

IGA PIASECKA, EWA OSTROWSKA-LIGĘZA, STANISŁAW KALISZ,
AGATA GÓRSKA

CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNYCH NASION Z CZARNEJ I CZERWONEJ PORZECZKI

Streszczenie

Wprowadzenie. Porzeczki są jednymi z szeroko uprawianych owoców w Polsce i przeznaczone są głównie na produkcję soków i koncentratów owocowych. Wytloki owocowe, stanowiące produkt uboczny przemysłu owocowego, są bogate w nasiona, które mogą stanowić cenny surowiec w przemyśle spożywczym, z uwagi na zawartość polisacharydów oraz tłuszczu o unikalnym profilu kwasów tłuszczowych. Celem pracy była ocena właściwości termicznych nasion czarnych i czerwonych porzeczek oraz ocena możliwego kierunku ich zastosowania w przemyśle spożywczym, tak, aby produkcja owoców i przetworów owocowych była zgodna z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym oraz w celu pozyskania nowych źródeł składników odżywczych. Zbadano nasiona czarnych i czerwonych porzeczek. Wykorzystano metody różnicowej kalorymetrii skaningowej, modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz analizy termogravimetrycznej.

Wyniki i wnioski. Dobrane metody okazały się użytecznym narzędziem do oceny właściwości termicznych nasion porzeczek. Wyniki uzyskane z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej dostarczyły informacji, iż badany materiał zawiera związki polisacharydowe oraz tłuszcz. W badaniu z zastosowaniem modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej wyznaczono temperatury przejścia szklistego, których wartości mogą wskazywać na zmniejszoną stabilność materiału w trakcie przechowywania. Analiza termogravimetryczna pozwoliła określić zakres przemian związanych z utratą masy w próbkach poddawanych ogrzewaniu do temperatury 700 °C. Otrzymane wyniki badań pozwalają wnioskować, iż nasiona czarnych i czerwonych porzeczek, pozyskane z wytlóków owocowych mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle spożywczym.

Słowa kluczowe: nasiona owocowe, różnicowa kalorymetria skaningowa, analiza termogravimetryczna, czarna porzeczka, czerwona porzeczka

*Mgr farm. I. Piasecka, ORCID: 0000-0002-8346-0939, Katedra Chemii; Dr hab., prof. SGGW E. Ostrowska-Ligęza, ORCID: 0000-0002-8387-8462, Katedra Chemii; Dr hab. S. Kalisz, ORCID: 0000-0001-7592-2470, Katedra Technologii i Oceny Żywności; Dr hab., prof. SGGW A. Górską, ORCID: 0000-0002-7134-3719, Katedra Chemii, Instytut Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 1 59C, 02-776 Warszawa;
Kontakt: e-mail: iga_piasecka@sggw.edu.pl*

Wprowadzenie

Porzeczka jest krzewem owocowym uprawianym w Polsce na szeroką skalę. Produkcja owoców porzeczki w 2022 roku według danych Głównego Urzędu Statystycznego wyniosła ponad 145 tysięcy ton [7]. W opracowaniu nie ma podziału na gatunek lub odmianę porzeczki, więc podana wartość odnosi się do wszystkich odmian porzeczek. Z owoców tych wytwarza się m.in. soki i koncentraty, których proces produkcji skutkuje wytworzeniem wytlóków owocowych, postrzeganych jako produkt uboczny technologii przetwarzania owoców. Obecnie wytloki owocowe przerabiane są na paszę dla zwierząt lub stanowią dodatek do żywności ze względu na zawartość związków bioaktywnych, pektyn czy błonnika [1, 22]. W wytloku, poza resztkami miększu owoców, skórkami, łądygami czy liśćmi, znajdują się nasiona owocowe. Stanowią one mogą cenny surowiec w przemyśle spożywczym z uwagi na zawartość oleju o wysokim udziale wielonienasyconych kwasów tłuszczowych i związków bioaktywnych [20] oraz unikalny skład frakcji polisacharydowej [12].

Aby ocenić użyteczność nasion owocowych w przemyśle spożywczym, zasadne wydaje się przeprowadzenie analizy termicznej tego materiału z wykorzystaniem metod umożliwiających ocenę stabilności oraz przemian w zmiennych warunkach temperaturowych i środowiskowych. Do tego celu może posłużyć różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), która pozwala na analizę przepływu ciepła w próbce w zmiennej temperaturze układu. Uzyskane wyniki pomagają zobrazować przemiany składników badanego materiału, np. tłuszczu, węglowodanów lub białek [13]. Modulowana różnicowa kalorymetria skaningowa (MDSC) to odmiana kalorymetrii, która bazuje na sinusoidalnym modulowaniu jednostajnie zmieniającej się temperatury. Pozwala to na obserwację szczegółowych zmian przepływu ciepła i tym samym na wyznaczenie charakterystycznych temperatur przejścia szklistego badanego materiału [18]. Analiza termogravimetryczna (TG) pozwala określić zakres przemian związanych z utratą masy, zachodzących w próbce w rosnącej temperaturze.

