



Polskie Towarzystwo Technologów Żywności
Oddział Małopolski

Wydział Technologii Żywności
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

Komitet Nauk o Żywności PAN

Żywność a oczekiwania współczesnego konsumenta

Monografia pod redakcją naukową
Stanisława Kowalskiego, Gabrieli Zięć, Iwony Drożdż



Kraków 2020

Redaktor Naczelny Wydawnictwa
prof. dr hab. inż. Józef Bieniek

Recenzent wydawniczy
prof. dr hab. inż. Grażyna Jaworska (Uniwersytet Rzeszowski)

Recenzenci naukowci

dr inż. Małgorzata Bączkiewicz prof. UR, dr hab. inż. Emilia Bernaś prof. UR, dr inż. Anna Dobosz-Kobędza, prof. dr hab. inż. Jacek Domagała, dr Iwona Drożdż, prof. dr hab. Aleksandra Duda-Chodak, prof. dr hab. inż. Agnieszka Filipiak-Florkiewicz, dr inż. Grzegorz Fiutak, prof. dr hab. inż. Halina Gambuś, dr hab. inż. Dorota Gumul prof. UR, prof. dr hab. inż. Lesław Juszcak, dr hab. inż. Karen Khachatryan prof. UR, dr hab. inż. Anna Korus prof. UR, dr hab. inż. Stanisław Kowalski prof. UR, prof. dr hab. inż. Teresa Leszczyńska, dr Marta Liszka-Skoczylas, prof. dr hab. inż. Władysław Migdał, dr hab. inż. Sławomir Pietrzyk prof. UR, dr hab. inż. Anna Ptaszek prof. UR, dr hab. Anna Sadowska-Rociek prof. UR, dr hab. inż. Marek Sady prof. UR, prof. dr hab. inż. Paweł Satora, dr Łukasz Skoczylas prof. UR, dr inż. Anna Stępień, dr hab. Magdalena Surma prof. UR, prof. dr hab. inż. Krzysztof Surówka, dr hab. inż. Mariusz Witczak prof. UR, dr hab. inż. Teresa Witczak prof. UR, dr Gabriela Zięć, prof. dr hab. inż. Krzysztof Żyła

Redakcja naukowa

dr hab. inż. Stanisław Kowalski prof. UR, dr Gabriela Zięć, dr Iwona Drożdż

Opracowanie redakcyjne i korekta
Zespół Wydawnictwa UR w Krakowie

Projekt graficzny okładki
Anna Podczaszy

Fotografie na okładce
Pixabay.com: Julita, FotoshopTofs, PublicDomainImages, jarmoluk, maxmann

Skład i łamanie
Wojciech Prażuch

Wydano za zgodą Rektora Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie
Copyright © Wydawnictwo Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków 2020

Wydawnictwo finansowane przez
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Za treść zamieszczonych materiałów odpowiadają ich autorzy

ISBN 978-83-66602-10-6

Publikacje Wydawnictwa UR w Krakowie można nabyć w siedzibie Wydawnictwa.
Prowadzona jest również sprzedaż wysyłkowa.

Wydawnictwo UR w Krakowie
31-425 Kraków, al. 29 listopada 46
tel. (12) 662 51 51, 662 51 57
e-mail: wydawnictwo@ur.krakow.pl
www.wydawnictwo.ur.krakow.pl

Spis treści

Część 1. Antyoksydanty w żywności.....	7
<i>Joanna Banaś, Magdalena Michalczyk, Paweł Satora</i> Zastosowanie olejku eterycznego z tymianku jako przeciwutleniacza w zamrażalnicy składowanym mięsie drobiowym	8
<i>Dorota Gumul</i> Wpływ parametrów procesu ekstruzji oraz rozpuszczalnika ekstrakcyjnego na zawartość polifenoli w preparatach skrobiowych z udziałem wyłoków owocowych	18
<i>Joanna Kapusta-Duch, Teresa Leszczyńska, Barbara Borczak</i> Aktywność antyoksydacyjna jarmużu kędzierzawego (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>acephala</i>) poddanego obróbce kulinarno-technologicznej	30
<i>Małgorzata Tabaszewska</i> Ocena sensoryczna i analiza zawartości wybranych składników bioaktywnych nalewek z owoców śliwy tarniny	40
Część 2. Żywność o właściwościach prozdrowotnych.....	56
<i>Halina Gambuś, Dorota Litwinek, Renata Sabat, Anna Wywrocka-Gurgul, Katarzyna Szary-Sworst, Jakub Baczyński</i> Skład chemiczny i walory prozdrowotne nasion, oleju i mąki z konopi siewnych (<i>Cannabis sativa</i> L.)	57
<i>Joanna Kapusta-Duch</i> Właściwości prozdrowotne warzyw kapustnych na przykładzie jarmużu (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>acephala</i>)	67
<i>Dorota Litwinek, Halina Gambuś</i> Wpływ udziału mąki z prosa na jakość i wartość odżywczą pieczywa bezglutenowego	76
<i>Stanisław Kowalski, Anna Mikulec</i> Wpływ udziału mąki gryczanej na cechy jakościowe chleba	86
<i>Małgorzata Makarewicz, Stanisław Kowalski, Aleksandra Duda-Chodak</i> Bee bread – origin, characteristic and functional properties	96

<i>Joanna Markowska, Elżbieta Polak, Anna Szafrńska</i>	
Wpływ wyłoków lnianych na jakość pieczywa owsianego bezglutenowego	105
<i>Elżbieta Polak, Joanna Markowska</i>	
Wybrane cechy jakościowe bezglutenowego pieczywa owsianego z udziałem komponentów białkowych i transglutaminazy, wypieczonego z ciasta poddanego i niepoddanego mrożeniu	118
<i>Ewelina Sidor, Martyna Czachor, Piotr Kuźniar, Małgorzata Dżugan</i>	
Wartość odżywcza, parametry tekstury i ocena organoleptyczna batonów wytworzonych na bazie orzechów włoskich i miodu	129
<i>Jacek Słupski, Anna Tomf-Sarna, Kavya Venugopal, Radosława Skoczeń-Słupska</i>	
Czarny czosnek – produkt o łagodnym smaku	142
<i>Małgorzata Tabaszewska, Piotr Gębczyński, Łukasz Skoczylas</i>	
Selected pro-health properties and sensory evaluation of rowanberry (<i>Sorbus aucuparia</i> L.) products	155
<i>Gabriela Zięć, Marcin Łukasiewicz, Michał Przybyło</i>	
Wpływ fermentacji mlekowej mąki z ciecierzycy na jakość pieczywa pszennego	167
Część 3. Jakość i trwałość wybranych produktów spożywczych.....	181
<i>Emilia Bernaś</i>	
Metody przedłużania trwałości świeżych owocników grzybów jadalnych	182
<i>Agata Fabiszewska, Maja Ukleja, Mariola Kozłowska, Małgorzata Wołoszynowska, Katarzyna Wierzchowska, Bartłomiej Zieniuk</i>	
Wybrane parametry jakościowe oleju mikrobiologicznego drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i> otrzymanego w podłożach z odpadowymi olejami przemysłu rybnego	194
<i>Karolina Ferysiuk, Karolina M. Wójciak</i>	
Wpływ ekstraktów z wybranych roślin zielnych na stabilizację itrozylomiochromogenu w konserwach mięsnych z obniżoną zawartością azotanu (III) sodu	206
<i>Piotr Gębczyński, Emilia Bernaś, Jacek Słupski</i>	
Wpływ odmiany i typu produktu na barwę przecierowych soków pomidorowych ..	220
<i>Joanna Kapusta-Duch</i>	
Wpływ wybranych zabiegów technologicznych na zmiany zawartości witaminy C w jarmużu kędzierzawym (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>acephala</i>)	230
<i>Joanna Kapusta-Duch</i>	
Zmiany zawartości azotanów (III) i (V) w jarmużu kędzierzawym (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>acephala</i>) pod wpływem obróbki kulinarno-technologicznej	239

<i>Angelika Kosiorowska, Sławomir Pietrzyk, Anna Potyrak</i> Wpływ zamienników sacharozy na właściwości fizykochemiczne dżemów truskawkowych	249
<i>Anita Kukulowicz, Malwina Sokołowska</i> Wpływ warunków przechowywania na jakość mikrobiologiczną wybranych napojów aloesowych	258
<i>Joanna Sobolewska-Zielińska, Izabela Paszук</i> Wpływ maltodekstryny jako zamiennika tłuszczu na właściwości fizykochemiczne i sensoryczne ciastek biszkoptowo-tłuszczowych	270
Część 4. Inne trendy i wybrane metody badań w przetwórstwie żywności.....	281
<i>Urszula Błaszczyk</i> Potencjalne zastosowanie drożdży killerowych i ich toksyn podczas fermentacji winiarskiej	282
<i>Rita Brzezińska, Magdalena Wirkowska-Wojdyła, Agata Górka, Ewa Ostrowska-Ligęza, Joanna Bryś, Ewa Wojnar, Marianna Raczyk</i> Charakterystyka tłuszczu wybranych ryb dostępnych na rynku warszawskim	292
<i>Karolina Dolatowska-Żebrowska, Ewa Ostrowska-Ligęza, Magdalena Wirkowska-Wojdyła, Agata Górka, Joanna Bryś</i> Współczesne trendy na rynku czekolad	305
<i>Iwona Drożdż</i> Wpływ mieszanych kultur bakterii mlekowych na biologiczne odkwaszanie win chłodnego klimatu	315
<i>Urszula Goik, Daniel Żmudziński, Tomasz Goik</i> Wpływ dodatku inuliny na właściwości reologiczne żeli kosmetycznych	330
<i>Radosław Kowalski, Artur Mazurek, Grażyna Kowalska, Urszula Pankiewicz, Marzena Włodarczyk-Stasiak, Monika Sujka, Ewelina Zielińska</i> Zastosowanie spektroskopii w bliskiej podczerwieni do oznaczania zawartości białka, tłuszczu i wody w produktach mięsnych – poprawność metody w porównaniu z klasycznymi metodami odniesienia	342
<i>Mariola Kozłowska, Sonia Staszewska</i> Ocena rodzaju dodatków do żywności w wybranych produktach bezglutenowych na podstawie informacji na etykietach	354
<i>Diana Mańko-Jurkowska, Ewa Domian, Agata Górka</i> Kompleksy białkowo-ramnolipidowe jako potencjalne stabilizatory w układach emulsyjnych	364

Ewa Piątkowska, Monika Kwaśny

Ocena nawyków żywieniowych uczniów szkół sportowych 374

Anna Platta

Postawy względem żywności a zachowania żywieniowe wybranej grupy pacjentów oddziału kardiologicznego 388

Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Urszula Stęplewska, Elżbieta Polak

Analiza śladu węglowego (CF) produkcji mrożonej cebuli – studium przypadku 399

Daniel Żmudziński, Urszula Goik

Przegląd niekonwencjonalnych metod utrwalania żywności 417

Część 1

Antyoksydanty w żywności

Zastosowanie olejku eterycznego z tymianku jako przeciwutleniacza w zamrażalniczo składowanym mięsie drobiowym

Joanna Banaś¹, Magdalena Michalczyk¹, Paweł Satora²

¹ Katedra Biotechnologii i Ogólnej Technologii Żywności, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

² Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Technicznej, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania eterycznego olejku (EO) z tymianku jako naturalnego przeciwutleniacza w zamrażalniczo składowanym mięsie z indyka. Mielone mięso z indyka zawierające od 0 do 0,03% (v/w) EO tymiankowego przechowywano przez sześć miesięcy w temperaturze -20°C . W trakcie składowania oznaczano wartość liczby kwasowej i nadtlenczkowej oraz wskaźnika TBARS. Najkorzystniejszy wpływ dodawanego EO stwierdzono w przypadku wskaźnika TBA. Natomiast wyraźny wpływ na ograniczenie powstawania nadtlenków zaznaczył się zwłaszcza w początkowym okresie przechowywania. W miarę upływu czasu przechowywania efekt ten malał. Wpływ zastosowanego dodatku na wartość liczby kwasowej był nieznaczny.

Słowa kluczowe: olejki eteryczne • oksydacja • tłuszcz • zamrażalnicze składowanie

Wstęp

Mięso drobiowe cieszy się dużą popularnością. Największy udział w tej grupie produktów ma mięso kurczaków, a w drugiej kolejności mięso indycze [Oz i Yuzer 2017]. Jak podają Marangoni i in. [2015], mięso to charakteryzuje się niską zawartością kolagenu, wysoką strawnością białka, istotną zawartością witamin takich jak tiamina, pirydoksyna i kwas pantotenowy oraz niektórych składników mineralnych. Według cytowanych autorów niektóre badania epidemiologiczne wskazują, że spożycie mięsa drobiowego jako elementu właściwie zbilansowanej diety można wiązać z korzyst-

nym wpływem na zachowanie zdrowia. Jedną z zalet mięsa drobiowego jest stosunkowo wysoki udział nienasyconych kwasów tłuszczowych. Na skład tłuszczu zwierzęcego mogą wpływać zarówno czynniki genetyczne, sposób żywienia zwierząt, jak i metoda hodowli. Husak i in. [2008] w surowej piersi z kurczaka, zależnie od sposobu hodowli drobiu, oznaczyli od 1,8 do 2,1% tłuszczu. Mięso pochodzące z uda zawierało go od 5,9 do 7,2%, natomiast skóra od 28,2 do 42%. Udział jednonienasyconych kwasów tłuszczowych w ich ogólnej zawartości wynosił od 31,7 do 39,1%, a wielonienasyconych od 28,6 do 38,2%. W badaniach Wong i Sampugna [1993] zawartość tłuszczu w jasnym mięsie z indyka wynosiła 2%, ciemnym 5,1%, a w skórze 39,8%. Oznaczona przez tych autorów zawartość kwasów tłuszczowych jednonienasyconych w dostępnym w handlu mielonym mięsie indyka wynosiła od 39,5 do 43%, natomiast wielonienasyconych od 24,6 do 32,5%.

Mięso drobiowe sprzedawane jest zarówno w stanie świeżym, jak i mrożonym, w formie nieprzetworzonej oraz jako składnik bardzo szerokiego asortymentu produktów. W handlu dostępne jest również mielone mięso z indyka. Mielone mięso stanowi wygodny produkt o wielorakim zastosowaniu, należy jednak do produktów bardzo nietrwałych. Utrata jakości jest następstwem zarówno rozwoju mikroorganizmów oraz aktywności enzymów endogennych, jak i reakcji utleniania. Na skutek rozdrabniania dochodzi do przeniesienia mikroorganizmów z powierzchni mięsa do całej jego masy oraz wniknięcia tlenu z powietrza [Fik i Leszczyńska-Fik 2007]. Rozdrobnienie mięsa wpływa również niekorzystnie na jego trwałość w trakcie składowania zamrażalniczego. W przypadku produktów mrożonych istotnym problemem są zmiany oksydacyjne zachodzące w tłuszczu. Ograniczanie jęlczenia tłuszczu w przechowywanych produktach można osiągnąć poprzez odpowiednie pakowanie, modyfikacje żywienia zwierząt i dodatek substancji antyoksydacyjnych do produktów. W żywieniu drobiu badano m.in. wpływ witaminy E, olejków eterycznych, pestek winogron, owoców dzikiej róży, wyłoków z aronii i preparatów ziołowych [Avila-Ramos i in. 2013; Loetscher i in. 2014; Abbood i in. 2017; Turcu i in. 2018]. Inną możliwością ograniczania utleniania lipidów w mrożonych produktach drobiowych jest zastosowanie antyoksydantów. Substancjami naturalnymi rozpatrywanymi w tej roli są m.in. olejki eteryczne i ich składniki. Wiele olejków eterycznych i ich składników charakteryzuje się właściwościami przeciwutleniającymi. Jednak po dodaniu do tłuszczu skuteczność tych substancji może zależeć m.in. od rodzaju lipidów [Yanishlieva i in. 1999]. Do olejków eterycznych wykazujących właściwości przeciwutleniające należy eteryczny olejek tymiankowy. Podstawowym składnikiem tego olejku, wymienianym w wielu pracach, jest tymol. W większych ilościach występują również: p-cymen, linalool, gamma-terpinen, karwakrol, β -kariofilen, borneol, kamfen, α -pinen, eter etylowy karwakrolu [Soto Mendivil i in. 2006; Porte i Godoy 2008; Sienkiewicz i in. 2012; Boruĝa i in. 2014; Vetvicka i Vetvickova 2016]. Antyoksydacyjne właściwości eterycznego olejku tymiankowego stwierdzono w warunkach *in vitro* m.in. metodą wygaszania wolnego rodnika DPPH*, metodą TBARS, testem oksydacyjnego rozkładu β -karotenu i testem FRAP [Kulisic i in. 2005; Tural

i Turhan 2017]. Spośród ośmiu badanych olejków eterycznych był on też najbardziej efektywny w hamowaniu utleniania przechowywanego smalcu wieprzowego [Michalczyk i Banaś 2014]. Wykazano także właściwości przeciwutleniające samego tymolu o zróżnicowanym nasileniu w odniesieniu do oczyszczonych triacylogliceroli pochodzących ze smalcu i z oleju słonecznikowego ulegających procesowi autooksydacji [Yanishlieva i in. 1999]. Wyniki badań *in vitro* wskazujące na właściwości antyoksydacyjne olejku tymiankowego sugerują możliwość zastosowania go jako przeciwutleniacza w produktach spożywczych.

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania olejku tymiankowego jako naturalnego przeciwutleniacza w zamrażalniczo składowanym mięsie z indyka.

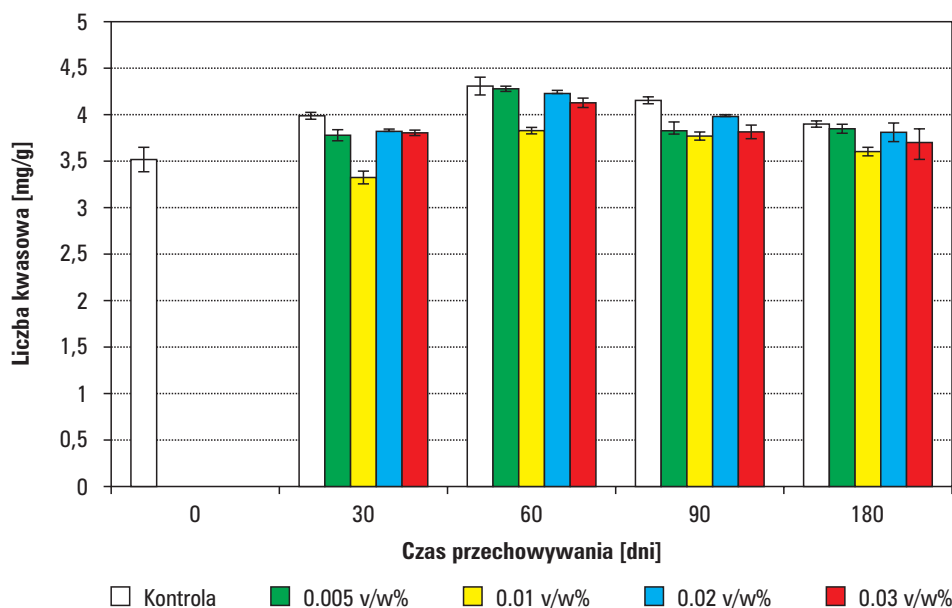
Materiał i metody badań

Mięso pochodzące z golonek indyjskich, pozyskane dobie po uboju, oddzielano od kości i mielono (\varnothing 3 mm), a następnie po ujednoczeniu dzielono na porcje. Próbe kontrolną stanowił surowiec bez dodatków. Do pozostałych prób dodawano 100% naturalny olejek eteryczny z tymianku w ilościach: 0,005; 0,01; 0,02 i 0,03% v/w. Próby o masie 300 g pakowano próżniowo z wykorzystaniem pakowaczki Vac-Star 1000, zamrażano i przechowywano zamrażalniczo przez sześć miesięcy. Zakres zmian przechowalniczych we frakcji tłuszczowej oceniano w świeżym niezamrożonym mięsie oraz po 1, 2, 3 i 6 miesiącach składowania. Wartość liczby kwasowej (LK) wyrażanej w mg wolnych kwasów tłuszczowych/g mięsa oznaczano zgodnie z Cd 3d-63 [AOCS 2004]. Wartość liczby nadtlenkowej (LN) wyrażanej jako gramorównoważniki aktywnego tlenu/kg mięsa oznaczano zgodnie z Cd 8b-90 [AOCS 2004], natomiast wskaźnik TBARS (zawartość substancji reagujących z kwasem 2-tiobarbiturowym) wyrażany w mg aldehydu malonowego/kg mięsa oznaczano zgodnie z Pikul i in. [1989]. Analizy wykonywano w trzech powtórzeniach i przedstawiano jako średnie \pm odchylenie standardowe. Obliczano również współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy stężeniem zastosowanego olejku eterycznego a wartościami liczb tłuszczowych po danym czasie przechowywania.

Wyniki i dyskusja

Na zjawisko jęlczenia tłuszczu składają się zarówno zmiany o charakterze hydrolitycznym, jak i oksydacyjnym. Zmiany hydrolityczne zachodzą pod wpływem wody znajdującej się w surowcu. Intensyfikuje je podwyższona temperatura składowania oraz aktywność enzymów obecnych w tkankach. Wynikiem tego jest wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, które są bardziej podatne na utlenianie niż w formie związanej w acyloglicerolach oraz pogorszenie jakości sensorycznej produktów mięsnych

[Summo i in. 2010]. Zakres zmian o charakterze hydrolytycznym oceniano za pomocą liczby kwasowej. W przypadku mrożonego mięsa z indyka wartości tego wskaźnika ulegały jedynie nieznacznym zmianom w trakcie przechowywania (ryc. 1).



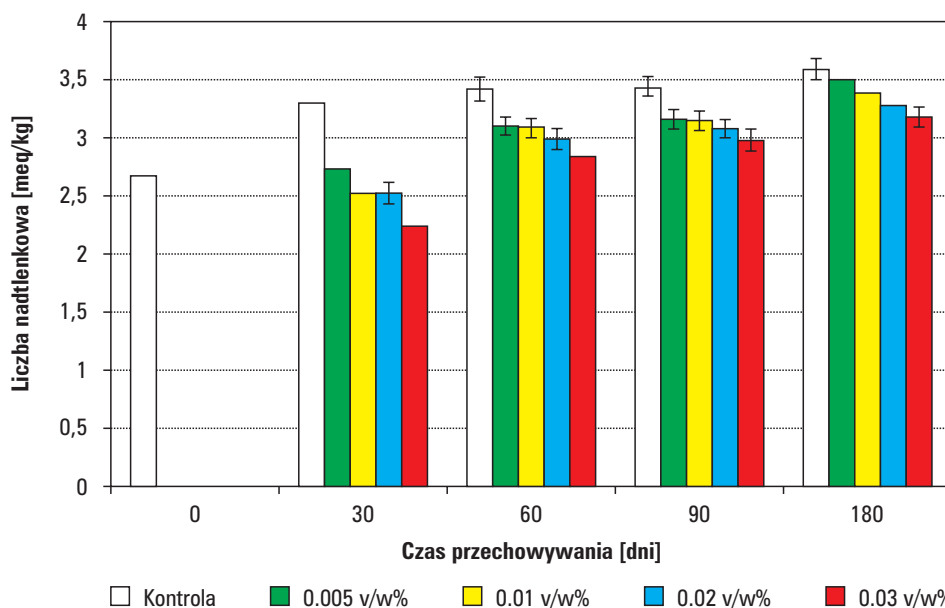
Ryc. 1. Zmiany liczby kwasowej w przechowywanym zamrażalniczo mielonym mięsie z indyka w zależności od stężenia dodanego olejku eterycznego z tymianku

Fig. 1. Changes of the acid value in freeze stored minced turkey meat depending on the concentration of added thyme essential oil

Najwyższe wartości uzyskano po sześćdziesięciu dniach przechowywania. W trakcie całego okresu składowania najniższe wartości liczby kwasowej oznaczono w przypadku dodatku olejku wynoszącego 0,01%. Niskie były też wartości współczynnika korelacji pomiędzy stężeniem dodatku a wartościami liczby kwasowej. Rosły one wraz z długością okresu przechowywania, osiągając jednak po sześciu miesiącach jedynie wartość $r = -0,51$. W publikacjach odnotowuje się zarówno korzystny, jak i negatywny wpływ olejków na wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, zależnie od gatunku rośliny, zabezpieczanego surowca i warunków jego obróbki lub przechowywania. Brak istotnego wpływu dodawanych do mięsa olejków eterycznych z melisy i kolendry na wartość tego wskaźnika stwierdzono w przypadku mielonego mięsa cielęcego składowanego w 0°C. Natomiast w temperaturze 6°C dodatek olejku eterycznego z melisy zwiększał wartość tej liczby tłuszczowej, a dodatek olejku eterycznego z kolendry zmniejszał ją [Macura i in. 2011]. Korzystny wpływ na ograniczenie wartości tego wskaźnika stwierdzono m.in. w przypadku chłodniczego prze-

chowowania poddanych obróbce cieplnej produktów z mielonego mięsa z indyka z dodatkiem mielonego rozmarynu [Karpińska-Tymoszczyk 2008] czy przechowywanego w temperaturze otoczenia oleju słonecznikowego z dodatkiem olejków eterycznych z kopru włoskiego, rozmarynu i imbiru [Al-Dalain i in. 2011].

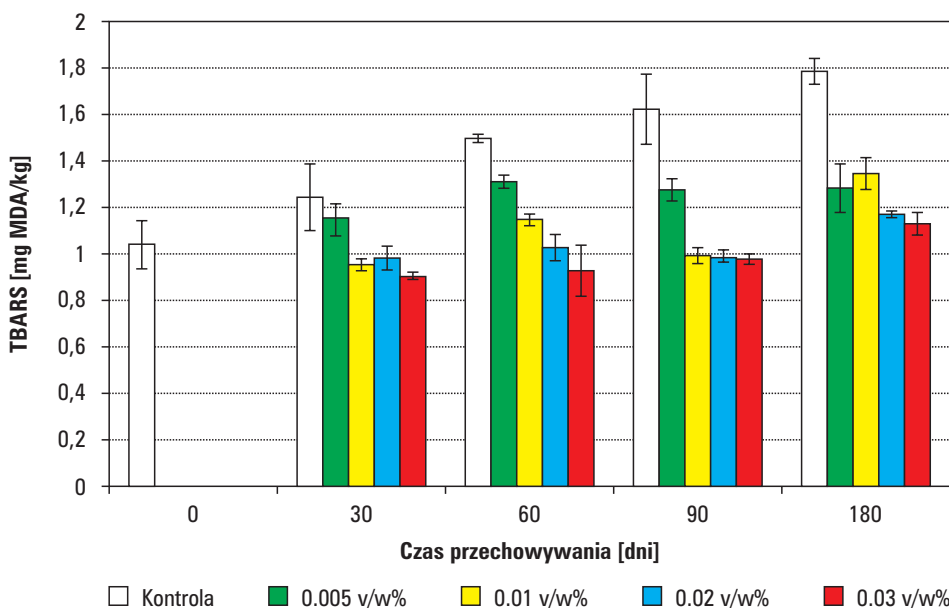
Liczba nadtlenkowa określa zawartość wszystkich substancji, które powodują utlenienie jodku potasu. Są to głównie pierwotne produkty utleniania tłuszczów: nadtlenki i wodoronadtlenki. Obecność tych związków nie wpływa bezpośrednio na pogorszenie jakości sensorycznej żywności, ale związki będące produktami ich rozpadu powodują pogorszenie zapachu, smaku i wartości odżywczej. Przyjmuje się, że utrata jakości na drodze zmian oksydacyjnych w mięsie indyckim ma miejsce wtedy, gdy liczba nadtlenkowa osiągnie wartość 20 meq/kg mięsa [Ergönül i Kundakci 2007]. Dodatek eterycznego olejku z tymianku hamował powstawanie nadtlenków, a działanie to było tym bardziej widoczne, im wyższe było zastosowane stężenie. Współczynniki korelacji liniowej pomiędzy stężeniem zastosowanego dodatku a wartościami liczby nadtlenkowej po danym czasie przechowywania były wysokie i mieściły się w zakresie od $-0,866$ do $-0,981$. Jednak w miarę upływu czasu składownia efektywność zastosowanego dodatku wyraźnie zmniejszała się i odnotowywane różnice pomiędzy próbą kontrolną i próbami zawierającymi olejek eteryczny były coraz mniejsze (ryc. 2).



Ryc. 2. Zmiany liczby nadtlenkowej w przechowywanym zamrażalniczo mielonym mięsie z indyka w zależności od stężenia dodanego olejku eterycznego z tymianku

Fig. 2. Changes of the peroxide value in freeze stored minced turkey meat depending on the concentration of added thyme essential oil

Odwrotnie sytuacja przedstawiała się w przypadku wskaźnika TBARS, będącego miarą zawartości wtórnych produktów utleniania, w tym przede wszystkim dialdehydu malonowego (ryc. 3). W przypadku tego wskaźnika wraz z upływem czasu różnice pomiędzy próbą kontrolną i próbkami zawierającymi dodatek olejku eterycznego zwiększały się, równocześnie jednak zmniejszały się różnice pomiędzy wartością omawianego wskaźnika dla prób o różnym stężeniu dodatku. Także w tym przypadku obliczone wartości współczynników korelacji były dość wysokie i mieściły się w zakresie od $-0,797$ do $-0,956$.



Ryc. 3. Zmiany wskaźnika TBARS w przechowywanym zamrażalniczo mielonym mięsie z indyka w zależności od stężenia dodanego olejku eterycznego z tymianku

Fig. 3. Changes of the TBARS indicator in freeze stored minced turkey meat depending on the concentration of added thyme essential oil

Również Viuda-Martos i in. [2011] obserwowali zmniejszenie wartości wskaźnika TBARS poprzez zastosowanie dodatku olejku tymiankowego w cieście z użyciem buforowanego żółtka. Pomimo że w wielu pracach stwierdzano właściwości antyoksydacyjne tymianku i jego składników, w badaniach dotyczących konkretnych produktów spożywczych nie zawsze potwierdzano uniwersalność zastosowań tych preparatów [Al-Dalain i in. 2011; Boruǵa i in. 2014; Tural i Turhan 2017]. Heś i in. [2011] oceniali wpływ m.in. etanolowego ekstraktu z tymianku stosowanego na powierzchnię liofilizowanej karkówki wieprzowej. Autorzy zaobserwowali prook-

sydacyjne działanie ekstraktu w zakresie powstawania pierwotnych produktów utleniania tłuszczu oraz antyoksydacyjne w odniesieniu do wtórnych produktów, których miarą była wartość wskaźnika TBARS. Ten sam wskaźnik był używany przez Shaltout i in. [2017] w celu oceny wpływu różnych stężeń (1%, 1,5% i 2%) eterycznego olejku z tymianku dodawanego do przechowywanego chłodniczo mielonego mięsa. Autorzy w czasie przechowywania obserwowali korzystny wpływ dodatków, tym większy, im wyższe było zastosowane stężenie, jednak obserwowany efekt nie zawsze był statystycznie istotny. Zbliżone rezultaty uzyskano także w pracy dotyczącej dodatku różnych stężeń olejku eterycznego z tymianku (0,02%; 0,04% i 0,06%) do przechowywanych chłodniczo burgerów wołowych [Kassem i in. 2011]. Również w tym przypadku dodatki wpływały na uzyskanie niższych wartości wskaźnika TBA, efekt rósł wraz ze wzrostem stężenia, jednak różnice pomiędzy próbami o różnym stężeniu olejku eterycznego nie zawsze były statystycznie istotne. Saleem i in. [2019] oceniali wpływ olejku eterycznego z tymianku i rozmarynu na stabilność przechowalniczą mrożonych burgerów i paluszków z sumą afrykańskiego w trakcie trzech miesięcy przechowywania w temperaturze -18°C . Oba dodatki wykazywały działanie antyoksydacyjne, o którym świadczyły niższe wartości wskaźnika TBA niż te uzyskiwane dla prób kontrolnych, przy czym olejek eteryczny z tymianku silniej hamował wzrost tego wskaźnika w czasie zamrażalniczego przechowywania produktów. Wtórne produkty utleniania tłuszczów cechują się dużą różnorodnością, z tego też względu nie opracowano jednej metody równoczesnego ich oznaczania. Określenie zawartości substancji dających reakcję barwną z kwasem 2-tiobarbiturowym jest bardzo często używaną metodą określania stopnia utleniania lipidów mięsa. Umożliwia ona także ocenę wpływu zastosowanych dodatków, sposobu przechowywania czy obróbki termicznej na zakres zmian oksydacyjnych lipidów [Mielnik i in. 2008].

