicy wykrywalności / below limit of detection. Pozostałe objaśnienia jak pod tab. 1. / Other explanatory notes as in Tab. 1.

Tabela 3. Zawartość związków lotnych w TAG [mg/kg] po naświetlaniu promieniowaniem UV-A

Table 3. Content of volatile compounds in TAG [mg/kg] after UV-A irradiation

Związki lotne Volatile compounds	Rodzaj fotosensibilizatora / dawka [mg/kg] / czas naświetlania [h] Type of photosensibiliser / dose [mg/kg] / irradiation time [h]											
	Chlorofil a / Chlorophyll a						Feofityna a / Pheophytin a					
	0,5		5		10		0,5		5		10	
	3	24	3	24	3	24	3	24	3	24	3	24
Heksanal	2,12 ± 0,39	5,17 ± 0,87	2,40 ± 0,41	5,31 ± 0,92	2,21 ± 0,35	5,01 ± 0,67	1,83 ± 0,14	3,99 ± 0,65	1,99 ± 0,15	3,67 ± 0,53	1,79 ± 0,13	3,79 ± 0,57
Heptanal	0,43 ± 0,06	0,71 ± 0,06	0,39 ± 0,05	0,68 ± 0,07	0,35 ± 0,06	0,60 ± 0,05	0,35 ± 0,04	0,58 ± 0,08	0,49 ± 0,07	0,22 ± 0,03	0,39 ± 0,04	0,61 ± 0,08
Trans-2-pentenal	0,15 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,17 ± 0,03	0,19 ± 0,04	0,18 ± 0,03	0,31 ± 0,05	0,21 ± 0,03	0,38 ± 0,06	0,23 ± 0,04	0,21 ± 0,03	0,21 ± 0,02	0,25 ± 0,04
Okten-3-ol	0,04 ± 0,01	0,21 ± 0,03	0,14 ± 0,02	0,25 ± 0,04	0,17 ± 0,03	0,27 ± 0,04	0,03 ± 0,01	0,23 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,21 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,21 ± 0,02
Nonanal	0,39 ± 0,05	0,86 ± 0,10	0,41 ± 0,05	0,79 ± 0,08	0,43 ± 0,06	0,81 ± 0,09	0,41 ± 0,04	0,74 ± 0,08	0,35 ± 0,04	0,69 ± 0,08	0,37 ± 0,04	0,83 ± 0,09
Trans-2-oktenal	0,09 ± 0,02	0,18 ± 0,03	0,07 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,17 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,05 ± 0,00	0,16 ± 0,03
Trans-2-nonenal	0,12 ± 0,02	0,21 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,29 ± 0,04	0,15 ± 0,02	0,24 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,21 ± 0,04	0,11 ± 0,01	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,19 ± 0,03
Suma Total	3,34 ± 0,39	7,62 ± 0,91	3,64 ± 0,40	7,64 ± 0,59	3,59 ± 0,44	7,39 ± 0,71	3,01 ± 0,10	6,30 ± 0,49	3,31 ± 0,18	5,30 ± 0,35	3,06 ± 0,17	6,04 ± 0,69

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

Po przeprowadzeniu oceny istotności różnic między średnimi zawartościami związków lotnych ogółem w oleju, wyliczonymi na podstawie wyników uzyskanych w odpowiednich wariantach doświadczeń, wykazano:

- rodzaj fotosensybilizatora (chlorofil – $1,69^A \pm 0,79$, feofityna – $1,51^A \pm 0,75$) nie miał statystycznie istotnego wpływu na zawartość związków lotnych ogółem,
- dawka chlorofilu (0,5 mg/kg – $1,73^A \pm 0,83$, 5 mg/kg – $1,70^A \pm 0,80$, 10 mg/kg – $1,65^A \pm 0,79$) oraz feofityny (0,5 mg/kg – $1,62^A \pm 0,89$, 5 mg/kg – $1,47^A \pm 0,72$, 10 mg/kg – $1,43^A \pm 0,68$) nie miały statystycznie istotnego wpływu na zawartość związków lotnych ogółem,
- czas naświetlania miał statystycznie istotny wpływ na zawartość związków lotnych ogółem zarówno w przypadku chlorofilu (3 h – $0,93^A \pm 0,10$, 24 h – $2,46^B \pm 0,15$), jak i feofityny (3 h – $0,79^A \pm 0,07$, 24 h – $2,22^B \pm 0,26$). Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami literowymi były istotnie różne.

Rodzaj fotosensybilizatora w niewielkim stopniu wpływał na stężenie związków lotnych. Można jednak zauważyć, że ich zawartość w oleju z chlorofilem była każdorazowo większa średnio o 11 % niż wówczas, kiedy stosowano feofitynę. Odmienną tendencję obserwowali wcześniej Usuki i wsp. [33]. W ich badaniach nieznacznie wyższą aktywność prooksydacyjną wykazywała feofityna. Może to wynikać z przyjętej metodyki, gdyż postępy fotooksydacji śledzono tylko poprzez oznaczanie liczby nadtlenkowej. Przy dużej złożoności procesu pomiar tylko tego parametru może dawać nieprecyzyjny obraz zachodzących przemian.

Zawartość związków lotnych w oleju była niewrażliwa na dawkę fotosensybilizatora, zarówno chlorofilu jak i feofityny. Można przypuszczać, że przy dawkach powyżej 0,5 mg/kg powstający tlen singletowy jest zużywany przede wszystkim do utleniania wiązań nienasyconych w cząsteczce fotosensybilizatora, a nie lipidów. Lee i wsp. [17] uważają, że istnieje silna konkurencja w dostępie do tlenu singletowego pomiędzy lipidami i chlorofilem, co może zmieniać przebieg procesów oksydacyjnych.

Ogólnie można stwierdzić, że zawartość związków lotnych wzrastała w czasie fotoutleniania oleju. Po 3 h naświetlania oleju z chlorofilem wynosiła ona poniżej 1 mg/kg. Po 24 h ich zawartość wzrosła 2,5-krotnie. Po 3 h naświetlania oleju z feofityną zawartość związków lotnych była o 14 % mniejsza niż w oleju z chlorofilem. Po 24 h nastąpił 3-krotny wzrost ich zawartości. Podobne tendencje obserwowano wcześniej w badaniach Gromadzkiej i wsp. [11], w których olej naświetlano bez udziału fotosensybilizatora, a także w badaniach Jelenia i wsp. [13] nad wpływem temperatury na zawartość związków lotnych.

W profilu substancji lotnych po 3 h naświetlania oleju dominował heksanal, stanowiący blisko 90 % ich ogółu. Ponadto obecny był tylko heptanal. Głębsze zmiany obserwowano po naświetlaniu oleju przez 24 h. Po tym okresie udział heksanalu zmniejszył się do $70 \div 80$ %, a ponadto występowały heptanal, trans-2-pental, okten-

3-ol, a także nonanal. Jak podają Choe i wsp. [4], wśród wtórnych produktów autoksydacji mogą występować aldehydy, kwasy karboksylowe, alkohole i węglowodory. W badaniach Gromadzkiej i wsp. [12] głównymi lotnymi produktami fotooksydacji oleju rzepakowego były heksanal i 2-trans-nonenal.

W ocenie istotności różnic między średnimi zawartościami heksanal w oleju, wyliczonymi na podstawie wyników uzyskanych w odpowiednich wariantach doświadczeń, wykazano:

- rodzaj fotosensybilizatora (chlorofil – $1,36^A \pm 0,55$, feofityna – $1,17^A \pm 0,53$) nie miał istotnego wpływu na zawartość heksanal,
- dawka chlorofilu (0,5 mg/kg – $1,35^A \pm 0,54$, 5 mg/kg – $1,37^A \pm 0,56$, 10 mg/kg – $1,35^A \pm 0,59$) oraz feofityny (0,5 mg/kg – $1,35^A \pm 0,53$, 5 mg/kg – $1,09^A \pm 0,43$, 10 mg/kg – $1,07^A \pm 0,41$) nie miała istotnego wpływu na zawartość heksanal,
- czas naświetlania miał statystycznie istotny wpływ na zawartość heksanal zarówno w przypadku chlorofilu (3 h – $0,83^A \pm 0,10$, 24 h – $1,88^B \pm 0,14$), jak i feofityny (3 h – $0,70^A \pm 0,06$, 24 h – $1,64^B \pm 0,32$). Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami literowymi były istotnie różne.

Jak podają Jeleń i wsp. [13], wśród lotnych produktów autooksydacji oleju rzepakowego, prowadzonej w temp. 60 °C przez 12 dni, dominowały: heksanal, 2,4-heptadienal, 2-heptenal, pentenal i 1-penten-3-ol. Wydaje się, że zarówno zawartość związków lotnych ogółem, jak i zawartość heksanal mogą być dobrymi wskaźnikami postępu fotooksydacji olejów roślinnych. W literaturze zdania na ten temat są podzielone. Jeleń i wsp. [13] a także van Ruth i wsp. [34] uważają, że tym adekwatnym wskaźnikiem jest zawartość związków lotnych ogółem. Z kolei Abuzaytoun i wsp. [1] uważają, że to heksanal, powstający z kwasu linolowego, może być dobrym wskaźnikiem oksydacji olejów bogatych w ten kwas.

Na podstawie oceny istotności różnic między średnimi zawartościami związków lotnych ogółem w TAG, wyliczonymi na podstawie wyników uzyskanych w odpowiednich wariantach doświadczeń, wykazano:

- rodzaj fotosensybilizatora (chlorofil – $5,51^A \pm 2,09$, feofityna – $4,52^B \pm 1,43$) miał statystycznie istotny wpływ na zawartość związków lotnych ogółem,
- dawka chlorofilu (0,5 mg/kg – $5,46^A \pm 2,33$, 5 mg/kg – $5,65^A \pm 2,10$, 10 mg/kg – $5,43^A \pm 1,99$) oraz dawka feofityny (0,5 mg/kg – $4,66^A \pm 1,63$, 5 mg/kg – $4,39^A \pm 1,09$, 10 mg/kg – $4,51^A \pm 1,63$) nie miały statystycznie istotnego wpływu na zawartość związków lotnych ogółem,
- czas naświetlania miał statystycznie istotny wpływ na zawartość związków lotnych ogółem zarówno w przypadku chlorofilu (3 h – $3,55^A \pm 0,42$, 24 h – $7,48^B \pm 0,76$), jak i feofityny (3 h – $3,18^A \pm 0,22$, 24 h – $5,86^B \pm 0,62$). Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami literowymi były istotnie różne.

Zawartość związków lotnych ogółem w TAG w obecności chlorofilu była o 10 do 30 % większa niż w obecności feofityny. Nie zależała ona od dawki fotosensybilizatora, ale od czasu naświetlania – 8-krotne wydłużenie czasu naświetlania skutkowało ok. 2-krotnym wzrostem zawartości związków lotnych ogółem.

Rodzaj matrycy miał statystycznie istotny wpływ na zawartość związków lotnych ogółem zarówno w przypadku chlorofilu (olej – $1,69^A \pm 0,79$, TAG – $5,51^B \pm 2,09$), jak i feofityny (olej – $1,51^A \pm 0,75$, TAG – $4,52^B \pm 1,43$). Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami literowymi były istotnie różne.

Zawartość związków lotnych ogółem w TAG była 3 razy większa niż w oleju. Można stwierdzić, że usunięcie substancji towarzyszących z oleju rzepakowego zwiększa wrażliwość TAG na utlenianie fotosensybilizowane. Dotyczy to zwłaszcza usunięcia tokoferoli, znanych z wysokiej aktywności przeciwutleniającej [14], a także fosfolipidów [18]. Jest to zbieżne z wynikami, które uzyskali Abyzaytoun i wsp. [1]. Wymienieni autorzy stwierdzili niższą stabilność oksydacyjną TAG niż olejów – lnianego i konopnego podczas ich naświetlania promieniowaniem UV w temp. 27 °C. Podobne obserwacje odnotowali Khan i wsp. [16] w przypadku oleju wiesiołkowego i ogórecznikowego.

Profil substancji lotnych w TAG był szerszy niż w oleju. Obejmował on takie związki jak heksanal, heptanal, trans-2-pental, okten-3-ol, nonanal, trans-2-oktenal i trans-2-nonenal. Podobnie jak w oleju dominował heksanal, ale z udziałem 60 ÷ 70 %.