Celem niniejszej pracy była ocena właściwości termicznych nasion czarnych i czerwonych porzeczek, stanowiących produkt uboczny przemysłu owocowego, poprzez przeprowadzenie badań różnicowej kalorymetrii skaningowej, modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej i analizy termogravimetrycznej, które pozwalają na określenie przemian termicznych zachodzących w badanej próbce, a w konsekwencji zdefiniowanie stabilności materiału w danym zakresie temperatur. Dodatkowo określono możliwości wykorzystania nasion porzeczek w przemyśle spożywczym, tak, aby produkcja owocowa była zgodna z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym oraz w celu pozyskania nowych źródeł składników odżywczych.

Material i metody

Materiał do badań pozyskano z wyłoków owocowych uzyskanych w procesie tłoczenia soków w prasie laboratoryjnej (HPL 14, Bucher Unipektin, Niederweningen, Szwajcaria). Odważono po ok. 10 kg owoców czarnej porzeczki (*Ribes nigrum* var. Ruben) i czerwonej porzeczki (*Ribes rubrum* var. Jonkheer van Tets), pochodzących z lokalnych upraw. Soki tłoczono z zastosowaniem ciśnienia ok. 3 Bar, z wydajnością 41 % oraz 69 % odpowiednio dla czarnej i czerwonej porzeczki. Powstałe wyłoki wysuszono w prototypowej, konwekcyjnej suszarce laboratoryjnej w temperaturze 45 °C, przy przepływie powietrza 1,5 m/s do uzyskania aktywności wody $0,362 \pm 0,015$ w przypadku czarnej porzeczki i $0,254 \pm 0,012$ w przypadku porzeczki czerwonej, zmierzonej w higrometrze Rotronic HygroLab C1 (Rotronic AG, Bassersdorf, Szwajcaria) w temperaturze $25 \pm 0,3$ °C. Wysuszone wyłoki poddano mechanicznemu rozdziałowi na frakcję bez nasion i frakcję składającą się głównie z nasion, których po zmieleniu w młynku laboratoryjnym IKA Tube Mill (IKA Werke Staufen im Breisgau, Niemcy), z zastosowaniem 20 000 obr./min w czasie 20 s użyto do przeprowadzenia niniejszych badań.

Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badanie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono z wykorzystaniem kalorymetru TA Q200 (TA Instruments, New Castle, USA) poprzez umieszczenie w celi pomiarowej 12 ÷ 13 mg próbek zmielonych nasion czarnej i czerwonej porzeczki w aluminiowych naczynkach, zamykanych hermetycznie, o objętości 30 µl. Użyto też pustego naczynka jako próbki referencyjnej. Próbki doprowadzono do temperatury -70 °C i ogrzewano z szybkością 5 °C/min do 200 °C w atmosferze azotu o przepływie 50 ml/min. Kalibrację urządzenia przeprowadzono przy użyciu standardowego czystego indu. Pomiar ciepła właściwego skalibrowano przy użyciu wzorca szafirowego. W wyniku analiz otrzymano wykresy przepływu ciepła (W/g) w funkcji temperatury i wyznaczono na nich maksymalne temperatury przemian (T_{peak}) [3].

Modulowana różnicowa kalorymetria skaningowa

W celu ustalenia temperatury przejścia szklistego sproszkowanych nasion porzeczek przeprowadzono badanie różnicowej kalorymetrii skaningowej z modulacją temperatury (MDSC) także z wykorzystaniem kalorymetru TA Q200 (TA Instruments, New Castle, USA). Odważone w aluminiowych naczynkach próbki (12-13 mg) sproszkowanych nasion czarnej i czerwonej porzeczki zamknięto hermetycznie i wraz z pustym naczynkiem referencyjnym umieszczono w celi pomiarowej aparatu w atmosferze azotu o szybkości przepływu 50 ml/min. Próbki schłodzono do temperatury -70 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 5 min. Następnie ogrzewano je do 60 °C, z szybkością 2 °C /min, z modulacją w czasie 60 s. Otrzymane krzywe przeana-

lizowano pod kątem całkowitego, odwracalnego i nieodwracalnego przepływu ciepła i wyznaczono punkty odpowiadające temperaturze przejścia szklistego [17].

Analiza termograwimetryczna

Analizę termograwimetryczną przeprowadzono w urządzeniu Discovery TGA (TA Instruments New Castle, USA), które zostało skalibrowane z użyciem referencyjnych materiałów: alumelu, stopów niklu i kobaltu oraz czystego niklu i kobaltu. Zważono ok. 7 ÷ 8 mg sproszkowanych nasion czarnej i czerwonej porzeczki i umieszczono na wytarowanych naczynkach platynowych z ceramicznym spiekami. Pomiarów dokonano w atmosferze azotu oraz tlenu o szybkości przepływu 25 ml/min. Próbkę ogrzewano w zakresie temperatur 50 ÷ 700 °C, z szybkością 10 °C/min. Otrzymane krzywe TG były graficznym zilustrowaniem utraty masy próbki w funkcji temperatury. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono także pierwszą pochodną [16].