Wnioski

Stwierdzono korzystny wpływ zastosowania eterycznego olejku pochodzącego z tymianku na ograniczenie zmian o charakterze oksydacyjnym mających miejsce w trakcie zamrażalniczego przechowywania mielonego mięsa z indyka. W miarę upływu czasu składowania prób obserwowano malejący wpływ dodatków na wartości liczby nadtlenkowej i rosnący na ograniczenie powstawania wtórnych produktów utleniania, których miarą był wskaźnik TBARS. Nie stwierdzono natomiast istotnego wpływu dodatku tymiankowego olejku eterycznego na zmiany w tłuszczach o charakterze hydrolitycznym.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową

Literatura

- Abbood A.A., Kassim A.B., Jawad H.S.A., Manap Y.A., Sazili A.Q. 2017. Effects of feeding the herb *Borreria latifolia* on the meat quality of village chickens in Malaysia. *Poultry Science*, 96(6), 1767–1782.
- Al-Dalain S.Y.A., Al-Fraihat A.H., Al Kassasbeh E.T. 2011. Effect of aromatic plant essential oils on oxidative stability of sunflower oil during heating and storage. *Pakistan Journal of Nutrition*, 10(9), 864–870.
- AOCS. 2004. Official methods and recommended practices of the AOCS. AOCS Press, Champaign, Methods: Cd 3d-63, Cd 8b-90.
- Avila-Ramos F., Pro-Martínez A., Sosa-Montes E., Cuca-Garcí J.M., Becerril-Pérez C., Figueroa-Velasco J.L., Ruiz-Feria C.A., Hernández-Cázares, A.S., Narciso-Gaytán, C. 2013. Dietary supplemented and meat-added antioxidants effect on the lipid oxidative stability of refrigerated and frozen cooked chicken meat. *Poultry Science*, 92(1), 243–249.
- Borugã O., Jianu C., Mișcă C., Golet I., Gruia A.T., Horhat F.G. 2014. *Thymus vulgaris* essential oil: chemical composition and antimicrobial activity. *Journal of Medicine and Life*, 7 (Special Issue 3), 56–60.
- Ergönül B., Kundakci A. 2007. Changes in quality attributes of turkey döner during frozen storage. *Journal of Muscle Foods*, 18, 285–293.
- Fik M., Leszczyńska-Fik A. 2007. Microbiological and sensory changes in minced beef treated with potassium lactate and sodium diacetate during refrigerated storage. *International Journal of Food Properties*, 10, 589–598.
- Heś M., Jeżewska M., Szymandera-Buszka K., Gramza-Michałowska A. 2011. Wpływ dodatków przeciwutleniających na wybrane wskaźniki wartości odżywczej mięsa suszonego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5(78), 94–106.
- Husak R.L., Sebranek J.G., Bregendahl K. 2008. A survey of commercially available broilers marketed as organic, free-range, and conventional broilers for cooked meat yields, meat composition, and relative value. *Poultry Science*, 87, 2367–2376.
- Karpińska-Tymoszczyk M. 2008. Effect of the addition of ground rosemary on the quality and shelf-life of turkey meatballs during refrigerated storage. *British Poultry Science*, 49, 742–750.
- Kassem G.M., Atta-Alla O.A., Ali F.H.M. 2011. Improving the quality of beef burger by adding thyme essential oil and jojoba oil. *Archivos de Zootecnia*, 60(231), 787–795.
- Kulisic T., Radonic A., Milos M. 2005. Antioxidant properties of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and wild thyme (*Thymus serpyllum* L.) essential oils. *Italian Journal of Food Science*, 3(17), 1–10.
- Loetscher Y., Kreuzer M., Albiker D., Stephan R., Messikommer R.E. Effect of replacing dietary vitamin E by sage on performance and meatiness of spent hens, and the oxidative stability of sausages produced from their meat. *British Poultry Science*, 2014, 55(5), 576–584.
- Loetscher Y., Kreuzer M., Messikommer R.E. 2013. Oxidative stability of the meat of broilers supplemented with rosemary leaves, rosehip fruits, chokeberry pomace, and entire nettle, and effects on performance and meat quality. *Poultry Science*, 92(11), 2938–2948.

- Macura R., Michalczyk M., Banaś J. 2011. Wpływ olejków eterycznych kolendry siewnej (*Coriandrum sativum* L.) i melisy (*Melissa officinalis* L.) na jakość przechowywanego mielonego mięsa cielęcego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4(77), 127–137.
- Marangoni F., Corsello G., Cricelli C., Ferrara N., Ghiselli A., Lucchin L., Poli A. 2015. Role of poultry meat in a balanced diet aimed at maintaining health and wellbeing: an Italian consensus document. *Food and Nutrition Research*, 59, 27606, 1–11.
- Michalczyk M., Banaś J. 2014. Wpływ olejków eterycznych z wybranych roślin przyprawowych na stabilność oksydacyjną przechowywanego smalcu wieprzowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(93), 110–122.
- Mielnik M.B., Semb S., Egelandstal B., Skrede G. 2008. By-products from herbs essential oil production as ingredient in marinade for turkey thighs. *LWT – Food Science and Technology*, 41, 93–100.
- Oz F., Yuzer M.O. 2017. The effects of different cooking methods on the formation of heterocyclic aromatic amines in turkey meat. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41 (5), e13196.
- Pikul J., Leszczynski D.E., Kummerow F.A. 1989. Evaluation of three modified TBA methods for measuring lipid oxidation in chicken meat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, 1309–1313.
- Porte A., Godoy R.L.O. 2008. Chemical composition of *Thymus vulgaris* L. (thyme) essential oil from the Rio de Janeiro State (Brazil). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 73(3), 307–310.
- Saleem M.S., El-Sherif S.A., Sharaf A.M., Abo-Zeid K.S. 2019. Influence of essential oils and frozen storage on quality parameters of catfish (*Clarias gariepinus*) burgers and fingers. *Journal of Food Processing & Technology*, 10(7), 1–7.
- Shaltout F.A., Thabet M.G., Koura H.A. 2017. Impact of some essential oils on the quality aspect and shelf life of meat. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 7(6), 1–7.
- Sienkiewicz M., Łysakowska M., Denys P., Kowalczyk P. 2012. The antimicrobial activity of thyme essential oil against multidrug resistant clinical bacterial strains. *Microbial Drug Resistance*, 18(2), 137–148.
- Soto Mendivil E.A., Moreno Rodríguez J.F., Estarrón Espinosa M., García Fajardo A., Obledo Vázquez E.N. 2006. Chemical composition and fungicidal activity of the essential oil of *Thymus vulgaris* against *Alternaria citri*. *E-Gnosis*, 4, Art.16. 1–7.
- Summo C., Caponio F., Paradiso V.M., Pasqualone A., Gomes T. 2010. Vacuum-packed ripened sausages: Evolution of oxidative and hydrolytic degradation of lipid fraction during long-term storage and influence on the sensory properties. *Meat Science*, 84, 147–151.
- Tural S., Turhan S. 2017. Antimicrobial and antioxidant properties of thyme (*Thymus vulgaris* L.), rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and laurel (*Lauris nobilis* L.) essential oils and their mixtures. *GIDA The Journal of Food*, 42(5), 588–596.
- Turcu R.P., Olteanu M., Criste R.D., Ropota M., Panaite T.D., Șoica C., Drăgoțoiu D. 2018. The effect of using grape seeds meal as natural antioxidant in broiler diets enriched in fatty acids, on meat quality. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 25, 14–20.

- Vetvicka V., Vetvickova J. 2016. Essential oils from thyme (*Thymus vulgaris*): Chemical composition and biological effects in mouse model. *Journal of Medicinal Food*, 19(12), 1180–1187.
- Viuda-Martos M., Mohamady M.A., Fernández-López J., Abd ElRazik K.A., Omer E.A., Pérez Alvarez J.A., Sendra E. 2011. *In vitro* antioxidant and antibacterial activities of essential oils obtained from Egyptian aromatic plants. *Food Control*, 22, 1715–1722.
- Wong M.K., Sampugna J. 1993. Moisture, total lipid, fatty acids, and cholesterol in raw ground turkey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 1229–1231.
- Yanishlieva N.V., Marinova E.M., Gordon M.H., Raneva V.G. 1999. Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. *Food Chemistry*, 64, 59–66.

Summary

The aim of the study was to evaluate the possibility of using thyme essential oil (EO) as a natural antioxidant in stored frozen turkey meat. Minced turkey meat containing from 0 to 0.03% (v/w) thyme EO was stored for six months at -20°C . During storage, the acid and peroxide value as well as the TBARS index were determined. The most beneficial effect of the added EO was found in the case of the TBARS index. The reduction of the formation of peroxides was observed, especially in the initial period of storage. This effect diminished over time of storage. The influence of the applied EO on the acid value was insignificant.

Wpływ parametrów procesu ekstruzji oraz rozpuszczalnika ekstrakcyjnego na zawartość polifenoli w preparatach skrobiowych z udziałem wyłoków owocowych

Dorota Gumul

Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Celem pracy było przeanalizowanie wpływu rozpuszczalników ekstrakcyjnych oraz temperatury ekstruzji na zawartość poszczególnych związków fenolowych, takich jak: ogólna zawartość polifenoli, flawonoidów, antocyjanów i kwasów fenolowych. Stwierdzono, że zdecydowanie korzystniejszą, pod względem efektywności wydobycia związków fenolowych, ekstrakcją była ekstrakcja metanolowo-acetonowa niż etanolowa. Wykazano, że ekstrudowane preparaty skrobiowe z udziałem wyłoków owocowych charakteryzowały się sukcesywnym wzrostem oznaczanych polifenoli, flawonoidów i kwasów fenolowych wraz ze wzrostem temperatury ekstruzji przy zastosowaniu ekstrakcji etanolowej. Analogiczna tendencja została zaobserwowana w oznaczeniu ogólnej zawartości flawonoidów i antocyjanów przy użyciu ekstrakcji metanolowo-acetonowej.

Słowa kluczowe: polifenole • ekstrakcja • ekstruzja • preparaty skrobiowe

Wstęp

Według wielu autorów [Michiels i in. 2011; Boulekbache-Makhlouf i in. 2013; Murugan i Parimelazhagan 2013; Mokrani i Madani 2016] istnieje wiele czynników, które mogą mieć wpływ na ostateczny wynik oznaczenia zawartości związków polifenolowych w próbkach. Należą do nich: rodzaj metody oznaczenia polifenoli, warunki ekstrakcji, m.in. skład rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, temperatura, czas trwania ekstrakcji, proporcjonalność rozpuszczalnika do ciała stałego i warunki przechowywania produktów.

Wpływ zastosowanego rozpuszczalnika na ilość oznaczonych związków fenolowych w analizowanym produkcie został udowodniony w licznych badaniach naukowych, a zdecydowana większość ekstrahentów to rozpuszczalniki organiczne (etanol, metanol, aceton) oraz woda. W badaniach Mokrani i Madani [2016] dotyczących wpływu rodzaju rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji polifenoli i flawonoidów z owoców brzoskwiń najlepszym był 60% aceton. Podobnie jak w badaniach nad skórką z bakłażanu udowodniono, że najlepszym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji antocyjanów był 70% metanol, natomiast najlepszym ekstrahentem polifenoli ogółem, flawonoidów i garbników, okazał się 70% aceton [Boulekbatche-Makhlouf i in. 2013]. Według Sulaiman i in. [2011], którzy ekstrahowali polifenole z warzyw, najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem był 70% aceton, a zdaniem Do i in. [2013] 100% etanol okazał się najlepszym rozpuszczalnikiem do wyizolowania polifenoli z przyprawy leczniczej (*Limnophilia aromatica*). Większość autorów badała więc wpływ odczynników ekstrakcyjnych w ekstrakcjach jednostopniowych. W tej pracy podjęto próbę porównania wpływu ekstrakcji etanolowej (1-stopniowej) z ekstrakcją metanolowo-acetonową (2-stopniową) w aspekcie zawartości związków fenolowych w ekstrudowanych preparatach skrobiowych z udziałem wytlóków owocowych.

Wpływ temperatury ekstruzji na zawartość związków polifenolowych, a więc procesu, który jest wszechstronną techniką przemysłową w technologii żywności, został opisany w niewielkiej liczbie publikacji. Problematyką tą zajęli się Zieliński i Troszyńska [2000] oraz Gumul i in. [2007], dowodząc, że w wyniku ekstruzji materiału roślinnego większa temperatura tego procesu przetwórczego powoduje stabilizację bądź nawet wzrost zawartości polifenoli. Podobną tendencję odnotowali Leyva-Corral i in. [2016] w swoich badaniach nad ekstrudatami z udziałem wytlóków jabłkowych.

Można więc uznać, że badania poruszane w tej pracy dotyczące wpływu rozpuszczalnika ekstrakcyjnego oraz temperatury ekstruzji na zawartość związków fenolowych w preparatach roślinnych wpisują się w nurt aktualnej literatury światowej dotyczącej ekstrakcji związków fenolowych z różnych matryc pokarmowych.

Celem pracy było przeanalizowanie wpływu rozpuszczalników ekstrakcyjnych: etanolowego (ekstrakcja 1-stopniowa) oraz metanolu z acetonem (ekstrakcja 2-stopniowa) na zawartość poszczególnych związków fenolowych, takich jak: ogólna zawartość polifenoli, flawonoidów, antocyjanów i kwasów fenolowych. Dodatkowo, ze względu na charakter analizowanych próbek, kolejnym parametrem oceny była temperatura ekstruzji, w której otrzymano preparaty skrobiowo-owocowe, w związku z tym przeanalizowano również wpływ temperatury ekstruzji (80, 100 i 120°C) na zawartość wyżej wymienionych związków fenolowych.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań były ekstrudowane preparaty na bazie skrobi z udziałem 10 i 20% wyłoków owocowych (wiśnia : porzeczką 1:1) otrzymane przy temperaturze ekstruzji 80, 100 i 120°C w ekstruderze jednoślindakowym 20DN (Brabender, Duisburg, Niemcy). Zostały one oznaczone jako: ESO10/80; ESO20/80; ESO10/100; ESO20/100; ESO10/120; ESO20/120; ESO10/80 – to ekstrudowany preparat na bazie skrobi z udziałem 10% wyłoków owocowych (wiśnia : porzeczką 1:1) otrzymany w temperaturze ekstruzji 80°C, analogicznie pozostałe skróty.

Przygotowanie próbek – ekstrakcja metanolowo-acetonowa

1 g badanego materiału ekstrahowano przy użyciu 40 cm³ 0,16 M HCl w 80% metanolu, w temperaturze pokojowej (20°C) przez 2 h w łaźni wodnej z wytrząsarką (Memmert, WB 22, Schwabach, Niemcy). Następnie ekstrakt wirowano w wirówce stołowej (MPW-350, Warszawa, Polska) przy prędkości 4500 obrotów/minutę (1050 × g) przez 15 minut. Supernatant zachowano, a pozostałość ponownie ekstrahowano za pomocą 40 cm³ 70% acetonu przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu próbkę wirowano (MPW-350, Warszawa, Polska) przez 15 minut przy prędkości 4500 obrotów/minutę (1050 × g). Płyn z nad osadu łączono z poprzednim ekstraktem i całość przechowywano w zamrażarce (-20°C) do dalszych analiz.

Przygotowanie próbek – ekstrakcja etanolowa

0,6 g materiału badawczego ekstrahowano przy użyciu 30 cm³ 80% etanolu, w temperaturze pokojowej (20°C) przez 2 godziny w ciemności, w łaźni wodnej z wytrząsarką (Memmert, WB 22, Schwabach, Niemcy). Następnie ekstrakt wirowano w wirówce stołowej (MPW-350, Warszawa, Polska) przy prędkości 4500 obrotów/minutę (1050 × g) przez 15 minut. Otrzymany ekstrakt przechowywano w zamrażarce (-20°C) do dalszych analiz.

Oznaczono całkowitą zawartość polifenoli (TPC) z odczynnikiem Folina-Ciocalteu (F-C) według Singletona i in. [1999] metodą spektrofotometryczną przy długości fali $\lambda = 760$ nm. Oznaczono całkowitą zawartość polifenoli (TPC) bez odczynnika Folina-Ciocalteu (F-C), kwasów fenolowych i antocyjanów według Mazza i in. [1999] z modyfikacją Oomaha i in. [2005] metodą spektrofotometryczną przy długości fali $\lambda = 280$ nm (TPC), $\lambda = 320$ nm (kwasy fenolowe) i $\lambda = 520$ nm (antocyjany).

Oznaczono całkowitą zawartość flawonoidów według El Hariri i in. [1991] metodą spektrofotometryczną przy długości fali $\lambda = 404$ nm.

Pomiary spektrofotometryczne wykonano przy użyciu spektrofotometru (Helios Gamma, 100–240, Runcorn, Anglia).

Analiza statystyczna

Dane eksperymentalne poddano analizie wariancji jednoczynnikowej (test Duncana), przy poziomie istotności 0,05, przy użyciu oprogramowania Statistica v. 8.0 (Statsoft, Tulsa, Oklahoma USA). Wszystkie pomiary wykonano przynajmniej w dwóch powtórzeniach.

Wyniki i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono wyniki ogólnej zawartości polifenoli (TPC) w ekstrudowanych preparatach skrobiowo-owocowych, w zależności od sposobu ekstrakcji. Ogólną zawartość polifenoli oznaczono metodą spektrofotometryczną z użyciem odczynnika Folina-Ciocalteu (F-C) według Singletona i in. [1999]. Jednak wyniki uzyskane tą metodą zdaniem wielu autorów [Kusznierewicz i in. 2005; Gallardo i in. 2006] mogą być obciążone błędem, ze względu na fakt, że wyżej wymieniony odczynnik może reagować nie tylko z polifenolami, ale też z innymi związkami, takimi jak aminokwasy i alkaloidy, białko, kwasy organiczne, polisacharydy oraz witamina C. Dlatego w pracy oznaczono również ogólną zawartość polifenoli (TPC) bez użycia odczynnika Folina-Ciocalteu metodą spektrofotometryczną według metodyki Mazza i in. [1999] z modyfikacją Oomaha i in. [2005].

Stwierdzono, że ekstrakcja metanolowo-acetonowa przyczyniła się do zwiększenia wydajności wyizolowania związków fenolowych od 3- do 6-krotnie, w stosunku do ekstrakcji etanolowej z analizowanych próbek. Ponadto zaobserwowano, że ekstrakcja etanolowa spowodowała wzrost zawartości polifenoli w ekstrudowanym preparacie owocowym wraz z temperaturą ekstruzji, w przeciwieństwie do ekstrakcji metanolowo-acetonowej, gdzie temperatura ekstruzji 120°C wyraźnie wpłynęła na zmniejszenie ilości tych związków w wyżej wymienionych preparatach w stosunku do tych otrzymanych w temperaturze 100°C (tabela 1). Można więc stwierdzić, że preparaty, które składały się zarówno z 10, jak i 20% udziału wyłoków owocowych charakteryzowały się sukcesywnym wzrostem polifenoli ogółem wraz ze wzrostem temperatury procesu ekstruzji przy zastosowaniu ekstrakcji etanolowej, a w przypadku ekstrakcji metanolowo-acetonowej takiej zależności nie odnotowano. Rozpatrując zawartość polifenoli (TPC) oznaczonych według metodyki Mazza i in. [1999] z modyfikacją Oomaha i in. [2005] w analizowanych próbkach stwierdzono, że była ona

wyraźnie mniejsza od tych uzyskanych metodą Singleton i in. [1999] (tabela 1). Wartości TPC oznaczone według wyżej wymienionej metodyki również kształtowały się na większym poziomie (nawet 6-krotnym) przy zastosowaniu ekstrakcji metanolowo-acetonowej niż etanolowej. Dodatkowo oznaczono stopniowy wzrost ilości polifenoli wraz ze wzrostem temperatury ekstruzji, w przypadku ekstrakcji etanolowej. Niestety nie odnotowano takiej tendencji podczas ekstrakcji metanolowo-acetonowej, co było analogiczne z wynikami TPC, które oznaczono metodą Singletona i in. [1999] (tabela 1).

Tabela 1. Zawartość polifenoli ogółem (TPC) w preparatach w zależności od rodzaju ekstrakcji i parametrów ekstruzji (mg katechiny/100 g s.m.)

Table 1. Total polyphenols content (TPC) in preparations depending on the type of extraction and extrusion parameters (mg catechin/100 g d.m.)

Rodzaj preparatu skrobiowego z udziałem wytlóków owocowych	TPC z odczynnikiem F-C Ekstrakcja etanolowa	TPC z odczynnikiem F-C Ekstrakcja metanolowo-acetonowa	TPC bez odczynnika F-C Ekstrakcja etanolowa	TPC bez odczynnika F-C Ekstrakcja metanolowo-acetonowa
ESO10/80	21,18±2,10 ^{a*}	138±2,70 ^a	17,12±0,13 ^a	105±0,10 ^a
ESO20/80	48,42±2,30 ^d	295±2,89 ^e	32,73±0,56 ^d	203±0,96 ^e
ESO10/100	34,90±5,07 ^b	157±5,90 ^{bc}	24,25±0,25 ^b	121±0,73 ^c
ESO20/100	71,00±0,00 ^e	330±0,00 ^f	53,47±0,67 ^e	215±1,05 ^f
ESO10/120	44,95±0,57 ^c	147±5,23 ^{ab}	30,09±0,16 ^c	113±1,27 ^b
ESO20/120	86,27±0,97 ^f	268±0,28 ^d	67,04±1,23 ^f	195±0,39 ^d

* Różne litery w kolumnach oznaczają różnice istotne pod względem statystycznym (test Duncana, przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$)

W badaniach Boulekbache-Makhlouf i in. [2013] dotyczących zawartości polifenoli w skórce bakłażanu, stosując trzy rodzaje ekstrahenta (70% metanol, etanol, aceton), udowodniono, że najlepszym w ekstrakcji związków fenolowych okazał się 70% metanol, zaś według Sulaimana i in. [2011] najwydajniejszym rozpuszczalnikiem związków polifenolowych z warzyw był 70% aceton. Natomiast Do i in. [2013] wykazali, że ilość polifenoli wyekstrahowana z materiału badanego, tj. z przyprawy leczniczej (*Limnophilia aromatica*), była większa o około 20% po użyciu ekstrahenta

etanolu i acetonu niż metanolu. W przypadku badań prezentowanych w tej pracy jednoznacznie wykazano, że ekstrakcja dwustopniowa metanolowo-acetonowa była zdecydowanie efektywniejsza w przypadku wyodrębnienia związków fenolowych z tego rodzaju materiału roślinnego niż ekstrakcja jednostopniowa – etanolowa.

Wpływ temperatury ekstruzji na ekstrakcję polifenoli badali Gumul i in. [2007] w ziarnach żyta, biorąc pod uwagę dwie temperatury procesu ekstruzji (120 i 180°C) i dwie wilgotności mieszanek przed ekstruzją (14 i 20%). Całkowita zawartość polifenoli we wszystkich analizowanych ekstrudatach w dużej mierze zależała od wilgotności surowca i temperatury procesu ekstruzji. Wilgotność materiału wyjściowego na poziomie 14% i temperatura ekstruzji 180°C wpłynęły bowiem korzystnie na zawartość tych związków, w przeciwieństwie do większej wilgotności surowca (20%) i niższej temperatury ekstruzji (120°C), które spowodowały straty tych związków sięgające od 59 do 64% [Gumul i in. 2007]. Podobne wyniki uzyskali Zieliński i Troszyńska [2000], ekstrahując próbki 80% metanolem, bowiem ogólna ilość polifenoli w ekstrudatach żytnich zmniejszyła się o 40% przy temperaturze procesu ekstruzji 120°C, a w temperaturze ok. 200°C nastąpił wzrost ilości tych związków o 11% w odniesieniu do surowca. Wpływ temperatury ekstruzji (od 115 do 165°C) oceniono także w przypadku mieszanek (mąka owsiana z dodatkiem jabłka i skrobi ziemniaczanej), udowadniając, że zastosowanie wysokiej temperatury daje możliwość zachowania związków bioaktywnych w produkcie [Leyva-Corral i in. 2016]. Przeciwnego zdania byli Rathod i Annapure [2017], którzy analizując ilość związków fenolowych w ekstrudowanej mące z soczewicy z udziałem skórki pomarańczy, wykazali, że większa wilgotność surowca pozytywnie wpływa na zawartość polifenoli ogółem, zaś wzrost temperatury ekstruzji ma ujemny wpływ. Największą ilość polifenoli odnotowano w temperaturze ekstruzji 130°C w granicach od 39,79 do 40,38 mg kw. galusowego/g, a w temperaturze 170°C ich zawartość kształtowała się w zakresie od 32,85 do 33,17 mg kw. galusowego/g. Wyżej wymienieni autorzy odnotowali więc 18% spadek zawartości tych związków w próbkach.

W przypadku ogólnej zawartości flawonoidów wykazano, że ekstrakcja metanolowo-acetonowa była zdecydowanie korzystniejsza niż etanolowa przy wyizolowaniu tych związków z analizowanych próbek. Stwierdzono bowiem większą zawartość flawonoidów po ekstrakcji metanolowo-acetonowej w zakresie od 2 do 33% niż po ekstrakcji etanolowej. Odnotowano, że ilość flawonoidów w preparatach z 10% udziałem wytlóków owocowych była identyczna w temperaturze ekstruzji 80 i 100°C, niezależnie od rodzaju ekstrakcji, a wzrost był widoczny tylko w temperaturze 120°C. W przypadku preparatów z 20% udziałem wytlóków owocowych zaobserwowano sukcesywny wzrost zawartości flawonoidów wraz ze wzrostem temperatury ekstruzji (tabela 2). W badaniach Mokrani i Madani [2016] dotyczących owoców brzoskwiń zaobserwowano, że największą zawartość flawonoidów odnotowano przy ekstrakcji tych związków w 60% acetonie, zaś według Sulaimana i in. [2011] 70% aceton wyekstrahował największą ilość flawonoidów z warzyw. Natomiast w badania Do i in.

[2013] dotyczących wpływu ekstrahentów na zawartość flawonoidów w przyprawie leczniczej *Limnophilia aromatica* zauważono dużą wydajność ekstrakcji związków fenolowych przy zastosowaniu 75% metanolu, 100% etanolu oraz 75% i 100% acetonu. Biorąc zaś pod uwagę temperaturę procesu ekstruzji w badaniach związków fenolowych w ekstrudowanej mące z soczewicy z udziałem skórki pomarańczy wyraźnie odnotowano obniżenie się ilości flawonoidów w zakresie od 13 do 16% wraz ze wzrostem temperatury procesu ekstruzji (od 130 do 170°C) [Rathod i Annapure 2017].

Tabela 2. Zawartość flawonoidów ogółem w preparatach w zależności od rodzaju ekstrakcji i parametrów ekstruzji (mg rutyny/100 g s.m.)

Table 2. Total flavonoids content (TFC) in preparations depending on the type of extraction and extrusion parameters (mg rutin/100 g d.m.)

Rodzaj preparatu skrobiowego z udziałem wyłoków owocowych	Ekstrakcja etanolowa	Ekstrakcja metanolowo-acetonowa
ESO10/80	3,80±0,50 ^a	3,90±0,21 ^a
ESO20/80	4,23±0,23 ^b	5,64±0,00 ^b
ESO10/100	3,85±0,50 ^a	4,10±0,72 ^a
ESO20/100	5,23±0,20 ^c	6,87±0,43 ^c
ESO10/120	6,01±0,00 ^d	7,28±0,19 ^d
ESO20/120	7,17±0,67 ^e	9,05±1,02 ^e

* Różne litery w kolumnach oznaczają różnice istotne pod względem statystycznym (test Duncana, przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$)

Oprócz opisanych powyżej polifenoli i flawonoidów kolejnymi bardzo ważnymi ze względu na znaczący charakter prozdrowotny związkami fenolowymi są antocyjany i kwasy fenolowe [Dewanto i in. 2002; Teow 2010].

Stwierdzono, że ekstrakcja metanolowo-acetonowa zagwarantowała 5-10 krotnie większą wydajność antocyjanów niż ekstrakcja etanolowa z badanych próbek. Biorąc pod uwagę wpływ temperatury ekstruzji na wyizolowanie antocyjanów podczas ekstrakcji etanolowej, nie zauważono wyraźnego wpływu tego parametru. Natomiast ekstrakcja metanolowo-acetonowa wpłynęła na wzrost ilości antocyjanów (o 105-145%) w wyższej temperaturze, w przeciwieństwie do ekstrakcji etanolowej, gdzie ilość tego rodzaju związków fenolowych nie uległa zmianie (tabela 3).

W tabeli 3 przedstawiono również zawartość kwasów fenolowych w przetworzonych preparatach owocowych, w zależności od rodzaju ekstrakcji. Wykazano znacznie większą zawartość kwasów fenolowych w próbkach przy ekstrakcji metanolowo-acetonowej, nawet 12-krotnie większą, w stosunku do ekstrakcji etanolowej. Ponadto

nie zaobserwowano zależności pomiędzy wzrostem ilości fenolokwasów w preparatach ekstrudowanych a wzrostem temperatury ekstruzji przy użyciu ekstrakcji metanolowo-acetonowej. Dodatkowo stwierdzono, że tylko w preparatach z 20% udziałem wyłoków owocowych wykazano wzrost oznaczonych kwasów fenolowych wraz ze wzrostem temperatury ekstruzji w przypadku ekstrakcji etanolowej. Wpływ rozpuszczalnika został także przebadany przez Boeinga i in. [2014] w liofilizowanych jeżynach, morwie czarnej i truskawkach. Do ekstrakcji użyto trzech rozpuszczalników organicznych (metanol, etanol, aceton) w stężeniach 70, 50 i 100%. Stwierdzono, że wśród nich do ekstrakcji antocyjanów najlepszy okazał się metanol, następnie etanol i aceton, zaś wśród stężeń najkorzystniejszy był 70% aceton [Boeing i in. 2014]. Natomiast Korus i in. [2006], badając nasiona fasoli zwyczajnej dwóch odmian, czerwonej – Augusta i czarnej – Nigeria ekstrudowanych w 120, 160 i 180°C udowodnili, że temperatura 180°C dla kwasów fenolowych w przypadku odmiany czerwonej była skuteczniejsza, natomiast oznaczenie fenolokwasów w odmianie Nigeria było wydajniejsze w temperaturze 120°C.

Tabela 3. Zawartość antocyjanów ogółem (mg glikozyd-3-cyjanidyny/100 g s.m.) i kwasów fenolowych (mg kw. ferulowego/100 g s.m.) w preparatach w zależności od rodzaju ekstrakcji i parametrów ekstruzji

Table 3. Total anthocyanins content (mg cyanidin-3-glucoside/100 g d.m.) and phenolic acid content (mg ferulic acid/100 g d.m.) in preparations depending on the type of extraction and extrusion parameters

Rodzaj preparatu skrobiowego z udziałem wyłoków owocowych	Zawartość antocyjanów Ekstrakcja etanolowa	Zawartość antocyjanów Ekstrakcja metanolowo-acetonowa	Zawartość kwasów fenolowych Ekstrakcja etanolowa	Zawartość kwasów fenolowych Ekstrakcja metanolowo-acetonowa
ESO10/80	0,42±0,02 ^{a*}	1,87±0,13 ^a	0,00±0,00 ^a	7,52±0,20 ^a
ESO20/80	0,42±0,02 ^a	2,57±0,15 ^b	0,70±0,03 ^b	9,22±0,00 ^c
ESO10/100	0,57±0,01 ^b	3,47±0,19 ^d	0,00±0,00 ^a	8,08±0,57 ^{ab}
ESO20/100	0,42±0,04 ^a	2,97±0,02 ^c	2,10±0,12 ^d	9,23±0,00 ^d
ESO10/120	0,44±0,02 ^a	4,60±0,23 ^e	1,60±0,15 ^c	9,38±0,16 ^d
ESO20/120	0,63±0,07 ^b	5,28±0,00 ^f	2,60±0,00 ^c	8,71±0,67 ^{ab}

* Różne litery w kolumnach oznaczają różnice istotne pod względem statystycznym (test Duncana, przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$)

Reasumując, udowodniono w tej pracy, że zdecydowanie korzystniejszą ekstrakcją była ekstrakcja metanolowo-acetonowa, bowiem gwarantowała większą oznaczoną ilość polifenoli, flawonoidów antocyjanów i kwasów fenolowych w analizowanych próbkach w stosunku do ekstrakcji etanolowej. Należy jednocześnie zaznaczyć, że z danych literaturowych wynika, iż wpływ ekstrahenta jest w dużej mierze związany z surowcem, z którego wyodrębniamy związki fenolowe.

Biorąc pod uwagę temperaturę procesu ekstruzji, wykazano, że wzrost temperatury przyczynił się do zwiększenia ilości oznaczonych polifenoli oraz flawonoidów w analizowanych próbkach. Wyjątek pod tym względem stanowiły antocyjany ekstrahowane etanolem, ale już przy ekstrakcji metanolowo-acetonowej odnotowano ich wzrost. Tendencja ta wynika najprawdopodobniej z faktu, że podwyższona temperatura, zwiększone ciśnienie i siły ścinające w cylindrze ekstrudera prowadzą do uwolnienia związków fenolowych, w tym kwasów fenolowych, z kompleksów z frakcji błonnikowej, która tworzy struktury ścian komórkowych. Dlatego ilość związków fenolowych jest wyższa, a ich biodostępność zwiększona [Dewanto i in. 2002]. Dzięki temu mają one większy udział jako potencjalne przeciwutleniacze w diecie człowieka, co jest niezwykle cenne zwłaszcza w kontekście chemioprewencyjnej roli tych składników. Można więc sugerować, że proces ekstruzji nadaje materiałowi roślinnemu dodatkową wartość dietetyczną i profilaktyczną, nie tylko ze względu na zwiększenie udziału frakcji rozpuszczalnej błonnika pokarmowego, o którym powszechnie wiadomo, ale również przez wzrost zawartości związków fenolowych, tj. składników działających m.in. przeciwkancerogennie, przeciwmutagenne oraz przeciwnurodegeneracyjnie, przeciwbakteryjnie, przeciwwirusowo, przeciwalergicznie, przeciwzkrzepowo. W badaniach Bisharat i in. [2015] dotyczących ekstruzji mąki kukurydzianej z brokułami zaobserwowano, że wzrost temperatury ekstruzji pozytywnie wpływał na związki fenolowe. Według Zhang i in. [2018], ekstruzja brązowego ryżu w 120°C spowodowała większą utratę polifenoli niż proces przeprowadzony w 180°C. Również w badaniach Zielińskiego i Troszyńskiej [2000] wykazano korzystny wpływ wzrostu temperatury procesu ekstruzji na zawartość polifenoli. Leyva-Corral i in. [2016] udowodnili, że wyższa temperatura ekstruzji może prowadzić do zachowania związków bioaktywnych w produktach roślinnych, a nawet spowodować ich wzrost, co potwierdzają przedstawione wyniki tej pracy.

Wnioski

Ogólnie stwierdzono, że zdecydowanie korzystniejszą ekstrakcją była ekstrakcja metanolowo-acetonowa niż etanolowa, bowiem gwarantowała większą oznaczoną ilość zarówno polifenoli ogółem, flawonoidów, antocyjanów, jak i kwasów fenolowych w analizowanych próbkach.

Ekstrudowane preparaty skrobiowe z udziałem wycisków owocowych charakteryzowały się sukcesywnym wzrostem ogólnej ilości polifenoli, flawonoidów i kwasów fenolowych wraz ze wzrostem temperatury ekstruzji przy zastosowaniu ekstrakcji etanolowej. Analogiczna tendencja została zaobserwowana w ogólnej ilości flawonoidów i antocyjanów przy użyciu ekstrakcji metanolowo-acetonowej.