Na podstawie oceny istotności różnic między średnimi zawartościami heksanal w TAG, wyliczonymi na podstawie wyników uzyskanych w odpowiednich wariantach doświadczeń, wykazano:

- rodzaj fotosensybilizatora (chlorofil – $3,70^B \pm 1,59$, feofityna – $2,85^A \pm 1,07$) miał istotny wpływ na zawartość heksanal,
- dawka chlorofilu (0,5 mg/kg – $3,64^A \pm 1,71$, 5 mg/g – $3,61^A \pm 1,55$, 10 mg/kg – $3,86^A \pm 1,64$) oraz dawka feofityny (0,5 mg/kg – $2,91^A \pm 1,18$, 5 mg/kg – $2,88^A \pm 0,99$, 10 mg/kg – $2,78^A \pm 1,12$) nie miały statystycznie istotnego wpływu na zawartość heksanal,
- czas naświetlania miał statystycznie istotny wpływ na zawartość heksanal zarówno w przypadku chlorofilu (3 h – $2,24^A \pm 0,38$, 24 h – $5,16^B \pm 0,75$), jak i feofityny (3 h – $1,86^A \pm 0,16$, 24 h – $3,85^B \pm 0,51$),
- rodzaj matrycy miał statystycznie istotny wpływ na zawartość heksanal zarówno w przypadku chlorofilu (olej – $1,36^A \pm 0,55$, TAG – $3,70^B \pm 1,61$), jak i feofityny (olej – $1,17^A \pm 0,53$, TAG – $2,84^B \pm 1,07$). Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami literowymi były istotnie różne.

Proces fotooksydacji materiału doświadczalnego śledzono także poprzez oznaczanie zawartości barwników chlorofilowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4. Pozostałość fotosensybilizatora [%] po naświetlaniu oleju oraz triacylogliceroli promieniowaniem UV-A

Table 4. Residue of photosensibiliser [%] after UV-A irradiation of oil and TAG

Dawka chlorofili Chlorophyll dose [mg/kg]	Rodzaj próbki / Type of sample							
	Olej + chlorofil a Oil + chlorophyll a		TAG + chlorofil a TAG + chlorophyll a		Olej + feofityna a Oil + pheophytin a		TAG + feofityna a TAG + pheophytin a	
	pozostałość / residue [%] po czasie / after time [h]							
	3	24	3	24	3	24	3	24
0,5	18,0	0,0	12,0	0,0	22,0	0,0	18,0	0,0
5	4,2	0,0	2,2	0,0	16,0	1,2	9,8	0,0
10	3,8	0,0	2,1	0,0	14,0	0,6	9,7	0,8

Obserwowano zróżnicowane zużycie barwników chlorofilowych w trakcie procesu fotooksydacji. Pozostałość chlorofilu w oleju po 3 h naświetlania wynosiła $3,8 \div 18,0$ %, a feofityny – $14 \div 22$ %. Po 24 h chlorofil był nieobecny, a pozostałość feofityny przy dawkach 5 i 10 mg/kg wynosiła odpowiednio: 1,2 i 0,6 %. Pozostałość chlorofilu w TAG po 3 h wynosiła $2,1 \div 12$ %, natomiast feofityny – $9,7 \div 18$ %. Po 24 h chlorofil był nieobecny, a pozostałość feofityny przy dawce 10 mg/kg wynosiła 0,8 %. Świadczy to o szybszej degradacji chlorofilu niż feofityny. Można przypuszczać, że wynika to z większej reaktywności chlorofilu w stosunku do tlenu singletowego. Perez-Galvez i wsp. [23] twierdzą, że zdolność chlorofili do neutralizacji tlenu singletowego w środowisku nielipidowym jest o $25 \div 30$ % większa niż feofityn. Jak podają Lee i wsp. [18], w badaniach prowadzonych nad fotooksydacją canoli degradacja chlorofilu była ściśle skorelowana z ilością powstających nadtlenków i ubytkiem tlenu trypletowego. Według Rontaniego i wsp. [30] w wyniku działania tlenu singletowego utlenieniu ulegają wiązania nienasycone w pierścieniu porfirynowym oraz w łańcuchu fitolowym chlorofili. Chen i wsp. [3] uważają, że tlen singletowy prawdopodobnie bezpośrednio atakuje jedno z podwójnych wiązań w chlorofilach, powodując przesunięcie jego pozycji z wytworzeniem wodoronadtlenków. Powstałe wodoronadtlenki podlegają rozszczepieniu z wytworzeniem produktów degradacji. Kluczową rolę odgrywa obecność jonów magnezu w cząsteczce chlorofilu, a ich brak w cząsteczce feofityny.

Zużycie fotosensybilizatorów w próbce zależało także od rodzaju matrycy lipidowej. Ich pozostałość w TAG była wyraźnie mniejsza niż w oleju. Należy to wiązać z odmienną charakterystyką chemiczną TAG w porównaniu z olejem. Można przy-

puszczać, że usunięcie substancji towarzyszących z oleju ułatwiało utlenianie nie tylko lipidów, ale także barwników chlorofilowych. Są to obserwacje zbieżne z wynikami badań Lee i wsp. [17], którzy dowiedli dużych strat chlorofilu podczas fotooksydacji TAG canoli. Jego zawartość zmalała z 4 ppm do 0,2 ppm. Jednocześnie wykazali, że obecność fosfatydylocholiny i fosfatydyloetanolaminy w oleju działa ochronnie na fotodekompozycję chlorofilu. A zatem obie te substancje w sposób pośredni mają działanie proooksydacyjne podczas fotooksydacji oleju z udziałem chlorofilu.

Czas naświetlania w wyraźny sposób wpływał na pozostałość fotosensybilizatorów w matrycy. Po 3 h naświetlania następowało znaczne zużycie fotosensybilizatorów. Pozostałość chlorofilu w oleju wynosiła $3,8 \div 18,0$ %, a w TAG – $2,1 \div 12,0$ %. Pozostałość feofityny w oleju wynosiła $14 \div 18$ %, a w TAG – $9,7 \div 18,0$ %. Ośmiokrotne wydłużenie czasu naświetlania spowodowało całkowitą degradację chlorofilu zarówno w oleju, jak i w TAG. W przypadku feofityny pozostawało jej jeszcze w oleju $0,6 \div 1,2$ %, a w TAG – $0,8$ %. Widoczna jest mniejsza wrażliwość feofityny niż chlorofilu na okres naświetlania. Feofityna jest głównym barwnikiem chlorofilowym występującym w surowym oleju rzepakowym, a produkty jej przekształceń mogą być obecne w niewłaściwie rafinowanym oleju [22]. Mogą one bardzo niekorzystnie wpływać na jego stabilność w trakcie składowania, dystrybucji i przechowywania w warunkach domowych.

Wnioski

1. Barwniki chlorofilowe są fotosensybilizatorami utleniania oleju rzepakowego oraz TAG podczas ich ekspozycji na promieniowanie UV-A. Biorą one udział w procesie generowaniu tlenu singletowego. Fotosensybilizująca efektywność chlorofilu a jest wyższa niż feofityny a.
2. Barwniki chlorofilowe mają zróżnicowany wpływ na zawartość i profil substancji lotnych powstających podczas fotoutleniania oleju oraz TAG. Rodzaj fotosensybilizatora miał istotny wpływ na zawartość substancji lotnych ogółem oraz heksanal w TAG. Maksymalna zawartość substancji lotnych występowała przy dawce fotosensybilizatora na poziomie 0,5 mg/kg.
3. Barwniki chlorofilowe podczas fotoutleniania oleju rzepakowego i TAG ulegają degradacji w wyniku utleniania tlenem singletowym. Feofityna a trudniej ulega degradacji niż chlorofil a. Po 24 h naświetlania była ona jeszcze obecna w oleju i w TAG.
4. Substancje towarzyszące odgrywają ważną rolę ochronną przed fotoutlenianiem oleju rzepakowego. Ich usunięcie spowodowało zwiększenie pobrania tlenu singletowego, wzrost zawartości substancji lotnych ogółem, zmiany ich profilu oraz zwiększenie degradacji chlorofilu.

5. Barwniki chlorofilowe mają niekorzystny wpływ na stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego podczas jego ekspozycji na promieniowanie UV-A i powinny być z niego usunięte.

Literatura

- [1] Abyzaytoun R., Shahidi F.: Oxidative stability of flax and hemp oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, 83, 855-861.
- [2] Böhm F., Edge R., Truscott T.G.: Interactions of dietary carotenoids with singlet oxygen (1O_2) and free radicals: Potential effects for human health. *Acta Biochim. Pol.*, 2012, 59 (1), 27-30.
- [3] Chen B.H., Huang J.H.: Degradation and isomerization of chlorophyll a and β -carotene as affected by various heating and illumination treatments. *Food Chem.*, 1998, 62, 299-307.
- [4] Choe E., Min D.B.: Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2006, 5, 169-186.
- [5] Cuny P., Romano J.C., Beker B., Rontani J.F.: Comparison of the photodegradation rates of chlorophyll chlorin ring and phytol side chain in phytodetritus: Is the phytildiol versus phytol ratio (CPPI) a new biogeochemical. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1999, 237, 271-290.
- [6] PN-EN ISO 29841:2014-06. Oleje i tłuszcze roślinne. Oznaczanie produktów rozkładu chlorofili a i a' (feofityn a, a' i pirofeofityn).
- [7] Frankel E.N.: Photooxidation of unsaturated lipids. In: *Lipid Oxidation*. 2nd ed. Ed. E.N. Frankel, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2012, pp. 51-66.
- [8] Fuster M.D., Lampi A.M., Hopia A., Kamal-Eldin A.: Effects of α - and γ -tocopherols on the autooxidation of purified sunflower triacylglycerols. *Lipids*, 1998, 33, 715-722.
- [9] Gargouri B., Zribi A., Bouaziz M.: Effect of containers on the quality of Chemlali olive oil during storage. *J. Food Sci. Technol.*, 2015, 52, 1948-1959.
- [10] Gliszczyńska-Świągło A., Sikorska E., Khemelinskii I., Sikorski M.: Tocopherols content in edible plant oils. *Pol. J. Nutr. Sci.*, 2007, 57 (4 A), 157-161.
- [11] Gromadzka J., Wardenecki W., Lores M., Lompart M., Fernandez-Alvarez M., Lipińska K.: Investigation on edible oils oxidation stability using photooxidation and SPME/GC method for determination of volatile compounds – preliminary investigation. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, 58 (3), 321-324.
- [12] Gromadzka J., Wardenecki W.: Comparison of oxidative stability of different edible oils. *Nauk. Przycz. Technol.*, 2009, 3, (4), #138.
- [13] Jeleń H., Mildner-Szkudlarz S., Jasińska J., Wąsowicz E.: A headspace SPME-MS method for monitoring rapeseed oil autooxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, 84, 509-517.
- [14] Kaiser S., Mascio P.D., Murphy E., Sies H.: Physical and chemical scavenging of singlet molecular oxygen by tocopherols. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1990, 277 (1), 101-108.
- [15] Kellens M.: Oil processing challenges in the 21st century: Enzymes key to quality and profitability. World Congress on Oils and Fats and 28th International Society for Fat Research Congress, Sydney, Australia, 27-30 September 2009.
- [16] Khan M.A., Shahidi F.: Photooxidative stability of stripped and non-stripped borage and evening primrose oils and their emulsion in water. *Food Chem.*, 2002, 79 (1), 47-53.
- [17] Lee E., Ahn H., Choe E.: Effect of light and lipids on chlorophyll degradation. *Food Sci. Biotechnol.*, 2014, 23 (4), 1061-1065.
- [18] Lee J., Choe E.: Effects of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the photooxidation of canola oil. *J. Food Sci.*, 2009, 74 (6), C461-C466.