Analiza statystyczna

Przeprowadzono po 3 powtórzenia dla wszystkich eksperymentów, uzyskane wyniki DSC i MDSC poddano testowi t-Studenta dla zmiennych niezależnych, w celu zidentyfikowania różnic w średnich wynikach na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Różnicowa kalorymetria skaningowa

Analiza krzywych uzyskanych w badaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) (Ryc. 1) umożliwiła wyznaczenie temperatur przemian endotermicznych odpowiadających topnieniu frakcji tłuszczowej oraz przemianom węglowodanów. Dokładne wyniki przedstawiono w Tabeli 1. Różnice w intensywności pików, widocznych na krzywej DSC wynikają z różnego udziału poszczególnych składników w składzie materiału. Na podstawie uzyskanych wyników temperatur przemian endotermicznych można stwierdzić, iż w nasionach czarnych i czerwonych porzeczek dominują związki polisacharydowe, o czym świadczy dominujący pik na wykresie DSC w okolicach 163 °C i 168 °C odpowiednio dla nasion czarnej i czerwonej porzeczki. W badaniu Helbig i wsp. [11] opisano odtłuszczone nasiona czarnej porzeczki, których frakcję węglowodanową stanowił głównie błonnik, zarówno rozpuszczalny (57,5 %), jak i nierozpuszczalny (42,5 %) o wysokiej zawartości hemicelulozy (24 %), celulozy (10,3 %) i ligniny (8,2 %). Frakcja tłuszczowa stanowi mniejszy udział w składzie nasion, jednakże charakterystyczny pik zarejestrowany na krzywej DSC nasion czarnej porzeczki zarejestrowano w niniejszej pracy w temperaturze zgodnej z temperaturą topnienia tłuszczu wyekstrahowanego z nasion czarnych porzeczek wynoszącą, według Górskiej i wsp. [9] około -37 °C.

Tabela 1. Wyniki analizy DSC nasion czarnej porzeczki (BC) i czerwonej porzeczki (RC)

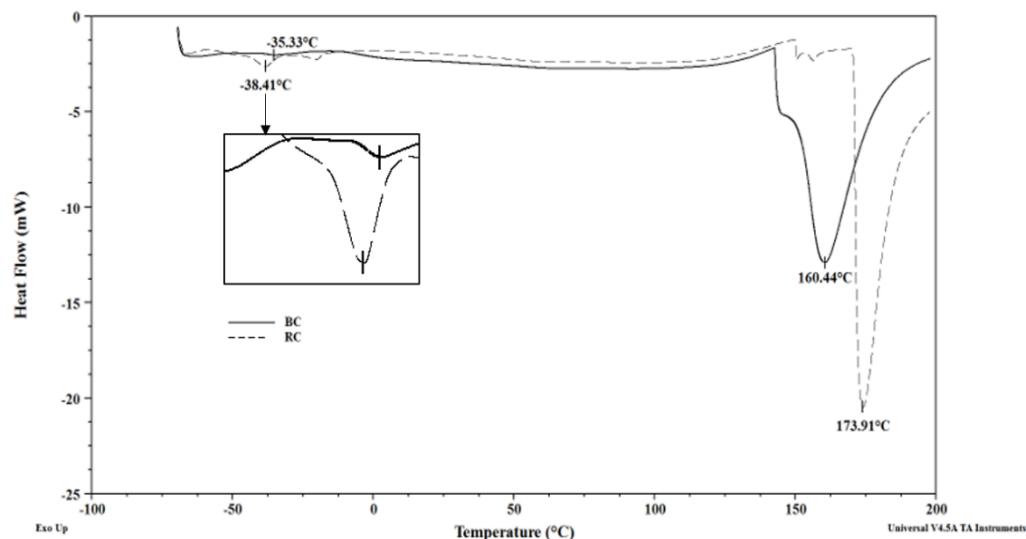
Table 1. DSC analysis results for black currant (BC) and red currant (RC) seeds

Nasiona / Seeds	Temperatura przemiany endotermicznej I / Temperature of endothermal transition I [°C]	Temperatura przemiany endotermicznej II / Temperature of endothermal transition II [°C]
BC	- 35,09 ^b ± 0,35	163,42 ^a ± 3,26
RC	- 38,30 ^a ± 0,16	168,43 ^a ± 5,47

Objaśnienia / Explanatory notes:

w tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / table shows mean values ± standard deviation; wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi małymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0,05$ / mean values in columns denoted by different small superscript letters differ statistically significantly at $p < 0.05$

Przebieg krzywych DSC nasion porzeczki zbliżony jest do przebiegu krzywych DSC nasion aronii, malin i jeżyn [19]. Ewentualne różnice w temperaturach zarejestrowanych przemian ściśle zależą od badanego materiału. Topnienie oleju pochodzącego z różnych surowców przebiega w zróżnicowanych temperaturach, podobnie jak przemiana frakcji węglowodanowej, co pozwala na zastosowanie DSC jako metody oceniającej autentyczność produktów żywnościowych, w tym olejów [21].