Preparaty skrobiowe z udziałem wycisków owocowych otrzymane w wyższej temperaturze procesu ekstruzji charakteryzowały się większą ilością kwasów fenolowych, przy zastosowaniu ekstrakcji etanolowej, zaś przy ekstrakcji metanolowo-acetonowej nie odnotowano takiej tendencji.

Temperatura ekstruzji nie wpłynęła w sposób istotny na wzrost ilości antocyjanów ogółem w preparatach skrobiowo-owocowych w przypadku ekstrakcji etanolowej, ale jej wpływ był wyraźnie widoczny przy zastosowaniu ekstrakcji metanolowo-acetonowej.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową

Literatura

- Bisharat G., Lazou A., Panagiotou N., Krokida M., Maroulis Z. 2015. Antioxidant potential and quality characteristics of vegetable-enriched corn-based extruded snacks. *Food Science and Technology*, 52, 3986–4000.
- Boeing J., Barizao E., Silva B., Montanher P., Almeida V., Visentainer J. 2014. Evaluation of solvent effect on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacities from the berries: application of principal component analysis. *Chemical Central Journal*, 48, 432–441.
- Boulekbache-Makhlouf L., Medouni L., Medouni-Adrar S., Arkoub L., Madani K. 2013. Effect of solvents extraction on phenolic content and antioxidant activity of the byproduct of eggplant. *Industrial Crops & Products*, 49, 668–674.
- Dewanto V., Wu X.Z., Liu R.H. 2002. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 4959–4964.
- Do Q., Angkawijaya A., Tran-Nguyen P., Huynh L., Soetaredjo F., Ismadji S., Ju Y. 2013. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatic*. *Journal of Food & Drug Analysis*, 22, 296–302.
- El Hariri B., Sallé G., Andary C. 1991. Involvement of flavonoids in the resistance of two poplar cultivars to mistletoe (*Viscum album* L.). *Protoplasm*, 162, 20–26.
- Gallardo C., Jiménez L., García-Conesa M.T. 2006. Hydroxycinnamic acid composition and *in vitro* antioxidant activity of selected grain fraction. *Food Chemistry*, 99, 455–463.
- Gumul D., Korus J., Achremowicz B. 2007. The influence of extrusion on the content of polyphenols and antioxidant/antiradical activity of rye grains (*Secale cereal* L.). *Acta Scientiarum Polonorum*, 6, 103–111.

- Korus J., Gumul D., Gibiński M. 2006. Wpływ ekstruzji na zawartość polifenoli i aktywność przeciwutleniającą nasion fasoli zwyczajnej (*Phaseolus vulgaris* L.). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2, 102–111.
- Kusznierewicz B., Wolska L., Bartoszek A., Namieśnik J. 2005. Charakterystyka polifenoli: występowanie, właściwości, przegląd metod analitycznych. *Bromatologia, Chemia i Toksykologia*, 37, 1, 81–92.
- Leyva-Corral J., Quintero-Ramos A., Camacho-Davila A. et al. 2016. Polyphenolic compound stability and antioxidant capacity of apple pomace in an extruded cereal. *Food Science and Technology*, 65, 228–236.
- Mazza G., Fukumoto L., Delaquis P., Girard B., Ewert B. 1999. Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir wines from British Columbia. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47, 4009–4017.
- Michiels J., Kevers C., Pincemail J., Defraigne O., Dommès J. 2011. Extraction conditions can greatly influence antioxidant capacity assays on plant food matrices. *Food Chemistry*, 130, 986–993.
- Mokrani A., Madani K. 2016. Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) Fruit. *Separation & Purification Technology*, 162, 68–76.
- Murugan R., Parimelazhagan T. 2013. Comparative evaluation of different extraction methods for antioxidant and anti-inflammatory properties from *Osbeckia parvifolia* Arn. An *in vitro* approach. *Journal of King Saud University Science*, 26, 267–275.
- Oomah B.D., Cardador-Martínez A., Loarca-Piña G. 2005. Phenolics and antioxidative activities in common beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Science and Food Agriculture*, 85, 935–942.
- Rathod R., Annapure U. 2017. Antioxidant activity and polyphenolic compound stability of lentil-orange peel powder blend in an extrusion process. *Food Science and Technology*, 54, 954–963.
- Singleton V.R., Orthofer R., Lamuela-Raventós R. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods of Enzymology*, 229, 152–178.
- Sulaiman S., Sajak A., Ooi K., Seow E. 2011. Effect of solvents in extracting polyphenols and antioxidants of selected raw vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 506–515.
- Teow C.C., Truong V., McFeeters R.F., Thompson R.L., Pecota K.V., Yencho G.C. 2007. Antioxidant activities, phenolic and β -carotene contents of sweet potato genotypes with varying flesh colours. *Food Chemistry*, 103, 829–838.
- Zhang R., Khan S., Chi J., Wei Z., Zhang Y., Deng Y., Liu L., Zhang M. 2018. Different effects of extrusion on the phenolic profiles and antioxidant activity in milled fractions of brown rice. *Food Science and Technology*, 88, 64–70.
- Zieliński H., Troszyńska A. 2000. Antioxidant capacity of raw and hydrothermal processed cereal grains. *Polish Journal of Food Nutrition Science*, 9, 50, 79–83.

Summary

The aim of the study was to analyze extraction solvents and extrusion temperature in terms of their impact on the content of individual phenolic compounds such as the total content of polyphenols, flavonoids, anthocyanins and phenolic acids.

It was found that methanol-acetone extraction was more preferable than ethanol extraction. It was shown that extruded starch preparations with fruit pomace were characterized by a gradual increase in the measured polyphenols, flavonoids and phenolic acids together with the increase in the extrusion temperature using ethanol extraction. An analogous tendency was observed in the determination of flavonoids and anthocyanins using methanol-acetone extraction.

Aktywność antyoksydacyjna jarmużu kędzierzawego (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) poddanego obróbce kulinarno-technologicznej

Joanna Kapusta-Duch, Teresa Leszczyńska, Barbara Borczak

Katedra Żywienia Człowieka i Dietetyki, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Podczas procesów oddychania i wielu różnorodnych reakcji zachodzących w organizmie człowieka powstają wolne rodniki. Coraz liczniejsze wyniki badań naukowych potwierdzają, że te reaktywne formy tlenu powodują uszkodzenia komórek prowadzące do zmian nowotworowych, stanów zapalnych czy niekorzystnych zmian w naczyniach krwionośnych. Celem pracy była ocena wpływu obróbki kulinarno-technologicznej (blanszowanie, gotowanie tradycyjne i w piecu konwekcyjno-parowym, zamrażalnice składowanie w dwóch rodzajach opakowań) na aktywność antyoksydacyjną jarmużu kędzierzawego. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono istotnie mniejszą aktywność antyoksydacyjną jarmużu pod wpływem procesu gotowania, w stosunku do świeżego warzywa. Nie zaobserwowano jednak istotnych różnic pomiędzy zastosowanymi technikami gotowania. Zamrażalnice przechowywanie warzyw w dwóch rodzajach opakowań skutkowało istotnym statystycznie obniżeniem aktywności antyoksydacyjnej, średnio o 12,8% w stosunku do blanszowanego warzywa. Stwierdzono istotnie statystycznie wyższą aktywność antyoksydacyjną w warzywie przechowywanym w atmosferze próżni w stosunku do składowanego w tradycyjnych workach strunowych (PE-LD).

Słowa kluczowe: procesy technologiczne • zamrażalnice przechowywanie • potencjał antyoksydacyjny • warzywa kapustne

Wstęp

Z ostatniego raportu Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) wynika, że przewlekłe choroby niezakaźne (NCDs – *noncommunicable diseases*), do których zalicza się m.in.

choroby układu krążenia, przewlekłe choroby układu oddechowego, nowotwory czy cukrzycę typu 2, stanowią obecnie bezpośrednią przyczynę ponad 71% przedwczesnych zgonów na świecie [WHO 2018]. Sposób odżywiania jest jednym z głównych czynników wpływającym na wystąpienie tych chorób.

W organizmie człowieka nieustannie zachodzą procesy metaboliczne, podczas których powstają różne produkty uboczne, w tym zaliczane do reaktywnych form tlenu (RFT) rodniki – cząstki zawierające minimum jeden niesparowany elektron, a co za tym idzie – wykazujące większą reaktywność. Organizm człowieka w obronie przed RFT wykorzystuje kilka systemów enzymatycznych oraz przeciwutleniacze endogenne. Dodatkowy mechanizm wzmacniający naturalną obronę ustroju stanowią przeciwutleniacze obecne w żywności, których szczególnie bogatym źródłem są warzywa kapustne (*Brassicaceae*), w tym jarmuż (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) [Franzen i in. 2018].

Wpływ obróbki technologicznej i warunków przechowywania na zmiany zawartości składników odżywczych, nieodżywczych o prozdrowotnym działaniu, a także aktywność antyoksydacyjną surowców roślinnych oraz ich biodostępność dla organizmu ludzkiego jest nadal tematem aktualnym i intensywnie badanym [Kao i in. 2014; Dolinsky i in. 2016; Larsen i Wold 2016; Murador i in. 2016; Pinela i in. 2016]. Mimo licznych doniesień literaturowych, nie można jednoznacznie określić kierunku zmian, szczególnie w odniesieniu do zawartości substancji o działaniu antyoksydacyjnym, jak również samej aktywności antyoksydacyjnej żywności poddanej obróbce technologicznej. Aktywność antyoksydacyjna żywności pod wpływem zastosowanych procesów przetwórczych może się zarówno zmniejszać, jak i ulegać zwiększeniu czy pozostawać bez zmian [Grajek (red.) 2007; Bongoni i in. 2014; Bureau i in. 2015; Fabbri i Crosby 2015]. Zjawiska te mogą być powodowane np. ubytkiem składników antyoksydacyjnych pod wpływem zastosowanego procesu, formowaniem się nowych związków o charakterze pro- lub przeciwutleniającym, zwiększaniem właściwości antyoksydacyjnych naturalnie występujących związków czy możliwymi interakcjami przeciwutleniaczy z pozostałymi składnikami występującymi w produkcie lub też brakiem oddziaływania zastosowanego procesu na aktywność antyoksydacyjną produktu [Grajek (red.) 2007; Fabbri i Crosby 2015]. Obecność składników o działaniu antyoksydacyjnym w żywności, głównie jako substancji naturalnie w niej występujących, może wiązać się z przedłużeniem trwałości, a także z zachowaniem lub zwiększeniem wartości żywieniowej czy prozdrowotnej.

Ważnymi parametrami w kształtowaniu jakości produktów są warunki ich składowania i przechowywania. Niezmiernie ważnym aspektem jest dobór odpowiedniego materiału i formy opakowania, uwzględniających indywidualne cechy fizykochemiczne przechowywanego produktu. Duże znaczenie mają właściwości barierowe użytych materiałów opakowaniowych, szczególnie wobec pary wodnej, tlenu i innych substancji [Van Ooijen i in. 2016]. Mrożenie warzyw powoduje niewielkie straty

składników odżywczych, dlatego jest jedną z najlepszych metod utrwalania żywności. Warzywa kapustne, w tym jarmuż, spożywane są zazwyczaj po obróbce termicznej, stąd tak istotna jest znajomość zmian, jakim ulegają składniki odżywcze zawarte w tych warzywach, w wyniku procesów termicznych [Volden i in. 2009].

Celem pracy była ocena wpływu wybranych metod kulinarno-technologicznych, tj. gotowania tradycyjnego w wodzie i w piecu konwekcyjno-parowym, blanszowania, a także 1- i 3-miesięcznego okresu zamrażalniczego przechowywania w różnego rodzaju opakowaniach na zmiany aktywności antyoksydacyjnej jarmużu kędzierzawego.

Materiał i metody

Materiałem badawczym był jarmuż kędzierzawy odmiany *Winterbor F₁*, który pochodził z Krakowskiej Hodowli i Nasiennictwa Ogrodniczego „Polan” Sp. z o.o. Z odpowiednio przygotowanych, średnich reprezentatywnych próbek warzyw: świeżych, blanszowanych, gotowanych, a także składowanych zamrażalniczo przez jeden i trzy miesiące zostały przygotowane 70% ekstrakty metanolowe [Pellegrini et al. 2003], które służyły do oznaczenia aktywności antyoksydacyjnej. Materiał do badań został poddany procesowi blanszowania w urządzeniu konwekcyjno-parowym firmy Hendi (model G715RXSD) (czas – 4 minuty, 10° zaparowania) oraz gotowaniu do miękkości konsumpcyjnej przy użyciu tego samego pieca (czas – 9 minut, 10° zaparowania). Część warzyw została ugotowana w tradycyjny sposób, w naczyniu ze stali nierdzewnej na elektrycznym trzonie kuchennym, w nieosolonej wodzie, w początkowej fazie obróbki termicznej bez przykrycia. Czas gotowania wyniósł 20 minut.

Materiał zblanszowany przy użyciu pieca konwekcyjno-parowego został następnie podzielony i umieszczony w dwóch rodzajach opakowań w celu zamrażalniczego przechowywania. Pierwszymi z nich były tradycyjne woreczki polietylenowe (PE-LD), o gęstości 0,91–0,92 g/cm³ i wymiarach 230 × 320 mm, z zamknięciem strunowym. Kolejna część warzyw została zapakowana przy pomocy pakowarki próżniowej firmy Ramon (60% próżni) pod ciśnieniem 0,96 bara, w specjalne do tego celu przystosowane worki próżniowe. Zapakowany materiał był przechowywany w zamrażarce komorowej Liebherr (Niemcy) w temperaturze –22°C, przez kolejne 1 i 3 miesiące. Po upływie zamierzonego czasu z każdego opakowania był pobierany materiał, a następnie były wykonywane ekstrakty metanolowe 70% (5 g surowego lub 5 g przetworzonego warzywa w 80 cm³ 70% metanolu), które służyły do oznaczenia aktywności antyoksydacyjnej (wyrażonej w µg Troloxu/1 g s.m. produktu) na podstawie zdolności wygaszania wolnego rodnika ABTS^{•+}, poprzez kolorymetryczne oznaczenie ilości barwnego roztworu wolnego kationorodnika ABTS^{•+}, który nie uległ zredukowaniu przez przeciwutleniacze zawarte w badanym produkcie [Re i in. 1999].

Wszystkie oznaczenia wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach, a dla uzyskanych wartości średnich obliczono odchylenie standardowe (SD). W celu sprawdzenia istotności różnic między aktywnością antyoksydacyjną jarmużu, w zależności od zastosowanych procesów technologicznych, przeprowadzono analizę wariancji jednoczynnikowej. Wszystkie obliczenia wykonano za pomocą programu Statistica 9.1. PL. W celu sprawdzenia istotności różnic zastosowano test rozstępu Duncana, przy krytycznym poziomie istotności $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Omówienie wyników przeprowadzono w oparciu o jednostkę suchej masy, eliminując w ten sposób wpływ rozcieńczenia wodą na zmiany poziomu składnika w jednostce masy materiału badawczego, a wykazując jedynie wpływ zastosowanego procesu technologicznego.

Tabela 1. Aktywność antyoksydacyjna jarmużu kędzierzawego w zależności od obróbki technologicznej [$\mu\text{mol Troloxu}/1 \text{ g s.m.}$]

Table 1. Antioxidant activity of curly kale depending on technological processing [$\mu\text{mol Troloxu}/1 \text{ g d.m.}$]

Rodzaj procesu	$X \pm SD$
Świeży	120,1 ^a ±0,57
Blanszowany	119,9 ^a ±1,41
Gotowany w wodzie	118,7 ^b ±1,77
Gotowany w piecu konw.-par.	119,0 ^b ±1,41
Zamrażalnicze składowanie 1-miesięczne (PE-LD)	100,8 ^f ±0,25
Zamrażalnicze składowanie 1-miesięczne (próżniowo)	108,8 ^c ±0,10
Zamrażalnicze składowanie 3-miesięczne (PE-LD)	102,3 ^c ±0,76
Zamrażalnicze składowanie 3-miesięczne (próżniowo)	106,2 ^d ±1,48

^{a, b, c, ...} – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie przy $p \leq 0,05$
 $X \pm SD$ – wartość średnia \pm odchylenie standardowe ($n = 3$)

Proces blanszowania nie spowodował istotnych statystycznie zmian aktywności antyoksydacyjnej jarmużu w porównaniu ze świeżym warzywem. Natomiast w wyniku procesów gotowania tradycyjnego w wodzie, a także gotowania na parze zaobserwowano istotne statystycznie ($p \leq 0,05$) obniżenie aktywności antyoksydacyjnej (o 1% w przypadku obu badanych technik obróbki termicznej) w stosunku do warzywa surowego (tabela 1).

Po jednym i trzech miesiącach zamrażalniczego składowania jarmużu w workach strunowych z PE-LD (polietylenu niskiej gęstości) stwierdzono istotne statystycznie ($p \leq 0,05$) obniżenie aktywności antyoksydacyjnej, kolejno o 16 i 15% w porównaniu z warzywem blanszowanym. Podobnie, w przypadku zamrażalniczego składowania w atmosferze próżni zaobserwowano istotne statystycznie ($p \leq 0,05$) obniżenie aktywności antyoksydacyjnej po 1- i 3-miesięcznym okresie przechowywania, kolejno o 9 i 11%, w stosunku do warzywa blanszowanego. Zaobserwowano istotnie niższe ($p \leq 0,05$) obniżenie aktywności antyoksydacyjnej jarmużu w przypadku składowania zamrażalniczego w atmosferze próżni, w stosunku do przechowywanego w workach strunowych PE-LD (tabela 1).

Aktywność antyoksydacyjną związków zawartych w jarmużu surowym, blanszowanym, gotowanym i zamrażalniczo składowanym oznaczono na podstawie zdolności wygaszania wolnego rodnika ABTS^{•+} przez ekstrakty metanolowe badanego warzywa i wyrażono jako TEAC (*Trolox Equivalent Antioxidant Capacity*). Aktywność antyoksydacyjna jarmużu przed obróbką kulinarno-technologiczną wynosiła 21,5 $\mu\text{moli Troloxu}/1\text{ g}$ świeżej masy (120,1 $\mu\text{moli Troloxu}$ w przeliczeniu na 1 g suchej masy) analizowanego warzywa, co zbliżone jest z wynikami podawanymi przez innych autorów, tzn. Sikorę i Bodziarczyk [2012] – 22,06–47,38, Korus [2011] – 17,6, czy Gębczyńskiego [2008] – 18,9, Kapustę-Duch [2016] – 20,5. Rozbieżności w podanych wyżej wartościach wynikać mogą z wielu czynników, m.in.: zawartości poszczególnych antyutleniaczy, z ich oddziaływań między sobą, odmiany i gatunku rośliny, warunków uprawy, terminu zbioru, zastosowanych nawozów, a także sposobu pobierania próbki. Ważnym aspektem mogącym wpływać na różnice w wynikach jest też rodzaj przeprowadzonej ekstrakcji. Aktywność antyoksydacyjna żywności wiąże się z zawartością w niej substancji mających zdolność wchodzenia w reakcje z wolnymi rodnikami, przede wszystkim witaminy C, E, β -karotenu oraz polifenoli [Heimler i in. 2006]. Otrzymane wyniki obliczeń mogą różnić się także, w zależności od metodyki oznaczenia danej wielkości (ABTS, DPPH, FRAP, ORAC itd.), jak i wykorzystanych urządzeń pomiarowych czy innego sposobu wyrażania potencjału antyoksydacyjnego (procent redukcji wolnych rodników – jakościowy, ekwiwalent Troloxu – ilościowy).

Gotowanie jarmużu spowodowało obniżenie aktywności antyoksydacyjnej o 1% w stosunku do surowego warzywa, co znacznie odbiega od wyników uzyskanych przez Gębczyńskiego [2008] (spadek o 19%), czy rezultatów Sikory i Bodziarczyk [2012], które uzyskały spadek aktywności antyoksydacyjnej o 38%. Cieślak i in. [2005], analizując wpływ gotowania na zmiany aktywności przeciwutleniającej warzyw ka-

pustnych, stwierdzili, że proces ten spowodował obniżenie aktywności antyoksydacyjnej świeżych brokułów o 14,9%, kalafiora o 15%, jarmużu o 31%, a brukselki o 10,8%. W badaniach Kapusty-Duch i in. [2016] proces gotowania konwencjonalnego w wodzie nie wpłynął statystycznie istotnie na aktywność antyoksydacyjną analizowanego jarmużu. W innej pracy zespołu Kapusty-Duch [2019] w kalafiorze fioletowym pod wpływem procesu gotowania konwencjonalnego stwierdzono 40,5% redukcję aktywności antyoksydacyjnej, a gotowania na parze – 22,9% w stosunku do świeżego warzywa. W pracy Armesto i in. [2019] również stwierdzono istotne statystycznie obniżenie aktywności antyoksydacyjnej pod wpływem procesu gotowania jarmużu w stosunku do warzywa przed obróbką. Dodatkowo autorzy zaobserwowali, że gotowanie na parze, w porównaniu z tradycyjnym w wodzie, jest korzystniejsze z punktu widzenia zachowania jakości zdrowotnej jarmużu. Nie pokrywa się to z wynikami uzyskanymi w toku tej pracy, gdzie tych różnic pomiędzy obiema technikami gotowania nie stwierdzono. Związki o właściwościach antyoksydacyjnych są w większości bardzo labilne, a w świeżym surowcu łatwo utleniane przez endogenne enzymy. Dlatego też badany surowiec należy poddać starannej obróbce w takich warunkach, które w największym stopniu zminimalizują straty związków biologicznie czynnych. Do niezbędnych procesów technologicznych poprzedzających badanie należy ekstrakcja surowca. Należy zwrócić uwagę, że pomimo istnienia szeregu metod służących ocenie właściwości antyoksydacyjnych – nie ma standaryzacji uzyskiwanych wyników. Często funkcjonuje wiele wariantów danej metody, które różnią się warunkami pomiarów na tyle, że porównanie rezultatów jest niemożliwe. Trudno także wskazać najlepszą metodę oznaczania aktywności antyoksydacyjnej, czyli obarczoną najmniejszymi błędami oraz pozbawioną niedociągnięć. Istnieje wiele nadal niedopracowanych metod, zaniedbujących szereg czynników mogących mieć wpływ na uzyskane wyniki, a jednym z nich jest np. dobór odpowiedniego ekstrahenta. Możliwą przyczyną różnic w wynikach uzyskanych w toku tej pracy, w stosunku do rezultatów prezentowanych przez innych autorów, mogą być np. dobór innego ekstrahenta czy inaczej przeprowadzone warunki ekstrakcji. Dopóki wszystkie te wątpliwości i czynniki nie zostaną wzięte pod uwagę, nie będzie można poprawnie oceniać i porównywać aktywności antyoksydacyjnej.

Na obniżenie aktywności antyoksydacyjnej podczas gotowania duży wpływ mają sposób gotowania i czas trwania procesu. Środowisko wody sprzyja szybkiemu transferowi ciepła do całej objętości produktu, co powoduje dłuższy kontakt z ciepłem i równomierne ogrzanie całej masy warzywa. W takich warunkach następuje utlenianie antyoksydantów, tworzą się kompleksy pomiędzy antyutleniaczami a innymi składnikami warzywa, następują modyfikacje enzymatyczne, ulatnianie się związków antyutleniających bądź ich ekstrakcja do roztworu oraz przejście formy aktywnej w formę pro-utleniacza. Wszystkie te reakcje prowadzą do strat antyoksydantów w warzywie, powodując tym samym obniżenie jego potencjału antyoksydacyjnego [Volden i in. 2009].

Zamrażalnicze składowanie warzyw przez 1 i 3 miesiące spowodowało istotne statystycznie obniżenie aktywności antyoksydacyjnej w stosunku do warzywa blanszowanego. Zaobserwowano istotnie mniejszą redukcję tego parametru w przypadku warzyw składowanych próżniowo w stosunku do składowanych w konwencjonalnych torebkach z PE-LD. Podobne wyniki uzyskał zespół Kapusty-Duch i in. [2019b] w przypadku kalafiora fioletowego, składowanego przez okres 2 i 4 miesięcy w identycznych opakowaniach, tj. z PE-LD i próżniowych. Redukcja wynosiła średnio 39,6% (opakowania z PE-LD) i 30% (worki próżniowe). W innych pracach Kapusty-Duch i in. [2016; 2019a], zamrażalnicze przechowywanie (kalafior) w dwóch rodzajach opakowań spowodowało obniżenie aktywności antyoksydacyjnej średnio o 3% lub brak istotnych statystycznie różnic pod wpływem 3-miesięcznego procesu przechowywania (brokuł) w porównaniu do warzyw blanszowanych. Według Murcia i in. [2009] proces mrożenia spowodował spadek aktywności przeciwutleniającej o 0,6%; natomiast zespół Drużyńskiej i in. [2009] odnotował wzrost aktywności antyoksydacyjnej po 48 godzinach mrożenia. Zmiany aktywności przeciwutleniającej w warzywach w czasie przechowywania związane są zatem ze zmianami poziomu składników o charakterze przeciwutleniającym (szczególnie witaminy C oraz polifenoli ogółem) oraz z interakcjami między nimi.

Temperatura zarówno wysoka, jak i niska, może być czynnikiem indukującym zmiany oksydacyjne w materiale roślinnym. Wzrost stopnia zmiatania wolnych rodników czy aktywności antyoksydacyjnej może wynikać z infekcji i uszkodzeń materiału badawczego, w którym dochodzi do stresu oksydacyjnego [Sikora i in. 2008]. Ponadto Starzyńska i in. [2003] zaobserwowali w przechowywanych zamrażalniczo brokułach wzrost aktywności enzymatycznej takich enzymów, jak dyzmutaza nadtlenkowa, katalaza czy peroksydaza. Zmiany aktywności antyoksydacyjnej warzyw podczas różnych procesów technologicznych są bezpośrednio związane ze zmianami składników wpływających na ogólny potencjał antyoksydacyjny warzyw, np. w zawartości witaminy C, polifenoli, karotenoidów itd.

Wnioski

1. Gotowanie, tradycyjne i w piecu konwekcyjno-parowym, a także zamrażalnicze składowanie (w workach z PE-LD i w zmienionej atmosferze - próżni) powodowały obniżenie aktywności antyoksydacyjnej badanego jarmużu. Nie zaobserwowano istotnie statystycznych ($p > 0,05$) różnic w przypadku gotowania na parze w porównaniu z gotowaniem w wodzie.
2. Stwierdzono istotnie mniejsze ($p \leq 0,05$) obniżenie aktywności antyoksydacyjnej w jarmużu składowanym zamrażalniczo w zmienionej atmosferze (próżnia) w porównaniu z przechowywanym w workach strunowych (PE-LD).

Literatura

- Armesto J., Gómez-Limia L., Carballo J., Martínez S. 2019. Effects of different cooking methods on the antioxidant capacity and flavonoid, organic acid and mineral contents of Galega Kale (*Brassica oleracea* var. *acephala* cv. Galega). *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 70, 2, 136–149.
- Bongoni R., Verkerk R., Steenbekkers B., Dekker M., Stieger M. 2014. Evaluation of different cooking conditions on broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) to improve the nutritional value and consumer acceptance. *Plant Foods for Human Nutrition*, 69, 3, 228–234.
- Bureau S., Mouhoubi S., Touloumet L., Garcia C., Moreau F., Bédouet V., Renard C.M. 2015. Are folates, carotenoids and vitamin C affected by cooking? Four domestic procedures are compared on a large diversity of frozen vegetables. *LWT – Food Science and Technology*, 64, 2, 735–741.
- Cieślak E., Pisulewski P.M., Filipiak-Florkiewicz A., Leszczyńska T., Sikora E. 2005. Antioxidant potential of selected cruciferous vegetables. *Żywność Człowieka i Metabolizm*, 1, 2, 1093–1097.
- Dolinsky M., Agostinho C., Ribeiro D., Rocha G.D.S., Barroso S.G., Ferreira D., Polinati R., Ciarelli G., Fialho E. 2016. Effect of different cooking methods on the polyphenol concentration and antioxidant capacity of selected vegetables. *Journal of Culinary Science and Technology*, 14, 1, 1–12.
- Drużyńska B., Stępień K., Piecyk M. 2009. Wpływ gotowania i mrożenia na zawartość niektórych składników bioaktywnych i ich aktywność przeciwutleniającą w brokule. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 42, 169–176.
- Fabbri A.D., Crosby G.A. 2016. A Review of the Impact of Preparation and Cooking on the Nutritional Quality of Vegetables and Legumes. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 3, 2–11.
- Franzen F.L., Lidório H.F., Oliveira M.S. 2018. Edible flowers considerations as ingredients in food, medicine and cosmetics. *Journal of Analytical and Pharmaceutical Research*, 7, 3, 271–273.
- Gębczyński P. 2008. Zmiany zawartości wybranych związków przeciwutleniających w mrożonych warzywach w zależności od obróbki wstępnej, warunków składowania i sposobu przygotowywania do spożycia. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie. Rozprawy*, 322.
- Grajek W. (red.). 2007. *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*. WNT, Warszawa.
- Heimler D., Vignolini P., Dini M.G., Vincieri F.F., Romani A. 2006. Antiradical activity and polyphenol composition of local Brassicaceae edible varieties. *Food Chemistry*, 99, 3, 464–469.
- Kao F.J., Chiu Y.S., Chiang W.D. 2014. Effect of water cooking on antioxidant capacity of carotenoid-rich vegetables in Taiwan. *Journal of Food and Drug Analysis*, 22, 2, 202–209.
- Kapusta-Duch J., Kusznierewicz B., Leszczyńska T., Borczak B. 2016. Effect of culinary treatment on changes in the contents of selected nutrients and non-nutrients in curly kale

- (*Brassica oleracea* var. *acephala*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 40, 6, 1280–1288.
- Kapusta-Duch J., Leszczyńska T., Borczak B., Florkiewicz A., Ambroszczyk A. 2019a. Impact of different packaging systems on selected antioxidant properties of frozen-stored broccoli. *Ecological Chemistry and Engineering*, 26, 2, 383–396.
- Kapusta-Duch J., Leszczyńska T., Borczak B., Florkiewicz A., Załubska, A. 2017. Impact of different packaging systems on selected antioxidant properties of frozen-stored cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis*). *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 67, 3, 211–218.
- Kapusta-Duch J., Szeląg-Sikora A., Sikora J., Niemiec M., Gródek-Szostak Z., Kuboń M., Leszczyńska T., Borczak B. 2019b. Health-Promoting Properties of Fresh and Processed Purple Cauliflower. *Sustainability*, 11, 15, 4008.
- Korus A. 2011. Effect of preliminary processing, method of drying and storage temperature on the level of antioxidants in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *LWT – Food Science and Technology*, 44, 8, 1711–1716.
- Larsen H., Wold A.B. 2016. Effect of modified atmosphere packaging on sensory quality, chemical parameters and shelf life of carrot roots (*Daucus carota* L.) stored at chilled and abusive temperatures. *Postharvest Biology and Technology*, 114, 76–85.
- Murador D.C., da Cunha D.T., de Rosso V.V. 2014. Effects of cooking techniques on vegetable pigments: A meta-analytic approach to carotenoid and anthocyanin levels. *Food Research International*, 65, 177–183.
- Murcia M.A., Lopez-Ayerra B., Garcia-Carmona F. 1999. Effect of processing and different blanching times on broccoli: proximate composition and fatty acids. *LWT – Food Science and Technology*, 32, 238–243.
- Nicoli M.C., Anese M., Parpinel M. 1999. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 94–100.
- Pellegrini N., Del Rio D., Colombi B., Bianchi M., Brighenti F. 2003. Application of the 2'2azobis (3-ethylenebenzothiazoline-6-sulfonic acid) radical cation assay to flow injection system for the avaluation of antioxidant activity of some pure compounds and beverages. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 164–260.
- Pinela J., Barreira J.C., Barros L., Antonio A.L., Carvalho A.M., Oliveira M.B.P., Ferreira I.C. 2016. Postharvest quality changes in fresh-cut watercress stored under conventional and inert gas-enriched modified atmosphere packaging. *Postharvest Biology and Technology*, 112, 55–63.
- Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26, 1231–1237.
- Sikora E., Bodziarczyk I. 2012. Composition and antioxidant activity of kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) raw and cooked. *Acta Scientiarum Polonorum, ser. Technologia Alimentaria*, 11, 239–248.
- Sikora E., Cieślak E., Leszczyńska T., Filipiak-Florkiewicz A., Pisulewski P.M. 2008. The antioxidant activity of selected cruciferous vegetables subjected to aquathermal processing. *Food Chemistry*, 107, 55–59.

- Starzyńska A., Leja M., Mareczek A. 2003. Physiological changes in the antioxidant system of broccoli flower buds senescing during short-term storage, related to temperature and packing. *Plant Science*, 165, 1385–1395.
- Van Ooijen I., Fransen M.L., Verlegh P.W.J., Smit E.G. 2016. Atypical food packaging affects the persuasive impact of product claims. *Food Quality and Preference*, 48, 33–40.
- Volden J., Bengtsson B.G., Wicklund T. 2009. Glucosinolates, L-ascorbic acid, total phenols, anthocyanins, antioxidant capacities and colour in cauliflower (*Brassica oleracea* L. ssp. *Botrytis*); effect of long-term freezer storage. *Food Chemistry*, 112, 967–976.
- World Health Organization. 2018. Noncommunicable diseases country profiles 2018.

Summary

The aim of this study was to evaluate the effect of processing (blanching, cooking in the water and steam cooking and also 1- and 3-months period of frozen storage in two types of packaging), to changes in antioxidant activity of kale. Antioxidant activity were determined based on free radical quenching capacity of ABTS^{•+}. All technological processes applied the effect of statistically significant ($p \leq 0.05$) lowering the antioxidant activity. This study showed impact of cooking method and packaging type on the antioxidant activity of kale frozen stored. Vacuum packing caused statistically significant ($p \leq 0.05$) smaller losses of antioxidant activity than traditional methods of packaging.