- [19] Mattheus B.: Oxidation of edible oils. In: Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications. Eds. E.A. Decker, R.J. Elias and D.J. McClements. Woodhead Publishing Ltd., Oxford, UK, 2010, pp. 183-238.
- [20] Min D.B., Boff J.M.: Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety*, 2002, 1, 58-72.
- [21] Mińkowski K., Grześkiewicz S., Krupska A.: Zastosowanie metody HS-SPME_GC/FID do wykrywania wczesnych zmian oksydacyjnych oleju lnianego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 6 (85), 93-102.
- [22] Mińkowski K., Bartosiak M., Ciemiński D.: Effect of extraction and refining of rapeseed oil on profile and content of chlorophyll pigments. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2019, 2 (119), 95-109.
- [23] Perez-Galvez A., Viera I., Roca M.: Carotenoids and chlorophyll as antioxidants. *Antioxidants*, 2020, 9 (6), #505.
- [24] PN-EN ISO 3960:2017-03. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej. Jodometryczne (wizualne) oznaczanie punktu końcowego.
- [25] PN-EN ISO 6885:2016-04. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [26] PN-EN ISO 660:2021-03. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [27] PN-EN 12822:2014-08. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie witaminy E metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Pomiar α -, β -, γ - i δ -tokoferolu.
- [28] PN-A-86939-2:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości metali ciężkich metodą atomowej spektrometrii emisyjnej. Oznaczanie zawartości żelaza.
- [29] PN-A-86939-3:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości metali ciężkich metodą atomowej spektrometrii emisyjnej. Oznaczanie zawartości miedzi.
- [30] Rontani J.F., Rabourdin A., Marchand D., Aubert C.: Photochemical oxidation and autooxidation of chlorophyll phytol side chain in senescent phytoplanktonic cells: Potential sources of several acyclic isoprenoid compounds in the marine environment. *Lipids*, 2003, 38, 241-254.
- [31] Rotkiewicz D., Konopka I., Tańska M.: Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe olejów roślinnych i ich funkcje. *Rośliny Oleiste*, 2002, 23, 561-579.
- [32] Schwartz S.J., Cooperstone J.L., Cichon M.J., von Elbe J.H., Giusti M.M.: Colorants. In: Fennema's Food Chemistry. 5th ed. Eds. S. Damodoran, K.L. Park. CRC Press, Boca Raton, USA, 2017, pp. 1110-1182.
- [33] Usuki R., Endo Y., Kaneda T.: Prooxidant activities chlorophylls and pheophytins on the photooxidation of edible oils. *Agric., Biol. Chem.*, 1984, 48, 991-994.
- [34] Van Ruth S.M., Roozen J.P., Jansen F.J.H.M.: Aromaprofiles of vegetable oils varying in fatty acid composition vs. concentrations of primary and secondary lipid oxidation products. *Food/Nahrung*, 2000, 44 (5), 318-322.

EFFECT OF CHLOROPHYLL PIGMENTS ON THE COURSE OF PHOTSENSITIZED OXIDATION OF RAPESEED OIL

S u m m a r y

The presence of chlorophyll pigments in oils has a negative effect on their taste, smell, colour, clearness, thermal stability and shelf life. Those compounds are strong photosensitisers in oxidation processes of unsaturated bonds of lipids, what negatively impacts the oxidative stability of oil during storage.

The objective of the research study was to evaluate the photooxidation activity of chlorophyll pigments in rapeseed oil by the UV-A radiation. A refined rapeseed oil and its triacylglycerols (TAG) constituted a research material. As photosensitisers were used chlorophyll a and pheophytin a. The photooxidation process was monitored using the determination of the content of singlet oxygen, volatile compounds and chlorophyll pigments. It was shown that chlorophyll pigments were photosensitisers in photooxidation of rapeseed oil and TAG during their exposure to the UV-A radiation. Chlorophyll a and pheophytin a participate in the generation of singlet oxygen. The photosensitising efficiency of chlorophyll a is higher than that of pheophytin a. Chlorophyll pigments have a diversified effect on the content and profile of volatile substances formed during the photooxidation of oil and TAG. The type of photosensitiser has a significant impact on the total volatile compounds and hexanal content in the TAG. The maximum level of volatile compounds is found at a photosensitiser dose of 0.5 mg/kg. Chlorophyll pigments are degraded as a result of the oxidation with singlet oxygen during photooxidation of the rapeseed oil and TAG. Pheophytin a is more difficult to degrade than chlorophyll a. The accompanying substances play an important protective role against the photooxidation of rapeseed oil. Their removal contributes to a higher singlet oxygen uptake, an increase in the total volatile compounds content, changes in their profile and an increased degradation of chlorophyll pigments. Chlorophyll pigments adversely affect the oxidative stability of rapeseed oil when exposed to the UV-A radiation and they should be removed therefrom.

Key words: rapeseed oil, photosensitized oxidation, chlorophyll pigments, singlet oxygen, volatile compounds ☒

LUCYNA DYMIŃSKA, ABDULADHIM MOAMER M. ALBEGAR,
ADAM ZAJĄC, TADEUSZ CZUJ, WOJCIECH SĄSIADK,
JADWIGA LORENC, JERZY HANUZA

APPLYING ADDITIVITY RULE TO DETERMINE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF EDIBLE OIL BLENDS BASED ON KNOWN PARAMETERS OF COMPONENT OILS

S u m m a r y

In the paper, a procedure was suggested for making plant oil blends of desirable physico-chemical and performance parameters. There was applied a rule of additivity of parameters of component oils in the blend to get oil products with modified nutritional characteristics. The other objective of the research study was to test the usefulness of the procedure when projecting thermal properties of the blends for deep frying.

To make oil blends, plant oils were used that were produced by Oleofarm Ltd. The oil blends were analysed using chromatographic and spectroscopic methods. Their chemical parameters constituted an input dataset to make blends of expected performance properties. It was shown experimentally that it was possible to theoretically project physico-chemical and thermal parameters of the final oil blend. When knowing the chemical parameters of individual blend-forming oils, it is possible to employ them to determine the parameters of the final blend. There were suggested oil compositions for the preparation of advantageous blends to be used for deep frying and salad dressings. Thus there was confirmed the purposefulness of blending the oils in order to make products the qualities of which could be geared to the specific utility purposes.

Key words: plant oil, oil blends, additivity rule, FT-IR/ATR

Introduction

Two production processes intentionally involve the replacement of one ingredient with another one or the mixing of two or more products. Adulteration of food products

Dr hab. L. Dymińska, dr A. Zajac, dr W. Sasiadek, dr hab. J. Lorenc, prof. UEW, Katedra Chemii Bio-organicznej, Wydz. Inżynierii Produkcji, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław, dr A.M.M. Albegar, Faculty of Agriculture, Azzaytuna University, Bani Walid, Libya, mgr T. Czuj, Katedra Genetyki, Hodowli Roślin i Nasiennictwa, Wydz. Przyrodniczo-Technologiczny, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, pl. Grunwaldzki 24A, 50-363 Wrocław, prof. dr hab. J. Hanuza, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław. Kontakt: lucyna.dyminska@ue.wroc.pl

is one of them. It takes place in the case of high-cost and high-quality oils, e.g. olive oil, which are often subjected to adulteration with other edible oils of a lower value [14]. This type of falsification affects the quality of fine oil and food, where olive oil is a component [5]. The second process often applied to oils is blending the products derived from many different varieties, regions and countries. Sometimes the oils from various sources and years are blended to create an individual taste. Moreover, some oils are suitable for high-temperature frying, above 230 °C, owing to their high smoke point. Particularly the following oils are preferred for cooking in different countries: avocado, palm, peanut, rice bran, safflower, sesame and sunflower [6]. Palm oil contains more saturated fats than other oils and therefore it can resist high heat during deep frying and oxidation in comparison with the highly unsaturated vegetable oils. The oils are often blended to create the most suitable blend for high-temperature frying and baking [8].

The thermal behaviour of rice bran, sunflower oils and their blends was examined in terms of changes in their physico-chemical parameters, such as acid value, iodine value, colour value, peroxide value and fatty acids content. The analysed oils and their blends were used to deep fry dried potato chips in the repeated deep frying processes; those oils and their blends showed excellent thermal stability. Particularly useful proved model blends consisting of 60 % of rice bran oil and 40 % of sunflower oil [18]. Similar research studies were conducted for blended and interesterified mixtures of coconut oil or palm oil with rice bran oil or sesame oil. Their compositions and thermal profiles were determined by differential scanning calorimetry and an HPLC technique [22].

Tekin et al. [25] selected other oils to study physico-chemical changes induced by heat at the frying temperatures. They determined chemical (free fatty acids content, peroxide value, iodine value) and physical (viscosity, refractive index, colour) properties of hazelnut, olive-pomace, grapeseed and sunflower oils. The best thermal performances were found for hazelnut and olive-pomace oils [25]. Moreover, hazelnut oil was found to exhibit better stability than those of corn and sunflower oils [28]. The thermal stability of selected active components (mainly phenolic compounds) of extra virgin olive oil was analysed and it was found that the conventional heating caused their clear degradation [1].

In addition, the research was conducted on the stability of essential oils stored under different conditions [27]. Using chromatographic and chemical methods, there were studied oxidative changes in sunflower, grape seed, soybean, corn and olive oils caused by a frying temperature. It was reported that olive oil had a better stability against thermal oxidation compared to those of polyunsaturated oils. On the other hand among the unsaturated oils, corn and soybean oils are most resistant to degradation at a frying temperature [20].

The majority of recent reports show the results of chemical studies that were a basis for analysing the effects coming up at high temperatures. The blending mixtures of palm and sesame oils in different ratios were researched to get low cost blends of a better nutritional value [26]. The effect of the heat temperature on soybean oil was estimated in terms of its harmful consequences and health hazards when consuming food products fried in a degraded oil [2]. It was reported that, by adding antioxidants, the resistance of vegetable oils was improved in the thermal degradation process during frying. The researches included rapeseed, sesame, sunflower and palm oils [21]. The effect of thermal oxidation was studied on the example of arachis oil that has a high smoke point and intense color originating from the high content of β -carotene and lutein [11]. To analyse the thermal degradation of rapeseed oils and olive, there was applied an ultra-fast gas chromatography coupled with chemometrics. It was demonstrated that the adding of olive oil caused the stability of rapeseed oil to improve, and its flavour and aroma profile to change [19].

As for the blending and adulteration processes, the mixture of oils is randomly selected so that no distinct chemical composition and information about physical and chemical parameters of the final blend are retained. Some physical, chemical and thermal parameters of the final mixture can be theoretically projected provided the characteristics of the primary components are known. Those parameters can become the input data to be utilised in theoretical evaluations. The additivity rule enables to determine the quantitative amounts of particular components so as to make a blend of required properties for special culinary and frying applications.

The objective of the research study was to develop a procedure for making oil blends with desirable chemical properties and composed of individual oils with known parameters using an additivity rule.

Material and methods

All the oils used were produced in 2018 by Oleofarm Ltd. (Wrocław, Poland). Studied were seven edible oils: palm, coconut, rice, rapeseed, flax seed, sunflower and safflower, together with ten blends composed of those oils. The oils named were used to make mixtures. Refined oils were utilised and tested for deep frying as were virgin oils for salad dressings. The oil mixtures for deep frying were made by blending palm, coconut, rice bran and rapeseed oils (respectively: 1:1:0:0, 2:2:1:1, 1:2:1:1, 1:0:1:1, 1:1:1:0, where the numbers denote the amount of respective oil in the mixture). The oil mixtures for salad dressings were made by blending safflower, flax seed, sunflower and rapeseed oils (respectively: 1:1:2:2, 1:0:1:1, 1:1:2:1, 1:0:0:1, 0:0:1:1).

The fatty acid composition of the oils was determined according to the procedure described in ISO 5508:1990 [17]. The content of fatty acid methyl esters was measured with an Agilent 7890A gas chromatograph (Agilent Technologies Inc, USA) equipped

with a FID detector and an Omegawax 250 column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The operating conditions of the chromatograph were as follows: injector temperature – 250 °C, split – 100:1, gas pressure – 17.81 psi, carrier gas – nitrogen, oven program – 140 °C (for 2 min) to 240 °C (4 °C/min, for 10 min), FID detector temperature – 260 °C. Fatty acids methyl esters were identified and quantified by comparing the retention time and area of the peaks using 37 Fame Mix (Supelco, Sigma-Aldrich, USA) methyl ester standards. Each sample was esterified and measured in three replicates.