Ryc. 1. Przykładowe krzywe DSC ogrzewania nasion czarnej porzeczki (BC, linia ciągła) oraz czerwonej porzeczki (RC, linia przerywana)

Fig. 1. Examples of DSC heating curves for black currant (BC, solid line) and red currant (RC, dashed line) seeds

Modulowana różnicowa kalorymetria skaningowa

Wynik badania modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej (MDSC) pozwala wyznaczyć temperaturę przejścia szklanego badanego materiału. Na podstawie krzywych, będących rezultatem przeprowadzonej analizy, wyznaczono jedno przejście szkliste dla nasion czarnej porzeczki i dwa przejścia szkliste w przypadku nasion czerwonej porzeczki. Temperatury pierwszego przejścia szklanego nasion czerwonej porzeczki oraz pojedynczego przejścia szklanego nasion czarnej porzeczki wynoszą odpowiednio T_g midpoint $-41,45 \pm 0,95$ °C i $-39,26 \pm 0,02$ °C. Drugie przejście szkliste sproszkowanych nasion czerwonej porzeczki zanotowano w temperaturze T_g midpoint równej $-22,23 \pm 0,92$ °C. Uzyskane wartości tych parametrów oznaczają zmniejszoną stabilność materiału podczas przechowywania oraz jego wysoką termoplastyczność. Parametry przejścia szklanego mogą wynikać m.in. ze składu surowca, który zawiera cukry, kwasy organiczne i olej oraz zawartości wody w materiale [5, 10]. Na podstawie wyników badań [15, 23] można też stwierdzić, iż istnieje korelacja pomiędzy aktywnością wody a parametrami przejścia szklanego. Im niższa temperatura przejścia szklanego, tym niższa jest krytyczna wartość aktywności wody materiału, która determinuje jego stabilność w trakcie przechowywania i tym samym nie dopuszcza do występowania mobilności molekularnej skutkującej zmianami morfologicznymi i funkcjonalnymi przechowywanego materiału [15].

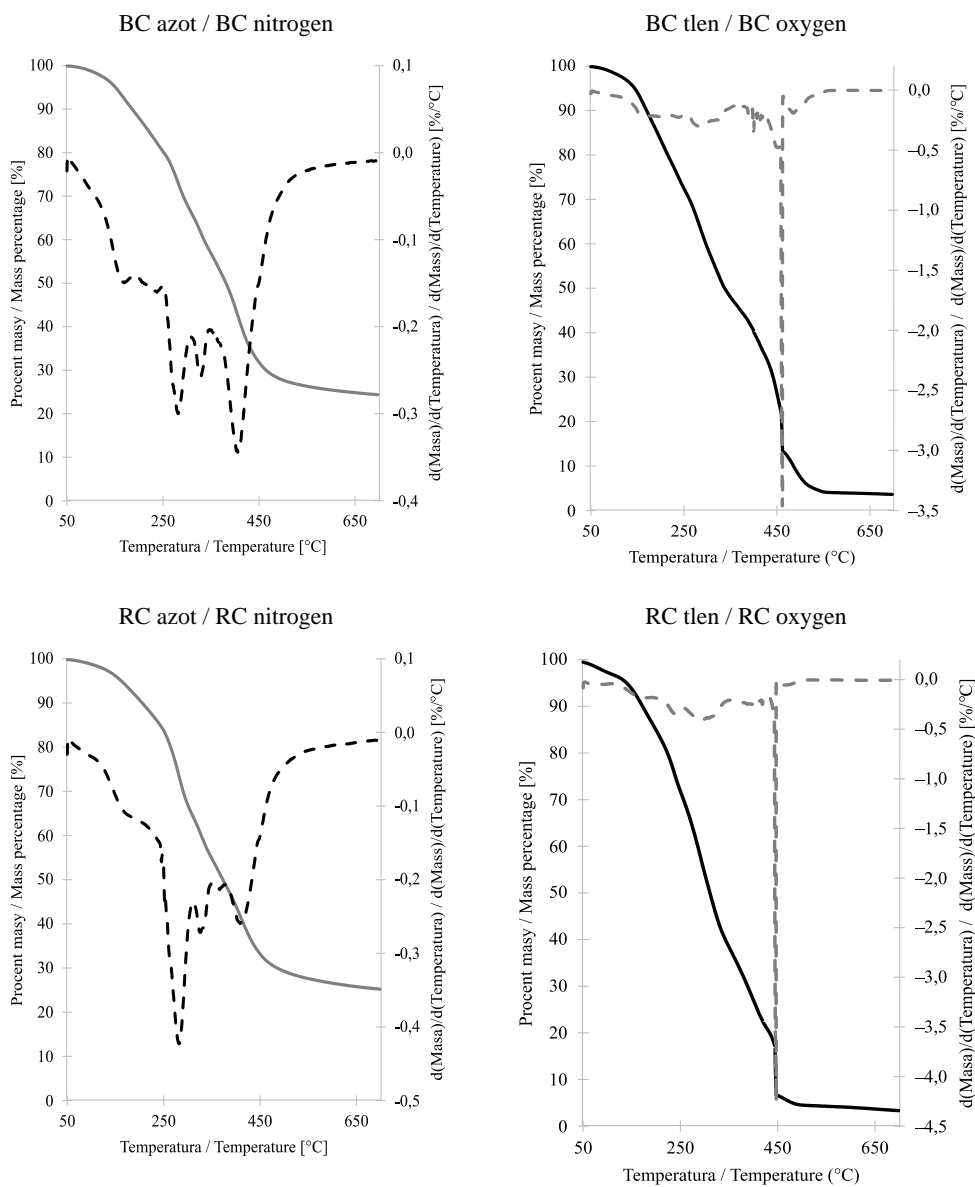
Tabela 2. Temperatury przejścia szklanego nasion czarnej porzeczki (BC) i czerwonej porzeczki (RC)
Table 2. Glass transition temperatures of black currant (BC) and red currant (RC) seeds