Ocena sensoryczna i analiza zawartości wybranych składników bioaktywnych nalewek z owoców śliwy tarniny

Małgorzata Tabaszewska

Katedra Technologii Produktów Roślinnych i Higieny Żywności, Wydział Technologii
Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Śliwa tarnina jest krzewem dostarczającym wielu cennych surowców zielarskich, m.in. owoców, kwiatów, liści i gałązek. Owoce tej rośliny wykorzystywane były w celach spożywczych już od bardzo dawna, a nalewka z owoców tarniny była i jest nadal popularnym i cenionym trunkiem. W ramach badań oceniono dwie nalewki dostępne w handlu oraz produkt własnego wyrobu. W wyrobach zbadano cechy fizyczne, m.in. ekstrakt, mętność, ponadto wybrane właściwości prozdrowotne oraz cechy sensoryczne. Nalewką, która zawierała największą ilość analizowanych związków prozdrowotnych, była nalewka własnego wyrobu. Produkt ten został również najlepiej oceniony sensorycznie przez respondentów.

Słowa kluczowe: owoce śliwy tarniny • nalewka • aktywność przeciwutleniająca • ocena sensoryczna

Wstęp

Śliwa tarnina (*Prunus spinosa* L.) jest rośliną należącą do rodziny *Rosaceae*. Występuje w stanie naturalnym w strefie klimatu umiarkowanego, tj. prawie na całym obszarze Europy, w zachodniej Azji, północnej Afryce oraz w Ameryce Północnej [Wielgorz 2008; Senderski 2015]. Rośnie najczęściej na skrajach lasów, nieużytkach, miedzach, łąkach, na stanowiskach nasłonecznionych z innymi roślinami (krzewami) tworzy tzw. czyżnie. Śliwa tarnina znana była w polskiej kulturze ludowej już od wielu lat pod nazwami m.in.: tarnina, ciarki, tarnośliwa, dzika śliwa, ostrężę, żarno śliwa, tarn, tarka [Marszałek i Scelina 2015; Pisulewska i in. 2015].

Roślina ta jest krzewiastym rodzajem śliwy, osiąga wysokość 3–4 m, bardzo szeroko się rozrasta, jest silnie rozgałęziona i ciernista, wytwarza korzeniowe odrośla. Krzewy te mogą rosnać nawet ponad 50 lat [Marszałek i Scelina 2015; Senderski 2015]. Posiadają sztywne gałązki z dużą ilością bardzo ostrych kolców. Kwitnienie śliwy tarniny przypada na wczesną wiosnę (kwiecień–maj) jeszcze przed rozwinięciem się liści. Kwiaty są małe (maksymalnie do 1,5 cm średnicy), zebrane po kilka na krótkopędach, śnieżnobiałe lub zielonkawe, gęsto otaczające gałązki o pięciopłatkowej koronie. Kwiaty wydzielają delikatny zapach gorzkich migdałów, a barwę swą zawdzięczają brakowi związków barwnych w płatkach oraz występowaniu przestworów międzykomórkowych w bezbarwnym mezofilu. Ponadto kwiaty są krótkoszypułkowe i miododajne, dostarczają zarówno pyłku, jak i nektaru [Kozłowski i in. 2002; Senderski 2015]. Wydajność wynosi 25 kg miodu z hektara [Marszałek i Scelina 2015].

Śliwa tarnina posiada eliptyczne, piłkowane, lancetowate, połyskujące, osiągające do 4 cm długości liście położone skrętolegle. Młode liście są jasnozielone od spodu i owłosione, z czasem stają się ciemnozielone ze spodem i ogonkami lekko omszonymi, spiczasto zakończone i matowe [Amann 2009].



Ryc. 1. Śliwa tarnina owocująca (fot. M. Tabaszewska)

Fig. 1. Fruiting blackthorn (photo M. Tabaszewska)

Owoce tej rośliny jest tarka, czyli mięsisty, ciemnoniebieski, kulisty pestkowiec z ciemnogrnatowym woskowym nalotem (ryc. 1), a jego barwa zależy m.in. od kwasowości gleby, na której rośnie. Owoce są małe, średnica wynosi 1 cm, dość twarde i cierpkie. Dojrzewają we wrześniu–październiku, wyrastają na krótkich ogon-

kach, ustawionych ku górze. Miąższ owoców jest zielony, przyrośnięty do okrągłej pestki (posiadającej liczne brodawki), kwaśny i cierpki. Po przemrożeniu cierpkość znika. Obecnie jest ulubionym przysmakiem ptaków [Kossak 1995]. Owoce śliwy tarniny wykorzystywane były już przez ludy pierwotne, mieszkańców Środkowej Europy, jako bezpośredni pokarm dzieci i pasterzy, a także były suszone jako tzw. pokarm głodowy na zimę [Marszałek i Scelina 2015].

Śliwa tarnina ma również cenne drewno, brunatnoczerwone i bardzo twarde. Znalazło ono zastosowanie do robót tokarskich, z młodych pędów wyrabia się m.in. tradycyjne laski irlandzkie (shillelagh), cybuchy czy stemple, zaś wiązki starych gałęzi wykorzystywane są do budowy tężni solankowych, do wytwarzania aerozolu z solanki [Kossak 1995; Marszałek i Scelina 2015].

Głównymi surowcami zielarskimi są kwiaty (*Pruni spinosae flos*) i owoce (*Pruni spinosae fructus*). Kwiaty zbiera się ręcznie w bezdeszczowe dni, wybierając świeżo zakwitnięte po opadnięciu rosy. Natomiast owoce zbiera się w pełni dojrzałe, wybarwione, przed przymrozkami (twarde) [Marszałek i Scelina 2015]. W zielarstwie wykorzystywane są również liście (*Pruni spinosae folium*) oraz kora (*Pruni spinosae cortex*) [Palczewska i Owczarek 2002].

Owoce śliwy tarniny zawierają znaczną ilość węglowodanów (ok. 89 g/100 g suchego owocu), w tym cukrów prostych – głównie glukozy (ok. 30%), a także znaczną ilość pektyn i błonika [Barros i in. 2010]. Sucha masa wynosi ok. 40%, w jej skład obok węglowodanów wchodzi białka (ok. 2 g/100 g suszonego owocu), tłuszcze (ok. 3 g/100 g suszonego owocu), składniki mineralne (ok. 6,6 g/100 g suchego owocu), witaminy, związki bioaktywne i inne. W składzie kwasów tłuszczowych dominuje kwas tłuszczowy jednonienasycony, tj. kwas oleinowy, z kolei wśród kwasów tłuszczowych wielonienasyconych – kwas linolowy. Owoce tej śliwy zawierają znaczne ilości składników mineralnych, w tym głównie wapnia, potasu, fosforu, siarki. Na szczególną uwagę zasługują witaminy obecne w tarkach, przede wszystkim witamina C (ponad 15 mg/100 g suchego owocu), która występuje w największej ilości, oraz tokoferole (ponad 9 mg/100 g suchego owocu), zwłaszcza γ -tokoferol (ok. 2 mg/100 g suchego owocu), który znajduje się jedynie w owocach śliwy tarniny, a także niewielkie ilości β -karotenu [Barros i in. 2010].

Ponadto owoce tarniny zasobne są m.in. w związki nadające im cierpkość, jak garbniki, kwasy organiczne. Zawierają również sterole, flawonoidy, w tym głównie antocyjany, odpowiadające m.in. za charakterystyczną ciemną barwę skórki, oraz znaczne ilości kempferolu [Martowicz i Kosiba 2017; Popović i in. 2020].

Owoce tarki znalazły zastosowanie w medycynie naturalnej m.in. jako środek przeciwbiegunkowy dzięki zawartości garbników działających ściągająco i pektyn działających zapierająco [Olechnowicz-Stępień i Lamer-Zarawska 1992]. Ponadto wykazują również działanie przeciwbakteryjne, przeciwzapalne, stosowane są wspomagająco w stanach zapalnych górnych dróg oddechowych, dróg moczowo-płciowych, a także udrażniająco na naczynia włosowate [Senderski 2015].

Z kolei kwiaty śliwy tarniny mają odmienne działanie na organizm człowieka niż owoce. Wykazują działanie lekko przeczyszczające, oczyszczające organizm poprzez stymulowanie wydalania moczu. Podobnie jak owoce stosowane są w stanach zapalnych dróg moczowych czy udrażniania naczyń włosowatych [Olszewska i Wolbiś 2001; Koniusz 2003]. Lecznictwo wykorzystywana była również kora tarniny, m.in. jako zamiennik chininy, a odwary jako środek ściągający czy łagodzący stany zapalne jamy ustnej i gardła. Ponadto udowodniono działanie hipotensyjne wyciągów alkoholowych lub wodnych z młodych pędów [Palczewska i Owczarek 2002].

Owoce śliwy tarniny mogą być spożywane bezpośrednio, jako przekąska, ale również przygotowuje się z nich soki, dzemy, kompoty, nalewki, wina. Niedojrzałe mogą być marynowane jako namiastka oliwek [Marszałek i Scelina 2015]. Z kolei w medycynie ludowej zastosowanie znalazły głównie napary z kwiatów i odwary z kwiatów lub owoców [Senderski 2015].

Produkty z naturalnych surowców, w tym nalewki, oparte na tradycyjnych metodach produkcji w ostatnich latach cieszą się dużą popularnością zarówno wśród producentów, jak i konsumentów. Celem niniejszej pracy była ocena właściwości fizykochemicznych i sensorycznych nalewek otrzymanych z owoców śliwy tarniny dostępnych na rynku oraz produkcji własnej.

Materiał i metody

Materiał

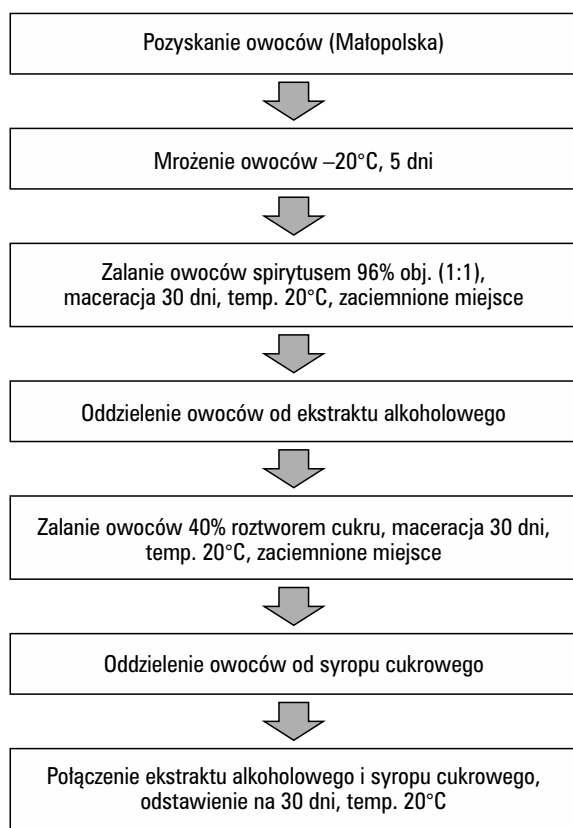
Materiał badawczy stanowiły nalewki wytworzone przez firmy (X, Y) o mocy 30% obj. oraz jedna produkcji własnej. Producenci nalewek nie deklarowali składu ani wartości odżywczej wytworzonych produktów. Owoce do nalewki własnej produkcji zostały zebrane we wrześniu 2016 r. w Małopolsce (49°49'N 20°36'E) w stadium pełnej dojrzałości, dobrze wybarwione, o ekstrakcie 9,2%. Śliwa tarnina rosła na skraju lasu, z dala od ośrodków przemysłu, intensywnego rolnictwa, jak i dróg publicznych. Nalewka została wyprodukowana zgodnie ze schematem zamieszczonym na rycinie 2 w Katedrze Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja w Krakowie.

Metody

Oznaczenie parametrów fizycznych – suchej masy, ekstraktu i mętności

Metodą wagową oznaczono zawartość suchej masy zgodnie z Polską Normą [PN-EN 12145:2001]. Zawartość ekstraktu w owocach oznaczono metodą refraktometryczną zgodnie z PN-90/A-75101/02 oraz PN-EN 12143:2000, wykorzystując refraktometr

Pal 3 firmy Atago, natomiast w nalewkach metodą densytometryczną po wcześniejszym oddestylowaniu alkoholu z nalewek [Dz.U. 2013, poz. 624]. Mętność mierzono metodą nefelometryczną z wykorzystaniem mętnościomierza Hanna.



Ryc. 2. Schemat produkcji tarninówki

Fig. 2. Production of blackthorn tincture

Zawartość związków prozdrowotnych oznaczana metodami spektrofotometrycznymi

W produktach oznaczono metodami spektrofotometrycznymi:

- zawartość polifenoli ogółem [Singleton i in. 1999],
- zawartość flawonoidów [Zhishen i in. 1999; Ardestani i Yazdanparast 2007],
- zawartość ogólną fenylpropanoidów, flawonoli oraz antocyjanów zmodyfikowaną metodą opisaną przez Fukumoto i Mazza [2000],

- aktywność przeciwutleniającą względem rodnika ABTS [Re i in. 1999], DPPH [Brand-Williams i in. 1995],
- zdolność redukcji jonów żelaza FRAP [Benzie i Strain 1996].

Zawartość kwasu L-askorbinowego oraz profil polifenoli oznaczane metodami chromatograficznymi

Analizy chromatograficzne przeprowadzono na zestawie HPLC Dionex UltiMate 3000 z detektorem DAD Thermo Scientific (Germering, Niemcy).

Zawartość kwasu L-askorbinowego oznaczono zgodnie z PN-EN 14130:2003. Zastosowano kolumnę Velocity C₁₈ PLMX 250 × 4,6 mm, 5 μm firmy Bionacom LTD (Wielka Brytania) wraz z prekolumną tej samej firmy Velocity C₁₈ PLMX, 3,0–4,6 mm, 5 μm (Wielka Brytania). Elucję izokratyczną przeprowadzono z zastosowaniem 0,1 mol · dm⁻³ kwasu metafosforowego, szybkość przepływu 1 ml · min⁻¹ przy długości fali 254 nm. Zawartość kwasu L-askorbinowego oznaczono ilościowo, wykorzystując krzywą wzorcową przygotowaną dla wzorca kwasu L-askorbinowego.

Próby do oznaczeń polifenoli przygotowano według metody opisanej przez Klimczak i in. [2007] z modyfikacją własną. Do nalewek dodano NaOH (2 mol · dm⁻³) w ilości 1:1 (v:v). Próbę wymieszano przy użyciu Labnet vortex mixer (Edison, USA) i odłożono w ciemne miejsce na 4 h (temperatura pokojowa 20–22°C). Następnie zneutralizowano próby do pH 2,1–2,6 przy użyciu HCl (2 mol · dm⁻³) i przeniesiono ilościowo do kolby miarowej za pomocą 1% kwasu L-askorbinowego rozpuszczonego w metanolu (HPLC). Próby przed analizą chromatograficzną odwirowano przy użyciu wirówki MPW-260R (Warszawa, Polska) (18000 × g; 20 min.; 4°C) i przesączono przez filtr PTFE-L o średnicy porów 0,22 μm. Próby przed dozowaniem na kolumnę były przechowywane w temperaturze 4°C.

Do rozdzielania zastosowano kolumnę Cosmosil 5C₁₈ – MS – II 250 × 4,6 mm ID, 5 μm firmy Nacalai Tesque, Inc. (Kyoto, Japonia). Faza mobilna składała się z dwóch eluentów: A – 2% (v/v) wodny roztwór kwasu octowego oraz B – 100% metanol, szybkość przepływu 1 ml · min⁻¹. Analiza chromatograficzna trwała 50 minut przy następującym układzie eluentów: eluent A – 0 min 95%; 10 min 70%; 25 min 50%; 35 min 30%; 40 min 95%; min 95% do końca analizy. Zawartość związków polifenolowych w nalewkach oznaczono na podstawie krzywych wzorcowych dla następujących standardów związków fenolowych: kwas salicylowy, kwas protokatechowy, katechina, kwas hipurowy, kwas ferulowy, apigenina, epikatechina, kwas waniliowy, kwas kawowy, rutyna, kemferol, kwas *p*-kumarowy, kwas elagowy, naryngenina, florydżyna, kwercetyna, kwas chlorogenowy, kwas galusowy, kwas 4-hydroksybenzoesowy, mirycetyna.

Analiza sensoryczna

Nalewki oceniono organoleptycznie, stosując metodę profilowania sensorycznego [PN-EN ISO 13299:2016-05].

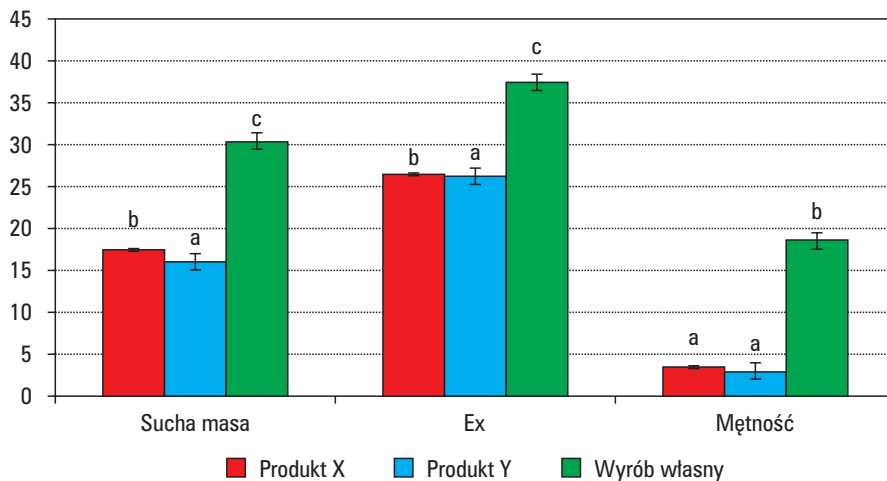
Analiza statystyczna

Badane produkty analizowano w trzech powtórzenia ($n = 3$). Uzyskane wyniki poddano statystycznej analizie danych z użyciem komputerowego programu Statistica 13.1 i wyrażono jako średnia \pm błąd standardowy. Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji. Istotność różnic między wartościami średnimi została określona testem Duncana przy $P < 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Tarninówka jest popularnym napojem cenionym przez wielu konsumentów. Zawiera w swoim składzie oprócz charakterystycznego bukietu smakowo-zapachowego bogactwo związków bioaktywnych.

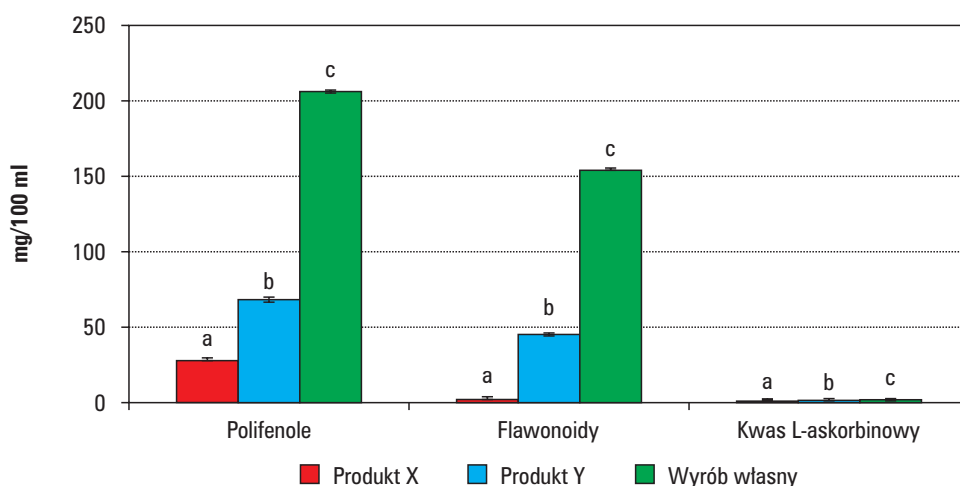
Największą zawartość suchej masy, ekstraktu ogólnego oraz mętności oznaczono w tarninówce własnego wyrobu (ryc. 3), co mogło być spowodowane wykorzystaniem większej ilości surowca, a tym samym większym wyekstrahowaniem do nalewki związków z owoców. Istotnie statystycznie mniejszą zawartością (jednocześnie najmniejszą) charakteryzował się Produkt Y.



Ryc. 3. Zawartość suchej masy [g/100 g], ekstraktu ogólnego [%] oraz mętności [NTU] analizowanych nalewek. Średnia \pm błąd standardowy. Te same litery przy poszczególnych wyróżnikach oznaczają brak różnic przy $P < 0,05$.

Fig. 3. The content of dry matter [g/100 g], total extract [%] and turbidity [NTU] of the analyzed tinctures. Mean \pm SE. The same letters next to individual discriminants mean no statistically significant differences at $P < 0.05$.

Nalewki z tarniny zawierały znaczną ilość związków bioaktywnych. Największą zawartością polifenoli ogółem, flawonoidów ogółem oraz kwasu L-askorbinowego charakteryzowała się nalewka wyrobu własnego. Mogło być to spowodowane największą zawartością składników ekstraktowych w tym produkcie (ryc. 3). Istotnie statystycznie mniejszą zawartością (kilkakrotnie) cechował się produkt Y, przy czym zawartość oznaczanych składników była istotnie statystycznie większa (ponad dwukrotnie) niż w Produkcie X (ryc. 4). Istotne statystycznie różnice w zawartości tych związków przeciwutleniających w produktach handlowych były odmienne niż wyniki prezentowane na rycinie 3.



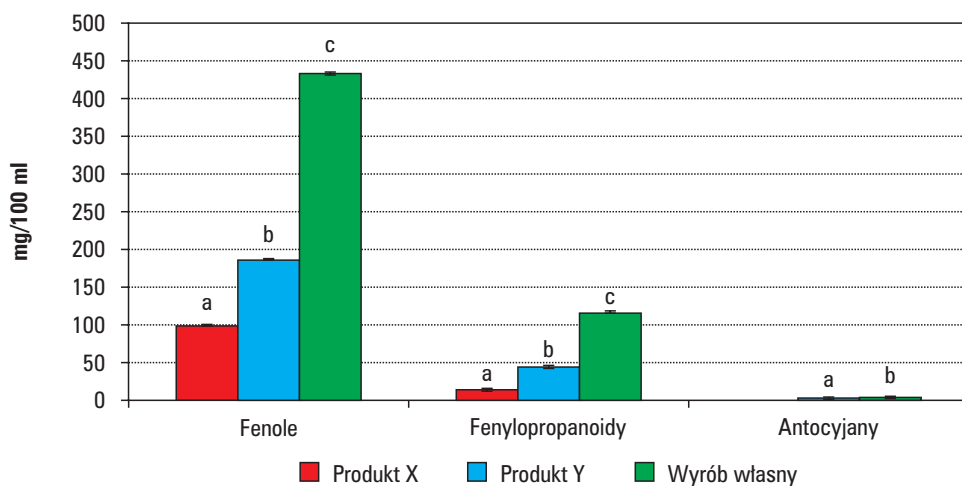
Ryc. 4. Zawartość polifenoli ogółem [mg katechin], flawonoidów ogółem [mg katechin] oraz kwasu L-askorbinowego [mg] w 100 ml ocenianych nalewek. Średnia±błąd standardowy. Te same litery przy poszczególnych wyróżnikach oznaczają brak różnic przy $P < 0,05$

Fig. 4. The content of total phenolic [mg catechin], total flavonoids [mg catechin] and L-ascorbic acid [mg] in 100 ml of the analyzed tinctures. Mean±SE. The same letters next to individual discriminants mean no statistically significant differences at $P < 0.05$

Zawartość polifenoli ogółem w owocach śliwy tarniny zgodnie z badaniami Sikory i in. [2013] wynosiła od ok. 55 do 86 mg/g suchej masy. Podobną wartość, ponad 80 mg/g, otrzymali Barros i in. [2010] w swoich badaniach. Zawartość ta jest znacznie większa niż w ocenianych produktach handlowych. Mogło to być spowodowane mniejszym udziałem surowca w procesie technologicznym. Żaden producent nie deklarował, ile zużył surowca do wytworzenia swoich wyrobów. Podczas produkcji nalewki z owoców pigwy zawartość polifenoli ogółem w nalewce była ponad czterokrotnie mniejsza niż w świeżym surowcu [Narwojsz i in. 2012]. Z kolei nalewka z owoców rokitnika w porównaniu z sokiem ze świeżych owoców tego owocu cechowała się ponad 40-krotnie mniejszą zawartością polifenoli ogółem [Stenka i Wilczyńska 2017]. Podobną ilość

polifenoli ogółem, jak otrzymana w wyrobie własnym, uzyskali Sokół-Łętowska i in. [2014] dla nalewki z aronii, natomiast podobną ilość polifenoli ogółem jak w Produkcie X - dla nalewek otrzymanych z derenia czy malin.

Zawartość flawonoidów ogółem w owocach tarniny wynosiła ponad 8 mg/g suchej masy i była to zawartość ponadtrzykrotnie mniejsza niż w owocach dzikiej róży [Barros i in. 2010]. W badaniach Popović i in. [2020] oznaczyli zawartość flawonoidów ogółem od ok. 20 do ok. 50 mg/100 g suchego surowca w zależności od miejsca zbioru. Zawartość witaminy C w mrożonych owocach śliwy tarniny w badaniach przeprowadzonych przez Sikorę i in. [2013] była na poziomie ok. 20 mg/100 g surowca, a ok. 130 mg/100 g suchej masy. Z kolei w badaniach Ruiz-Rodriguez i in. [2014] owoce śliwy tarniny zawierały witaminę C między 5,14 a 15,35 mg w 100 g świeżej masy. Zawartość witaminy C w nalewce z rokitnika w porównaniu z sokiem ze świeżych owoców była ok. 37 razy mniejsza [Stenka i Wilczyńska 2017]. Ekstrahowalność witaminy C do nalewek w porównaniu z surowcem pozostawała nieznaczna.



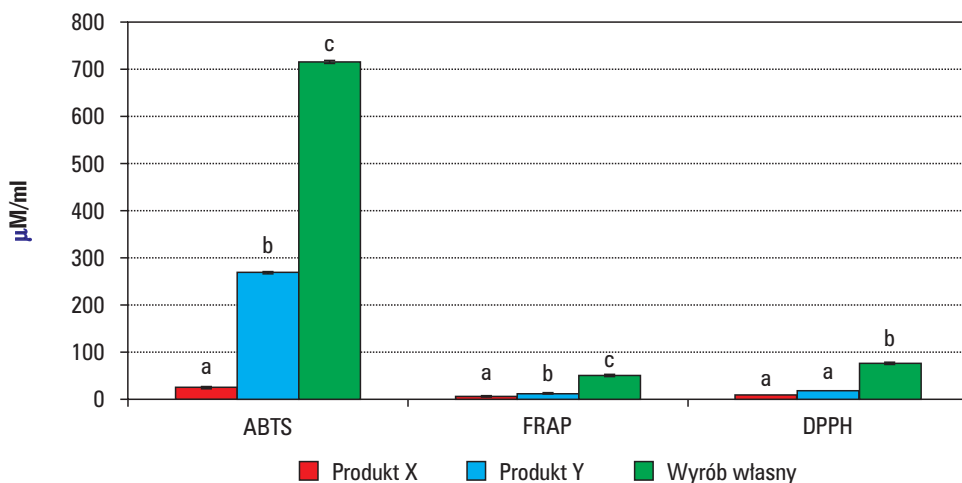
Ryc. 5. Sumaryczna zawartość fenoli [mg kwasu chlorogenowego], fenylopropanoidów [mg kwasu kawowego] oraz antocyjanów [mg cyjanidyno-3-glukozyd] w 100 ml ocenianych nalewek. Średnia±błąd standardowy. Te same litery przy poszczególnych wyróżnikach oznaczają brak różnic przy $P < 0,05$

Fig. 5. The content of total phenolic [mg chlorogenic acid], phenylpropanoids [mg caffeic acid] and anthocyanins [mg cyanidin 3-glucoside] in 100 ml of the analyzed tinctures. Mean±SE. The same letters next to individual discriminants mean no statistically significant differences at $P < 0.05$

Podobnie kształtowała się sumaryczna zawartość wybranych grup związków fenolowych (ryc. 5) w ocenianych nalewkach jak zaprezentowana na rycinie 4. Największą zawartość (istotnie statystycznie) związków fenolowych oznaczono w tar-

ninówce wyrobu własnego - produkt ten zawierał ok. 10% więcej składników ekstraktowych w porównaniu z produktami handlowymi (ryc. 3). Ilość oznaczanych składników była ponaddwukrotnie większa niż w Produkcie Y. Z kolei zawartość oznaczanych składników w Produkcie X była istotnie statystycznie mniejsza niż w Produkcie Y. Zawartość antocyjanów w Produkcie Y była poniżej detekcji urządzenia.

Nalewki analizowane przez Sokół-Łętowską i in. [2014] charakteryzowały się znacznie mniejszą zawartością fenoli, niezależnie od surowca, z którego były wytworzone. Ta duża różnica mogła być spowodowana odmienną metodą analityczną. Mrożone owoce śliwy tarniny zawierały ponad 60 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ surowca antocyjanin [Sikora i in. 2013]. Z kolei nalewki z płatków róży zawierały od kilku do kilkuset mg antocyjanin w 100 ml nalewki w zależności od odmiany i metody produkcji wyrobów [Schmitzer i in. 2019].



Ryc. 6. Aktywność przeciwutleniająca względem rodnika ABTS [μM troloxu eq] oraz DPPH [μM troloxu eq], a także zdolność redukcji jonów żelaza FRAP [μM Fe^{2+}] w 1 ml ocenianych nalewek. Średnia \pm błąd standardowy. Te same litery przy poszczególnych wyróżnikach oznaczają brak różnic przy $P < 0,05$

Fig. 6. Antioxidant activity against ABTS radical [μM troloxu eq] and DPPH [μM troloxu eq] as well as ferric ion reducing parameter FRAP in 100 ml of the analyzed tinctures. Mean \pm SE. The same letters next to individual discriminants mean no statistically significant differences at $P < 0.05$

Tarninówki wykazywały dużą aktywność przeciwutleniającą zwłaszcza wobec rodnika ABTS. Największą aktywność przeciwutleniającą względem tego rodnika wykazała nalewka wyrobu własnego (ryc. 6) - była ona ponad dwukrotnie większa niż w Produkcie Y. Produkt X wykazywał istotnie statystycznie najmniejszą aktywność

względem rodnika ABTS, znacznie mniejszą niż w pozostałych wyrobach. Zaobserwowano mniejsze różnice w aktywności przeciwutleniającej względem rodnika DPPH i w zdolności redukcji jonów żelaza w produktach rynkowych.

Aktywność przeciwutleniająca świeżych owoców śliwy tarniny, zgodnie z badaniami Sikory i in. [2013], kształtowała się na poziomie ponad 40 μM Troloxu/g surowca. Nowak i in. [2019] badający ekstrakty alkoholowe, m.in. z owoców czarnego bzu, uzyskali aktywność przeciwutleniającą względem rodnika ABTS na poziomie kilku mg Troloxu/g surowca. Aktywność przeciwutleniająca względem rodnika DPPH nalewek z czerwonych owoców była od kilku- do kilkunastukrotnie większa niż badanych tarninówek i zależała głównie od surowca, z którego zostały wytworzone produkty. Największą charakteryzowała się nalewka z aronii (ponad 2000 μM Troloxu/100 ml nalewki) [Sokół-Łętowska i in. 2014]. Zdolność redukcji jonów żelaza owoców tarniny w badaniach przeprowadzonych przez Jabłońską-Ryś i in. [2009] znajdowała się na poziomie 14,2 $\mu\text{mol Fe}^{2+}$ /g suchej masy i była podobna do FRAP uzyskanego dla nalewek komercyjnych.

Tabela 1. Profil polifenoli [mg] w 100 ml ocenianych nalewek. Średnia \pm błąd standardowy

Table 1. Polyphenolic components [mg] in 100 ml of the analyzed tinctures. Mean \pm SE

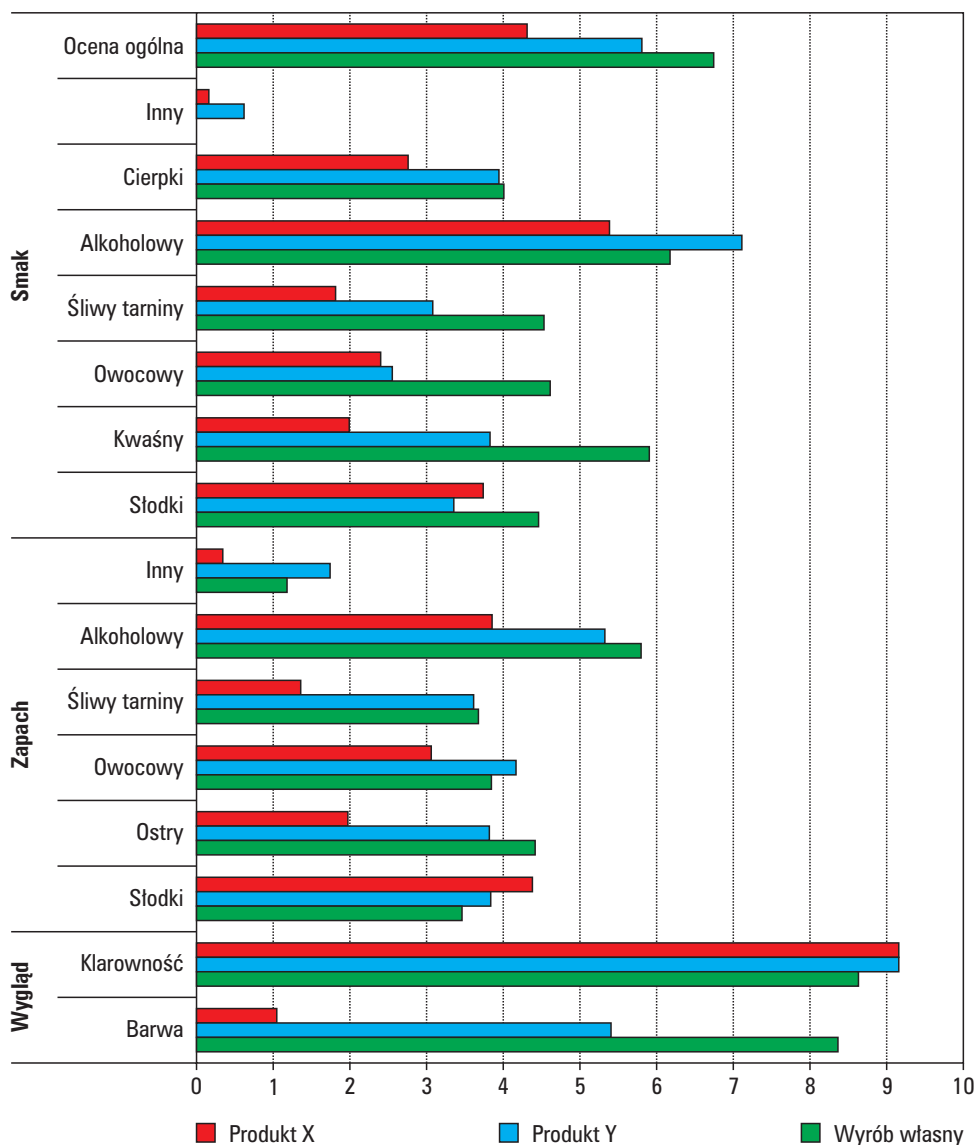
Produkt	Produkt X	Produkt Y	Wyrób własny
Kwas ferulowy	0,005 \pm 0,001 ^a	0,025 \pm 0,001 ^b	0,087 \pm 0,002 ^c
Kwas <i>p</i> -kumarowy	0,014 \pm 0,001 ^a	0,036 \pm 0,001 ^b	0,08 \pm 0,000 ^c
Kwas chlorogenowy	0,014 \pm 0,000 ^a	0,057 \pm 0,002 ^b	0,127 \pm 0,003 ^c
Kwas kawowy	0,061 \pm 0,000 ^a	0,531 \pm 0,002 ^b	1,854 \pm 0,000 ^c
Mirycetyna	0,005 \pm 0,000 ^a	0,058 \pm 0,001 ^b	0,073 \pm 0,000 ^c
Kwas elagowy	0,014 \pm 0,000 ^a	n.d.	0,021 \pm 0,000 ^b

Te same litery w wierszach oznaczają brak różnic przy $P < 0,05$.