The iodine value (IV) was determined according to the procedure described in the ISO 3961:2018 [16]. The obtained experimental iodine values determined by the chemical method were compared with those obtained with the use of an IR method as described in the previous paper [9]. The FT-IR/ATR spectra were recorded in the range from 300 to 4000 cm⁻¹ using a Nicolet 6700 spectrometer (International Equipment Trading Ltd., USA) equipped with a portable ATR set. Each sample was measured in three replicates. The iodine values were obtained based on the linear equation $I_{\nu(\text{C}=\text{C})}/I_{\nu(\text{CH}_2)} = 7.449 \times 10^{-4} \times \text{IV} - 0.0339$ as reported in the previous work [9]. The correlation coefficient of this relationship was 0.988 and showed a very good consistency between the calculated and measured data.

The smoke point was determined according to the Open Cup Method – the AOCS Official Method Cc 9a-48 [12]. The sample was put in a cup. The temperature was recorded by a thermometer placed vertically at the centre of the cup. The cup with the sample was rapidly heated up to 50 °C and then heating was controlled at a rate of 5 °C/min. The smoke point was recorded, when the oil sample reached a continuous stream of bluish smoke.

Based on the empirical research published by CHOPIN Technologies (France) [4], the additivity rule was used to calculate the alveographical parameters describing the final physicochemical properties of the oleic mixture, where the partial parameters of the composing oils were known. The following mathematical rule was applied:

$$\text{Mixture parameter} = \frac{X_a \times P_a + X_b \times P_b + X_c \times P_c + \dots}{100} = \frac{\sum(i) X_i \times P_i}{100}$$

where:

X_i – dimensionless percentage amount of “i” oil in the entire mixture

P_i – chemical or physical parameter describing the properties of “i” oil.

Based on this equation, it is possible to calculate the values of parameters of the mixture by substituting the respective percentage values of the component oils. The

resulting final parameter of the mixture was compared with those determined experimentally.

Results and discussion

Oil blends for deep frying

In many papers [3, 7, 15, 24, 29, 30] there were studied, analysed and reviewed the physico-chemical changes induced by heating oils at frying temperatures. The spectroscopic methods are rarely applied in the research studies on thermal changes in vegetable oils. The heat-induced degradation of carotenoids in extra virgin olive oil was studied during microwave and conventional heating processes [10]. In the past, the changes were analysed in Raman spectra [29] and IR spectra of heated oils [15].

In the above cited papers it was reported that oil blends used for baking, light- or deep frying, searing, dressings for pasta, salad and breakfast refreshment were supposed to have different properties. The combination of a few natural oils used for high-temperature frying should result in a high smoke point, and toxins and free radicals should not be formed during heating [7]. Exposing the oils to high temperatures and oxygen causes a process called oxidation.

During deep frying by-products called “cooking oil polar compounds” are formed. Those residues increase the probability of heart disease; they can raise blood pressure and cholesterol levels. Therefore, while selecting oils to make an oil blend, a few known rules should be taken into account. Particular attention should be paid to smoke points of the oils constituting the blend.

The smoke point is a temperature value, at which oils start to decompose, lose nutrients and develop off-flavours. Some oils are particularly useful for high-heat treatment like deep frying and searing. The high smoke points have oils made from: corn (230 - 236 °C), palm (225 - 230 °C), peanut (225 - 231 °C), rapeseed (200 - 205 °C), rice bran (250 - 255 °C), safflower (230 - 265 °C), semi-refined sesame (210 - 230 °C), soya bean (230 - 245 °C), sunflower (230 - 250 °C) and extra-light olive (~240 °C).

Another parameter that should be considered when blending oils for deep frying is the content of saturated (SFA), monounsaturated fats (MUFA) and polyunsaturated fats (PUFA). Their ratio affects the stability of oil blends at high temperatures because the saturated fats are less susceptible to oxidation, whereas MUFAs are less sensitive to heat and oxidation than PUFAs during repeated heating. Physicochemical parameters of a wide class of the most popular oils are presented in Tab. 1. The acid profiles, iodine, acidic, peroxide and soaping values of some of these oils were given in the available reports [9, 13, 23].

Table 1. Amounts of fatty acids and smoke point of selected plant oils

Tabela 1. Udział kwasów tłuszczowych i punkt dymienia wybranych olejów roślinnych

Type of oil Rodzaj oleju	SFA	MUFA	PUFA	Smoke point Punkt dymienia
	[%]			[°C]
Avocado / Z awokado	12	71 ÷ 74	12 ÷ 14	271
Coconut / Kokosowy	84 ÷ 92	6	1 ÷ 2	175 ÷ 177
Corn / Kukurydziany	12 ÷ 13	24 ÷ 25	57 ÷ 62	230 ÷ 236
Cotton seed / Z nasion bawełny	24 ÷ 25	17 ÷ 26	50 ÷ 57	216 ÷ 230
Flax seed / Z nasion lnu	11	21	68	107
Ghee / Z ghi				250
Grape seed / Z pestek winogron	12	17	71	204
Hemp / Konopny	9	12	79	165
Olive / Oliwa	13 ÷ 14	71 ÷ 73	9 ÷ 11	160 ÷ 190
Palm / Palmowy	48 ÷ 52	36 ÷ 38	9 ÷ 10	225 ÷ 230
Palm kernel / Z ziarna palmowego	79	11	1	330
Peanut / Z orzeszków ziemnych	18	49	33	225 ÷ 231
Rice bran / Z otrąb ryżowych	20 ÷ 25	38 ÷ 47	33 ÷ 34	254 ÷ 255
Rapeseed / Rzepakowy	6 ÷ 7	59 ÷ 62	29 ÷ 32	204 ÷ 240
Safflower / Krokoszowy	10	13	77	160 ÷ 265
Sesame (semi raf.) / Sezamowy	14	39 ÷ 43	40 ÷ 43	210 ÷ 232
Soya bean / Sojowy	14 ÷ 15	23 ÷ 24	55 ÷ 61	230 ÷ 241
Sunflower (linoleic, raf.) Słonecznikowy (linolowy)	10 ÷ 14	19 ÷ 20	64 ÷ 72	160 ÷ 246
Sunflower (high oleic, raf.) Słonecznikowy (wysokooleinowy)	9	82	9	225
Walnut (semi raf.) / Z orzechów włoskich	9	23	63	204

Explanatory notes / objaśnienia:

SFA – Saturated Fatty Acid / kwasy tłuszczowe nasycone; MUFA – Monounsaturated Fatty Acid / kwasy tłuszczowe jednonienasycone; PUFA – Polyunsaturated Fatty Acid / kwasy tłuszczowe wielonienasycone.

Source / Źródło: the authors' own study based on [1, 22, 28] / opracowanie własne na podstawie [1, 22, 28]

Of the oils listed in Tab. 1 four oils were preliminarily selected as the best components to make a blended mix for deep frying use. The following oils were used in the composition of those mixtures: palm, coconut, rice and rapeseed oil. They were characterised by a higher amount of SFA and a low amount of total MUFA + PUFA. Those oils were selected as the most advantageous oils for the preparation of model oil blend for deep frying. Moreover, determined were the composition and thermal profiles of the mixtures made from coconut oil or palm oil with rice bran oil or sesame oil and their stability during heating at a high temperature was proved. The blends with the highest amount of SFA fraction and the lowest amount of MUFA + PUFA fraction along with the highest smoke point can have suitable properties for the deep frying process. Fatty acid profiles of oils used to make blends are presented in Tab. 2.

Table 2. Fatty acid profile of oils used to make oil blends

Tabela 2. Profil kwasów tłuszczowych olejów stosowanych do przygotowania mieszanek

Fatty acid profile Profil kwasów tłuszczowych	Oils / Oleje						
	Palm Palmowy	Coconut Kokosowy	Rice bran Z otrąb ryżowych	Rapeseed Rzepakowy	Safflower Sezamowy	Flax seed Z nasion lnu	Sunflower Słonecznikowy
C4:0	1.74	2.39	2.54	1.76	1.51	1.67	1.19
C6:0	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C8:0	0.03	8.61	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
C10:0	0.03	6.14	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
C12:0	0.33	47.70	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
C13:0	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C14:0	0.67	18.15	0.18	0.05	0.10	0.05	0.04
C16:0	38.04	7.70	9.42	4.31	5.82	6.11	3.70
C16:1	0.18	0.01	0.15	0.23	0.06	0.10	0.12
C17:0	0.13	0.05	0.09	0.10	0.07	0.11	0.08
C18:0	4.35	2.78	2.89	1.63	2.43	3.97	2.50
C18:1n9t + C18:1n9c	44.30	4.30	45.02	61.26	13.03	16.23	84.71
C18:2n6c	8.49	0.65	37.52	18.84	75.23	68.61	5.52
C18:3n3	0.32	0.00	0.30	8.94	0.24	2.36	0.05
C20:0	0.37	0.11	0.35	0.55	0.32	0.13	0.24
C20:1n9	0.16	0.12	0.27	1.23	0.18	0.14	0.26
C20:2	0.00	0.00	0.018	0.07	0.03	0.07	0.00
C21:0	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00
C20:4n6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
C22:0	0.07	0.18	0.63	0.32	0.22	0.15	0.91
C22:1n9	0.09	0.00	0.10	0.22	0.25	0.07	0.02
C22:2	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
C23:0	0.10	0.00	0.05	0.02	0.02	0.14	0.05
C24:0	0.23	0.06	0.41	0.18	0.17	0.05	0.45
C22:6n3 + C24:1n9	0.23	0.20	0.00	0.23	0.24	0.00	0.15

Fatty acid profiles of oils used to make oil mixtures as proposed by the authors in their own study are shown in Tab. 3. Those oils were utilised to make oil blends for deep frying and salad dressings based on the assumption of their additivity. Data referring to the amounts of the saturated, monounsaturated and polyunsaturated fractions in those oils are presented in Tab. 4.

Table 3. Fatty acid profile of blended oil mixtures

Tabela 3. Profil kwasów tłuszczowych mieszanin olejowych

Fatty acid profile Profil kwasów tłuszczowych	Blended oil mixtures / Mieszaniny olejowe									
	palm 1 + coconut 1 palmowy 1 + kokosowy 1	palm 1 + coconut 1 + rice bran 1 palmowy 1 + kokosowy 1 + z otrąb ryżowych 1	palm 1 + rice bran 1 + rapeseed 1 palmowy 1 + z otrąb ry- żowych 1 + rzepakowy 1	palm 1 + coconut 2 + rice bran 1 + rapeseed 1 palmowy 1 + kokosowy 2 + z otrąb ryżowych 1 + rzepakowy 1	palm 2 + coconut 2 + rice bran 1 + rapeseed 1 palmowy 2 + kokosowy 2 + z otrąb ryżowych 1 + rzepakowy 1	safflower 1 + rapeseed 1 krokoszowy 1 + rzepakowy 1	sunflower 1 + rapeseed 1 słonecznikowy 1 + rzepakowy 1	safflower 1 + sunflower 1 + rapeseed 1 krokoszowy 1 + słonecz- nikowy 1 + rzepakowy 1	safflower 1 + flax seed 1 + sunflower 2 + rapeseed 1 krokoszowy 1 + z nasion lnu 1 + słonecznikowy 1 + rzepakowy 1	safflower 1 + flax seed 1 + sunflower 2 + rapeseed 2 krokoszowy 1 + z nasion lnu 1 + słonecznikowy 2 + rzepakowy 2
C4:0	1.73	1.78	0.19	0.33	0.28	0.27	0.31	0.30	0.30	0.21
C6:0	0.46	0.28	0.03	0.34	0.28	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
C8:0	4.36	2.97	0.01	3.66	3.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
C10:0	3.11	2.11	0.02	2.60	2.15	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
C12:0	24.56	16.59	0.13	20.46	16.73	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
C13:0	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C14:0	9.65	6.55	0.31	7.96	6.58	0.08	0.05	0.07	0.06	0.06
C16:0	23.02	18.50	17.16	13.57	17.58	5.11	4.04	4.66	4.78	4.71
C16:1	0.10	0.12	0.19	0.11	0.13	0.15	0.17	0.14	0.13	0.15
C17:0	0.11	0.10	0.11	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09
C18:0	3.68	3.43	3.00	2.95	3.18	2.06	2.09	2.22	2.65	2.49
C18:1n9t + C18:1n9c	24.05	31.73	51.08	31.53	34.06	37.44	73.89	53.31	52.51	54.19
C18:2n6c	4.70	14.07	22.31	12.90	12.60	47.72	12.28	33.78	35.22	32.69
C18:3n3	0.16	0.20	3.13	1.88	1.64	4.57	4.49	3.08	2.39	3.42

C20:0	0.24	0.29	0.43	0.34	0.36	0.45	0.39	0.37	0.30	0.34
C20:1n9	0.09	0.14	0.54	0.33	0.31	0.71	0.75	0.57	0.43	0.54
C20:2	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
C21:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
C20:4n6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.04	0.00	0.00
C22:0	0.00	0.29	0.36	0.25	0.24	0.28	0.62	0.49	0.50	0.48
C22:1n9	0.00	0.00	0.14	0.09	0.09	0.26	0.12	0.18	0.14	0.16
C23:0	0.00	0.24	0.25	0.19	0.20	0.22	0.21	0.26	0.04	0.03
C24:0	0.00	0.50	0.50	0.35	0.39	0.32	0.31	0.25	0.28	0.26
C22:6n3 + C24:1n9	0.16	0.17	0.06	0.04	0.08	0.18	0.10	0.13	0.08	0.10

Explanatory notes / objaśnienia:

Numbers next to the name of oil denote its volume applied to make oil blend / Liczby przy nazwie oleju oznaczają jego objętość stosowaną do przygotowania mieszanki.