Nasiona / Seeds	T_g onset / T_g początek [°C]	T_g midpoint / T_g środek [°C]	T_g endpoint / T_g koniec [°C]	T_g onset / T_g początek [°C]	T_g midpoint / T_g środek [°C]	T_g endpoint / T_g koniec [°C]
	I przejście szkliste / I glass transition			II przejście szkliste / II glass transition		
BC	$-40,75^b \pm 0,04$	$-39,26^b \pm 0,02$	$-37,83^b \pm 0,00$	-		
RC	$-42,97^a \pm 1,07$	$-41,45^a \pm 0,95$	$-39,95^a \pm 0,87$	$-23,45^a \pm 0,66$	$-22,23^a \pm 0,92$	$-20,97^a \pm 1,16$

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

Analiza termogravimetryczna

W wyniku przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej uzyskano wykresy zależności utraty masy w funkcji temperatury, wraz z wyznaczoną pierwszą pochodną (Ryc. 2). Na wykresach odczytano ubytki masy próbek w kilku przedziałach temperaturowych.



Ryc. 2. Przykłady wykresów TG-linia ciągła/DTG-linia przerywana, zarejestrowane dla nasion czarnej porzeczki (BC) oraz czerwonej porzeczki (RC) w atmosferze azotu i tlenu

Fig 2. Examples of TG-solid line/DTG-dashed line curves registered for black currant (BC) and red currant (RC) seeds in nitrogen and oxygen atmosphere

Wyniki analizy termogravimetrycznej przeprowadzonej w atmosferze azotu, obejmujące średnią utratę masy próbek wraz z zakresem temperatur, w którym nastąpiła przemiana przedstawiono w Tabeli 3. W przypadku nasion czarnej porzeczki (BC) zaobserwowano pięć zakresów, w których nastąpiła utrata masy, a w przypadku czerwonej porzeczki (RC) – cztery. Pierwszy zakres utraty masy, zarejestrowany w temperaturze $50 \div 180$ °C związany był z odparowaniem wody oraz lotnych składników próbek. Dwa kolejne, zaobserwowane w temperaturze do 300°C powiązane były z termicznym rozkładem związków tłuszczowych [4] oraz polisacharydów (hemicelulozy i celulozy) [24]. Główne przemiany związane z utratą masy materiału, zarejestrowane w temperaturze powyżej 300 °C wynikają z rozkładu pozostałych składników organicznych, zawartych w nasionach, np. ligniny [14]. Zawartość popiołu wyznaczona w atmosferze azotu wynosiła $23,9 \pm 0,6$ % dla nasion czarnej porzeczki i $28,8 \pm 2,4$ % dla nasion czerwonej porzeczki.