W nalewkach z owoców śliwy tarniny zidentyfikowano kilka związków fenolowych (tabela 1), przy czym istotnie statystycznie największe ilości w tarninówce wyrobu własnego (co najmniej dwukrotnie większa zawartość zidentyfikowanych polifenoli, z wyjątkiem mirycetyny, w stosunku do Produktu Y). Istotnie statystycznie najmniejszą zawartość polifenoli w porównaniu z pozostałymi analizowanymi produktami oznaczono w Produkcie X. Największą ilość oznaczono kwasu kawowego niezależnie od producenta.

Veličković i in. [2014] w swoich badaniach na tarkach zidentyfikowali podobne polifenole jak przedstawione w niniejszej pracy, m.in. kwas neochlorogenowy, kwas kawkowy, mirycetynę. Z kolei Popović i in. [2020] wskazali w owocach śliwy tarniny

następujące związki fenolowe, m.in. kwas neochlorogenowy, kwas *p*-kumaroilo chinowy, kwas chlorogenowy, kwercetyno-3-galaktozyd, kwercetyno-3-glukozyd, kwercetyno-3-rutynosyd, kwercetynę, cyjanidyno-3-glukozyd, cyjanidyno-3-rutynozyd, peonidyno-3-glukozyd, peonidyno-3-rutynozyd.



Ryc. 7. Średnia z oceny profilowania sensorycznego ocenianych nalewek

Fig. 7. Average of sensory evaluation profiling analyzed tinctures

Wszystkie oceniane nalewki w opini respondentów były klarowne (ryc. 7). Najbardziej intensywną barwą cechował się wyrób własny, a najmniej Produkt X. Najmocniej wyczuwalny zapach owoców tarniny był w nalewce wyrobu własnego, przy jednoczesnym najintensywniej wyczuwalnym zapachu ostrym i alkoholowym, a najmniej intensywnym słodkim. Również tarninówka wyrobu własnego cechowała się najintensywniejszym smakiem owoców tarniny przy jednocześnie najlepiej wyczuwalnym smaku owocowym, słodkim, kwaśnym i cierpkim. Nalewka wyrobu własnego charakteryzowała się najbardziej wyrazistymi wyróżnikami oceny sensorycznej, co mogło przyczynić się do otrzymania przez nią najwyższej oceny ogólnej. Najniższą ocenę ogólną otrzymał Produkt X. W większości ocenianych parametrów fizykochemicznych produkt ten cechował się najniższymi wynikami.

Wnioski

Nalewki z owoców śliwy tarniny cechowały się dużą różnorodnością związków bioaktywnych i zostały pozytywnie ocenione przez respondentów. Największą koncentrację analizowanych związków oznaczono w wyrobie własnym. Produkt ten został również najlepiej oceniony przez zespół sensoryczny. Nalewki komercyjne zawierały znacznie mniejszą ilość oznaczanych związków i otrzymały też niższą ocenę ogólną w ocenie sensorycznej. W nalewce wyrobu własnego oznaczono największą zawartość składników ekstraktowych, co mogło istotnie przyczynić się do uzyskanych wyników.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNiSW na działalność statutową

Literatura

- Amann G. 2009. Drzewa i krzewy. Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa.
- Ardestani A., Yazdanparast R. 2007. Antioxidant and free radical scavenging potential of *Achillea santolina* extracts. Food Chemistry, 104, 1041–1047.
- Barros L., Carvalho A., Sá Morais J.C.F.R., Ferreira I. 2010. Strawberry-tree, blackthorn and rose fruits: Detailed characterization in nutrients and phytochemicals with antioxidant properties. Food Chemistry, 120, 247–254.
- Benzie I.F.F., Strain J.J. 1996. The ferric reducing ability of plasam (FRAP) as a measure of „antioxidant power”: the FRAP assay. Analytical Biochemistry, 239, 70–76.
- Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT – Food Science and Technology, 28(1), 25–30.
- Dz. U. 2013 poz. 624. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 maja 2013 r. w sprawie szczegółowego sposobu wyrobu fermentowanych napojów winiarskich oraz metod analiz tych napojów do celów urzędowej kontroli w zakresie jakości handlowej.

- Fukumoto L., Mazza G. 2000. Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3597–3604.
- Jabłońska-Ryś E., Zalewska-Korona M., Kalbarczyk J. 2009. Antioxidant capacity, ascorbic acid and phenolics content in wild edible fruits. *Journal of Fruits and Ornamental Plant Research*, 17(2), 115–120.
- Klimczak I., Małecka M., Szlachta M., Gliszczyńska-Świgło A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 313–322.
- Koniuszy E. 2003. Śliwa tarnina (*Prunus spinosa* L.). *Aura*, 10(73), 3–4.
- Kossak S. 1995. Tarnina. *Echa Leśne*, 11(20), 26–27.
- Kozłowski J.-A., Wielgorz T., Cis J., Nowak G., Dawid-Pač R., Kuczyński S., Aszkiewicz E., Woźniak L. 2002. *Ziołowe królestwo*. Publicat SA, Poznań.
- Marszałek E., Scelina M. 2015. *Krzewmy krzewy*. Lasy Państwowe, Warszawa.
- Martowicz M., Kosiba M. 2017. Analiza fizykochemiczna kwiatów i owoców – tarniny krzewu, od którego pochodzi nazwa miata Tarnowa. *Tarnowskie Colloquia Naukowe. Nauki Techniczne i Ścisłe*, 4, 111–123.
- Narwojsz A., Borowska E.J., Borowski J., Piłat B. 2012. Ekstraktywność składników bioaktywnych w procesie otrzymywania nalewki z pigwy. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 45(3), 567–572.
- Nowak A., Zielonka-Brzezicka J., Muzykiewicz A., Martyniuk D., Tkacz M., Klimowicz A. 2019. Aktywność antyoksydacyjna alkoholowych ekstraktów z kwiatów i owoców bzu czarnego (*Sambucus nigra* L.). *Współczesne badania przyrodnicze i medyczne: zastosowania praktyczne. Wybrane zagadnienia*. Wydawnictwo Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań.
- Olechnowicz-Stępień W., Lamer-Zarawska E. 1992. *Rośliny lecznicze stosowane u dzieci*. Wydanie III poprawione i uzupełnione. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa.
- Olszewska M., Wolbiś M. 2001. Flavonoids from the flowers of *Prunus spinosa* L. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 58(2), 367–372.
- Palczewska W., Owczarek A. 2002. Tarnina – zapomniany surowiec farmaceutyczny. *Wiadomości Zielarskie*, 5(44), 12.
- Pisulewska E., Andrzejewska J., Fijołek M., Halarewicz A., Mederska M. 2015. *500 przypraw i ziół leczniczych*. Wyd. SBM Renata Gmitrzak, Warszawa.
- PN-90/A-75101:2002 Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie zawartości ekstraktu ogólnego.
- PN-EN 12143:2000 Soki owocowe i warzywne. Oznaczenie zawartości substancji rozpuszczalnych metodą refraktometryczną.
- PN-EN 12145:2001 Soki owocowe i warzywne – Oznaczanie całkowitej suchej substancji – Metoda grawimetryczna oznaczania ubytku masy w wyniku suszenia.
- PN-EN 14130:2003. Artykuły żywnościowe – Oznaczenie witaminy C za pomocą HPLC.
- PN-EN ISO 13299:2016-05. Analiza sensoryczna – Metodyka – Ogólne wytyczne ustalania profilu sensorycznego.

- Popović B.M., Blagojević B., Pavlović R.Ž., Mičić N., Bijelić S., Bogdanović B., Mišan A., Duarte C.M.M., Serra A.T. 2020. Comparison between polyphenol profile and bioactive response in blackthorn (*Prunus spinosa* L.) genotypes from north Serbia – from raw data to PCA analysis. *Food Chemistry*, 302, 125373.
- Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 1231–1237.
- Ruiz-Rodríguez B.M., de Ancos B., Sánchez-Moreno C., Fernández-Ruiz V., de Cortes Sánchez-Mata M., Cámara M., Tardío J. 2014. Wild blackthorn (*Prunus spinosa* L.) and hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) fruits as valuable sources of antioxidants. *Fruits*, 69(1), 61–73.
- Schmitzer V., Mikulic-Petkovsek M., Stampar F. 2019. Traditional rose liqueur. A pink delight rich in phenolics. *Food Chemistry*, 272, 434–440.
- Senderski M.E. 2015. *Prawie wszystko o ziołach i ziołolecznictwie*. Wydawnictwo Mateusz E. Senderski, Podkowa Leśna.
- Sikora E., Bieniek M.I., Borczak B. 2013. Composition and antioxidant properties of fresh and frozen stored blackthorn fruits (*Prunus spinosa* L.). *Acta Scientiarum Polonorum, ser. Technologia Alimentaria*, 12(4), 365–372.
- Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventós R.M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology. Oxidants and Antioxidants*, 299, 152–178.
- Sokół-Łętowska A., Kucharska A.Z., Wińska K., Szumny A., Nawirska-Olszańska A., Mizgier P., Wyspiańska D. 2014. Composition and antioxidant activity of red fruit liqueurs. *Food Chemistry*, 157, 533–539.
- Stenka B., Wilczyńska A. 2017. Ocena wybranych parametrów fizykochemicznych owoców i przetworów z rokitnika. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 98(4), 340–344.
- Veličković J.M., Kostić D.A., Stojanović G.S., Mitić S.S., Mitić M.N., Randelović S.S., Đorđević A.S. 2014. Phenolic composition, antioxidant and antimicrobial activity of the extracts from *Prunus spinosa* L. fruit. *Hemijska industrija*, 68(3), 297–303.
- Wielgorz T. 2008. *Wielka księga ziół polskich*. Wyd. Elipsa, Warszawa.
- Zhishen J., Mengcheng T., Jianming W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64, 555–559.

Summary

Blackthorn is a shrub that provides many valuable herbal raw materials, including fruits, flowers, leaves, and twigs. Its fruits have been used for food purposes for a very long time. A liqueur made of its fruits was and still is a popular and valued drink. Two commercial liqueurs and a home-made one were assessed as part of the pre-

sented research. They were tested for their physical properties, including extract content and turbidity, and also for their selected health-promoting properties and sensory features. Among the liqueurs compared, the home-made one had the highest contents of the analyzed health-promoting compounds and received the highest scores in the consumer assessment.

Część 2

Żywność o właściwościach prozdrowotnych

Skład chemiczny i walory prozdrowotne nasion, oleju i mąki z konopi siewnych (*Cannabis sativa* L.)

Halina Gambuś, Dorota Litwinek, Renata Sabat, Anna Wywrocka-Gurgul, Katarzyna Szary-Sworst, Jakub Baczyński

Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. W pracy przedstawiono skład chemiczny oraz wielokierunkową aktywność funkcjonalną nasion konopi siewnych (*Cannabis sativa* L.), oleju z tych nasion oraz odtłuszczonej mąki konopnej, która jest dostępna w handlu jako surowiec bezglutenowy. Udokumentowano dużą wartość odżywczą oraz niezaprzeczalne walory prozdrowotne wyżej wymienionych produktów, stosowanych samodzielnie, jak również w mieszankach z mąką pszenną.

Słowa kluczowe: nasiona konopi • olej konopny • mąka konopna • skład chemiczny • walory prozdrowotne

Pochodzenie i charakterystyka konopi

Konopie siewne (*Cannabis sativa* L.) to rośliny uprawne, rozpowszechnione niemalże na całym świecie, zaliczane do rodziny konopiowatych (*Cannabaceae*), rodzaju *Cannabis*.

Konopie wywodzą się z Azji Środkowej. W wiekach średnich trafiły do Afryki Północnej, gdzie początkowo były uprawiane wyłącznie w celach narkotycznych. Jednak największy rozwój uprawy konopi odnotowano w XVII w., kiedy to w Europie zwiększyło się zapotrzebowanie na ich włókno, stanowiące niezbędny surowiec do produkcji wyposażenia żeglarskiego [Woyke i Muśnicki 1999].

Znaczenie gospodarcze konopi opiera się na wykorzystaniu ich przydatności jako roślin włóknistych, oleistych, a także rolniczych. Z całą pewnością najistotniejsze do tej pory były jednak właściwości włókniste, umożliwiające pozyskiwanie przędzy

zbliżonej do lnianej oraz włókna powroźniczego. Unikatową cechą włókna konopi jest odporność na procesy gnilne, co zapewnia jego przydatność w wyrobie przedmiotów narażonych na dużą wilgotność. Włókno zieleńcowe, uzyskiwane w procesie przerobu surowej słomy konopnej, jest natomiast powszechnie wykorzystywanym materiałem izolacyjnym i papierniczym [Woyke i Muśnicki 1999].

Mimo że lecznicze właściwości oleju z konopi są niezaprzeczalne, roślin tych oficjalnie nie uprawia się na cele oleiste. Nasiona, z których pozyskuje się olej, stanowią jedynie uboczny plon konopi uprawianych na włókno. Podejmuje się jednak próby mające na celu osiągnięcie zadowalającego plonu nasion konopi (0,5–1,5 t/ha), cechującego się zawartością oleju dobrej jakości [Höppner i Menge-Hartmann 1994].

Konopie uznawane są za rośliny najbardziej przyjazne środowisku, gdyż ich uprawa nie wymaga stosowania pestycydów, same zaś działają podobnie do retardantów, hamując rozwój niektórych chwastów. Dodatkowo konopie, dzięki dużej zawartości węglowodorów terpenowych, takich jak: limonen czy pineny, skutecznie odstraszaają szkodniki, np. stonkę ziemniaczaną, hamując przy tym rozwój nicieni glebowych. Stąd rośliny te zalicza się do silnych owadzych repelentów [Mc Partland 1997; Woyke i Muśnicki 1999].

Cel pracy

Celem pracy było udokumentowanie dużej wartości odżywczej i niezaprzeczalnych walorów prozdrowotnych nasion konopi siewnych (*Cannabis sativa* L.), oleju z tych nasion oraz odtłuszczonej mąki konopnej.

Skład chemiczny nasion konopi

Nasiona konopi, zwane również orzeszkami, przeciętnie zawierają 20–25 g/100 g białka, 20–30 g/100 g węglowodanów, 10–15 g/100 g błonnika oraz 25–35 g/100 g tłuszczu, którego zawartość w niektórych odmianach może jednak dochodzić do 40 g/100 g [Theimer i Mölleken 1995; Hous i in. 2010; Leonard i in. 2020]. W orzeszkach konopi uprawianych na północy odnotowuje się 6–7 g/100 g wzrost zawartości tłuszczu, względem orzeszków konopi południowych. Nasiona są niezwykle bogatym źródłem składników mineralnych, takich jak: magnez, potas, fosfor, wapń czy siarka [Jones 1995; Wirschafter 1995]. Zawierają również żelazo i niezbędny, z punktu widzenia metabolizmu tłuszczów, czynnik enzymatyczny – cynk [Erasmus 1993; Deferne i Pate 1996; Woyke i Muśnicki 1999; Pojć 2015, Leonard i in. 2020]. Istotnym faktem jest brak obecności w orzeszkach halucynogennych kanabinoli, występujących głównie w żywicznej wydzielinie gruczołów liściowych konopi [Woyke i Muśnicki 1999; Apostol 2017].

Z punktu widzenia żywienia człowieka nasiona konopi wykazują właściwości dietetyczne, dzięki dużej zawartości błonnika, prowitaminy A, a także wysoce pożądanemu składowi tłuszczu i białka [Woyke i Muśnicki 1999]. Białko orzeszków zaliczane jest do białek globulinowych, a zawartość 8 aminokwasów egzogennych, niezbędnych człowiekowi, sprawia, że jest wysoko przyswajalne przez organizm. Cechy te sprawiają, że białko konopne przypomina swoją budową albuminy z białka jaja kurzego, a także te znajdujące się we krwi ludzkiej [St Angelo i in. 1968; Wang i Xiong 2019]. W oleju konopnym, pozyskiwanym przez tłoczenie nasion, kwasy linolowy i linolenowy występują w proporcji 3:1, która uważana jest za najbardziej optymalną w żywieniu człowieka [Deferne i Pate 1996; Leonard i in. 2020]. Na szczególną uwagę spośród kwasów tłuszczowych występujących w oleju konopnym zasługuje wielonienasycony kwas γ -linolenowy (GLA), należący do grupy kwasów tłuszczowych omega-6. GLA wykazuje szerokie spektrum bioaktywnych właściwości w organizmie, stąd jego spożycie winno być codzienne. Należy jednak pamiętać, że zawartość kwasu γ -linolenowego różni się w zależności od poszczególnych odmian konopi, a u większości odmian tropikalnych kwas ten niemal nie występuje [Deferne i Pate 1996; Woyke i Muśnicki 1999; Cerino i in. 2020].

Olej z konopi jako cenny składnik prozdrowotny

Nasiona większości odmian konopi zawierają 25–35 g/100 g oleju. Należy jednak zaznaczyć istnienie odmian o zwiększonej zawartości tłuszczu, jak na przykład uprawiana w Rosji „olifera”, w której odnotowano 40 g/100 g jego udziału [Smali 1979; Mathieu 1980], bądź odmiana chińska nieco przekraczająca tę wartość [Jones 1995].

Olej z nasion konopi pozyskuje się podobnie do oleju z nasion lnu. Kolor oleju konopnego zależy od sposobu jego otrzymywania. Tłoczony na zimno ma barwę zielonkawożółtą, wyciskany na gorąco – ciemnozieloną, a otrzymywany poprzez ekstrakcję – brązowożółtą [Jamieson 1943; Szelağ 1975]. Ze zdrowotnego punktu widzenia najlepszą metodą otrzymania oleju z konopi jest tłoczenie na zimno. Wydajność tłoczenia jest wprawdzie znacznie mniejsza niż wydajność ekstrakcji, niemniej jednak degradacyjne zmiany w oleju są minimalizowane. Aby zachować natywne właściwości oleju, należy wystrzegać się jego dalszej rafinacji [Deferne i Pate 1996]. Zabiegiem przynoszącym dodatkową korzyść w postaci zwiększenia stężenia tokoferoli oraz karotenoidów jest poddanie oleju działaniu mikrofal [Oomah i in. 2002].

Badania dotyczące składu oleju z nasion konopi wskazują na niezwykle dużą zawartość (70–80 %) wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, przy jednocześnie małej ilości kwasów nasyconych – poniżej 10% [Weil 1993; Karlovansky i Marthné-Schill 1994; Höppner i Menge-Hartmann 1994; Theimer i Mölleken 1995; Wirtschafter 1995; Apostol i in. 2015; Cerino i in. 2020]. Spośród nienasyconych kwasów tłuszcz-

czowych występujących w oleju konopnym dwa są w znacząco większych ilościach – kwas linolowy i α -linolenowy. Stanowią one odpowiednio 50–70% i 15–25% wszystkich kwasów tłuszczowych znajdujących się w nasionach konopi [Rumyantseva i Lemeshev 1994; Theimer i Mölleken 1995; Frassinetti i in. 2018]. Wzajemny stosunek wspomnianych kwasów tłuszczowych (3:1) jest uważany za unikatowy wśród wszystkich znanych olejów [Erasmus 1993; Deferne i Pate 1996; Apostol 2017].

Olej z konopi może być również traktowany jako źródło kwasu γ -linolenowego, gdyż jego zawartość sięga 3–6% [Theimer i Mölleken 1995]. W organizmie ludzkim GLA najczęściej pochodzi z kwasu linolowego i jest pośrednikiem w tworzeniu długołańcuchowych kwasów tłuszczowych oraz eikozanoidów. Eikozanoidy zaś odpowiadają za szereg istotnych przemian w organizmie, począwszy od kontroli procesów zapalnych, poprzez napięcie naczyń krwionośnych, skończywszy na inicjowaniu skurczów podczas porodu. Ponieważ metaboliczna konwersja LA do GLA przebiega powoli, a proces starzenia bądź niektóre choroby (np. nadciśnienie, cukrzyca) powodują dodatkowe niedobory GLA, często zaleca się bezpośrednią suplementację kwasem γ -linolenowym [Horrobin 1990a; 1990b]. Oprócz wspomnianych właściwości GLA łagodzi również objawy łuszczycy, atopowego zapalenia skóry [Callaway i in. 2005] oraz mastalgii i jest pomocne w leczeniu zaburzeń sercowo-naczyniowych, immunologicznych czy nawet psychiatrycznych [Horrobin 1990a; 1990b; 1992]. Obok GLA olej z nasion konopi zawiera w swym składzie SDA, czyli kwas stearydynowy. Kwas stearydynowy stanowi pierwszy metabolit kwasu α -linolenowego i jest prekursorem w procesie biosyntezy długołańcuchowych kwasów tłuszczowych z grupy omega-3 [Callaway i in. 1996; Guil-Guerrero 2007; Kiralan i in. 2010].

Na szczególną uwagę zasługuje także związek CBD, czyli kannabidiol. Jego obecność jest istotna ze względu na udowodnione właściwości przeciwdrgawkowe, przeciwpadaczkowe i przeciwbakteryjne [Frenczy i in. 1958; Karier i in. 1973]. Ponadto kannabidiol wykazuje silne działanie przeciwzapalne, wpływając na metabolizm arachidonianu w organizmie [Formukong i in. 1988]. Chociaż poziom zawartości CBD w oleju z nasion konopi jest zazwyczaj niski, nie przeszkadza to w generowaniu wymiernych korzyści zdrowotnych [Leizer i in. 2000].

Innym składnikiem oleju z nasion konopi o udokumentowanych walorach prozdrowotnych jest P-sitosterol. Związek ten odznacza się działaniem przeciwwirusowym, przeciwgrzybiczym, przeciwzapalnym [Malini i Vanithakumari 1990]. Nawet przy niewielkich stężeniach P-sitosterol jest efektywny w zwalczaniu hipercholesterolemii, blokując wchłanianie cholesterolu poprzez jego krystalizację i koprecypitację [Mattson i in. 1982].

Przy omawianiu składników biologicznie aktywnych zawartych w oleju nie sposób również nie wspomnieć o tokoferolach. Ich antyoksydacyjne właściwości zostały szeroko zbadane i poznane w ciągu ostatnich lat. Jednakże tradycyjna suplementacja witaminą E skupia się głównie na formie α -tokoferolu, pomijając formę γ . To

właśnie ta druga jest dominującą konfiguracją występującą u wielu roślin, w tym także u konopi. Ponadto γ -tokoferol jest bardziej skuteczny niż jego izomer α w zapobieganiu chorobie niedokrwiennej serca [Wolf 1997; Frassinetti i in. 2018]. Wprawdzie obie izomeryczne formy tokoferoli wykazują aktywność jako przeciwutleniacze, lecz ich odmienne ścieżki metaboliczne różnicują je ze względu na specyficzne oddziaływania [Leizer i in. 2000]. W przeciwieństwie do α -tokoferolu forma γ swoje działanie antyoksydacyjne wykazuje nawet przy stężeniach poniżej 50 mg/kg [Lampi i in. 1997]. Co ważniejsze, prawdopodobnie najbardziej interesującą aktywnością γ -tokoferolu jest jego zdolność do działania jako czynnik przeciwnowotworowy, zwłaszcza w odniesieniu do nowotworów jelita grubego [Stone i Papas 1997].

W oleju z nasion konopi potwierdzono również obecność związków terpenowych, z których najobficiej występującymi były: β -kariofilen i myrcen. Obecność tych związków jest pożądana z uwagi na ich działanie na organizm ludzki. Mianowicie β -kariofilen wykazuje cechy przeciwzapalne i cytoprotekcyjne, natomiast myrcen jest przeciwutleniaczem. Oprócz terpenów w oleju konopnym odnaleźć można salicylan metylu, bliski budową aspirynie (kwas acetylosalicylowy). Jego właściwości są więc zbliżone do farmakologicznych efektów osiągniętych za pomocą zażywania aspiryny, tj. działanie przeciwzapalne, przeciwgorączkowe oraz przeciwbólowe [Leizer i in. 2000].

Powyższe argumenty są zatem wyraźnym dowodem potwierdzającym prozdrowotne właściwości oleju z nasion konopi. Co więcej, olej ten jako składnik dobrze zbilansowanej diety spożywany w różnych postaciach nie wykazuje działań niepożądanych wskutek nadmiernej jego konsumpcji. Wynika to najprawdopodobniej z unikatowego stosunku kwasu linolowego do linolenowego, jakiego nie wykazują pozostałe oleje roślinne [Leizer i in. 2000].

Mąka konopna

Mąka konopna jest produktem powstającym z nasion konopi po procesach łuszczenia, mielenia i odtłuszczania w niskich temperaturach [Apostol i in. 2015]. To produkt bezglutenowy, o wysokiej wartości odżywczej. Zawiera ok. 29 g/100 g białka, 10 g/100 g tłuszczu, dużą ilość włókna surowego (ponad 30 g/100 g), w skład którego wchodzi: celuloza, lignina oraz hemicelulozy. Cukry ogółem stanowią średnio 3,4 g/100 g – głównie glukoza i ksyloza, w mniejszym stopniu arabinoza, mannoza, galaktoza i ramnoza, a popiół ok. 7,1 g/100 g [Folegatti i in. 2014].

Białko w mące konopnej jest lekkostrawne i zawiera 9 aminokwasów egzogennych. Składa się głównie z edestyny i albuminy, a wartością odżywczą przypomina białko jaja lub białko sojowe [Radocaj i in. 2014]. Ponadto mąka konopna jest doskonałym źródłem argininy (wpływającej na funkcjonowanie mięśni oraz układu odpornościowego), niezbędnej do prawidłowego rozwoju dzieci poniżej 1 roku życia, a także

kwasy glutaminowego [Callaway 2002]. Aminokwasem ograniczającym jest lizyna, której zawartość pozostaje deficytowa we wszystkich nasionach roślin oleistych [Folegatti i in. 2014].

Mąka z nasion konopi jest źródłem nienasyconych kwasów tłuszczowych, niezbędnych ludzkiemu organizmowi m.in. do tworzenia błon komórek nerwowych. NNKT służą także jako substraty w biochemicznych procesach tworzenia neuroprzekazników takich jak prostaglandyny, leukotrieny czy eikozanoidy [Apostol i in. 2015; Apostol i in. 2017]. W tłuszczu mąki konopnej wykryto obecność tokoferoli i tokotrienoli (witamina E), będących związkami o silnym działaniu przeciwutleniającym [Folegatti i in. 2014; Cerino i in. 2020].

Mąka ta odznacza się właściwościami funkcjonalnymi dzięki dużej zawartości związków fenolowych [Worobiej i in. 2015], jak np. kwasu ferulowego czy kofeiny, chlorofilu, a także karotenoidów o właściwościach antykanцерогенных i antyutleniających. Nie można również pominąć obecności następujących witamin: A, K₁, D₂, B₁, B₂, B₃, a także witaminy C i koenzymu Q10 [Folegatti i in. 2014; Leonard i in. 2020]. Dodatkowo mąka konopna cechuje się zwiększonym, w porównaniu z innymi mąkami, występowaniem takich makroelementów jak magnez i wapń oraz mikroelementów: żelaza, cynku, miedzi, manganu [Pojić i in. 2015].

Mąka z nasion konopi charakteryzuje się większą aktywnością amylolytyczną niż mąka pszenna [Bolatova 2015]. Dodatek mąki konopnej do mąki pszennej może skutkować zwiększeniem początkowej temperatury kleikowania oraz opóźnieniem wytworzenia i plastyfikacji kompleksu skrobia-białko. To zaś ma bezpośredni wpływ na zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej ciasta, poprzez spowolnienie zatrzymywania pęcherzyków gazu [Wang i in. 2013].

Mąka konopna jako produkt bezglutenowy może powodować rozcieńczenie frakcji glutenowej, odpowiedzialnej za właściwości lepkością i siłę ciasta pszenne. Mimo to wykazano, że jej dodatek skutkuje polepszeniem parametrów farinograficznych ciasta pszenne, tym większym, im większy był jej udział – nie przekraczając przy tym progu 20% [Pojić i in. 2015]. Przy 10% udziale mąki konopnej odnotowano również znaczne skrócenie czasu rozwoju ciasta pszenne [Hrušková i in. 2013].

Podsumowując, mąka z nasion konopi jest produktem o niebagatelnej wartości odżywczej. Żywność wyprodukowana przy jej udziale wzbogacona zostaje w liczne składniki prozdrowotne, dużą ilość lekkostrawnego białka o niemal pełnym profilu aminokwasowym, witaminy, składniki mineralne (często deficytowe w diecie, np. Fe, Ca), niezbędne człowiekowi kwasy tłuszczowe, a także cenny fizjologicznie błonnik pokarmowy [Folegatti i in. 2014; Radocaj i in. 2014; Pojić i in. 2015; Švec i Hrušková 2015]. Dodając mąkę konopną do innych mąk spożywczych, osiąga się spełnienie oczekiwań konsumentów w zakresie walorów żywieniowych gotowego produktu, przy jednoczesnym zachowaniu delikatnego smaku i subtelnie orzechowego aromatu [Leson 2006].

Wnioski

Wszystkie omówione w pracy surowce konopne, tj. nasiona konopi, olej z nasion konopi i odtłuszczona mąka konopna, mogą służyć do wzbogacania wybranych artykułów spożywczych, np. pieczywa. Wykazują one właściwości prozdrowotne dzięki dużej zawartości błonnika, prowitaminy A, a także wysoce pożądanemu składowi tłuszczu i białka. Jako surowce bezglutenowe mogą być stosowane w diecie i w produkcji artykułów bezglutenowych.

Literatura

- Apostol L., Popa M., Mustatea G. 2015. *Cannabis sativa* L. partially skimmed flour as source of bio-compounds in the bakery industry. *Romanian Biotechnological Letters*, 20(5), 10835–10844.
- Apostol L. 2017. Studies on using hemp seed as functional ingredient in the production of functional food products. *Journal of Ecoagritourism*, 13(1), 12–17.
- Bolatova Z. 2015. Baking quality of composite flour. LAP Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, Germany.
- Callaway J.C., Tennilä T., Pate D.W. 1996. Occurrence of “omega-3” stearidonic acid (cis-6, 9, 12, 15-octadecatetraenoic acid) in hemp (*Cannabis sativa* L.) seed. *Journal of the International Hemp Association*, 3(2), 61–63.
- Callaway J.C. 2002. Hemp as food at high latitudes. *Journal of Industrial Hemp*, 7(1), 105–117.
- Callaway J., Schwab U., Harvima I., Halonen P., Mykkanen O., Hyvonen P., Jarvinen T. 2005. Efficacy of dietary hempseed oil in patients with atopic dermatitis. *Journal of Dermatological Treatment*, 16(5), 87–94.
- Cerino P., Buonerba C., Cannazza G., D’Auria J., Ottoni E., Fulgione A., Di Stasio A., Pierri B., Gallo A. 2020. A Review of Hemp as Food and Nutritional Supplement. *Cannabis and Cannabinoid Research*. <https://doi.org/10.1089/can.2020.0001>
- Deferne J.L., Pate D.W. 1996. Hemp seed oil: A source of valuable essential fatty acids. *Journal of the International Hemp Association*, 3(1), 4–7.
- Erasmus U. 1993. *Fats that heal, fats that kill: the complete guide to fats, oils, cholesterol, and human health*. Book Publishing Company, Canada.
- Folegatti L., Rovellini P., Baglio D., De Cesare S., Fusari P., Venturini S., Cavalieri A. 2014. Chemical characterization of the flour obtained after cold pressing of *Cannabis sativa* L seed. *Rivista Italiana Delie Stostanze Grasse*, 91(2), 3–13.
- Formukong E.A., Evans A.T., Evans F.J. 1988. Analgesic and antiinflammatory activity of constituents of *Cannabis sativa* L. *Inflammation*, 12(4), 361–371.
- Frassinetti S., Moccia E., Caltavuturo L., Gabriele M., Longo V., Bellani L., Giorgi G., Giorgetti L. 2018. Nutraceutical potential of hemp (*Cannabis sativa* L.) seeds and sprouts. *Food Chemistry*, 262, 56–66.