Table 4. Theoretical and experimental physico-chemical parameters characterising individual oils and their blends for deep frying
Tabela 4. Teoretyczne i doświadczalne parametry fizykochemiczne charakteryzujące pojedyncze oleje i ich mieszanki do głębokiego smażenia

Composition of oils studied and their amounts in blended mix Skład badanych olejów i ich ilość w mieszance				Physico-chemical parameters Parametry fizykochemiczne									
palm palmowy	coconut kokosowy	rice bran z otrąb ryżowych	rapeseed rzepakowy	SFA		MUFA		PUFA		Smoke point Punkt dymienia [°C]			
				[%]								experimental doświadczalny	calculated teoretyczny
				experimental doświadczalne	calculated teoretyczne	experimental doświadczalne	calculated teoretyczne	experimental doświadczalne	calculated teoretyczne				
1	0	0	0	46.10	50	44.95	37	9.18	9.5	212	227.7		
0	1	0	0	94.72	88	4.63	6	0.85	1.5	170	176.0		
0	0	1	0	16.81	22.5	45.55	42.5	37.83	33.5	244	254.5		
0	0	0	1	8.98	6.5	63.17	60.5	28.07	30.5	220	204.5		
1	1	0	0	69.70	69.00	25.44	21.50	4.96	5.6	164	201.75		
1	1	1	0	51.85	53.50	32.08	28.50	16.07	14.83	180	219.33		
1	2	1	1	53.12	51.00	32.10	30.40	14.82	15.30	190	207.70		
2	2	1	1	51.08	50.83	34.66	31.50	14.33	14.33	178	211.00		

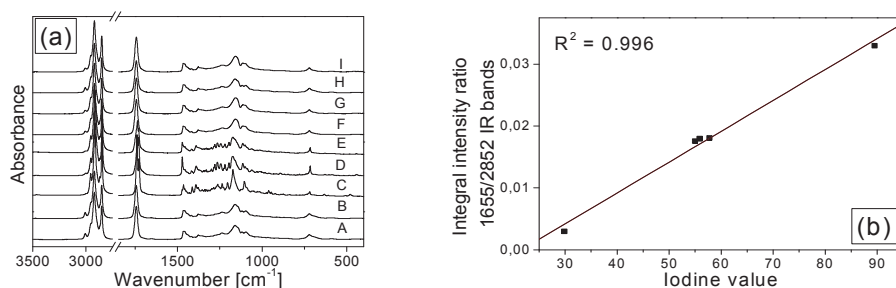
Explanatory notes / objaśnienia:

Calculated values are derived from Tab. 1 as averages of the data in reference literature / Obliczone wartości pochodzą z tab. 1 jako średnie z danych literaturowych. Other explanatory notes as in Tab. 1. / Pozostałe objaśnienia jak pod tab. 1.

The experimental and calculated values characterise the chemical properties of the blends under analysis. The experimentally determined amounts of the SFA, MUFA and PUFA fractions as well as the iodine value are close to those as predicted on the basis of the additivity rule applied for the oils constituting the blend. However the smoke points of the prepared blends that characterise their physical (thermal) properties differ significantly from those expected for the oil blends and calculated using the additivity rule for the partial values.

The parameters calculated with the use of the additivity procedure showed a good compatibility with the experimental data of the SFA, MUFA, PUFA as well as of the iodine value. It means that the final chemical properties of the blend can be projected based on the partial values of individual oils constituting the mixture. However the proper thermal parameters of the mixtures tested could not be achieved.

The results obtained in the authors' own study can also be used to recommend the best oil blend for the deep frying process. This oil mixture should have a high smoke point, a high content of saturation fraction (SFA) owing to low toxin and free radical formation during heating and a low content of unsaturated fraction (UFA). The highest amount of SFA occurs in the coconut oil (94.7 %), but its smoke point is too low (170 °C). The analysis of the data as presented in Tab. 4 enables to propose the best oil blend in terms of health. Such a mixture should consist of one part of palm oil, two parts of coconut oil, one part of rice bran oil and one part of rapeseed oil. The oil blend as suggested above is characterised by a high content of SFA (53.1 %) and a high



Explanatory notes / objaśnienia:

Oils / Oleje: A – rapeseed / rzepakowy; B – rice bran / z otrąb ryżowych; C – coconut / kokosowy; D – palm / palmowy; blends of oils (palm, coconut, rice bran, rapeseed) in proportion / mieszanki olejów (palmowego, kokosowego, z otrąb ryżowych, rzepakowego) w stosunku: E – 1:1:0:0; F – 2:2:1:1; G – 1:2:1:1; H – 1:0:1:1; I – 1:1:1:0.

Fig. 1. (a) FT-IR spectra of studied oils and their blends; (b) Linear dependence between iodine value of blends and integral intensity of selected IR bands at 1655/2852 cm⁻¹

Rys. 1. (a) Widma FT-IR badanych olejów i ich mieszanek; (b) Zależność liniowa między liczbą jodową mieszanek a integralną intensywnością wybranych pasm IR przy 1655/2852 cm⁻¹

smoke point (190 °C). With the additivity rule applied, other mixtures showed favourable qualities in different technical applications.

It should be noted that the iodine value shows the same regularity as that described in the previous paper for a wide class of edible oils [9]. In Fig. 1a there are presented the IR spectra of the four studied oils and their mixtures. A linear dependence between the iodine value and integral intensities of the selected IR bands is shown in Fig. 1b. This correlation was drawn for the iodine values as presented in Tab. 5.

Table 5. Theoretical and experimental iodine values (IV) of blends tested
Tabela 5. Teoretyczne i doświadczalne liczby jodowe (IV) badanych mieszanek

Volume of respective oils Objętość poszczególnych olejów				IV _t theoretical teoretyczna	IV _{exp} experimental doświadczalna	Compatibility* Zgodność
palm palmowy	coconut kokosowy	rice bran z otrąb ryżowych	rapeseed rzepakowy			
1	1	0	0	29.84	29.82	0.06
1	1	1	0	53.10	54.93	3.44
1	0	1	1	85.19	89.46	5.02
1	2	1	1	54.53	57.71	5.83
2	2	1	1	53.96	55.84	3.47

Explanatory note / objaśnienie:

* $[(IV_t - IV_{exp}) \times 100] / IV_t$ [%]

Blends of oils for salad dressings

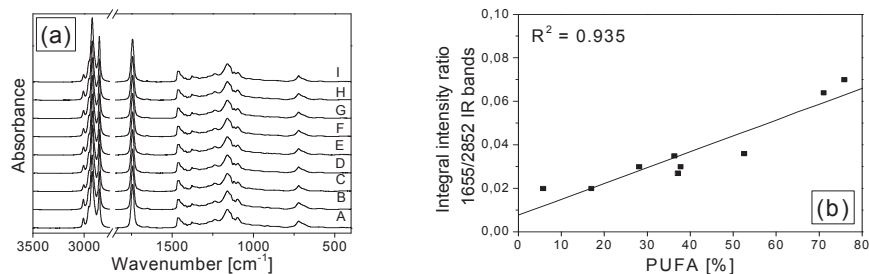
Regarding the oil mixture for salad-dressing an analysis was done that was similar to the one performed in the case of the blends designed for deep frying. The results presented in Tab. 6 confirm the trends found for the latter case. The parameters calculated using the additivity procedure showed a good compatibility with the experimental data of SFA, MUFA, PUFA. It means that the final chemical properties of the blend can be projected based on the partial values of individual oils constituting the mixture. Likewise in the case of oils for salad dressings, the proper thermal parameters of the mixtures tested could not be achieved.

The analysis of the Tab. 6 results shows that the healthiest mixture for salad dressings is a blend consisting of one part of sunflower oil and one part of rapeseed oil with only 8.15 % of SFA. There were measured IR spectra of oils for salad dressings (Fig. 2a). In this case the correlation between the spectral parameters and PUFA content was considered. It was found that a linear relationship existed in the case of this type of blends too (Fig. 2b).

Table 6. Theoretical and experimental parameters for blends designed for salad dressings

Tabela 6. Teoretyczne i doświadczalne parametry mieszanek olejów przeznaczonych do sosów sałatkowych

Volume of individual oils Objętość poszczególnych olejów				Physico-chemical parameters Parametry fizykochemiczne									
safflower krokoszowego	flax seed lnianego	sunflower słonecznikowego	rapeseed rzepakowego	SFA		MUFA		PUFA		Smoke point Punkt dymienia [°C]			
				[%]								experimental doświadczalny	calculated teoretyczny
				experimental doświadczalne	calculated teoretyczne	experimental doświadczalne	calculated teoretyczne	experimental doświadczalne	calculated teoretyczne				
1	0	0	0	10.66	10	13.77	13	75.81	77	210	247		
0	1	0	0	12.39	11	16.54	21	71.01	68	110	107		
0	0	1	0	9.18	9	85.26	82	5.71	9	230	225		
0	0	0	1	8.99	6.5	63.17	60.5	28.07	30.5	220	205		
1	0	0	1	8.90	8.25	38.73	36.75	52.54	53.75	202	226		
0	0	1	1	8.15	7.75	75.03	71.25	16.92	19.75	204	214		
1	0	1	1	8.75	8.50	54.32	51.83	37.06	38.83	200	225		
1	1	2	1	9.06	9.10	53.29	51.70	37.73	38.70	196	201		
1	1	2	2	8.71	7.96	55.14	53.17	36.25	37.33	192	202		



Explanatory notes / objaśnienia:

Oils / Oleje: A – flax seed / lniany; B – safflower / krokoszowy; C – sunflower / słonecznikowy; D – rapeseed / rzepakowy; blends of oils (safflower, flax seed, sunflower, rapeseed) in proportion / mieszanki olejów (krokoszowego, lnianego, słonecznikowego, rzepakowego) w stosunku: E – 1:1:2:2; F – 1:0:1:1; G – 1:1:2:1; H – 1:0:0:1; I – 0:0:1:1.

Fig. 2. (a) FT-IR spectra of oils studied and their blends; (b) Linear dependence between PUFA of oils and blends and the integral intensities of the IR bands at 1655/2852 cm⁻¹

Rys. 2. (a) Widma FT-IR badanych olejów i ich mieszanek; (b) Liniowa zależność między PUFA olejów i mieszanin a intensywnościami integralnymi dla pasm IR przy 1655/2852 cm⁻¹

Thermal behaviour of oil blends

The experimental values of smoke points differ from those as projected theoretically by the use of additivity rule for individual oils constituting the mixture (Tab. 4 and 6). Where the values of SFA, MUFA, and PUFA contents were related to the smoke points of the blends studied, a linear relationship between the smoke points and MUFA + PUFA contents was reported (Fig. 3). Thus, the smoke points of oil mixtures can depend mainly on the content of unsaturated fraction in the blend. However in this case the calculated discrepancy factor R² is moderately good.