Tabela 3. Wyniki analizy termogravimetrycznej w atmosferze azotu nasion czarnej (BC) i czerwonej (RC) porzeczki

Table 3. Results of thermogravimetric analysis in nitrogen atmosphere of black currant (BC) and red currant (RC) seeds

Nasiona / Seeds	BC		RC	
Parametr / Parameter	Utrata masy / Mass loss [%]	Zakres temperatur / Temperature range [°C]	Utrata masy / Mass loss [%]	Zakres temperatur / Temperature range [°C]
I utrata masy / I mass loss	$11,0 \pm 0,6$	$50 \div 180$	$13,0 \pm 0,5$	$50 \div 180$
II utrata masy / II mass loss	$7,8 \pm 1,1$	$180 \div 210$	$21,8 \pm 0,4$	$180 \div 300$
III utrata masy / III mass loss	$16,4 \pm 2,7$	$210 \div 300$	$12,0 \pm 3,8$	$300 \div 360$
IV utrata masy / IV mass loss	$10,8 \pm 2,2$	$300 \div 360$	$24,4 \pm 0,5$	$360 \div 700$
V utrata masy / V mass loss	$30,0 \pm 3,8$	$360 \div 700$	-	-
Popiół / Ash	$23,9 \pm 0,6$ %		$28,8 \pm 2,4$ %	

Wyniki analizy termogravimetrycznej nasion porzeczki w atmosferze tlenu przedstawiono w Tabeli 4. W przypadku nasion czarnej i czerwonej porzeczki zaobserwowano pięć zakresów związanych z utratą masy. Analogicznie, jak w przypadku pomiaru w atmosferze azotu, początkowe zakresy utraty masy w temperaturze $50 \div 250$ °C dla BC oraz $50 \div 185$ °C dla RC odzwierciedlały odparowanie wilgoci i składników lotnych z próbek. Kolejne utraty masy były wynikiem rozkładu frakcji tłuszczowej, polisacharydów oraz składników organicznych. Próbki zawierały znacz-

nie mniej popiołu (około 3 %) w porównaniu do próbek analizowanych w atmosferze azotu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w atmosferze tlenu dochodziło do utlenienia związków, co powodowało ich degradację w znacznie większym stopniu niż w przypadku analizy prowadzonej w atmosferze azotu.

Tabela 4. Wyniki analizy termogravimetrycznej w atmosferze tlenu nasion czarnej (BC) i czerwonej (RC) porzeczki

Table 4. Results of thermogravimetric analysis in oxygen atmosphere of black currant (BC) and red currant (RC) seeds

Nasiona / Seeds	BC		RC	
Parametr / Parameter	Utrata masy / Mass loss [%]	Zakres temperatur / Temperature range [°C]	Utrata masy / Mass loss [%]	Zakres temperatur / Temperature range [°C]
I utrata masy / I mass loss	25,1 ± 4,0	50 ÷ 250	12,6 ± 0,4	50 ÷ 185
II utrata masy / II mass loss	25,8 ± 0,8	250 ÷ 350	49,9 ± 0,8	185 ÷ 350
III utrata masy / III mass loss	13,2 ± 2,6	350 ÷ 425	16,3 ± 0,0	350 ÷ 425
IV utrata masy / IV mass loss	22,8 ± 0,2	425 ÷ 470	16,6 ± 0,1	425 ÷ 470
V utrata masy / V mass loss	9,5 ± 0,9	470 ÷ 700	1,3 ± 0,4	470 ÷ 700
Popiół / Ash	3,6 ± 0,1 %		3,3 ± 0,0 %	

Podobne wyniki uzyskano w analizie termogravimetrycznej nasion malin, jeżyn i aronii [19]. W przypadku pomiaru w atmosferze tlenu, stwierdzono cztery zakresy utraty masy w podobnych temperaturach, z największą utratą masy w temperaturze 300 ÷ 500 °C. W przypadku analizowanych nasion czarnej i czerwonej porzeczki maksymalne utraty masy także zaobserwowano w temperaturach wynoszących powyżej 360 °C. W analizie termogravimetrycznej nasion malin, jeżyn i aronii z wykorzystaniem tlenu zarejestrowano trzy do czterech zakresów utraty masy. Zakresy temperaturowe i procentowa utrata masy poszczególnych składników wskazują na podobny rozkład próbki, jak w niniejszym badaniu.

Ocena możliwości wykorzystania nasion porzeczki w przemyśle spożywczym

W niniejszej pracy określone właściwości termiczne nasion porzeczki wskazują na możliwość wykorzystania ich, jako surowca w przemyśle spożywczym, ze względu na zawartość oleju i związków polisacharydowych, głównie błonnika. Oprócz tego nasiona te mogą stanowić źródło związków polifenolowych o właściwościach przeciwutleniających. Flores i del Castillo [6] zbadali zawartość kwasów fenolowych w od-

tłuszczonych nasionach czarnej porzeczki. Zidentyfikowano kwas galusowy, kawowy, p-kumarowy i ferulowy. Związki przeciwutleniające dodają walorów prozdrowotnych produktom spożywczym, a także ograniczają niepożądane procesy degradacji, np. oleju, będącego składnikiem nasion. Helbig i wsp. [11] zbadali także frakcję białkową nasion czarnej porzeczki, która okazała się zawierać wszystkie niezbędne aminokwasy w odpowiednich proporcjach. Z kolei olej zawarty w nasionach czerwonych porzeczek został opisany jako bogate źródło tokoferoli i tokotrienoli [8]. Oleje z nasion porzeczek charakteryzuje też wysoki udział kwasu linolowego (powyżej 60%) i β -sitosterolu [2]. Znając skład nasion porzeczek oraz ich właściwości termiczne można stwierdzić, iż nasiona porzeczek czarnych i czerwonych są potencjalnie użyteczne w przemyśle spożywczym jako dodatek, będący równocześnie składnikiem wzbogacającym produkt spożywczy.