- Frenczy L., Gracza L., Jakobey I. 1958. An antibacterial prepartum from hemp (*Cannabis sativa* L.) *Naturwissenschaften*, 45, 188.
- Guil-Guerrero J.L. 2007. Stearidonic acid (18:4n-3): metabolism, nutritional importance, medical uses and natural sources. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(12), 1226–1236.
- Horrobin D.F. 1990a. Gamma-linolenic acid: an intermediate in essential fatty acid metabolism with potential as an ethical pharmaceutical and as a food. *Revision Contemporary Pharmacothera*, 1, 1–45.
- Horrobin D.F. 1992. Nutritional and medical importance of gamma-linolenic acid. *Progress in Lipid Research*, 31(2), 163–194.
- Horrobin D.F. 1990b. *Omega-6 essential fatty acids*. Wiley-Liss, New York.
- House J.D., Naufeld J., Leson G. 2010. Evaluating the quality of protein from hemp seed (*Cannabis sativa* L.) products through the use of the protein digestibility-corrected amino acid score method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 11801–11807.
- Hrušková M., Švec I., Jurinova I. 2013. Chemometrics of wheat composites with hemp, teff, and chia flour: Comparison of rheological features. *International Journal of Food Science*, Article ID 968020.
- Höppner F., Menge-Hartmann U. 1994. Anbauversuche zur Stickstoffdüngung und Bestandesdichte von Faserhanf. *Landbauforschung Völkenrode*, 44(4), 314–324.
- Jamieson G.S. 1943. *Vegetable Fats and Oils*. Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Jones K. 1995. *Nutritional and medicinal guide to hemp seed*. Rainforest Botanical Laboratory. Gibsons BC, Canada.
- Karier R., Cely W., Turkanis S.A. 1973. The anticonvulsant activity of cannabidiol and cannabinol. *Life Sciences*, 13(11), 1527–1531.
- Karppinen S. 2003. *Dietary fibre components of rye bran and their fermentation in vitro*. Espoo, VTT Publications 500.
- Kiralan M., Gul V., Metin Kara S. 2010. Fatty acid composition of hempseed oils from different locations in Turkey. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 8(2), 385–390.
- Kralovansky U.P., Marthné-Schill J. 1994. Data composition and use value of hemp seed. *Novenytermeles*, 43(5), 439–446.
- Leizer C., Ribnicky D., Poulev A., Dushenkov S., Raskin I. 2000. The composition of hemp seed oil and its potential as an important source of nutrition. *Journal of Nutraceuticals, Functional and Medical Foods*, 2(4), 35–53.
- Leson G. 2006. Hemp foods in North America. *Journal of Industrial Hemp*, 11(1), 87–93.
- Malini T., Vanithakumari G. 1990. Rat toxicity studies with P-sitosterol. *Journal of Ethnopharmacology*, 28(2), 221–234.
- Mattson F.H., Grundy S.M., Crouse J.R. 1982. Optimizing the effect of plant sterols on cholesterol absorption in man. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 35(4), 697–700.
- Mc Partland J.M. 1997. Cannabis as repellent and pesticide. *Journal of the International Hemp Association*, 4(2), 87–92.
- Oomah B.D., Busson M., Godfrey D.V., Drover J.C.G. 2002. Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil. *Food Chemistry*, 76(1), 33–43.

- Pojić M., Dapcević-Hadnadev T., Hadnadev M., Rakita S., Brlek T. 2015. Bread supplementation with hemp seed cake: a by-product of hemp oil processing. *Journal of Food Quality*, 38(6), 431–440.
- Pyrzyńska E. 2014. Zalecenia żywieniowe i formy ich upowszechniania. *Zesz. Nauk. UEK* 927, 3, 75–86.
- Radocaj O., Dimić E., Tsao R. 2014. Effects of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil press-cake and decaffeinated green tea leaves (*Camelia sinensis*) on functional characteristics of gluten-free crackers. *Journal of Food Science*, 79(3), 318–325.
- Stone W.L., Papas A.M. 1997. Tocopherols and the etiology of colon cancer. *Journal of The National Cancer Institute*, 89(14), 1006–1014.
- Švec I., Hrušková M. 2015. Properties and nutritional value of wheat bread enriched by hemp products. *Potravinarstvo. Scientific Journal for Food Industry*, 9(1), 304–308.
- Świechowski Cz. 1997. Surowce dla przemysłu cukierniczego. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 45(5), 23–25.
- Szeląg F. 1975. Tłuszcze jadalne. *Towaroznawstwo produktów spożywczych*. Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa.
- Theimer R.R., Mölleken H. 1995. Analysis of the oil from different hemp cultivars – perspectives for economical utilization. In: *Bioresource Hemp*, 2nd edition. Nova-Institute, Rosenstr., Germany.
- Tomaszewska M., Bilka B., Grzesińska W., Przybylski W. 2014. Żywność funkcjonalna jako możliwość rozwoju polskich firm spożywczych. *Stowarzyszenie Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu. Zeszyty Naukowe*, 16(3), 293–298.
- Wang Q., Xiong Y.L. 2019. Processing, nutrition, and functionality of hempseed protein: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(4), 936–952.
- Wang Y.-Y., Norajit K., Kim M.-H., Kim Y.-H., Ryu G.-H. 2013. Influence of extrusion condition and hemp addition on wheat dough and bread properties. *Food Science and Biotechnology*, 22(1), 89–97.
- Weil A. 1993. Therapeutic hemp oil. *Natural Health*, 3, 10–12.
- Wirtshafter D. 1995. Nutrition of hemp seeds and hemp seed oil. In: *Bioresource Hemp*, 2nd edition. Nova-Institute, Rosenstr., Germany.
- Wolf G. 1997. Gamma-tocopherol: an efficient protector of lipids against nitric oxide-initiated peroxidative damage. *Nutrition Reviews*, 55(10), 376–378.
- Worobiej E., Mądrzak J., Piecyk M. 2015. Zawartość wybranych składników odżywczych i związków biologicznie aktywnych w produktach z konopi siewnych (*Cannabis sativa* L.) oraz kasztanów jadalnych (*Castanea sativa* Mill.). *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 48(3), 573–577.
- Woyke T., Muśnicki Cz. 1999. Konopie. W: *Szczegółowa uprawa roślin*. T. II. Red. Z. Jasiński, A. KołECKI. Wydawnictwo AR, Wrocław.

Summary

This paper presents the chemical composition and multidirectional functional activity of hemp seeds (*Cannabis sativa* L.), oil from these seeds and skimmed hemp flour, which is commercially available as a gluten-free raw material. The nutritional value and undeniable health-promoting values of the above-mentioned products, as well as its mixtures with wheat flour have been documented.

Właściwości prozdrowotne warzyw kapustnych na przykładzie jarmużu (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*)

Joanna Kapusta-Duch

Katedra Żywienia Człowieka i Dietetyki, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Zdrowie człowieka zależy od wielu wzajemnie powiązanych czynników, wśród których bardzo istotny jest styl życia, w tym m.in. sposób odżywiania się. Racjonalne żywienie stanowi bardzo ważny element w profilaktyce przewlekłych chorób niezakaźnych. Jarmuż, niedoceniany przedstawiciel popularnych w Polsce warzyw kapustnych, zasługuje na wyróżnienie ze względu na unikatowe walory smakowe i zdrowotne.

Słowa kluczowe: warzywa kapustne • jarmuż • wartość żywieniowa

Warzywa kapustne

Warzywa kapustne (*Brassicaceae* – kapustowate, dawniej krzyżowe) to rodzina roślin o ogromnym znaczeniu gospodarczym, obejmująca około 340 rodzajów i 3700 gatunków. Warzywa te są popularne i chętnie spożywane na obu kontynentach amerykańskich, w Chinach, Indiach, Japonii, a także w większości krajów europejskich dzięki ich smakowitości, relatywnie niskiej cenie oraz wysokiej wartości żywieniowej, związanej z koncentracją składników bioaktywnych, jak również zawartością składników mineralnych i błonnika pokarmowego [Herr i Büchler 2010; Nugraherdi i in. 2015].

Liczne badania epidemiologiczne, w tym przeprowadzone na zwierzętach doświadczalnych, wykazały, że dieta obfitująca w produkty roślinne w istotny sposób może zmniejszać ryzyko zapadania na przewlekłe choroby niezakaźne. Warzywa kapustne wspomagają naturalny mechanizm zmiatania wolnych rodników i zmniejszają ryzyko wystąpienia stresu oksydacyjnego, za co odpowiadają licznie występujące w nich substancje biologicznie czynne, m.in. witaminy C i E, karotenoidy czy

polifenole, w tym flawonoidy i kwasy fenolowe [Kapusta-Duch i in. 2012; Manchali i in. 2012]. Inne składniki – glukozytolany i produkty ich rozpadu – poprzez indukcję układów enzymatycznych I i II fazy metabolizmu ksenobiotyków – mogą natomiast wpływać na wydalanie bądź neutralizowanie czynników rakotwórczych i mutagennych [Nugrahedhi i in. 2015]. Ze względu na wielkość spożycia i dostępność przez cały rok (dzięki zastosowanym procesom technologicznym), warzywa kapustne stanowią istotne źródło składników bioaktywnych w przeciętnej racji pokarmowej.

Celem pracy jest przegląd dostępnej literatury dotyczącej właściwości prozdrowotnych jarmużu.

Pochodzenie, morfologia i uprawa jarmużu

Jarmuż jest warzywem mało docenianym w Polsce, lecz ze względu na łatwą uprawę, bardzo wysokie walory odżywcze, a także dostępność na rynku przez wiele miesięcy zasługuje na upowszechnienie zarówno w uprawie, jak i w konsumpcji [Sikora i Bodziarczyk 2012].

Jarmuż (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) jest pododmianą botaniczną kapusty warzywnej bezgłowej, morfologicznie formą zbliżoną do kapusty dzikiej, zwaną również kapustą liściową. Warzywo było znane już w starożytnej Grecji i Rzymie, natomiast do Polski dotarło pod koniec XIV wieku. Jarmuż jest rośliną dwuletnią o głęboko sięgającym systemie korzeniowym. Niektóre odmiany wytwarzają łodygi o wysokości ponad 1 m zawierające ok. 25–40 liści. Liście, będące częścią jadalną jarmużu, są długie, najczęściej kształtu owalnego bądź podłużnie-owalnego, pierzastodzielne, fryzowane, zawierają znaczne ilości podstawowych składników pokarmowych [Zdrojewicz i in. 2016].

Jarmuż ma najmniejsze wymagania klimatyczne spośród powszechnie uprawianych w naszym kraju warzyw kapustnych. Z uwagi na dużą mrozoodporność może zimować w gruncie i być użytkowany aż do wiosny (marzec). Warzywo to jest odporne także na suszę. Jest wymagające pod względem zawartości wody, preferuje zarówno wilgotne powietrze, jak i glebę. Można go uprawiać na większości gleb, z wyjątkiem bardzo suchych i podmokłych. Zbiór liści jarmużu zaczyna się późną jesienią i trwa całą zimę. Liście zbiera się kilkakrotnie – jako pierwsze wyłamuje się liście najstarsze (dolne), unikając pogody deszczowej podczas zbioru, która wpływa na późniejsze żółknięcie liści. Po zbiorze warzywo to powinno być możliwie szybko wykorzystane do bezpośredniego spożycia bądź utrwalone, ze względu na jego nietrwałość [Korus 2014].

W zależności od wyboru odmiany blaszka liściowa jarmużu może być mniej lub bardziej kędzierzawa, o barwie ciemnozielonej do fioletowo-brunatnej. Odmiany jarmużu różnią się od siebie zarówno wysokością łodyg, jak i zabarwieniem liści oraz stopniem kędzierzowatości i odpornością na niskie temperatury czy plennością. Wyróżniamy odmiany: niską – wysokość liści do 20 cm, średnio wysoką – 20–80 cm

oraz wysoką – powyżej 80 cm. W Polsce znanymi odmianami jarmużu są: *Winterbor F₁*, *Redbor F₁*, a także *Arsis F₁* czy *Refleks F₁* [Orłowski 2000]. W ofertach firm handlowo-nasiennych dostępna jest odmiana *Starbor F₁*, w głównej mierze rekomendowana do zbioru kombajnowego. Spadki temperatury do -15°C tolerują odmiany o pokroju niskim *Kapral* i wysokim (60–80 cm) – *Kadet*. Obie odmiany wytwarzają liście ciemnozielone, silnie kędzierzawe. Nieco słabszą mrozoodpornością odznacza się odmiana *Vitessa*, o pokroju średnio wysokim i jasnozielonych, mocno kędzierzawych liściach. Termin zbioru tych odmian przypada na okres listopad–marzec. Jarmuż, ze względu na dużą zawartość wody oraz wysoką intensywność oddychania liści, należy do warzyw nietrwałych. Podczas przechowywania wymaga więc dużej wilgotności powietrza sięgającej 95%. W takich warunkach oraz w temperaturze 0°C może być składowany przez 4 tygodnie [Przerwa 2015].

W Polsce produkcja spożywcza i konsumpcja jarmużu jest nadal ograniczona. Uprawia się go głównie na potrzeby przemysłu zamrażalniczego. Ze względu na wysoką zawartość witaminy C oraz intensywną, zieloną barwę jest wartościowym surowcem do zamrażania czy konserwowania. Dzięki ozdobnym i kędzierzawym liściom wykorzystywany jest do dekoracji potraw, a także spożywany bezpośrednio po zbiorze jako składnik sałatki czy ugotowany – jako komponent zup.

Podstawowy skład chemiczny i wartość żywnościowa jarmużu

Zawartość składników mineralnych i wartość odżywcza jarmużu są ściśle uzależnione od długości okresu wzrostu oraz od innych czynników, takich jak: metody uprawy, rodzaj i skład gleby, a także sposób nawożenia. Stężenie składników zawartych w jarmużu jest uwarunkowane obróbką kulinarno-technologiczną surowca. Spośród warzyw kapustnych jarmuż charakteryzuje się największą zawartością witamin: A, B₁, B₂, E, C, PP, a także składników mineralnych, takich jak potas, wapń czy żelazo [Sikora i Bodziarczyk 2012].

Jarmuż to warzywo bogate w witaminę C (77–120 mg/100 g świeżej masy), której zawartość zależy od wielu czynników, w tym m.in. od dojrzałości surowca, warunków jego wzrostu, a także od warunków przechowywania [Korus 2015]. Ze względu na brak szlaku metabolicznego prowadzącego do syntezy tej witaminy w organizmie człowieka musi ona być dostarczana z żywności, głównie z warzywami i owocami. Unikatowa struktura kwasu askorbinowego, zawierającego dwie sąsiadujące ze sobą grupy – hydroksylową i karbonylową, tworzy z tej cząsteczki doskonały donor wodoru lub elektronów, czyniąc ją jednocześnie najbardziej znanym antyoksydantem.

Jarmuż jest bogatym źródłem antyoksydantów, a jego właściwości antyoksydacyjne są określane jako najsilniejsze spośród warzyw kapustnych, silniejsze nawet od czosn-

ku i cebuli [Soengas i in. 2012]. Przeciwutleniacze to naturalnie występujące w produktach roślinnych i zwierzęcych związki, wpływające korzystnie na zdrowie człowieka. Zadaniem przeciwutleniaczy jest zapobieganie szkodliwym działaniom wolnych rodników, których wysokie stężenie w organizmie powoduje uszkodzenie struktur komórkowych, prowadząc często do procesu transformacji nowotworowej komórek. Mechanizm obrony przed wolnymi rodnikami opiera się na współdziałaniu systemu enzymatycznego i nieenzymatycznego. Do systemu nieenzymatycznego należą głównie antyoksydanty tzw. egzogenne, których źródłem jest pożywienie. Korzystny wpływ spożycia jarmużu wynika przede wszystkim z jego właściwości przeciwutleniających, czyli hamujących procesy oksydacyjne zachodzące w komórkach. Aktywność antyoksydacyjna jarmużu waha się w granicach 14,7–23,7 μM Troloxu/1 g i wzrasta wraz ze wzrostem dojrzałości warzywa [Gębczyński i Kmiecik 2007].

Polifenole to wtórne metabolity roślin o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej, stanowiące mechanizm obronny przed czynnikami chorobotwórczymi, takimi jak grzyby, czy bakterie [Mężyńska i Brzóska 2016]. Nie są one syntetyzowane w organizmach zwierzęcych, ale pobierane wraz z pokarmem roślinnym. Ze względu na niejednorodny sposób przedstawiania wyników przez różnych autorów (w przeliczeniu na kwas chlorogenowy, galusowy, sinapowy, kempferol itd.) zawartości polifenoli ogółem w dostępnej literaturze często się od siebie różnią. Polifenole roślinne wykazują wiele prozdrowotnych właściwości. Do najbardziej poznanych należą właściwości antyoksydacyjne, jednak przytacza się również właściwości przeciwzapalne, przeciwalergiczne, przeciwmiażdżycowe, antymutagenne oraz przeciwozbrękowe. Niektórzy badacze wskazują także na zdolności do modulacji funkcjonowania układu immunologicznego człowieka poprzez wpływ na proliferację komórek odpornościowych i wytwarzanie szeregu innych czynników biorących udział w reakcjach obronnych organizmu [Paszkiwicz i in. 2012].

Jarmuż jest uważany za doskonałe źródło karotenoidów, posiadając najwyższą zawartość luteiny i β -karotenu spośród wszystkich warzyw, odpowiednio 7 i 6 mg/100 g świeżej masy [USDA 2018]. Warzywo to charakteryzuje się także wysoką zawartością chlorofili, dzięki czemu otrzymane z niego mrożonki mają atrakcyjną, zieloną barwę. Barwnikom chlorofilowym towarzyszą barwniki karotenoidowe – o barwie od żółtej do czerwonej, maskowane często przez chlorofile. Karotenoidy wykazują silne działanie przeciwutleniające, pełniąc funkcję tzw. zmiataczy wolnych rodników oraz biorąc udział w procesach ochrony skóry przed działaniem promieni słonecznych. Dzięki właściwościom antyoksydacyjnym karotenoidy mogą wykazywać skuteczność w profilaktyce nowotworów i chorób układu sercowo-naczyniowego. Do udowodnionych właściwości tych związków należą także: stymulacja systemu odpornościowego, regulacja cyklu komórkowego i czynników wzrostu, a także modulacja międzykomórkowych ścieżek sygnałowych [Muszyńska i in. 2016].

Spośród warzyw kapustnych jarmuż charakteryzuje się jedną z najwyższych zawartości białka, ustępując miejsca jedynie kapuście brukselskiej. Wartość ta waha się

jednak w zależności od roku uprawy, odmiany i terminu zbioru. Białko, aby było w pełni przyswajalne, musi mieć odpowiedni skład aminokwasowy. Ogólna zawartość aminokwasów w jarmużu wynosi ok. 3241 mg/100 g świeżych liści, przy czym ponad 1/3 to aminokwasy egzogenne, głównie leucyna i lizyna [Korus 2015]. Ze względu na wysoki poziom białka i wapnia w liściach jarmużu, przy jednoczesnych śladowych ilościach kwasu szczawiowego, zmniejszającego przyswajalność tego pierwiastka, w niektórych rejonach świata jest stosowany jako substytut mleka [Sefo i in. 2016; Korus 2020]. Średnia wartość energetyczna 100 g jarmużu wynosi 36 kcal.

Tabela 1. Wartość odżywcza w 100 g świeżego jarmużu [opracowanie własne na podstawie Kunachowicz i in. 2016]

Table 1. Nutritional value in 100 g of fresh kale [own study based on Kunachowicz et al. 2016]

Składnik	Zawartość w 100 g
Wartość energetyczna	36 kcal
Białko	3,3 g
Tłuszcz	0,7 g
Węglowodany	6,1 g
Błonnik	3,8 g
Sód	12 mg
Potas	530 mg
Wapń	157 mg
Fosfor	56 mg
Magnez	30 mg
Żelazo	1,7 mg
Witamina A	892 µg
Witamina E	1,7 mg
Witamina C	120 mg
Tiamina (B ₁)	0,11 mg
Ryboflawina (B ₂)	0,2 mg
Kwas foliowy	120 µg

W tabeli 1 została przedstawiona zawartość wybranych składników odżywczych oraz błonnika w przeliczeniu na 100 g surowego jarmużu.

Glukozynolany (GLS) należą do związków stosunkowo trwałych, a powstanie aktywnych biologicznie indoli i izotiocyjanianów jest następstwem enzymatycznej hydrolizy GLS, gdzie enzymem katalizującym tę reakcję jest β -tioglukozydaza, glukohydrolaza tioglukozydowa EC 3.2.3.1. (mirozynaza), która występuje w komórkach miozynowych, skąd też zostaje w odpowiednich warunkach uwolniona. Enzym ten jest uwalniany m.in. w wyniku uszkodzenia komórek roślinnych, miążdżenia lub innych procesów technologicznych, jak np. w przygotowaniu próbek do/i liofizacji. Najbardziej pożądanymi glukozynolanami w warzywach kapustnych są glukorafanina oraz glukobrassycyna, a jednym z najbardziej wartościowych produktów rozkładu glukobrassycyny jest indolo-3-karbinol (3-hydroksymetyloindol) (I3C). Jego chemioprewencyjne działanie, podobnie jak w przypadku sulforafanu, jest szeroko znane i udokumentowane. Odpowiada on m.in. za indukcję enzymów I i II fazy detoksykacji [Kim i Milner 2005; Murray 2006; Higdon i in. 2007], hamowanie tworzenia adduktów DNA, zahamowanie proliferacji komórek [Nachshon-Kedmi i in. 2003], zatrzymanie cyklu komórkowego [Pappa i in. 2006; Moiseeva i in. 2007], zahamowanie wzrostu inwazyjnego i angiogenezy [Wu i in. 2005], indukcję apoptozy [Souli i in. 2008] oraz działanie antyestrogenne [Rahman i in. 2006]. Podobne działanie wykazuje produkt jego kondensacji, a mianowicie diindolilometan (DIM), który dodatkowo przejawia działanie naprawcze wobec DNA [Kim i Milner 2005]. Izotiocyjaniany (ITC), w tym najbardziej znany w literaturze izotiocyjanian 4-metylosulfinylobutyli (sulforafan), wykazują podobne działanie przeciwrakotwórcze jak ww. związki indolowe, przy czym ITC hamują aktywność niektórych enzymów biorących udział w aktywacji ksenobiotyków (I faza), a indukują enzymy II fazy, przez co zmniejszają ilość aktywnego kancerogenu [Śmiechowska i in. 2008]. Sulforafan wykazuje dodatkowo działanie przeciwzapalne, a także aktywność przeciwbakteryjną w stosunku do *H. pylori* [Fimognari i Hrelia 2007]. W przeciwieństwie do ITC związki indolowe indukują zarówno enzymy I, jak i II fazy detoksykacji [Nho i Jeffery 2001].

Nadmierna konsumpcja warzyw krzyżowych, tym samym glukozynolanów, może jednak powodować wystąpienie niektórych działań niepożądanych, takich jak działanie wolotwórcze (goitrogenne), a nawet mutagenne. Działanie wolotwórcze produktów pochodzących z rozpadu glukozynolanów jest skutkiem ograniczenia procesu jodowania tyrozyny, prowadząc do hipertrofi i nadczynności tarczycy. Zależności te są tym silniejsze, im mniejsza jest podaż jodu w diecie [Szwejdą-Grzybowska 2011].

Istotnym elementem, ze względu na niekorzystne oddziaływanie na zdrowie człowieka, jest zawartość w żywności związków azotowych, tj. azotanów (III) oraz azotanów (V) mogących ulegać redukcji do wspomnianych azotanów (III). Poziom azotanów (V) w warzywach zależy od czynników genetycznych i środowiskowych, takich jak m.in.: odmiana, gatunek, sposób nawożenia, temperatura podczas uprawy,

nasłonecznienie upraw oraz ich położenie geograficzne. Warzywa kapustne, takie jak jarmuż, gromadzą duże ilości azotanów, a ich zawartość waha się w granicach 30–128,3 mg/100 g świeżej masy, porównywalnie do sałaty czy kopru [Korus i Lisiewska 2009]. Pomimo to, Rozporządzenie Komisji UE z 2011 r. nie uwzględnia dopuszczalnych zawartości azotanów w jarmużu.

Jarmuż należy do tzw. rodzimej superżywności (z ang. *superfood*), ze względu na swoje cenne właściwości prozdrowotne. W 2019 roku, według danych GUS, zbiory warzyw gruntowych w Polsce wynosiły 3,8 mln ton, czyli prawie o 6% mniej w porównaniu do 2018 roku. W latach 2014–2018 znacząco spadło spożycie warzyw kapustnych, bo aż o 19%. Konsumpcja świeżych warzyw, w tym kapusty, a także ziemniaków czy buraków ustąpiła miejsca warzywom suszonym oraz przetworom warzywnym. Jest to niepokojący trend, gdyż konsumenci rezygnują głównie ze świeżych warzyw dostępnych na lokalnych targach, od rodzimych dostawców.

Wnioski

Konsumpcja jarmużu powinna stać się nawykiem żywieniowym każdego człowieka. Aby przekonać konsumentów do spożywania większej ilości tego warzywa kapustnego, należy pogłębiać ich wiedzę o właściwościach prozdrowotnych tej wyjątkowej grupy produktów spożywczych już w wieku wczesnoszkolnym.

Literatura

- Fimognari C., Hrelia P. 2007. Sulforaphane as a promising molecule for fighting cancer. *Mutation Research*, 635, 90–104.
- Gębczyński P., Kmieciak W. 2007. Effects of traditional and modified technology, in the production of frozen cauliflower, on the contents of selected antioxidative compounds. *Food Chemistry*, 101, 1, 229–235.
- Herr I., Büchler M.W. 2010. Dietary constituents of broccoli and other cruciferous vegetables: Implications for prevention and therapy of cancer. *Cancer Treatment Reviews*, 36, 377–383.
- Higdon J.V., Delage B., Williams D.E., Dashwood R.H. 2007. Cruciferous vegetables and human cancer risk: epidemiologic evidence and mechanistic basis. *Pharmacological Research*, 5, 224–236.
- Kapusta-Duch J., Kusznierevicz B., Leszczyńska T., Borczak B. 2016. Effect of conventional cooking on changes in the contents of basic composition and glucosinolates in kale. *Ecological Chemistry and Engineering*, 23, 4, 465–480.
- Kapusta-Duch J., Kopeć A., Piątkowska E., Borczak B., Leszczyńska T. 2012. The beneficial effects of *Brassica* vegetables on human health. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 63, 4, 389–395.

- Kim Y.S., Milner J.A. 2005. Targets for indole-3-carbinol in cancer prevention. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 16, 65–73.
- Korus A. 2015. Jarmuż – cenne warzywo kapustne. Cz. II. Wartość odżywcza jarmużu. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2, 13–15.
- Korus A. 2020. Changes in the content of minerals, B-group vitamins and tocopherols in processed kale leaves. *Journal of Food Composition and Analysis*, 89, 103464.
- Korus A., Lisiewska Z. 2009. Effect of the cultivar and the harvestdate of kale (*Brassica oleracea* var. *acephala*) on the content of nitrogen compounds. *Polish Journal Environmental Studies*, 18, 235–241.
- Korus A., Słupski J., Gębczyński P., Banaś A. 2014. Effect of preliminary processing and method of preservation on the content of glucosinolates in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *LWT – Food Science and Technology*, 59, 1003–1008.
- Manchali A., Murthy K.N.CH., Patil B.S. 2012. Crucial facts about health benefits of popular cruciferous vegetables. *Journal of Functional Foods*, 4, 1, 94–106.
- Mężyńska M., Brzóska M. 2016. Związki polifenolowe w leczeniu i profilaktyce wybranych chorób cywilizacyjnych – dowody z badań epidemiologicznych. *Polski Przegląd Nauk o Zdrowiu*, 3, 48, 269–276.
- Moiseeva E.P., Heukers R., Manson, M.M. 2007. EGFR and Src are involved in indole-3-carbinol-induced death and cell cycle arrest of human breast cancer cells. *Carcinogenesis*, 28, 435–445.
- Murray M. 2006. Altered CYP expression and function in response to diet ary factors: potential roles in disease pathogenesis. *Current Drug Metabolism*, 7, 67–81.
- Muszyńska B., Mastej M., Sułkowska-Ziaja K. 2016. Biological function of carotenoids and their occurrence in the fruiting bodies of mushrooms. *Medicina Internacia Revue*, 27, 107, 113–122.
- Nachshon-Kedmi M., Yannai S., Haj A., Fares F.A. 2003. Indole-3-carbinol and 3,3'-diindolylmethane induce apoptosis in human prostate cancer cells. *Food and Chemical Toxicology*, 41, 745–752.
- Nho C.W., Jeffery E. 2001. The synergistic upregulation of phase II detoxification enzymes by glucosinolate breakdown products in cruciferous vegetables. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 174, 146–152.
- Nugrahedhi P.Y., Verkerk R., Widianarko B., Dekker M. 2015. A mechanistic perspective on process-induced changes in glucosinolate content in *Brassica* vegetables: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 6, 823–838.
- Orłowski M. 2000. Polowa uprawa warzyw. Wydawnictwo Brasika, Szczecin.
- Pappa G., Lichtenberg M., Iori R., Barillari J., Bartsch H., Gerhauser C. 2006. Comparison of growth inhibition profiles and mechanisms of apoptosis induction in human colon cancer cell lines by isothiocyanates and indoles from *Brassicaceae*. *Mutation Research*, 599, 76–87.
- Paszkiwicz M., Budzyńska A., Różalska B., Sadowska B. 2012. Immunomodulacyjna rola polifenoli roślinnych. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 66, 637–646.

- Rahman K.W., Li Y., Wang Z., Sarkar S.H., Sarkar F.H. 2006. Gene expression profiling revealed survivin as a target of 3,3'-diindolylmethane-induced cell growth inhibition and apoptosis in breast cancer cells. *Cancer Research*, 66, 4952–4960.
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1258/2011 z 2 grudnia 2011 r. w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów azotanów w środkach spożywczych. *Dz. Urz. KE*: L320/15.
- Sefo E., Matotan Z., Knezović Z., Ivanković A., Arar K. 2016. Nutritional characteristics of kale populations from the Herzegovina region. *Works of the Faculty of Agriculture and Food Sciences*, 66, 1, 350–353.
- Sikora E., Bodziarczyk I. 2012. Composition and antioxidant activity of kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) raw and cooked. *Acta Scientiarum Polonorum, ser. Technologia Alimentaria*, 11, 239–248.
- Soengas P., Cartea M.E., Francisco M., Sotelo T., Velasco P. 2012. New insight into antioxidant activity of *Brassica* crops. *Food Chemistry*, 134, 2, 725–733.
- Souli E., Machluf M., Morgenstern A., Sabo E., Yannai S. 2008. Indole-3-carbinol (I3C) exhibits inhibitory and preventive effects on prostate tumors in mice. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 863–870.
- Szwejdą-Grzybowska J. 2011. Antykancerogenne składniki warzyw kapustnych i ich znaczenie w profilaktyce chorób. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 4, 1039–1046.
- Śmiechowska A., Bartoszek A., Namieśnik J. 2008. Cancer chemopreventive agents: Glucosinolates and their decomposition products in white cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*). *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 62, 125–140.
- USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 20. 2018. <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search>
- Wu H., Lin S., Chen Y. 2005. Inhibition of cell proliferation and *in vitro* markers of angiogenesis by indole-3-carbinol, a major indole metabolite present in cruciferous vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5164–5169.
- Zdrojewicz Z., Kosowski W., Stebnicki M., Stebnicki M. 2016. Jarmuż – stare, a zapomniane warzywo. *Medycyna Rodzinna*, 1, 19, 21–25.

Summary

Human health depends on many interrelated factors, among which lifestyle is very important, including way of eating. Rational nutrition is a very important element in the prevention of chronic non-communicable diseases. Kale, an underestimated representative of cruciferous vegetables popular in Poland, deserves a distinction for its unique taste and health benefits.

Wpływ udziału mąki z prosa na jakość i wartość odżywczą pieczywa bezglutenowego

Dorota Litwinek, Halina Gambuś

Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Celem pracy była ocena wpływu zastosowania zróżnicowanego udziału mąki z prosa (7,5; 10; 15 i 25%) na cechy jakościowe i wartość odżywczą chleba bezglutenowego oraz określenie największego udziału mąki z prosa, który nie powodowałby znacznego pogorszenia jakości technologicznej pieczywa.

Badano jakość pieczywa, oznaczając objętość chlebów, porowatość mięksizu, całkowitą stratę wypiekową i wydajności pieczywa. Wykonano również ocenę organoleptyczną. Proces starzenia się chlebów zbadano poprzez oznaczenie wilgotności mięksizu oraz parametrów tekstury mięksizu, teksturometrem TAXT2, zarówno w dniu wypieku, jak i po trzydniowym okresie przechowywania. Metodami AOAC oznaczono zawartość białka, popiołu i włókna pokarmowego.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mąkę z prosa można z powodzeniem wykorzystać do wypieku pieczywa bezglutenowego w ilości do 15%. Taki dodatek zapewnia, pomimo mniejszej objętości, wysoką jakość produktu, w tym akceptowalność konsumentów i znacznie poprawioną wartość odżywczą pieczywa bezglutenowego, natomiast udział 10% pozwala na uzyskanie pieczywa o jakości zbliżonej do chleba niewzbogaconego.

Słowa kluczowe: proso • chleb bezglutenowy • jakość • wartość odżywcza

Wprowadzenie

Chleb bezglutenowy jest jednym z najczęściej spożywanych produktów bezglutenowych przez osoby cierpiące na celiakię, jedną z najczęściej występujących nietolerancji pokarmowych. Liczba chorych na celiakię wciąż rośnie, szacuje się, że dotyka ona około 1% światowej populacji [El Khoury i in. 2018]. U osób predysponowanych genetycznie choroba jest następstwem spożycia glutenu. Jednak celiakia nie jest jedynym schorzeniem

wywoływanym przez gluten. Pod ogólnym pojęciem „zaburzeń związanych z glutenem” kryje się o wiele więcej chorób, co zwiększa liczbę osób, które muszą przestrzegać diety bezglutenowej w ramach leczenia [El Khoury i in. 2018; Horstmann i in. 2019].