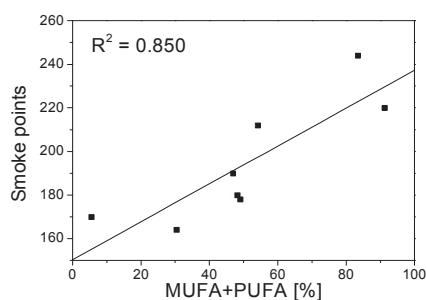


Fig. 3. Dependence between values of smoke points and MUFA + PUFA amounts in oils and blends designed for deep frying

Rys. 3. Zależność pomiędzy wartościami punktów dymienia a udziałem MUFA + PUFA w olejach i mieszaninach przeznaczonych do głębokiego smażenia

Conclusions

1. When knowing the chemical parameters of individual oils constituting the mixture, it is possible to propose a blend of oils for special purposes.
2. By using an additivity method and based on the research conducted, sets of oil blends were projected for deep frying and salad dressings.
3. Mixing palm, coconut, rice bran and rapeseed oils proved to be the best blend for deep frying.
4. Mixing safflower, flax seed, sunflower and rapeseed oils proved to be the best blend for salad dressings.
5. It was confirmed that a linear relationship existed between the iodine values of the blends and integral intensities of the selected IR bands for individual edible oils.
6. The relationship between smoke points and overall MUFA and PUFA amounts was good.

References

- [1] Attya M., Benabdelkamel H., Perri E., Russo A., Sindona G.: Effects of conventional heating on the stability of major olive oil phenolic compounds by tandem mass spectrometry and isotope dilution assay. *Molecules*, 2010, 15 (12), 8734-8746.
- [2] Bastos Fernandes J.C., Draghi P.F.: Thermal stability of soybean oil: When must we discard it? *MOJ Food Process. Technol.*, 2016, 2 (5), 170-174.
- [3] Choe E., Min D.B.: Chemistry of deep-fat frying oils. *J. Food Sci.*, 2007, 72 (5), R77-R86.
- [4] CHOPIN Technologies: *Materiały informacyjne*. Pub. Polskie, 2001.
- [5] Christy A.A., Kasemsumran S., Du Y., Ozaki Y.: The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Analytical Sciences*, 2004, 20 (6), 935-940.
- [6] Chu M.: Kitchen notes: Smoke points of various fats. [on line]. Dostęp w Internecie [6.08.2020]: <http://www.cookingforengineers.com/article/50/Smoke-Points-of-Variou-Fats>
- [7] Das A.K., Babylatha R., Pavithra A.S., Khatoon S.: Thermal degradation of groundnut oil during continuous and intermittent frying. *J. Food Sci. Technol.*, 2013, 50 (6), 1186-1192.
- [8] De Marco E., Savarese M., Parisini C., Battimo I., Falco S., Sacchi R.: Frying performance of a sunflower/palm oil blend in comparison with pure palm oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2007, 109 (3), 237-246.
- [9] Dymińska L., Calik M., Albegar A.M.M., Zajac A., Kostyń K., Lorenc J., Hanuza J.: Quantitative determination of the iodine values of unsaturated plant oils using infrared and Raman spectroscopy methods. *Intern. J. Food Properties*, 2017, 20 (9), 2003-2015.
- [10] El-Abassy R.M., Donfack P., Materny A.: Assessment of conventional and microwave heating induced degradation of carotenoids in olive oil by VIS Raman spectroscopy and classical methods. *Food Res. Intern.*, 2010, 43 (3), 694-700.
- [11] Falade A.O., Oboh G.: Thermal oxidation induces lipid peroxidation and changes in the physico-chemical properties and β -carotene content of arachis oil. *Intern. J. Food Sci.*, 2015, #806524.
- [12] AOCS Official Method Cc 9a-48. Smoke, Flash, and Fire Points, Cleveland Open Cup Method.

- [13] Firestone D. (Ed.): *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes*. 2nd ed. AOCS Press, Champaign, Illinois, 2006.
- [14] Flores G., Ruiz del Castillo M.L., Blanch G.P., Herraiz M.: Detection of the adulteration of olive oils by solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography. *Food Chemistry*, 2006, 97 (2), 336-342.
- [15] Guillén M.D., Cabo N.: Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, 2002, 77 (4), 503-510.
- [16] ISO 3961:2018. Animal and vegetable fats and oils. Determination of iodine value.
- [17] ISO 5508:1990. Animal and vegetable fats and oils. Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids.
- [18] Sharma H.K., Kaur B., Sarkar B.Ch., Singh C.: Thermal behavior of pure rice bran oil, sunflower oil and their model blends during deep fat frying. *Grasas y Aceites*, 2006, 57 (4), 376-381.
- [19] Majchrzak T., Lubinska M., Róžańska A., Dymerski T., Gębicki J., Namieśnik J.: Thermal degradation assessment of canola and olive oil using ultra-fast gas chromatography coupled with chemometrics. *Monatsh. Chem.*, 2017, 148 (9), 1625-1630.
- [20] Marinova E.M., Seizova K.A., Totseva I.R., Panayotova S., Marekov I., Momchilova S.: Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperature. *Bulgarian Chemical Communications*, 2012, 44, 57-63.
- [21] Mujeeda B., Prasad N., Siddaramaiah: Effect of antioxidant on thermal stability of vegetable oils by using ultrasonic studies. *Intern. Food Res. J.*, 2016, 23 (2), 528-536.
- [22] Reena M.B., Reddy S.R.Y., Lokesh B.R.: Changes in triacylglycerol molecular species and thermal properties of blended and interesterified mixtures of coconut oil or palm oil with rice bran oil or sesame oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009, 111 (4), 346-357.
- [23] Shahidi F. (Ed.): *Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2005.
- [24] Tan C.P., Che Man Y.B., Jinap S., Yusoff M.S.A.: Effects of microwave heating on changes in chemical and thermal properties of vegetable oils. *JAOCS*, 2001, 78 (12), 1227-1232.
- [25] Tekin L., Aday M.S., Yilmaz E.: Physicochemical changes in hazelnut, olive pomace, grapeseed and sunflower oils heated at frying temperatures. *Food Sci. Technol. Res.*, 2009, 15 (5), 519-524.
- [26] Tiwari M.R., Tiwari K.K., Toliwal S.D.: Studies on thermal stability of palm-sesame oil blends during deep fat frying. *J. Sci. Ind. Res.*, 2014, 73, 153-156.
- [27] Turek C., Stintzing F.C.: Stability of essential oils: A review. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety*, 2013, 12 (1), 40-53.
- [28] Ulusoy B.O., Karabulut I., Turan S.: Performance of some edible oils during heating in a steam pressure cooker. *J. Food Lipids*, 2004, 11 (3), 234-241.
- [29] Vaskova H., Buckova M.: Thermal degradation of vegetable oils: Spectroscopic measurement and analysis. *Procedia Engineering*, 2015, 100, 630-635.
- [30] Yáñez-Limón J.M., Mayen-Mondragón R., Martínez-Flores O., Flores-Farías R., Ruiz F., Araujo-Andrade C., Martínez J.R.: Thermal diffusivity studies in edible commercial oils using thermal lens spectroscopy. *Superficies y Vacío*, 2005, 18, 31-37.

ZASTOSOWANIE REGUŁY ADDYTYWNOŚCI DO WYZNACZANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MIESZANEK OLEJOWYCH ZE ZNANYCH PARAMETRÓW OLEJÓW SKŁADOWYCH

Streszczenie

W pracy zaproponowano procedurę wytwarzania mieszanin olejów roślinnych o pożądanych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych. Zastosowano regułę addytywności parametrów składowych mieszaniny do uzyskania produktu tłuszczowego o zmodyfikowanych właściwościach żywieniowych. Zamierzeniem pracy było również przetestowanie użyteczności tej procedury do przewidywania właściwości termicznych mieszanek stosowanych do smażenia w głębokim oleju.

Do wytwarzania mieszanek użyto olejów roślinnych wyprodukowanych przez firmę Oleofarm. Mieszanki olejowe badano metodami chromatograficznymi i spektroskopowymi. Ich parametry chemiczne stanowiły zestaw danych wejściowych do tworzenia mieszanin o oczekiwanych właściwościach użytkowych. Wykazano eksperymentalnie, że parametry fizykochemiczne i termiczne końcowej mieszaniny olejów można teoretycznie przewidzieć. Gdy znane są parametry chemiczne indywidualnych olejów tworzących tę mieszaninę, można je użyć do wyznaczenia parametrów finalnej mieszaniny. Zaproponowano składy olejów do przygotowania korzystnych mieszanek do głębokiego smażenia i sosów sałatkowych. Tym samym potwierdzono zasadność mieszania olejów do wytwarzania produktów o cechach dostosowanych do konkretnych celów użytkowych.

Słowa kluczowe: olej roślinny, mieszaniny olejów, reguła addytywności, FT-IR/ATR 

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 według stanu na dzień 31 grudnia 2020 r.

Polskie akty prawne

1. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dn. 16 września 2020 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o Inspekcji Handlowej (Dz. U. 2020 r., poz. 1706).
Ogłoszono jednolity tekst ustawy z dn. 15 grudnia 2000 r. o Inspekcji Handlowej. Inspekcja Handlowa jest wyspecjalizowanym organem kontroli powołanym do ochrony interesów i praw konsumentów oraz interesów gospodarczych państwa.
2. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dn. 16 września 2020 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o produktach pochodzenia zwierzęcego (Dz. U. 2020 r., poz. 1753).
Ogłoszono jednolity tekst ustawy z dn. 16 grudnia 2005 r. o produktach pochodzenia zwierzęcego. Ustawa określa m.in.:
 - właściwości organów w zakresie higieny i kontroli produktów pochodzenia zwierzęcego, a także żywności zawierającej jednocześnie środki spożywcze pochodzenia niezwierzęcego i produkty pochodzenia zwierzęcego znajdujące się w rolniczym handlu detalicznym;
 - wymagania, jakie powinny spełniać produkty pochodzenia zwierzęcego wprowadzane na rynek.

3. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dn. 28 października 2020 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o wyrobie i rozlewie wyrobów winiarskich, obrocie tymi wyrobami i organizacji rynku wina (Dz. U. 2020 r., poz. 1891).

Ogłoszono jednolity tekst ustawy z dn. 12 maja 2011 r. o wyrobie i rozlewie wyrobów winiarskich, obrocie tymi wyrobami i organizacji rynku wina. Ustawa reguluje:

 - zasady wyrobu fermentowanych napojów winiarskich oraz obrotu wyrobami winiarskimi;
 - zasady wykonywania działalności w zakresie wyrobu i rozlewu wyrobów winiarskich;
 - organizację rynku wina;
 - zasady i tryb rejestracji nazw pochodzenia oraz oznaczeń geograficznych wyrobów winiarskich pozyskiwanych z winogron pochodzących z upraw winorośli położonych na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej.
4. Obwieszczenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 28 października 2020 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykazu badań laboratoryjnych, których wyniki są wykorzystywane do celów kontroli urzędowej (Dz. U. 2020 r., poz. 1995).

Ogłoszono jednolity tekst rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 30 czerwca 2014 r., w sprawie wykazu badań laboratoryjnych, których wyniki są wykorzystywane do celów kontroli urzędowej. Załącznik do rozporządzenia zawiera wykaz badań laboratoryjnych przeprowadzanych w celu zapewnienia bezpieczeństwa produktów pochodzenia zwierzęcego oraz produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego lub produktów pochodnych.
5. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dn. 12 listopada 2020 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o systemie identyfikacji i rejestracji zwierząt (Dz. U. 2020 r., poz. 2001).

Ogłoszono jednolity tekst ustawy z dn. 2 kwietnia 2004 r. o systemie identyfikacji i rejestracji zwierząt. Ustawa określa:

 - zasady identyfikacji i rejestracji zwierząt;
 - zadania Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa, organów Inspekcji Weterynaryjnej oraz innych podmiotów w ramach Systemu Identyfikacji i Rejestracji Zwierząt.
6. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dn. 16 listopada 2020 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. 2020 r., poz. 2021).

Ogłoszono jednolity tekst ustawy z dn. 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. Ustawa określa wymagania i procedury niezbędne do zapewnienia

nia bezpieczeństwa żywności i żywienia zgodnie z przepisami rozporządzenia (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 28 stycznia 2002 r. ustanawiającego ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego.