Wnioski

1. Metody różnicowej kalorymetrii skaningowej, modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz analizy termogravimetrycznej pozwalają na wyznaczenie właściwości termicznych nasion czarnej i czerwonej porzeczki. Z analizy DSC wynika, iż w nasionach zachodzą dwie przemiany endotermiczne w temperaturach poniżej -30°C i powyżej 160°C , charakterystycznych odpowiednio dla przemian tłuszczu i węglowodanów. W badaniu MDSC wyznaczono jedno przejście szkliste dla nasion czarnej porzeczki i dwa przejścia szkliste w przypadku nasion czerwonej porzeczki. Analiza termogravimetryczna dostarczyła z kolei informacji o wielkości przemian i zakresie temperatur rozkładu termicznego nasion.
2. Z przeprowadzonych badań oraz danych literaturowych wynika, iż nasiona czarnej i czerwonej porzeczki zawierają cukry, związki polisacharydowe, przeciwutleniające, białko oraz tłuszcz i mogą stanowić surowiec do wykorzystania w przemyśle spożywczym jako dodatek wzbogacający produkty spożywcze.
3. Badania wycieków owocowych, w tym nasion, mogą przyczynić się do bardziej zrównoważonego gospodarowania odpadami przemysłu owocowego poprzez wykorzystywanie ich do projektowania nowych produktów spożywczych.

Pracę zaprezentowano podczas XXVII Sesji Naukowej Sekcji Młodej Kadry Naukowej „Rozwój Nauk o Żywności. Zrównoważona przyszłość” oraz Xth International Session of Young Scientific Staff „Food Science Development. Sustainable Future”, Warszawa 11-12.05.2023.

Literatura

- [1] Alba K., MacNaughtan W., Laws A.P., Foster T.J., Campbell G.M., Kontogiorgos V.: Fractionation and characterisation of dietary fibre from blackcurrant pomace. *Food Hydrocoll.*, 2018, 81, 398-408.
- [2] Bada J.C., León-Camacho M., Copovi P., Alonso L.: Characterization of berry and currant seed oils from Asturias, Spain. *Int. J. Food Prop.*, 2014 17(1), 77-85.
- [3] Brynda-Kopytowska A., Górńska A., Bryś J., Domian E., Wirkowska-Wojdyła M., Ostrowska-Ligęza E.: Application of DSC and GC methods for characterization of newly designed spray-dried pea protein-fat preparations formulated with different types of a carbohydrate component. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2018, 134, 609-621.
- [4] Coni E., Podesta E., Catone T.: Oxidizability of different vegetables oils evaluated by thermogravimetric analysis. *Thermochim. Acta*, 2014, 418(1-2), 11-15.
- [5] Domian E., Białik E.: Wybrane właściwości fizyczne soku jabłkowego w proszku. *Acta Agrophys.*, 2006, 8, 803-814.
- [6] Flores G., del Castillo M.L.R.: Enhancement of nutritionally significant constituents of black currant seeds by chemical elicitor application. *Food Chem.*, 2016, 194, 1260-1265.
- [7] Produkcja upraw rolnych i ogrodnich w 2022 roku. [on line]. Główny Urząd Statystyczny. Dostęp w Internecie [08.05.2023]: <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/rolnictwo-lesnictwo/uprawy-rolne-i-ogrodnicze/produkcja-upraw-rolnych-i-ogrodnich-w-2022-roku,9,21>
- [8] Górnaś P., Pugajeva I., Segliņa D.: Seeds recovered from by-products of selected fruit processing as a rich source of tocochromanols: RP-HPLC/FLD and RP-UPLC-ESI/MS n study. *Eur. Food Res. Technol.*, 2014, 239, 519-524.
- [9] Górńska A., Piasecka I., Wirkowska-Wojdyła M., Bryś J., Kienc K., Brzezińska R., Ostrowska-Ligęza E.: Berry Seeds—A By-Product of the Fruit Industry as a Source of Oils with Beneficial Nutritional Characteristics. *Appl. Sci.*, 2023, 13, 1-12.
- [10] Górńska A., Szulc K., Ostrowska-Ligęza E., Bryś J., Wirkowska-Wojdyła M.: Effect of composition and drying method on glass transition temperature, water sorption characteristics and surface morphology of newly designed β -lactoglobulin/retinyl palmitate/disaccharides systems. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, 130, 177-185.
- [11] Helbig D., Böhm V., Wagner A., Schubert R., Jahreis G.: Berry seed press residues and their valuable ingredients with special regard to black currant seed press residues. *Food Chem.*, 2008, 111, 1043-1049.
- [12] Hilz H., Bakx E.J., Schols H.A., Voragen A.G.J.: Cell wall polysaccharides in black currants and bilberries—characterisation in berries, juice, and press cake. *Carbohydr. Polym.*, 2005, 59, 477-488.
- [13] Leyva-Porras C., Cruz-Alcantar P., Espinosa-Solís V., Martínez-Guerra E., Piñón-Balderrama C.I., Martínez I.C., Saavedra-Leos M.Z.: Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. *Polymers*, 2019, 12, 1-21.
- [14] Lopes F.C.R., Pereira J.C., Tannous K.: Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. *Bioresour. Technol.*, 2018, 270, 294-302.
- [15] Mosquera L.H., Moraga G., de Córdoba P.F., Martínez-Navarrete N.: Water Content-Water Activity-Glass Transition Temperature Relationships of Spray-Dried Borjón as Related to Changes in Color and Mechanical Properties. *Food Biophys.*, 2011, 6, 397-406.
- [16] Ostrowska-Ligęza E., Dolatowska-Żebrowska K., Wirkowska-Wojdyła M., Bryś J., Górńska A.: Comparison of Thermal Characteristics and Fatty Acids Composition in Raw and Roasted Cocoa Beans from Peru (Criollo) and Ecuador (Forastero). *Appl. Sci.*, 2021, 11, 1-19.