Pomimo rosnącego zainteresowania badaniami związanymi z poprawą jakości chleba bezglutenowego w ciągu ostatnich dziesięcioleci, konsumenci nadal pozostają niezadowoleni z jego jakości. W chlebach bezglutenowych nadal brakuje właściwości techniczno-funkcjonalnych oraz wartości odżywczych [Gallagher i in. 2004; Foschia i in. 2016; El Khoury i in. 2018; Horstmann i in. 2019]. Pieczywo bezglutenowe ma niższą wartość odżywczą w porównaniu z klasycznymi produktami zbożowymi. Zazwyczaj zawiera ono znacznie mniej białka, włókna pokarmowego, witamin oraz składników mineralnych, natomiast cechuje je większa zawartość dostępnych węglowodanów i tłuszczu [Alvarez-Jubete i in. 2010; Foschia i in. 2016].

Ze względu na korzystny skład chemiczny ziarno prosa jest polecane w diecie człowieka. Pomimo że jego spożycie jest niewielkie na całym świecie, coraz więcej ośrodków naukowych zajmuje się możliwościami włączenia tego zboża do diety [Kalinova i Moudry 2006; Rathore i in. 2009]. Na całym świecie opracowywane są receptury pozwalające na szersze wykorzystanie tego zboża, oceniana jest jego przydatność do słodowania [Meo i in. 2011; Pacala i in. 2012] jako dodatku do chleba [Gavurnikova i in. 2011; Singh i in. 2012; Schoenlechner i in. 2013] lub innych wyrobów piekarskich [Taylor i in. 2006]. Ponadto coraz powszechniej ziarno prosa i jego przetwory stosowane są do produkcji wyrobów bezglutenowych [Taylor i in. 2006; Meo i in. 2011; Foschia i in. 2016].

Celem pracy była ocena wpływu zastosowania zróżnicowanego udziału mąki z prosa na cechy jakościowe i wartość odżywczą chleba bezglutenowego oraz określenie największego udziału mąki z prosa, który nie powodowałby znacznego pogorszenia jakości technologicznej pieczywa.

Materiał i metody badań

Materiałem badawczym były chleby bezglutenowe z udziałem mąki z prosa w ilości 7,5, 10, 15 i 25%, w przeliczeniu na całkowitą ilość mąki. Mąkę z prosa pozyskano, mieląc w młynku nożowym kaszę jaglaną (Kupiec, Polska). Mąką tą zastępowano odpowiednią część skrobi kukurydzianej i mąki ryżowej przewidzianej recepturą. Ciasto na chleby sporządzano w mieszarce spiralnej DIOSNA typ SP12 (DIOSNA Dierks, Osnabruck, Niemcy) zgodnie z recepturami zamieszczonymi w tabeli 1. Ciasto fermentowano przez 15 minut, ręcznie uformowano kęsy o masie 250 g i prowadzono końcową fermentację w temperaturze ok. 40°C i wilgotności względnej 80%. Chleby wypiekano w foremkach w temperaturze 230°C przez 30 minut w elektrycznym piecu modułowym MIWE Condo typ CO 2 P608 (MIWE Michael Wenz GmbH, Arnstein, Niemcy).

Tabela 1. Receptury chlebów bezglutenowych

Table 1. Formulation of gluten-free bread

Surowiec	S*	7,5 P	10 P	15 P	25 P
Skrobia kukurydziana	550	525	500	450	350
Skrobia ziemniaczana	100	100	100	100	100
Mąka ryżowa	200	150	150	150	150
Mąka sojowa	20	20	20	20	20
Mąka kukurydziana	80	80	80	80	80
Mąka z prosa	–	75	100	150	250
Hydroksymetylopropylo celuloza	16	16	16	16	16
Guma guar 5500	8	8	8	8	8
Pektyna wysokozmetylowana	16	16	16	16	16
Mączka chleba świętojańskiego	8	8	8	8	8
Lakton kwasu glukonowego	5	5	5	5	5
Mleko w proszku	50	50	50	50	50
Drożdże	50	50	50	50	50
Sól	20	20	20	20	20
Cukier	50	50	50	50	50
Olej	30	30	30	30	30
Woda	800	800	800	800	800

* S – chleb bezglutenowy standard, 7,5 P – chleb bezglutenowy z udziałem 7,5% mąki z prosa, 10 P – chleb bezglutenowy z udziałem 10% mąki z prosa, 15 P – chleb bezglutenowy z udziałem 15% mąki z prosa, 25 P – chleb bezglutenowy z udziałem 25% mąki z prosa

Chleby przeznaczone do badań w stanie świeżym analizowano w dniu wypieku, po 2-godzinnym chłodzeniu oznaczano objętość chlebów w materiale sypkim, porowatość mięksiszu. Na podstawie receptury i masy pieczywa na zimno oszacowano całkowitą stratę wypiekową i wydajności pieczywa [Jakubczyk i Haber 1981]. Chleby bezglutenowe poddano ocenie organoleptycznej metodą punktową przez 15-osobowy panel o sprawdzonej wrażliwości sensorycznej [PN-A-74108:1996]. Chleby przeznaczone do przechowywania pakowano w woreczki z folii polietylenowej HDPE i przechowywano w komorze w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 64%. W dniu wypieku i po 1., 2. i 3. dobie przechowywania przeprowadzono analizę wilgotności (wagosuszką Radwag, typ WPS 1105, Radom, Polska) i tekstury mięksiszu

analizatorem tekstury TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Godalming Surrey, Wielka Brytania) w środku odciętej kromki o grubości 3 cm. Zastosowano test TPA i sondę aluminiową P-20. Sonda przesuwała się z szybkością 5 mm/s, mierząc odkształcenie w 50% całkowitej wysokości próbki.

Metodami AOAC [2006] analizowano zawartość białka ogółem (met. nr 950.36), popiołu całkowitego (met. nr 930.05) oraz włókna pokarmowego (met. nr 991.43).

Wszystkie analizy wykonano w co najmniej dwóch powtórzeniach, a uzyskane wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA), stosując oprogramowanie Statistica 13. Istotność różnic weryfikowano testem Duncana, przy $\alpha = 0,05$. Wyniki przedstawiono jako średnie \pm odchylenie standardowe.

Wyniki i dyskusja

Zastosowanie mąki z prosa w miejsce skrobi kukurydzianej i mąki ryżowej nie wpłynęło w istotny sposób na zmiany masy pieczywa, a tym samym na zmiany całkowitej straty wypiekowej i wydajności pieczywa (tabela 2). Zmiany tych parametrów wiążą się zazwyczaj ze zmianą zdolności wiązania i zatrzymywania wody przez ciasto. W przeprowadzonych badaniach stosowano taki sam dodatek wody do wszystkich receptur, należy więc stwierdzić, że w takim samym stopniu została ona zatrzymana zarówno w chlebach standard, jak i chlebach wzbogacanych.

Tabela 2. Wyniki oceny jakości chlebów bezglutenowych

Table 2. Results of the quality of gluten-free bread

Analizowany parametr		S*	7,5 P	10 P	15 P	25 P
Masa chleba zimnego [g]		216,3 ^{a**} ±2,9	216,6 ^a ±2,0	217,7 ^a ±1,2	219,0 ^a ±3,1	219,2 ^a ±3,5
Całkowita strata wypiekowa [%]		13,5 ^a ±1,2	13,4 ^a ±0,8	12,9 ^a ±0,5	12,4 ^a ±1,3	12,3 ^a ±1,4
Wydajność pieczywa [%]		239,9 ^a ±3,3	240,3 ^a ±2,2	241,5 ^a ±1,3	243,0 ^a ±3,5	243,2 ^a ±3,9
Objętość pieczywa [cm ³]		632 ^c ±22	652 ^d ±8	632 ^c ±8	554 ^b ±11	456 ^a ±5
Objętość pieczywa ze 100 g mąki [cm ³]		701 ^c ±24	723 ^d ±9	701 ^c ±9	615 ^b ±13	506 ^a ±6
Porowatość [%]		70,4 ^b ±5,2	74,1 ^a ±5,2	75,9 ^a ±2,6	70,4 ^b ±2,9	59,3 ^a ±1,6
Ocena organoleptyczna	Punkty	40 ^a ±1	37 ^a ±2	39 ^a ±1	38 ^a ±3	33 ^b ±4
	Klasa jakości	I	I	I	I	II

* Oznaczenia j.w.

** W tabeli przedstawiono wartości średnie \pm odchylenie standardowe (SD)

^{a, b, c, d}... – wartości średnie oznaczone różnymi literami w wierszach różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$

Objętość i porowatość badanych chlebów bezglutenowych zmieniała się w zależności od procentowego udziału mąki z prosa. Zaobserwowano, że niewielki, 7,5%, udział mąki z prosa wpłynął korzystnie na objętość pieczywa i odnotowano istotną statystycznie, większą objętość tego pieczywa w odniesieniu do chleba standardowego (tabela 2). 10% udział mąki z prosa nie wpłynął na objętość badanego chleba bezglutenowego, ponieważ jego objętość, w tym objętość ze 100 g mąki, nie różniła się w sposób istotny statystycznie od chleba standard. Istotnie mniejszą objętość w porównaniu z chlebem standard wykazywały chleby z 15 i 25% udziałem mąki z prosa, a chleby z 25% udziałem mąki z prosa charakteryzowały się aż o 30% mniejszą objętością niż chleb standard. Do podobnych wniosków doszli Gavurnikova i in. [2016], analizując pieczywo pszenne z udziałem mąki z prosa.

Podobne zależności obserwowano, analizując porowatość miękiszu. Należy jednak zauważyć, że porowatość chleba standard była taka sama jak chleba z 15% udziałem mąki z prosa. Dodanie mąki z prosa, a także innych surowców wzbogacających, zarówno do chlebów pszennych, jak i bezglutenowych, powoduje na ogół zmniejszenie objętości chleba i porowatości miękiszu [Foschia i in. 2016; Man i in. 2016; El Khoury i in. 2018].

Mniejsza objętość i porowatość wpływają w sposób bezpośredni na ocenę organoleptyczną pieczywa. Chleb standardowy oraz chleby z dodatkiem 7,5, 10 i 15% mąki z prosa zostały zaklasyfikowane do I klasy jakości (tabela 2), zaś chleby z 25% udziałem mąki z prosa zakwalifikowano do II klasy jakości ze względu na gorszą porowatość i wygląd zewnętrzny. Pozostałe parametry oceny organoleptycznej były porównywalne dla wszystkich badanych chlebów.

Uzupełnieniem badań nad jakością pieczywa bezglutenowego była analiza tekstury oraz wilgotności miękiszu chlebów, a także monitorowanie procesu starzenia się pieczywa poprzez kontrolę tych parametrów przez 4 doby (tabela 3).

W dniu wypieku istotnie większą wilgotnością miękiszu, w porównaniu z miękiszem chleba niewzbogacanego, oznaczały się chleby z 7,5 i 10% udziałem mąki z prosa. Nie zaobserwowano natomiast (tabela 3) istotnych statystycznie różnic w wilgotności miękiszu chlebów z udziałem mąki z prosa, choć w kolejnych dniach przechowywania różnice były istotne statystycznie, o ok. 2 punkty procentowe. Podczas przechowywania pieczywa bezglutenowego obserwowano początkowy wzrost wilgotności miękiszu do drugiego dnia po wypieku (tabela 3). Dopiero trzeciego dnia przechowywania obserwowano znaczny spadek wilgotności miękiszu wszystkich rodzajów pieczywa. Istotnie większą wilgotność miękiszu w kolejne dni przechowywania obserwowano w większości chlebów z udziałem mąki z prosa. Można więc stwierdzić, że dodatek mąki jaglanej poprawia uwodnienie miękiszu, co jest korzystne dla poprawy cech organoleptycznych pieczywa bezglutenowego. Większa wilgotność wpływa zazwyczaj pozytywnie na teksturę badanego produktu, na co zwracają uwagę producenci żywności i konsumenci [Surówka 2002].

Tabela 3. Wilgotność i tekstura miększu w dniu wypieku i w trakcie przechowywania

Table 3. Changes in moisture and texture of the crumb during storage

D.**	Rodzaj pieczywa	Wilgotność [%]	Twardość [N]	Spójność	Żujność [N]	Odbojność
0	S*	38,3 ^{a***} ±0,47	12,43 ^a ±0,32	0,38 ^a ±0,00	4,37 ^a ±0,07	0,147 ^a ±0,002
	7,5 P	40,4 ^b ±0,1	10,9 ^a ±0,11	0,47 ^c ±0,00	4,85 ^a ±0,11	0,206 ^{bc} ±0,001
	10 P	40,1 ^b ±0,9	10,1 ^a ±0,2	0,44 ^{bc} ±0,01	4,05 ^a ±0,01	0,196 ^c ±0,012
	15P	39,8 ^{ab} ±0,8	14,3 ^a ±5,8	0,39 ^a ±0,03	5,39 ^a ±2,70	0,148 ^a ±0,027
	25 P	39,9 ^{ab} ±0,9	37,0 ^b ±1,7	0,41 ^{ab} ±0,02	14,17 ^b ±0,07	0,165 ^{ab} ±0,019
1	S	43,4 ^{ab} ±0,4	19,3 ^b ±0,6	0,30 ^a ±0,03	5,32 ^{ab} ±0,76	0,106 ^a ±0,020
	7,5 P	43,8 ^{bc} ±0,5	18,0 ^{ab} ±2,5	0,31 ^a ±0,01	4,80 ^a ±0,88	0,107 ^a ±0,002
	10 P	44,3 ^c ±0,1	13,8 ^a ±3,8	0,32 ^a ±0,02	3,69 ^a ±1,01	0,113 ^a ±0,018
	15 P	43,1 ^a ±0,2	27,4 ^c ±2,3	0,28 ^a ±0,01	6,63 ^b ±0,37	0,096 ^a ±0,011
	25 P	43,1 ^{ab} ±0,1	43,7 ^d ±1,0	0,28 ^a ±0,00	10,61 ^c ±0,04	0,103 ^a ±0,003
2	S	44,5 ^{bc} ±0,2	22,0 ^{ab} ±0,1	0,27 ^b ±0,01	5,21 ^{ab} ±0,11	0,092 ^{ab} ±0,012
	7,5 P	44,7 ^c ±0,1	18,6 ^a ±2,2	0,29 ^b ±0,00	4,80 ^{ab} ±0,72	0,103 ^b ±0,002
	10 P	43,9 ^a ±0,1	17,3 ^a ±3,1	0,24 ^a ±0,02	3,45 ^a ±0,77	0,083 ^a ±0,011
	15 P	45,4 ^d ±0,1	26,5 ^b ±4,5	0,25 ^a ±0,00	5,55 ^b ±0,91	0,088 ^{ab} ±0,002
	25 P	44,4 ^b ±0,2	50,1 ^c ±3,3	0,25 ^a ±0,01	11,67 ^c ±1,21	0,089 ^{ab} ±0,005
3	S	42,1 ^a ±0,4	29,2 ^{ab} ±5,1	0,26 ^a ±0,00	6,65 ^a ±0,77	0,093 ^a ±0,006
	7,5 P	42,3 ^a ±0,6	27,1 ^{ab} ±7,1	0,27 ^a ±0,04	6,15 ^a ±2,26	0,100 ^a ±0,022
	10 P	43,6 ^b ±0,3	17,9 ^a ±4,4	0,26 ^a ±0,04	5,23 ^a ±1,23	0,092 ^a ±0,023
	15 P	43,6 ^b ±0,6	41,0 ^c ±13,5	0,27 ^a ±0,00	8,32 ^a ±4,89	0,099 ^a ±0,003
	25 P	42,7 ^{ab} ±0,8	68,7 ^d ±4,0	0,25 ^a ±0,02	14,65 ^b ±1,04	0,090 ^a ±0,009

* Oznaczenia j.w.

** D – dzień analizy

*** W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenie standardowe (SD),

^{a, b}... – wartości średnie oznaczone różnymi literami w kolumnach w danym dniu różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$

Większa wilgotność miększu chlebów wzbogaconych mąką z prosa (tabela 3) oraz lepsza objętość i porowatość miększu (tabela 2), szczególnie chlebów z 7,5 i 10% udziałem mąki z prosa, wpłynęły na lepsze właściwości teksturalne miększu tych chlebów zarówno w dniu wypieku, jak i podczas przechowywania. Chleby te zarówno w dniu wypieku, jak i w trakcie przechowywania charakteryzowały się podobną twardością i żuj-

nością miękiszu jak chleb standard. Ponadto chleby te wyróżniały się istotnie większą spójnością i odbojnością miękiszu niż miękisz chlebów standard (tabela 3). Przyzwyczajenia konsumentki powodują, że nie akceptujemy wyrobów zbyt twardych oraz takich, których opór podczas żucia nie ulega systematycznemu zmniejszaniu się, jak również kruszących się i mało elastycznych [Surówka 2002; Gao i in. 2018]. Prawdopodobnie było to przyczyną gorszej oceny organoleptycznej chlebów z większym udziałem mąki z prosa, bowiem chleby te wykazywały dużą twardość i żujność oraz małą odbojność miękiszu, w porównaniu z chlebami z 7,5 oraz 10% udziałem mąki z prosa.

Głównym surowcem stosowanym w opracowanej recepturze była skrobia kukurydziana, pozostałe surowce (mąka ryżowa, skrobia ziemniaczana oraz mąki kukurydziana i sojowa) stanowiły niewielki udział (tabela 1). Taki skład surowcowy wpływa na wartość odżywczą produktu końcowego, gdzie skrobie stanowiące podstawę tej receptury, zawierają śladowe ilości białka, składników mineralnych i włókna pokarmowego [Foschia i in. 2016; El Khoury i in. 2018].

Oceniając wartość odżywczą pieczywa bezglutenowego z udziałem mąki z prosa, stwierdzono wzrost zawartości wszystkich badanych składników odżywczych (tabela 4). Pieczywo tradycyjne, glutenowe w diecie przeciętnego człowieka stanowi bardzo dobre źródło białka roślinnego – w przeliczeniu na 100 g produktu przeciętnie zawiera 8–9% tego składnika [Kunachowicz i in. 2005]. Pieczywo bezglutenowe zawiera niewielkie ilości tego składnika w granicach 0,3–3% [Czerwińska 2009]. Badane w prezentowanej pracy chleby standardowe odznaczały się dość dużą zawartością białka 5,62% w przeliczeniu na s.m., co wiąże się z zastosowaniem w recepturze mąki sojowej oraz mleka w proszku, czyli surowców bogatych w białka. Należy jednak zaznaczyć, że wraz ze wzrostem udziału w recepturze mąki z prosa obserwowano istotny statystycznie wzrost zawartości białka w produkcie (tabela 4).

Tabela 4. Zawartość białka, popiołu i błonnika pokarmowego w badanych chlebach

Table 4. Protein, ash and dietary fiber content in the tested breads

Rodzaj pieczywa	Białko ogółem [g/100 g s.m.]	Popiół całkowity [g/100 g s.m.]	Błonnik pokarmowy [g/100 g s.m.]		
			frakcja nierozpuszczalna	frakcja rozpuszczalna	całkowity
S*	5,67 ^a ± 0,16	2,27 ^a ± 0,05	4,24 ^a ± 0,08	2,27 ^a ± 0,14	6,51 ^a ± 0,06
7,5 P	6,20 ^b ± 0,13	2,53 ^b ± 0,10	4,41 ^{ab} ± 0,13	2,65 ^b ± 0,16	7,06 ^b ± 0,24
10 P	6,48 ^b ± 0,28	2,58 ^b ± 0,06	4,60 ^{bc} ± 0,08	2,81 ^{bc} ± 0,15	7,21 ^b ± 0,01
15 P	7,02 ^c ± 0,06	2,52 ^b ± 0,07	4,62 ^{bc} ± 0,09	2,99 ^c ± 0,04	7,61 ^c ± 0,05
25 P	8,13 ^d ± 0,11	2,55 ^b ± 0,03	4,79 ^c ± 0,08	2,86 ^{bc} ± 0,05	7,64 ^c ± 0,03

* Oznaczenia j.w.

** W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenie standardowe (SD)

^{a, b} ... – wartości średnie oznaczone różnymi literami w kolumnach różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$

Ponadto w badaniach przedstawionych w niniejszej pracy wykazano, że dodatek mąki z prosa wzbogaca pieczywo bezglutenowe we frakcje włókna pokarmowego zarówno rozpuszczalnego, jak i nierozpuszczalnego. Przeciętnie produkty bezglutenowe zawierają dwukrotnie mniej tych składników niż ich tradycyjne odpowiedniki, dlatego wielu autorów stara się zwiększyć ich udział w chlebach bezglutenowych [Foschia i in. 2016; El Khoury i in. 2018; Horstmann i in. 2019].

Wnioski

Badane chleby bezglutenowe bez udziału mąki z prosa oraz z 7,5, 10 i 15% udziałem mąki z prosa uzyskały wysoką akceptację konsumentką i zostały zakwalifikowane do I klasy jakości pieczywa. Nie zaobserwowano negatywnego wpływu 7,5 oraz 10% udziału mąki z prosa na objętość, porowatość oraz teksturę mięksizu tych chlebów w porównaniu z chlebem niewzbogaconym. Znaczne pogorszenie podstawowych parametrów jakości (objętości pieczywa, porowatości mięksizu, twardości i żujności mięksizu) obserwowano po zastosowaniu 25% udziału mąki z prosa, w porównaniu z pozostałymi badanymi chlebami.

Nawet niewielki udział mąki z prosa (7,5%) spowodował istotny wzrost zawartości białka, składników mineralnych i włókna pokarmowego (frakcji rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej) w porównaniu z chlebem standard – niewzbogaconym. Ilość tych składników zwiększyła się wraz ze wzrostem udziału surowca wzbogacającego.

Mąkę z prosa można z powodzeniem wykorzystać do wypieku pieczywa bezglutenowego w ilości do 15%. Taki dodatek zapewnia, pomimo mniejszej objętości, wysoką jakość produktu, w tym akceptowalność konsumentów oraz znacznie większą wartość odżywczą w porównaniu z chlebem niewzbogaconym. Udział 10% mąki z prosa pozwala na uzyskanie pieczywa o jakości zbliżonej do chleba niewzbogaconego i wyższej wartości odżywczej.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową.

Literatura

- Alvarez-Jubete L., Arendt E.K., Gallagher E. 2010. Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 21(2), 106–113.
- Czerwińska D. 2010. Mąki niechlebne i ich zastosowanie. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*, 54(5), 4.

- El Khoury D., Balfour-Ducharme S., Joye I.J. 2018. A review on the gluten-free diet: technological and nutritional challenges. *Nutrients*, 10(10), 1410.
- Foschia M., Horstmann S., Arendt E.K., Zannini E. 2016. Nutritional therapy – Facing the gap between coeliac disease and gluten-free food. *International Journal of Food Microbiology*, 239, 113–124.
- Gallagher E., Gormley T.R., Arendt E.K. 2004. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. *Trends in Food Science & Technology*, 15 (3–4), 143–152.
- Gao J., Wang Y., Dong Z., Zhou W. 2018. Structural and mechanical characteristics of bread and their impact on oral processing: a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 53(4), 858–872.
- Gavurníková S., Havrlentová M., Mendel L., Čičová I., Bieliková M., Kraic J. 2011. Parameters of wheat flour, dough, and bread fortified by buckwheat and millet flours. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, 57(4), 144–153.
- Horstmann S.W., Atzler J.J., Heitmann M., Zannini E., Lynch K.M., Arendt E.K. 2019. A comparative study of gluten-free sprouts in the gluten-free bread-making process. *European Food Research and Technology*, 245(3), 617–629.
- Jakubczyk T., Haber T. (red.). 1981. *Analiza zbóż i przetworów zbożowych*. Skrypt SGGW, Warszawa.
- Kalinova J., Moudry J. 2006. Content and Quality of Protein in Proso Millet (*Panicum miliaceum* L.) Varieties. *Plant Foods for Human Nutrition*, 61, 45–49.
- Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K. 2005. *Tabele składu i wartości odżywczej żywności*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
- Man S., Paucean A., Muste S., Pop A., Muresan E.A. 2016. Quality evaluation of bread supplemented with millet (*Panicum miliaceum* L.) flour. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca – Food Science and Technology*, 73(2), 161–162.
- Meo de B., Freeman G., Marconi O., Boorer C., Perretti G., Fantozzi P. 2011. Behaviour of Malted Cereals and Pseudo-Cereals for Gluten-free Beer Production. *Journal of the Institute of Brewing*, 117(4), 541–546.
- Official methods of analysis of AOAC, 18th ed. Gaithersburg Association of Official Analytical Chemists International, 2006. Methods: 950.3, 930.05, 991.43.
- Pacala M.L., Oprean L., Tita O., Brudiu L., Begea M., Sirbu A. 2012. Basic physical-chemical and sensorial evaluation of some fermented mashes produced from wheat, husked millet, barley malt and oat. *Procedia Engineering*, 42, 197–205.
- Rathore T., Singh R., Kamble D.B., Upadhyay A., Thangalakshmi S. 2019. Review on finger millet: Processing and value addition. *The Pharma Innovation Journal*, 8(4), 283–291.
- Schoenlechner R., Szatmari M., Bagdi A., Tömösközi S. 2013. Optimisation of bread quality produced from wheat and proso millet (*Panicum miliaceum* L.) by adding emulsifiers, transglutaminase and xylanase. *LWT – Food Science and Technology*, 51(1), 361–366.
- Singh K.P., Abhinav M., Mishra H.N. 2012. Fuzzy analysis of sensory attributes of bread prepared from millet-based composite flours, *LWT – Food Science and Technology*, 48(2), 276–282.

Surówka K. 2002. Tekstura żywności i metody jej badania. *Przemysł Spożywczy*, 10(56), 12–17.

Taylor J.R.N., Schober T.J., Bean S.R. 2006. Novel food and non-food uses for sorghum and millets. *Journal of Cereal Science*, 44, 252–271.

Summary

The aim of the study was to investigate the effect of using a different proportion of millet flour (7.5, 10, 15 and 25%) on the quality and nutritional value of gluten-free bread, and determine the highest share of millet flour, which would not significantly worsen the technological quality of bread.

The quality of the bread was examined by the volume of the bread, the porosity of the crumb, the total baking loss and the bread efficiency. An organoleptic evaluation was also performed. The aging process of the breads was investigated by the crumb moisture and the crumb texture parameters with a TAXT2 texturometer, both on the baking day and after a three-day storage period. The content of protein, ash and dietary fiber was determined by AOAC methods.

The present study indicated that millet flour can be successfully used for baking gluten-free bread in proportions up to 15%. That bread despite the smaller volume, has high quality, including consumer acceptability and significantly improved nutritional value of gluten-free bread, while the share of 10% allows to obtain a bread with similar quality to control bread.

Wpływ udziału mąki gryczanej na cechy jakościowe chleba

Stanisław Kowalski¹, Anna Mikulec²

¹ Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

² Instytut Techniczny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Nowym Sączu

Streszczenie. Celem pracy była ocena wybranych cech fizycznych, teksturowych oraz sensorycznych, chlebów z 25 i 50-procentowym udziałem mąki gryczanej, w porównaniu z chlebem pszennym. W wypieczonych chlebach oznaczono stratę wypiekową całkowitą, objętość, cechy teksturowe miękiszu, jak twardość, sprężystość, żujność, gumowatość i odbojność. Przeprowadzono ocenę organoleptyczną chlebów oraz badano proces czerstwienia chlebów podczas 3-dniowego przechowywania.

Słowa kluczowe: chleb pszenno-gryczany • jakość pieczywa pszenno-gryczanego • cechy teksturowe miękiszu • ocena organoleptyczna

Wstęp

Pieczywo jest podstawowym produktem spożywanym przez ludzi w najodleglejszych zakątkach świata. Przybiera ono różnorodną formę, różniąc się składem, a także sposobem wypieku w zależności od regionu, w którym jest wyrabiane. Jednocześnie ogromne zainteresowanie na rynku przemysłu spożywczego wzbudza żywność funkcjonalna, która wywiera udokumentowany, korzystny wpływ na funkcjonowanie organizmu ludzkiego [Bloch i Thomson 1996]. W ostatnich latach bardzo popularne jest wzbogacanie artykułów spożywczych w dodatki funkcjonalne, m.in. tak zwane zboża niechlebne i pseudozboża, jak proso, owies, szarłat (*Amaranthus*), gryka czy komosa ryżowa itp. Spożywanie tych produktów wpływa na poprawę zdrowia, dodatkowo zmniejszając ryzyko występowania licznych chorób dietozależnych [Zhang i in. 2007; Lange 2010; Żmijewski 2010; Szołtysek 2013; Zięć i in. 2013]. Szczególne uznanie w ostatnich latach zdobywa gryka, która coraz częściej znajduje zastosowa-

nie, w postaci mąki gryczanej, jako bezglutenowy dodatek do pieczywa, wyrobów ciastkarskich, makaronów czy wyrobów ekstrudowanych [Borkowska i Robaszewska 2012]. Z żywieniowego punktu widzenia gryka jest cennym źródłem białka o dużej wartości biologicznej, mikroelementów, włókna pokarmowego, a także flawonoidów, m.in. rutyny, a także wielu związków charakteryzujących się działaniem przeciwutleniającym, takich jak: tokoferole, kemferol, kwercetyna oraz kwasy fenolowe [Zarzecka i in. 2014; Giménez-Bastida i in. 2015]. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż w mące gryczanej brakuje alergizujących prolaminy, co pozwala na jej wykorzystywanie do produkcji żywności przeznaczonej dla ludzi wrażliwych na białka glutenowe [Wronkowska i in. 2008; Kulczak i in. 2014]. Badania przeprowadzone przez Zhang i in. [2007] dowodzą, że długoterminowe spożywanie gryki i jej przetworów może być czynnikiem zapobiegającym takim chorobom jak nadciśnienie tętnicze, podwyższony poziom cukru we krwi, choroby sercowo-naczyniowe czy dyslipidemia.

Celem pracy była analiza i porównanie wybranych cech fizycznych, mechanicznych oraz organoleptycznych chlebów z 25- i 50-procentowym udziałem mąki gryczanej, w dniu wypieku oraz podczas 3-dniowego przechowywania.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły chleby pszenne (PP), o masie 500 g, otrzymane z mąki pszennej typu 650 (PZZ Kraków) oraz chleby pszenne, w których część mąki pszennej typu 650 zastąpiono mąką gryczaną (Melvit SA), w ilości 25 (PG25) i 50% (PG50), w stosunku do masy mąki pszennej. Podstawowa receptura na chleb zawierała: 10,5 kg mąki pszennej typ 650, 0,21 kg soli, 0,32 g drożdży oraz 6,41 dm³ wody. Po przygotowaniu wszystkich surowców przewidzianych recepturą poddano je procesowi miesienia przez 20 minut (4 minuty przy obrotach wolnych, następnie 16 minut przy obrotach szybkich). Ciasto fermentowano w dzieży przez 30 minut, w temperaturze otoczenia (około 20°C). Następnie ciasto dzielono na kęsy o masie 580 g i formowano (zaokrąglono i wydłużono), po czym przekładano do metalowych foremek o wymiarach: podstawa 80 × 220 mm; górne krawędzie 110 × 240 mm; wysokość 70 mm, a następnie poddano fermentacji w komorze fermentacyjnej Miwe GVA (Niemcy), w temperaturze 30°C, o wilgotności względnej powietrza 91%, w czasie 50 minut. Chleb wypiekano w temperaturze 230°C przez 40 minut w piecu wsadowym MIWE IDEAL 1800/5 R ZK (Niemcy). Z każdego ciasta uzyskano po 30 sztuk danego rodzaju pieczywa. Po wypieczeniu chleby wyciągano z foremek, następnie pozostawiano do ostygnięcia przez 4 godziny, w temperaturze 20°C.

W dniu wypieku oznaczano stratę wypiekową całkowitą [Majzoobi i in. 2011], objętość chleba według metody AACC nr 10-05.01 [AACC 2000] oraz wilgotność miękiszu metodą suszarkową [AOAC 2006, Metoda nr 925.10]. Po ostudzeniu chlebów (4 godziny, temperatura 20°C) została przeprowadzona ich ocena organolep-

tyczna, wg normy PN-A-74108:1996, przez 12-osobowy panel, o sprawdzonej wrażliwości sensorycznej [PN-ISO 8586-1:1996, PN-ISO 3972:1998, PN-ISO-6658:1998]. Analiza obejmowała ocenę wyglądu zewnętrznego, skórki i miękiszu oraz smaku i zapachu. Oceniono wybrane cechy teksturalne miękiszu, takie jak: twardość, sprężystość, gumowatość, żujność i odbojność, stosując test penetracji, przy użyciu jednoramiennego analizatora tekstury TA.XT Plus (Stable Micro System, Wielka Brytania). Jako element pomiarowy zastosowano sondę aluminiową P/36R, o średnicy 36 mm. Pomiary wykonywano przy następujących ustawieniach: szybkość przesuwu sondy $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 50-procentowe odkształcenie całkowitej wysokości próbki, 5 s przerwy pomiędzy pierwszą i drugą kompresją. Chleby, przeznaczone do badania procesu czerstwienia, zapakowano w polietylenowe woreczki foliowe (HDPE) i przechowywano 72 godziny w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Metody statystyczne

Uzyskane wyniki poddano analizie wariancji (ANOVA) przy użyciu programu komputerowego Statistica 12.0. Istotność różnic została zweryfikowana testem Duncana, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Wyniki przedstawiono jako wartości średnie z dwóch wypieków (po minimum 5 powtórzeń dla każdej analizy, w każdym z wypieków) \pm odchylenie standardowe.