Unijne akty prawne

1. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2020/1570 z dn. 22 października 2020 r. zatwierdzające inną niż nieznaczną zmianę specyfikacji zarejestrowanej w rejestrze gwarantowanych tradycyjnych specjalności nazwy [„Czwórniak staropolski tradycyjny” (GTS)] (Dz. U. L 2020 r., 359, s. 3).
Komisja rozpatrzyła wniosek Polski o zatwierdzenie zmiany specyfikacji gwarantowanej tradycyjnej specjalności „Czwórniak staropolski tradycyjny” zarejestrowanej na podstawie rozporządzenia Komisji (WE) nr 729/2008, zmienionego rozporządzeniem wykonawczym Komisji (UE) 2017/1898.
2. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2020/1571 z dn. 22 października 2020 r. zatwierdzające inną niż nieznaczną zmianę specyfikacji zarejestrowanej w rejestrze gwarantowanych tradycyjnych specjalności nazwy [„Półtorak staropolski tradycyjny” (GTS)] (Dz. U. L 2020 r., 359, s. 4).
Komisja rozpatrzyła wniosek Polski o zatwierdzenie zmiany specyfikacji gwarantowanej tradycyjnej specjalności „Półtorak staropolski tradycyjny” zarejestrowanej na podstawie rozporządzenia Komisji (WE) nr 729/2008, zmienionego rozporządzeniem wykonawczym Komisji (UE) 2017/1898.
3. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2020/1665 z dn. 4 listopada 2020 r. zatwierdzające inną niż nieznaczną zmianę specyfikacji zarejestrowanej w rejestrze gwarantowanych tradycyjnych specjalności nazwy [„Dwójniak staropolski tradycyjny” (GTS)] (Dz. U. L 2020 r., 377, s. 1).
Komisja rozpatrzyła wniosek Polski o zatwierdzenie zmiany specyfikacji gwarantowanej tradycyjnej specjalności „Dwójniak staropolski tradycyjny” zarejestrowanej na podstawie rozporządzenia Komisji (WE) nr 729/2008, zmienionego rozporządzeniem wykonawczym Komisji (UE) 2017/1898.
4. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2020/1673 z dn. 5 listopada 2020 r. zatwierdzające inną niż nieznaczną zmianę w specyfikacji zarejestrowanej w rejestrze gwarantowanych tradycyjnych specjalności nazwy [„Trójniak staropolski tradycyjny” (GTS)] (Dz. U. L 2020 r., 378, s. 1).
Komisja rozpatrzyła wniosek Polski o zatwierdzenie zmiany w specyfikacji gwarantowanej tradycyjnej specjalności „Trójniak staropolski tradycyjny” zarejestrowanej na podstawie rozporządzenia Komisji (WE) nr 729/2008, zmienionego rozporządzeniem wykonawczym Komisji (UE) 2017/1898.
5. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2020/1559 z dn. 26 października 2020 r. zmieniające rozporządzenie wykonawcze (UE) 2017/2470 ustanawiające

unijny wykaz nowej żywności (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. U. L 2020 r., 357, s. 7).

W załączniku do rozporządzenia wykonawczego (UE) 2017/2470 wprowadzono zmiany zgodnie z załącznikiem do niniejszego rozporządzenia. Zmiany dotyczą m.in. nowej żywności, takiej jak: florotaniny z *Ecklonia cava*, wyciąg bogaty w taksyfolinę, wyciąg z korzeni trzech ziół (*Cynanchum wilfordii* Hemsley, *Phlomis umbrosa* Turcz. i *Angelica gigas* Nakai), hydrolizat lizozymu z białka jaja kurzego, drożdże piekarskie poddane promieniowaniu UV (*Saccharomyces cerevisiae*), olej ze *Schizochytrium* sp. (T18).

6. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2020/1634 z dn. 4 listopada 2020 r. zezwalające na wprowadzenie na rynek cukrów otrzymanych z miąższu owoców kakaowca właściwego (*Theobroma cacao* L.) jako nowej żywności zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2283 oraz zmieniające rozporządzenie wykonawcze Komisji (UE) 2017/2470 (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. U. L 2020 r., 357, s. 7).

Cukry otrzymywane z miąższu owoców kakaowca właściwego (*Theobroma cacao* L.), jak określono w załączniku do niniejszego rozporządzenia, włącza się do unijnego wykazu nowej żywności ustanowionego rozporządzeniem wykonawczym (UE) 2017/2470.

7. Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/1255 z dn. 7 września 2020 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w tradycyjnie wędzonych mięsach i produktach mięsnych oraz w tradycyjnie wędzonych rybach i produktach rybołówstwa, a także w sprawie ustalenia najwyższego dopuszczalnego poziomu WWA w żywności w proszku pochodzenia roślinnego wykorzystywanej do przyrządzania napojów (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. U. L 2020 r., 293, s. 1).

W rozporządzeniu (WE) nr 1881/2006 wprowadzono zmiany stanowiące, że m.in. Polska może wprowadzać do obrotu na swoim rynku mięso i produkty mięsne wędzone i przeznaczone do spożycia na swoim terytorium, które wykazują poziomy WWA wyższe od poziomów określonych w załączniku, o ile produkty te są zgodne z najwyższymi dopuszczalnymi poziomami stosowanymi przed dniem 1 września 2014 r., tj. 5,0 µg/kg w odniesieniu do benzo(a)pirenu oraz 30,0 µg/kg w odniesieniu do sumy benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu. ☒

NOWE KSIĄŻKI

Edible Food Packaging – Applications, Innovations and Sustainability

[Jadalne opakowania żywności – zastosowania, innowacje i zrównoważony rozwój]

Amrita Poonia, Tejpal Dhewa (Eds.)

Wydawnictwo: Springer Singapore, 2021, ISBN 978-981-16-2382-0, liczba stron 581, cena 166,39 EUR

Zamówienia: <https://springer.com>

W publikacji, podzielonej na kilka zasadniczych części, przedstawiono różne aspekty zrównoważonego rozwoju opakowalnictwa artykułów spożywczych. W pierwszej części omówiono zagadnienia dotyczące jadalnych filmów i powłok, ich różne źródła, pochodzenie oraz funkcje. W drugiej części opracowania opisano surowce alternatywne, takie jak: gumy z nasion, skórki owoców i warzyw, wodorosty morskie, odpady owocowe, produkty mleczne i odpady zawierające przeciwutleniacze. W dalszej części książki przedstawiono metody modyfikacji właściwości mechanicznych opakowań artykułów spożywczych i ich zastosowanie przemysłowe, metody testowania, innowacje, ograniczenia, wyzwania, a także zastosowanie nanotechnologii w tej dziedzinie. Szczególną uwagę zwrócono na odpady i produkty uboczne, których znaczne ilości wytwarza przemysł spożywczy. Utylizacja tych odpadów stanowi duży problem ze względu na ich wysokie biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie na tlen, co powoduje poważny problem związany z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego. Odpady te zawierają duże ilości białek, węglowodanów, lipidów, minerałów oraz różnych związków bioaktywnych i charakteryzują się potencjałem w zakresie otrzymywania opakowań ekologicznych. Podkreślono, że recykling tych odpadów jako surowców dla technologii opakowań jadalnych jest zrównoważony i ekonomiczny.

Recent Advances in Edible Fats and Oils Technology – Processing, Health Implications, Economic and Environmental Impact

[Najnowsze postępy w technologii tłuszczów i olejów jadalnych – przetwarzanie, konsekwencje zdrowotne, wpływ ekonomiczny i środowiskowy]

Lee Yee Ying, Teck-Kim Tang, Eng-Tong Phuah, Oi-Ming Lai (Eds.)

Wydawnictwo: Springer Singapore, 2021, ISBN 978-981-16-5112-0, liczba stron 400, cena 166,39 EUR

Zamówienia: <https://springer.com>

Opracowanie zostało przygotowane przez międzynarodowych ekspertów i stanowi przegląd najnowszych osiągnięć naukowych w dziedzinie technologii tłuszczów i olejów jadalnych na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat. Jest ono podzielone na trzy obszerne sekcje: (i) chemia i przetwarzanie tłuszczów i olejów, (ii) modyfikacja tłuszczów i olejów oraz ich implikacje zdrowotne oraz (iii) bezpieczeństwo tłuszczów i olejów oraz zagadnienia społeczne, środowiskowe i ekonomiczne. W publikacji opisano techniki stosowane w badaniach nad tłuszczami i olejami jadalnymi, metody przetwarzania i modyfikacji oraz kwestie identyfikowalności i zrównoważonego rozwoju przetwórstwa tłuszczów i olejów. Przedstawiono niektóre najnowsze technologie, takie jak: ekstrakcja dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym, działanie mikrofalami i ultradźwiękami, procesy wspomagane enzymatycznie, ciecze jonowe, procesy enzymatyczne oraz wykorzystanie biosensorów i technologii membranowych. Opracowanie ma na celu dostarczenie technologom i badaczom zajmującym się badaniami, rozwojem i operacjami w przemyśle tłuszczów jadalnych i olejów kluczowych i łatwo dostępnymi informacjami na temat najnowszych postępów w tej dziedzinie.

Techniques to Measure Food Safety and Quality – Microbial, Chemical, and Sensory

[Techniki pomiaru bezpieczeństwa i jakości żywności – mikrobiologiczne, chemiczne i sensoryczne]

Mohidus Samad Khan, Mohammad Shafiur Rahman (Eds.)

Wydawnictwo: Springer International Publishing, 2021, ISBN 978-3-030-68635-2, liczba stron 431, cena 176,79 EUR

Zamówienia: <https://springer.com>

Bezpieczeństwo żywności jest coraz większym problemem ze względu na wzrost chorób przenoszonych przez żywność, a spowodowanych m.in. fałszowaniem, nadmiernym stosowaniem pestycydów, chemicznych konserwantów i sztucznych środków wspomagających dojrzewanie owoców, skażeniem mikrobiologicznym i niewłaściwym obchodzeniem się z żywnością. Zanieczyszczenia chemiczne w żywności mogą być przenoszone ze źródeł środowiskowych lub agrochemicznych, produktów higieny osobistej i innych produktów wspomagających przetwórstwo. Oprócz właściwości chemicznych i mikrobiologicznych właściwości sensoryczne, takie jak: konsystencja, odczucie w ustach, zapach i smak są jednymi z najważniejszych atrybutów produktów spożywczych zapewniających ich akceptację przez konsumentów. W książce omówio-

no podstawowe rodzaje zanieczyszczeń żywności i ich źródła oraz techniki pomiaru bezpieczeństwa i jakości żywności. Podzielona jest na cztery części: część A – źródła zanieczyszczeń w żywności, związane z nimi zagrożenia dla zdrowia oraz zintegrowane zarządzanie i alternatywne opcje minimalizacji zanieczyszczeń, część B – ocena technologiczna metod konwencjonalnych i zaawansowanych do wykrywania, identyfikacji i zliczania zanieczyszczeń mikrobiologicznych, część C – ocena różnych technik pomiarów zanieczyszczeń chemicznych, część D – zróżnicowane techniki instrumentalne do oceny właściwości sensorycznych żywności.

Phenolic Antioxidants in Foods: Chemistry, Biochemistry and Analysis

[Fenolowe przeciwutleniacze w żywności: Chemia, biochemia i analiza]

Alam Zeb

Wydawnictwo: Springer International Publishing, 2021, ISBN 978-3-030-74767-1, liczba stron 557, cena 124,79 EUR

Zamówienia: <https://springer.com>

Żywność pochodzenia roślinnego jest ważną częścią codziennej diety człowieka i stanowi jeden z najistotniejszych czynników wpływających na gospodarkę światową. Żywność ta jest bogata w związki fenolowe, które odgrywają znaczącą rolę w utrzymaniu zdrowia. W książce przedstawiono kompleksowy przegląd chemii, biochemii i analizy związków fenolowych obecnych w różnych produktach spożywczych i ważne aspekty potrzebne do dokładnego zrozumienia znaczenia przeciwutleniaczy fenolowych w żywności. Opracowanie składa się z trzech sekcji. Pierwsza obejmuje podstawowe pojęcia związane z przeciwutleniaczami, ich właściwości i skład chemiczny. Druga – biochemiczne aspekty związane z przeciwutleniaczami fenolowymi, w tym ich ścieżki biosyntezy, efekty biologiczne i molekularny mechanizm działania w układach biologicznych. Rozdział trzeci obejmuje metody chemii analitycznej stosowane w analizie przeciwutleniaczy fenolowych w żywności, w tym podstawowe procedury analityczne oraz analizy chromatograficzne i spektroskopowe.