- [17] Ostrowska-Ligeza E., Jakubczyk E., Górka A., Wirkowska M., Bryś J.: The use of moisture sorption isotherms and glass transition temperature to assess the stability of powdered baby formulas. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 118, 911-918.
- [18] Phinney D.M., Frelka J.C., Heldman D.R.: Composition-Based Prediction of Temperature-Dependent Thermophysical Food Properties: Reevaluating Component Groups and Prediction Models. *J. Food Sci.*, 2017, 82, 6-15.
- [19] Piasecka I., Górka A., Ostrowska-Ligeza E., Kalisz S.: The Study of Thermal Properties of Blackberry, Chokeberry and Raspberry Seeds and Oils. *Appl. Sci.*, 2021, 11, 1-15.
- [20] Piasecka I., Wiktor A., Górka A.: Alternative Methods of Bioactive Compounds and Oils Extraction from Berry Fruit By-Products – A Review. *Appl. Sci.*, 2022, 12, 1-35.
- [21] Rajagukguk Y.V., Utcu M.A., Islam M., Muzolf-Panek M., Tomaszewska-Gras J.: Authenticity Assessment from Sesame Seeds to Oil and Sesame Products of Various Origin by Differential Scanning Calorimetry. *Molecules*, 2022, 27, 1-11.
- [22] Reißner A.M., Al-Hamimi S., Quiles A., Schmidt C., Struck S., Hernando I., Turner C., Rohm H.: Composition and physicochemical properties of dried berry pomace. *J. Sci. Food Agric.*, 2019, 99, 1284-1293.
- [23] Telis V.R.N., Martínez-Navarrete N.: Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition, and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophys.*, 2009, 4, 83-93.
- [24] Yang H., Yan R., Chin T., Liang D.T., Chen H., Zheng, C.: Thermogravimetric analysis– Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. *Energy Fuels*, 2004, 18(6), 1814-1821.

THE CHARACTERISTICS OF THERMAL PROPERTIES OF BLACK CURRANT AND RED CURRANT SEEDS

S u m m a r y

Background. Currants are one of the most widely cultivated fruits in Poland and are used mainly for the production of fruit juices and concentrates. Fruit pomace, which is a by-product of the fruit industry, is rich in seeds which can be a valuable material in the food industry, as they contain polysaccharides and fat with a unique profile of fatty acids. The aim of the work was to assess the thermal properties of black and red currant seeds and assess the possible direction of their application in the food industry, so that fruit production would be consistent with the circular economy principles and in order to obtain new sources of nutrients. Black and red currant seeds were examined. The following methods were employed: differential scanning calorimetry, modulated differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.

Results and conclusions. The methods selected proved to be a useful tool for assessing the thermal properties of currant seeds. Results obtained using differential scanning calorimetry provided information that the material contains polysaccharide compounds and fat. Glass transition temperatures determined in the modulated differential scanning calorimetry study may indicate reduced stability of the material during storage. The thermogravimetric analysis allowed to determine the scope related to weight loss in samples heated up to 700 °C. The test results obtained allow to conclude that black and red currant seeds obtained from fruit pomace can have a potential application in the food industry.

Key words: fruit seeds, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, black currant, red currant 