The Art of Carbohydrate Analysis

[Sztuka analizy węglowodanów]

Gerrit J. Gerwig

Wydawnictwo: Springer International Publishing, 2021, ISBN 978-3-030-77790-6, liczba stron 350, cena 79,03 EUR

Zamówienia: <https://springer.com>

Rosnące znaczenie glikobiologii i chemii węglowodanów we współczesnej biotechnologii i przemyśle farmaceutycznym sprawia, że dokładna analiza węglowodanów jest

niezbędna. Opracowanie zawiera zasady i procedury różnych podstawowych i zaawansowanych metod analizy węglowodanów.

Cereals and Cereal-Based Foods – Functional Benefits and Technological Advances for Nutrition and Healthcare

[Zboża i żywność na bazie zbóż – korzyści funkcjonalne i postęp technologiczny w żywieniu i opiece zdrowotnej]

Megh R. Goyal, Kamaljit Kaur, Jaspreet Kaur (Eds.)

Wydawnictwo: Apple Academic Press, 2022, ISBN: 978-177-18-8944-5, liczba stron 340, cena 147,00 GBP

Zamówienia: <https://www.routledge.com>

Wraz z postępowaniem w nauce i technologii zbóż pojawiły się nowe metody przetwarzania, które pomagają zachować, a nawet wzmocnić prozdrowotne właściwości ziarna zbóż. Ponadto rozwój hodowli roślin i biotechnologia znacznie przyczyniły się do zwiększenia jakości odżywczej i funkcjonalności zbóż. W publikacji przedstawiono korzyści zdrowotne z wybranych ziaren zbóż, technologie ich przetwarzania, szczególną rolę bioaktywnych związków zbóż w zapobieganiu chorobom przewlekłym oraz tradycyjne i najnowsze technologie zwiększające korzyści funkcjonalne produktów zbożowych. Przedstawiono również przegląd składników funkcjonalnych niektórych mniej znanych lub zapomnianych zbóż i ich rolę w utrzymaniu dobrego stanu zdrowia. W książce zawarto także wyczerpujące informacje na temat prostych i zaawansowanych metod poprawy właściwości zbóż, które są korzystne dla zdrowia ludzkiego. W tekście uwzględniono również niektóre nowe podejścia, takie jak biofortyfikacja i ekstrakcja substancji bioaktywnych ze zbóż. ☒

TECHNOLOG ŻYWNOSCI

INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

Rok 31 Nr 1

marzec 2021

Ze względu na zaistniałą sytuację epidemiczną kalendarz konferencji krajowych i zagranicznych ulega ciągłym zmianom. W sprawie szczegółów prosimy o sprawdzanie aktualnych informacji na stronach odpowiednich konferencji lub kontakt z organizatorami.

WAŻNIEJSZE KRAJOWE I ZAGRANICZNE KONFERENCJE NAUKOWE W ROKU 2021

Kwiecień

22 = V Sympozjum Naukowe z cyklu “Bezpieczeństwo żywnościowe i żywności” (online)

Organizatorzy: Zakład Higieny i Zarządzania Jakością Żywności Instytutu Nauk o Żywieniu Człowieka SGGW w Warszawie, Zarząd Główny PTTŻ oraz Sekcja Bezpieczeństwa Żywności KNoŻiŻ PAN

Kontakt: dr inż. Marzena Tomaszewska; tel. (22) 593-70-75

e-mail: sympozjum_bezpieczenstwo@sggw.pl

23 = Krokusowe XI Sympozjum Naukowe nt. “Probiotyki i prebiotyki w żywności” (online)

Organizatorzy: Zakład Higieny i Zarządzania Jakością Żywności Instytutu Nauk o Żywieniu Człowieka SGGW w Warszawie oraz Zarząd Główny PTTŻ

Kontakt: dr inż. Barbara Sionek; tel. (22) 593-70-67

e-mail: sympozjumprobiotyki@gmail.com

Maj

19 - 20 KRAKÓW = XVIII Konferencja Naukowa z cyklu „Wyzwania Zarządzania Jakością” (online)

Organizatorzy: Koło Naukowe Zarządzania Jakością, Katedra Zarządzania Jakością Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, Polskie Towarzystwo Towaroznawcze – Oddział w Krakowie

Informacje: <https://www.facebook.com/events/748627192517981>

e-mail: konferencja.knzj@gmail.com

20 - 21 WROCŁAW = XXV Jubileuszowa Sesja Naukowa Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ pt. „Przyszłość w żywności – żywność w przeszłości” i VIII International Session of Young Scientific Staff (online)

Organizatorzy: Oddział Wrocławski PTTŻ, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Sekcja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Sekcja Chemii Żywności Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Informacje: <https://smkn2020.wordpress.com>

Kontakt: dr inż. Anna Kancelista; e-mail: xxvsmknwroclaw@gmail.com

tel. (71) 320-77-73 / (71) 320-51-83

Czerwiec

WROCŁAW = The 9th International Conference on “Quality and Safety in Food Production Chain”

Organizator: Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Oddział Wrocławski PTTŻ

Informacje: <https://qualityconference.wordpress.com>

Kontakt: quality@wnoz.up.wroc.pl; tel. (71) 320-77-74 (81)

23 - 24 WARSZAWA = II Międzynarodowa Konferencja Naukowa z cyklu „Dylematy nauki o żywieniu człowieka – dziś i jutro” pt. „Żywienie a jakość życia osób starszych”

Organizatorzy: Katedra Żywienia Człowieka SGGW, Polskie Towarzystwo Nauk Żywnościowych – Oddział Warszawski

Informacje: http://konferencja_senior2020.sggw.pl/

Kontakt: dr inż. Katarzyna Kozłowska, tel. (22) 59-37-115

dr inż. Monika Zielińska, tel. (22) 59-37-122

e-mail: konferencja_senior2020@sggw.pl

Lipiec

1 - 2 GDAŃSK = XLV Sesja Naukowa Komitetu Nauk o Żywności i Żywieniu PAN pt. „Żywność w strategii Zielonego Ładu”

Organizatorzy: Katedra Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, Oddział Gdański PTTŻ, Komitet Nauk o Żywności i Żywieniu PAN

Informacje: <https://chem.pg.edu.pl/xlv-sesja-naukowa-knoziz-pan>

Kontakt: dr hab. inż. Edyta Malinowska-Pańczyk, prof. PG, tel. (58) 347-26-56

dr inż. Izabela Sinkiewicz, prof. PG, tel. (58) 347-13-95

e-mail: xlvsesja.naukowa.wch@pg.edu.pl; kom. 504-024-607

Wrzesień**16 - 17 KRAKÓW = XIV Konferencja Naukowa z cyklu „Żywność XXI wieku“ nt. "Żywność a oczekiwania współczesnego konsumenta"**

Organizatorzy: Oddział Małopolski PTTŻ, Wydział Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

Informacje: <http://www.pttzm.org>

Kontakt: dr hab. inż. Stanisław Kowalski, prof. UR

e-mail: zywnoscxxi@pttzm.org; tel. (12) 662-47-47

22 - 23 KRAKÓW = XIII Międzynarodowa Konferencja Naukowa pt. „Wiedza – Gospodarka – Społeczeństwo” (online)

Organizatorzy: Kolegium Nauk o Zarządzaniu i Jakości Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, Fundacja Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie

Informacje: <https://cmq.uek.krakow.pl/>

Kontakt: prof. Janusz Nesterak

e-mail: cmq@uek.krakow.pl ; tel. (12) 293-57-24; (12) 293-54-64

Październik**6 - 7 BARCELONA, Spain = 25th International Conference on Food Technology and Processing with the theme “Impacts of COVID-19 on the global food technology and processing units in food industry”**

Organizator: Conference Series LLC Ltd

Informacje: <https://foodtechnology.insightconferences.com>

Kontakt: foodtechnology@brainstormingmeetings.com; tel. +44 2033180199

Listopad**21 - 23 ŠTRBSKÉ PLESO, Slovakia = Hygiene Alimentorum XLI International Scientific Conference “New trends in improving the quality and safety of meat and meat products”**

Organizatorzy: Department of Food Hygiene and Technology of the University of Veterinary Medicine and Pharmacy in Košice; State Veterinary and Food Administration of the Slovak Republic; EFSA National Focal Point on Technical and Scientific Matters; Slovak Meat Processors Association; Slovak Society for Agriculture, Forestry, Food and Veterinary Sciences at SAS in Bratislava

Informacje: <http://hygiena-alimentorum.uvlf.sk/>

Kontakt: hygiena.alimentorum@uvlf.sk

tel. +421 905-910-221; +421 915-984-752

WAŻNIEJSZE KRAJOWE I ZAGRANICZNE KONFERENCJE NAUKOWE
W ROKU 2022

Lipiec

**4 - 8 KRAKÓW = Konferencja Europejskiego Stowarzyszenia Badaczy Ziemniaka
21st EAPR Triennial Conference**

Organizatorzy: European Association for Potato Research, Instytut Hodowli
i Aklimatyzacji Roślin

Informacje: <https://www.eapr2020.pl>

Kontakt: Magdalena Owczarek, tel. (12) 651-90-54

e-mail: eapr2020@targi.krakow.pl

**CZŁONKOWIE WSPIERAJĄCY POLSKIEGO TOWARZYSTWA
TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI**

Przy Zarządzie Głównym: **TCHIBO – WARSZAWA Sp. z o.o. Marki, 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 stronie in-
ternetowej <http://www.wydawnictwo.pttz.org>*

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

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

PREZES / ODDZIAŁ	ADRES
Prof. dr hab. inż. Agnieszka Kita Prezes PTTŻ	UPWr, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: (71) 320-77-62; e-mail: agnieszka.kita@upwr.edu.pl
Dr inż. Krzysztof Kołodziejczyk Sekretarz PTTŻ	PŁ, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 ŁÓDŹ Tel.: (42) 631-27-77; e-mail: krzysztof.kolodziejczyk@p.lodz.pl
Dr hab. inż., prof. UMG Aleksandra Wilczyńska Oddział Gdański	UM, ul. Morska 81-87, 81-225 GDYNIA Tel.: (58) 558-62-81; e-mail: a.wilczyńska@wpit.umg.edu.pl
Dr hab. inż., prof. UP Małgorzata Karwowska Oddział Lubelski	UP, ul. Skromna 8, 20-704 LUBLIN; Tel.: (81) 462-33-41; e-mail: malgorzata.karwowska@up.lublin.pl
Dr inż. Krzysztof Kołodziejczyk Oddział Łódzki	PŁ, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 ŁÓDŹ Tel.: (42) 631-27-77; e-mail: krzysztof.kolodziejczyk@p.lodz.pl
Dr hab. inż., prof. UR Mariusz Witczak Oddział Małopolski	UR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW Tel.: (12) 662-48-35; e-mail: rrwiczka@cyf-kr.edu.pl
Prof. dr hab. inż. Iwona Konopka Oddział Olsztyński	UWM, Pl. Cieszyński 1, 10-726 OLSZTYN Tel.: (89) 523-34-66; e-mail: iwona.konopka@uwm.edu.pl
Dr hab. inż., prof. UR 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., prof. ZUT Izabela Dmytrów Oddział Szczeciński	ZUT, ul. Kazimierza Królewicza 4, 71-550 SZCZECIN Tel.: (91) 449-65-00; e-mail: izabela.dmytrow@gmail.com
Dr hab. inż., prof. SGGW 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. inż. Małgorzata Gumienna Oddział Wielkopolski	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: (61) 848-72-67; e-mail: gumienna@up.poznan.pl
Prof. dr hab. inż. Joanna Kawa-Rygielska Oddział Wrocławski	UPWr, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: (71) 320-77-64; e-mail: pttz_ow@wnoz.up.wroc.pl joanna.kawa-rygielska@upwr.edu.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. inż., prof. UP 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. inż. Antoni Golachowski Technologii Węglowodanów	UPWr, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: (71) 320-77-68; e-mail: antoni.golachowski@upwr.edu.pl
Dr hab. inż. Dorota Walkowiak-Tomczak Technologii Owoców i Warzyw	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: (61) 846-60-43; e-mail: dorota.walkowiak@up.poznan.pl
Dr inż. Monika Przeor Młodej Kadry Naukowej	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: (61) 848-73-30; e-mail: monika.przeor@up.poznan.pl