Wyniki i dyskusja

Pieczywo pszenne charakteryzowało się istotnie mniejszą masą zimnego bochenka (tabela 1), a co za tym idzie większą stratą wypiekową, w porównaniu z chlebami z mąką gryczaną. Najmniejszą stratę wypiekową odnotowano dla chleba z 50-procentowym udziałem mąki gryczanej. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi, według których całkowita strata wypiekowa nie powinna przekraczać od kilku do kilkunastu procent, a zależy m.in. od asortymentu, masy bochenka, rodzaju pieca i warunków składowania [Ambroziak 2011]. Większa masa zimnego bochenka oraz mniejsza strata wypiekowa chlebów z mąką gryczaną może wynikać z większego związania wody przez miękisz. Większą wilgotność materiału badawczego wraz ze wzrostem udziału przetworów gryczanych w chlebach obserwowali Dziki i Laskowski [2005] oraz Fularczuk i Żmijewski [2009]. Wraz ze zwiększaniem udziału mąki gryczanej zmniejszała się objętość bochenka w stosunku do pieczywa bez tego dodatku (tabela 1, ryc. 1–2). Obserwowana zmiana była istotna statystycznie. Przyczyny tego zjawiska można upatrywać w zmianie zawartości białek glutenowych, po zastąpieniu części mąki pszennej mąką gryczaną, która ich nie posiada, jak i w zwiększonej zawartości błonnika wpływającego na obniżenie zdolności zatrzymywania gazów [Pomeranz i in. 1977; Gambuś i Gibiński 2003].

Podobne wyniki uzyskali Dziki i Laskowski [2005], wykorzystując do wypieku mieszanki mąki pszennej i gryczanej. Największe istotne zmiany w objętości bochenków odnotowali dla pieczywa z 30- i 40-procentowym udziałem tej mąki. Również Psodorov i in. [2104] obserwowali zmiany w objętości, począwszy od 20% dodatku mąki gryczanej w stosunku do pszennej. Żmijewski [2010], który do pieczywa pszennego dodawał otręby gryczane w ilości 10, 20 i 30%, przy 30-procentowym dodatku również odnotował istotne zmniejszenie objętości pieczywa. Obserwacje te potwierdzają też badania Fujarczuk i Żmijewskiego [2009], którzy obserwowali istotną zmianę objętości chlebów pszennych wraz ze wzrastającym udziałem otręb gryczanych. Wilgotność miękiszu w chlebach z mąką gryczaną była większa w porównaniu z chlebem pszennym i zawierała się w granicach 44,01–44,76%, co jest zgodne z wymaganiami PN-A-74105:1992, gdzie określono, że wilgotność chleba pszennego, o kształcie nadanym formą i masie powyżej 200 g, 6 godzin po wypieku, nie powinna przekraczać 47%. W ocenie punktowej chleby pszenne i z 25-procentowym udziałem mąki gryczanej kwalifikowano do I klasy jakości, natomiast z 50-procentowym udziałem zarówno do I, jak i II, z tym że do drugiej klasy jakości pieczywo zakwalifikowało je tylko 4 z 12 oceniających.

Tabela 1. Ocena wybranych wyróżników jakościowych badanych chlebów w dniu wypieku

Table 1. Evaluation of selected quality parameters of studied breads on baking day

Rodzaj chleba	Masa zimnego bochenka [g]	Strata wypiekowa całkowita [%]	Objętość [cm ³]	Wilgotność miękiszu [%]	Klasa jakości
PP	508 ^a ±1,15	12,41 ^c ±0,09	3050 ^c ±4,23	44,01 ^a ±0,08	I
PG25	517 ^b ±2,21	10,86 ^b ±0,11	2872 ^b ±2,26	44,67 ^b ±0,12	I
PG50	520 ^b ±2,32	10,34 ^a ±0,12	2078 ^a ±2,21	44,76 ^b ±0,09	I i II

* Wartości oznaczone różnymi literami w kolumnach różnią się istotnie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$



Ryc. 1. Badane pieczywo – wygląd zewnętrzny; I-PP, II-PG25, III-PG50

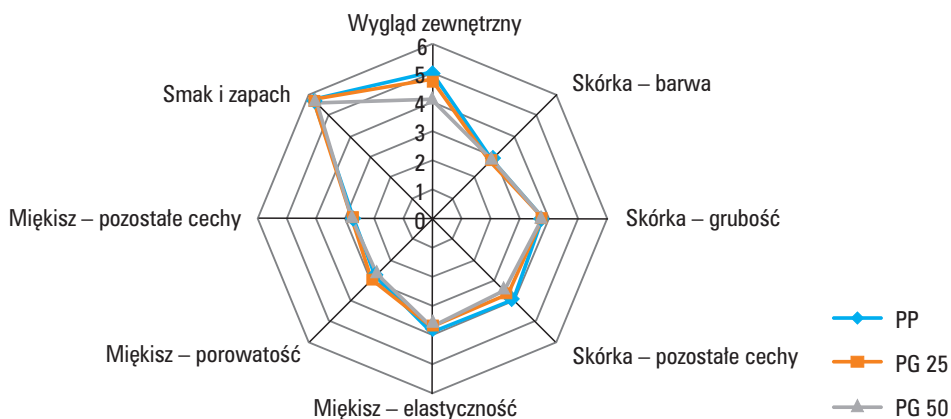
Fig. 1. Tested bread – appearance; I-PP, II-PG25, III-PG50



Ryc. 2. Badane pieczywo – przekrój; I-PP, II-PG25, III-PG50

Fig. 2. Tested bread – cross section; I-PP, II-PG25, III-PG50

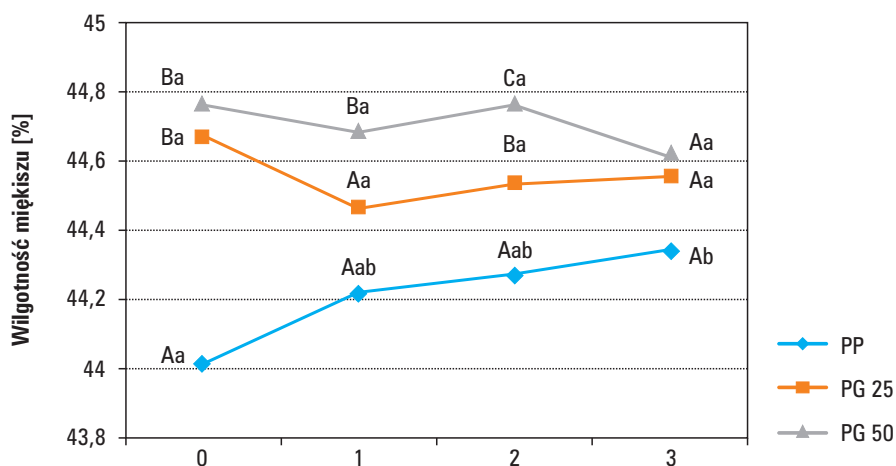
Wyniki uzyskane w ocenie punktowej przedstawia rycina 3. Można zauważyć, że wszystkie chleby uzyskały zbliżone, średnie oceny za poszczególne parametry sensoryczne. Jedynie w ocenie wyglądu zewnętrznego najniższą notę otrzymało pieczywo z 50-procentowym udziałem mąki gryczanej. Podobne wyniki uzyskali Psodorov i in. [2014], stwierdzając, że do 50-procentowego udziału mąki gryczanej w pieczywie psennym chleby uzyskiwały zbliżone oceny do pszennego. Selimović i in. [2014] istotne obniżenie cech organoleptycznych pieczywa odnotowywali przy 40-procentowym udziale mąki gryczanej. Dziki i Laskowski [2005] natomiast w chlebie z 10- i 20-procentowym dodatkiem mąki gryczanej zaobserwowali korzystny wpływ na cechy smakowo-zapachowe chleba, natomiast dodatek 30- i 40-procentowy wpłynął na znaczne obniżenie jego cech jakościowych. Fularczuk i Żmijewski [2009] wskazywali natomiast pozytywny wpływ otrąb gryczanych w ilości 10 i 20% na cechy smakowo-zapachowe chlebów.



Ryc. 3. Porównanie średnich ocen pieczywa pszennego i pszenno-gryczanego

Fig. 3. A comparison of average grades of wheat and wheat-buckwheat bread

Wilgotność miękkiszu w dniu wypieku była istotnie niższa w chlebie pszennym (rys. 4), w porównaniu z gryczanym, natomiast po trzech dniach przechowywania nie różniła się statystycznie we wszystkich chlebach. Zaobserwowano wzrost wilgotności w chlebach pszennych podczas przechowywania, a w tych z mąką gryczaną wahania te były nieistotne statystycznie. Zmiany zachodzące w wilgotności miękkiszu badanych chlebów są potwierdzeniem tego, że utrata wilgoci nie jest jedynym powodem starzenia się pieczywa, ponadto niejednokrotnie czerstwe pieczywo zawiera podobną ilość wody co świeże [Fik 2004]. Czerstwienie pieczywa jest procesem złożonym, zależnym od wielu czynników. Jednym z nich jest obecność glutenu, który wpływa na powstanie elastycznej struktury, spowalniającej migrację wody z miękkiszu do skórki, a także tworzenie się kompleksów pomiędzy polimerami skrobiowymi, tłuszczami oraz białkami, które są obecne w pieczywie, przyczyniając się do zahamowania agregacji amylozy i amylopektyny, spowalniając proces czerstwienia pieczywa [Fik 2004; Ribotta i Le Bail 2007; Ronda i Ross 2011].



Ryc. 4. Zmiany wilgotność miękkiszu chlebów podczas przechowywania

Fig. 4. Changes in moisture of bread crumb during storage

Na krótki okres trwałości i przydatności pieczywa do spożycia wpływa proces jego czerstwienia, który w konsekwencji prowadzi do zaniku cech świeżego pieczywa. Proces ten nasila się z różną szybkością, a w jego wyniku następują nieuniknione zmiany w teksturze pieczywa [Fik 2004]. Parametry tekstury badanego pieczywa w dniu wypieku, jak i w trakcie 3-dniowego przechowywania, przedstawia tabela 2. Podczas przechowywania chlebów nastąpił wzrost twardości, gumowatości i żujności (największy po pierwszym dniu od wypieku), co świadczy o procesie ich czerstwienia. Pieczywo z dodatkiem mąki gryczanej, w porównaniu z pszennym, zarówno

w dniu wypieku, jak i podczas przechowywania charakteryzowało się istotnie wyższą twardością, gumowatością i żujnością miększu, a wraz ze wzrostem udziału mąki gryczanej wartość tych parametrów rosła. Istotnie niższą odbojnością w dniu wypieku charakteryzował się chleb z 50-procentowym udziałem mąki gryczanej, natomiast od pierwszego dnia po wypieku odbojność była istotnie wyższa dla pieczywa pszenego. Sprężystość nie różniła się istotnie ani w dniu wypieku, ani podczas całego okresu przechowywania. Zmiany cech mechanicznych miększu chlebów wynikały głównie ze zmniejszenia ilości glutenu przy równoczesnym dodatku składnika o wyższej zawartości błonnika pokarmowego [Fik 2004], jakim jest mąka gryczana. Podobne wyniki uzyskali Dziki i Laskowski [2005], obserwując wzrost twardości, elastyczności i gumowatości miększu wraz ze wzrostem udziału mąki gryczanej w chlebie. Kulczak i in. [2014] również wykazały istotny wzrost twardości chleba bezglutenowego po dodaniu do jego produkcji przetworów gryczanych.

Tabela 2. Wybrane cechy mechaniczne miększu podczas przechowywania

Table 2. Some mechanical characteristics of the crumb during storage

Rodzaj chleba	Dzień przechowywania	Twardość [N]	Sprężystość	Gumowatość	Żujność	Odbojność
PP	0*	5,13 ^a ±0,50	0,97 ^a ±0,01	4,38 ^a ±0,48	4,25 ^a ±0,50	0,50 ^b ±0,01
PG25		13,38 ^b ±0,52	0,96 ^a ±0,01	10,96 ^b ±0,57	10,69 ^b ±0,46	0,48 ^b ±0,01
PP50		32,77 ^c ±0,74	0,96 ^a ±0,01	24,82 ^c ±0,89	23,72 ^c ±0,64	0,45 ^a ±0,03
PP	1	10,52 ^a ±0,18	0,97 ^a ±0,02	8,49 ^a ±0,11	8,14 ^a ±0,10	0,39 ^b ±0,01
PP25		24,13 ^b ±0,98	0,96 ^a ±0,01	13,71 ^b ±0,46	13,19 ^b ±0,59	0,28 ^a ±0,01
PG50		68,45 ^c ±0,95	0,95 ^a ±0,01	36,48 ^c ±0,63	34,55 ^c ±0,55	0,26 ^a ±0,02
PP	2	13,78 ^a ±0,38	0,96 ^a ±0,01	9,57 ^a ±0,35	9,06 ^a ±0,21	0,30 ^c ±0,01
PG25		26,51 ^b ±0,84	0,93 ^a ±0,02	11,54 ^b ±0,75	10,66 ^b ±0,68	0,16 ^a ±0,01
PG50		75,64 ^c ±3,6	0,92 ^a ±0,02	37,65 ^c ±0,95	34,46 ^c ±1,11	0,25 ^b ±0,04
PP	3	15,85 ^a ±0,28	0,93 ^a ±0,02	8,86 ^a ±0,38	8,64 ^a ±0,18	0,25 ^b ±0,02
PG25		25,33 ^b ±0,61	0,93 ^a ±0,04	10,23 ^b ±0,60	9,72 ^b ±0,42	0,16 ^a ±0,02
PG50		77,47 ^c ±2,17	0,90 ^a ±0,02	31,78 ^c ±0,53	29,78 ^c ±0,96	0,18 ^a ±0,01

* 0 – dzień wypieku, 1 – pierwszy dzień po wypieku, 2 – dzień po wypieku, 3 – trzeci dzień po wypieku

** Wartości oznaczone tymi samymi literami dla poszczególnych dni wypieku nie różnią się istotnie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05 \pm \text{SEM}$

Wnioski

1. Udział mąki gryczanej w ilości 25 i 50%, w stosunku do mąki pszennej, wpłynął istotnie na zmniejszenie straty wypiekowej i objętości bochenków chleba.
2. W ocenie punktowej chleby uzyskały zbliżone oceny za poszczególne cechy, jedynie chleb z 50-procentowym udziałem mąki gryczanej został niżej oceniony za wygląd zewnętrzny.
3. Udział mąki gryczanej w badanych chlebach przyczynił się do wzrostu twardości, gumowatości i żujności miękiszu.

Literatura

- AACC. American Association of Cereal Chemists. 2000. Approved Methods of the AACC. 10th 347 Ed. St Paul, MN, USA.
- Ambroziak Z. 2011. Produkcja piekarsko-ciastkarska, cz. I. WSiP, Warszawa.
- AOAC No 925.10. 2006. Official Methods of Analysis, 18th ed. Association of Analytical Chemists International, Gaithersburg.
- Bloch A., Thomson C.A. 1996. Position statement of the American Dietetic Association: phytochemicals and functional foods. *Journal of the American Dietetic Association*, 96, 73–82.
- Borkowska B., Robaszczyńska A. 2012. Zastosowanie ziarna gryki w różnych gałęziach przemysłu. *ZN AMG* 73, 43–55.
- Dziki D., Laskowski J. 2005. Wpływ dodatku mąki gryczanej do mąki pszennej na wybrane cechy ciasta i miękiszu pieczywa. *Acta Agrophysica*, 6(3), 617–624.
- Fik M. 2004. Czerstwienie pieczywa i sposoby przedłużania jego świeżości. *ŻNTJ* 2(39), 5–22.
- Fujarczuk M., Żmijewski M. 2009. Jakość pieczywa pszennego w zależności od dodatku otrąb pochodzących z różnych odmian gryki. *ŻNTJ*, 6(67), 91–101.
- Gambuś H., Gibiński M. 2003. Wpływ dodatku skrobi owsianej na jakość i starzenie się pieczywa pszennego. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 291–299.
- Giménez-Bastida J.A., Piskula M.K., Zieliński H. 2015. Recent Advances in Processing and Development of Buckwheat Derived Bakery and Non-Bakery Products – a Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 65(1), 9–20.
- Kulczak M., Błasińska I., Słowik E. 2014. Wybrane cechy fizyczne chleba bezglutenowego z udziałem preparowanej mąki grochowej przetworów gryczanych. *Acta Agrophysica*, 21(4), 445–455.
- Lange E. 2010. Produkty owsiane jako żywność funkcjonalna. *ŻNTJ*, 3(70), 7–24.
- Majzoobi M., Farahnaky A., Agah SHblo. 2011. Properties and Shelf-life of Part-and Full-baked Flat Bread (Barbari) at Ambient and Frozen Storage. *Journal of Agricultural Science*, 13, 1077–1090.
- PN ISO-6658:1998. Analiza sensoryczna – Metodologia – Wytyczne ogólne.
- PN-A-74105:1992. Pieczywo pszenne zwykłe i wyborowe.

- PN-A-74108:1996. Pieczywo. Metody badań i ocena punktowa.
- PN-ISO 3972:1998. Analiza sensoryczna. Metodologia. Metoda sprawdzania wrażliwości smakowej.
- PN-ISO 8586-1:1996. Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania oceniających. Wybrani oceniający.
- Pomeranz Y., Shorgen M., Finney K.F., Bechtel D.B. 1977. Fiber in breadmaking-effects on functional properties. *Cereal Chemistry*, 54, 25–41.
- Psodorov D.B., Vujić D.N., Ačanski M.M., Pastor K.A., Razmovski R.N., Kravić S.Z. 2014. The content of buckwheat flour in wheat bread. *APTEFF*, 45, 79–87.
- Ribotta P.D., Le Bail A. 2007. Thermo-physical assessment of bread during staling. *LWT – Food Science and Technology*, 40, 879–884.
- Ronda F., Ross Y.H. 2011. Staling of fresh and frozen gluten-free bread. *Journal of Cereal Science*, 53, 340–346.
- Selimović A., Miličević D., Jašić M., Selimović A., Ačkar D., Pešić T. 2014. The effect of baking temperature and buckwheat flour addition on the selected properties of wheat bread. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 6 (1), 43–50.
- Szołtysek K. 2013. Przegląd rynku funkcjonalnych wyrobów piekarniczo-cukierniczych na terenie Dolnego Śląska. *NIT*, 1(8), 51–64.
- Wronkowska M., Troszyńska A., Soral-Śmietana M., Wołęjszo A. 2008. Effects of buckwheat flour (*Fagopyrum esculentum* Moench) on the quality of gluten-free bread. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 58(2), 211–216.
- Zarzecka K., Gugała M., Mystkowska I. 2014. Wartość odżywcza i możliwości wykorzystania gryki. *Postępy Fitoterapii*, 1, 28–31.
- Zhang H.W., Zhang Y.H., Lu M.J., Tong W.J., Cao G.W. 2007. Comparison of hypertension, dyslipidemia and hyperglycaemia between seed-consuming and non-consuming mongolian-chinese populations in inner Mongolia. *China. Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 34, 838–844.
- Zięć G., Gambuś H., Litwinek D., Nowotna A., Mikulec A. 2013. Ocena właściwości fizycznych pieczywa ze zróżnicowanym udziałem mąki owsianej, wypieczonego z ciasta prowadzonego bez udziału i z udziałem zakwasu żytniego. *Acta Agrophysica*, 20(4), 721–734.
- Żmijewski M. 2010. Jakość ciasta i chleba pszenno-gryczanego w zależności od dodatków technologicznych. *ŻNTJ*, 5(72), 93–103.

Summary

The aim of the study was to evaluation of some physical, mechanical and sensory properties of bread with 25 and 50% addition of buckwhaet flour compare to the wheat bread during 3-day storage as well as on the baking day. The buckwheat flour were applied as a replacement of 25 and 50% of the wheat flour.

On the day of baking the weight of the loaves, total baking loss and volume of the loaves in the bulk material were determined.

Aging process of the breads has been studied from the date of baking and were continuing for the next three days. Such parameters as humidity of the crumb (drier method) and selected mechanical characteristics of the crumb hardness, elasticity, gumminess, chewiness and resilience, using a penetration test with Texture Analyzer TA.XT Plus were determined. Wheat bread was characterized by a significantly smaller mass of cold loaf, and hence a greater baking loss, compared to breads with buckwheat flour. The smallest baking loss was observed for bread with a 50-percent share of buckwheat flour. Moisture of the crumb, on the day of baking, in the breads with the buckwheat flour was higher compared to wheat bread. In the sensory evaluation of all the breads obtained similar (average) assessment for individual sensory parameters. Only in the evaluation of appearance the lowest score received breads with a 50-percent share of buckwheat flour. Changes in the crumb moisture of the of stored breads were small, and on the last day of storage, moisture content of each bread crumb did not differ significantly. During storage of bread there was an increase in hardness, gumminess and chewiness (the largest after the first day of baking), which is evidence of the staling process. Bread with the addition of buckwheat flour, compared to wheat flour, either the day of baking and during storage, were characterized by significantly higher hardness, gumminess and chewiness of the crumb. With increasing concentration of buckwheat flour value of these parameters increase. Bread with 50% share buckwheat flour was characterized by significantly lower resilience on the day of baking, but from the first day after baking resilience was significantly higher for wheat bread. The resiliency was not significantly different, on the day of baking, or during the entire storage period.

Bee bread – origin, characteristic and functional properties

Małgorzata Makarewicz¹, Stanisław Kowalski²,
Aleksandra Duda-Chodak¹

¹ Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

² Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Abstract. As reported by scientific literature, bee bread can be a valuable part of a human healthy diet. Based on the results of numerous clinical trials and chemical analyzes, as well as on the experience of generations, it is possible to confirm the appropriateness of using bee bread in the prevention, treatment and convalescence.

Key words: bee bread • bioactive compounds • antioxidant activity • human diet

Introduction

Beekeeping is an important component of agriculture employment especially in rural areas. It fulfills an important role in human nutrition and economic development of regions [Kacániová et al. 2012]. In the modern world, especially in developed countries, there is a trend of consumers getting a healthier diet. This type of diet often contains bee products [González et al. 2005]. The aim of this paper was to present a wide spectrum of the activity of bee bread and its nutritional and pro-health properties.

Bee bread formation

Perga, also called bee bread, is one of the fruits of honeybees activity. This product arises as a result of chemical and microbiological transformations taking place in the pollen collected by insects [Nogueira et al. 2012; Degrandi-Hoffman et al. 2013]. Gathered by the worker bees, pollen goes to the hive where it is packaged by younger bees to the honeycomb cells. There it is moistened with nectar or honey, which facilitates its packaging to comb cells [Gilliam 1997; Carpes et al. 2007; Kacániová et al. 2012; Pascoal et al. 2014]. Collected pollen is covered with a layer of honey which prevents unwanted infection [Gilliam 1997]. In addition, pollen is enriched with substances present in the saliva of bees, which first of all causes bonding and also leads to its inoculation with microorganisms that favor desired biochemical changes [Gilliam 1997; Feás et al. 2012; Nogueira et al. 2012]. Pollen mixed with saliva and stored for several weeks undergoes various chemical processes and becomes perga [Gilliam 1997; González et al. 2005; Mattila et al. 2012; Degrandi-Hoffman et al. 2013]. It is assumed that these changes are the result of microbial activity occurring during storage of pollen [Mattila et al. 2012]. Due to the acidic pH, bee bread is a good environment for the growth of lactic acid bacteria. The presence of microorganisms belonging to the genera: *Oenococcus*, *Bifidobacterium* and *Paralactobacillus*, recognized as facultative anaerobes was shown in bee bread [Mattila et al. 2012]. Among the bacteria important for the pollen transformation into bee bread *Lactobacillus* and *Pseudomonas* are also mentioned [Gilliam 1979b] as well as *Bacillus*. Species whose abundance is increased in perga, in comparison to the pollen, is *Bacillus subtilis* [Gilliam 1997]. Examples of other species of the *Bacillus* genus, isolated from bee bread were *B. megaterium*, *B. licheniformis* and *B. circulans* [Gilliam 1979a; Belhadj et al. 2012].

A genus of yeast important for transformation of pollen into perga is *Saccharomyces*, but also other genera were isolated from bee bread, such as: *Candida*, *Cryptococcus*, *Debaryomyces*, *Hansenula*, *Kloeckera*, *Rhodotorula*, *Torula*, *Torulopsis*, and *Zygosaccharomyces*. The experimental results show that the main microorganisms isolated from bee bread formed from almond pollen were *Torulopsis magnoliae*, *Cryptococcus albidus* (var. *albidus* and var. *diffluens*), *C. flavus*, *C. laurenti* var. *magnus* and *Rhodotorula glutinis* var. *glutinis*. Biochemical changes in bee bread can limit the number of yeast species to those that would be able to survive under given conditions [Gilliam 1979b; Belhadj et al. 2012]. The number of yeasts isolates decreased during storage. Number of yeasts isolated from bee bread was also lower than in the case of isolation directly from the flower or from the pollen prior to storage in honeycomb [Gilliam 1979b; 1997; Pascoal et al. 2014]. According to Gilliam [1997] the main genus of yeast in bee bread is *Torulopsis*, with the species *T. magnoliae* which is introduced by bees, as it was observed only in perga samples and was not present in samples of raw pollen [Gilliam 1979b; 1997].

The group of molds, whose presence is beneficial includes species from the genera *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*, and *Cladosporium*. Their one of the most important functions is providing protection from various microbial infections. Filamentous fungi carry out fermentation processes during the transformation of pollen into bee bread and, therefore, the diversity of these organisms determines the quality of the resulting product. The mentioned molds also have a positive influence on the bees themselves, because they help fight chalkbrood – a diseases cause by fungus *Ascosphaera apis* [Yoder et al. 2013].

Literature data report colonization of bee bread by the following genera and species of fungi: *Absidia*, *Alternaria* (including *A. tennis*), *Aspergillus* (e.g., *A. amstelodami*, *A. flavus*, *A. niger*, *A. parasiticus*, *A. versicolor*), *Aureobasidium* (such as *A. pullulans*), *Bipolaris*, *Botrytis*, *Chaetomium elatum*, *Cladosporium* (including *C. cladosporioides*, *C. herbarium*), *Epicoccum*, *Fusarium*, *Mucor* (e.g., *M. albolater*), *Mycelia*, *Paecilomyces* (including *P. varioti*), *Penicillium* (e.g., *P. chrysogenum*, *P. corylophilum*, *P. crustosum*, *P. cyclopium*, *P. granulatum*, *P. solitum*), *Rhizopus* (such as *R. nigricans*), *Scopulariopsis*, *Sporotrichum olivaceum*, and *Trichoderma* [Gilliam et al. 1989; Gilliam 1997; González et al. 2005; Brindza et al. 2010; Yoder et al. 2013].

Chemical composition of bee bread

The chemical composition of bee bread (table 1) depends on the composition of pollen, which was used. Pollen can originate from various plant species, depending on the area and the period in which the bees perform harvest [Campos et al. 2008]. The chemical composition of bee bread also depends on the climatic conditions prevailing in the area, the type of soil in which the plant developed as well as on the practice of beekeepers [Feás et al. 2012; Pascoal et al. 2014].

Nutritional requirements of bees are, in addition to pollen, fulfilled by the nectar and water. Pollen provides proteins (250–300 g/kg), fats and sterols (10–200 g/kg), vitamins, minerals and crude fiber, while nectar is a good source of sugars (300–550 g/kg), making it a source of energy for the bees [Gilliam 1997; González et al. 2005; Nicolson 2011; Feás et al. 2012; Pascoal et al. 2014].

The resulting bee bread is the main source of protein, essential for the growth and development of the inhabitants of beehive at different levels of development: larvae, adult bees and drones [González et al. 2005; Cabrera and Montenegro 2013; Yoder et al. 2013; Pascoal et al. 2014]. Perga differs from initial pollen in chemical and biochemical terms. It contains more reducing sugars, probably due to honey or nectar addition, when the pollen is prepared for storage [Herbert jr. and Shimanuki 1978; Gilliam 1997; Carpes et al. 2009; Markiewicz-Żukowska et al. 2013]. It contains also smaller amounts of complex polysaccharides and demonstrates different amino acid composition. Moreover, perga has pH lower than in input pollen (approx. 4.0

vs. 4.8) [Gilliam et al. 1989; Mattila et al. 2012; Degrandi-Hoffman et al. 2013], which also results from honey addition. Such acidification can promote the development of the desired microflora, especially lactic acid bacteria introduced by bees [Herbert jr. and Shimanuki 1978; Degrandi-Hoffman et al. 2013]. The low pH may also inhibit the growth of harmful bacteria [Feás et al. 2012]. In contrast to the fresh pollen, the presence of vitamin K in bee bread has been demonstrated. Similar correlation was also observed in case of vitamin E [Loper et al. 1980; Gilliam 1997]. The low pH and low water activity affect bee bread texture, stability and shelf life [Feás et al. 2012], and perga is a product that can be stored for a long time [Mattila et al. 2012]. Perga is often called a life-giving pollen [Nogueira et al. 2012; Pascoal et al. 2014].

Table 1. Nutritional bioactive compounds and antioxidant activity of bee bread [Zuluaga et al. 2015; Kowalski and Lukasiewicz 2017]

Tabela 1. Odżywcze związki bioaktywne oraz aktywność antyoksydacyjna pierzgi pszczelej [Zuluaga et al. 2015; Kowalski and Lukasiewicz 2017]

Moisture (g/kg)		78–191
Ash (g/kg)		21.9–26.0
Lipids (g/kg)		16.5–55.0
Protein (g/kg)		191–273
Total flavonoids (mg eq-quercetine/g)		1.9–4.5
Total phenolics (mg eq-gallic acid/g)		2.5–13.7
FRAP	($\mu\text{mol trolox/g}$)	35.0–70.1
FRAP	($\mu\text{MFe}^{2+}/\text{g}$)	44.79–282.73
TEAC	($\mu\text{mol trolox/g}$)	46.1–76.3
Bee-bread digestibility	(g protein digested/100 g total)	45.7–94.7

Pro-health properties of perga

Due to its nutritional and therapeutic value, bee bread is classified into a group of so called ‘healthy food’, and its use as a part of the daily diet can deliver multiple benefits to human organism [Campos et al. 2008; Kacániová et al. 2012; Nogueira et al. 2012]. Bee bread can be used as a dietary supplement, as it is rich in carbohydrates, proteins, saturated and unsaturated fatty acids, essential amino acids, vitamins and minerals. Perga contains eight essential for the human body amino acids. Amino acids content exceeds 5–7 times the amino acids portion included in equal parts (by weight) of other high-protein food products. Due to the content of these amino

acids, bee bread is sometimes described as “the only complete food” [Feás et al. 2012; Pascoal et al. 2014]. Furthermore, bee bread contains vitamins A, C, D, E, K, vitamins from the B group (especially pantothenic acid and niacin) and bioflavonoids. A large amount of vitamin B5 is beneficial for the action the adrenal glands, which undergo damage during stress [Feás et al. 2012]. Perga contains also polyphenolic compounds [González et al. 2005; Campos et al. 2008; Carpes et al. 2009; AbdEl-Gawad 2010; Kacániová et al. 2012; Nogueira et al. 2012; Markiewicz-Żukowska et al. 2013] and carotenoids [Boukraâ et al. 2013; Cabrera and Montenegro 2013]. Flavonoids, which are predominant polyphenols, are responsible for antioxidant [Socha et al. 2011] and antimicrobial activity of bee bread [Kročko et al. 2012]. Due to the fact that perga has a high potassium to sodium ratio and contains copper, zinc and iron, it seems to be very desirable component of the human diet [González et al. 2005; Campos et al. 2008; Carpes et al. 2009]. Perga for centuries has been used as medicament to treat various diseases such as, among others, the common cold, flu, anemia and ulcers [AbdEl-Gawad 2010]. Many modern experiments have shown that eating bee bread can prevent prostate problems, atherosclerosis and the formation of tumors, gastritis and intestinal catarrh, respiratory diseases as well as support a desensitization. It also helps to regulate the activity of enzymes of glutathione system in the liver, enhances the activity of the circulatory, digestive (detoxifying effect) and immune systems. It shows positive effects in diabetes and hypertension. According to the literature, bee bread accelerates mitosis, improves the reconstruction of tissues, reduces the cholesterol level and also has antibiotic and antioxidant properties [Carpes et al. 2009; Socha et al. 2011; Kacániová et al. 2012; Nogueira et al. 2012; Cabrera and Montenegro 2013; Markiewicz-Żukowska et al. 2013; Pascoal et al. 2014].

Free radicals are the cause of many diseases as well as aging process. Perga exerts antioxidant activity, thus sometimes is used as a food anti-aging agent [AbdEl-Gawad 2010; Pascoal et al. 2014]. Good example is the study of the antioxidant properties (in animals), which demonstrated that the bee bread can suppress the harmful effects of ionizing radiation on the brain [Feás et al. 2012]. Antioxidant role of bee bread was also confirmed in studies on rats, which showed that the perga intake with food resulted in lower levels of fat oxidation products (as malondialdehyde and conjugated dienes) in erythrocytes [González et al. 2005].

Perga supports the immune system of healthy people [Markiewicz-Żukowska et al. 2013]. The stimulated activity of immune system in rabbits fed for one month with bee bread was manifested in raised level of IgM and IgE antibodies. It was also shown that bee bread regulated the intestine work, improving digestion and absorption of nutrients [González et al. 2005].

Antimicrobial activity of extracts made from bee bread against pathogenic strains of bacteria has been shown, and Gram-positive bacteria exhibited greater sensitivity to the extracts [Markiewicz-Żukowska et al. 2013]. In other experiments antimicrobial activity of bee bread produced from only one type of pollen was studied. The

methanolic (700 g/L and 999 g/L) and ethanolic (700 and 960 g/L) extracts were prepared and their influence on 5 pathogenic strains of bacteria, 3 strains of molds and 7 yeast strains was examined. The results showed inhibition of growth of all microorganisms tested and proved that the bee bread has good antimicrobial properties and its classification as a functional food is justified [Kacániová et al. 2012].

Cabrera and Montenegro [Cabrera and Montenegro 2013] suggest that the antimicrobial properties of the bee bread depend on the level of phenolic compounds contained therein, which in turn is a result of the botanical origin of pollen. Antimicrobial activity consists of three properties: antibacterial, antifungal and antiviral. Examples of bacteria, molds and yeast, the growth of which is limited by the extract of bee bread include: *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella* sp., *Streptococcus viridans*, *Aspergillus fumigatus*, *A. flavus*, *A. niger*, *Candida krusei*, *C. albicans*, *C. glabrata*, *C. parapsilosis*, *C. tropicalis*, *Geotrichum candidum*, *Rhodotorula mucilaginosa*. Antimicrobial activity was shown also against microbial plant pathogens [Boukraâ et al. 2013].

It is worth noting that the bee bread induces cytotoxic effect on cancer cell line U87MG (glioblastoma multiforme – a malignant brain tumor). It was observed that the viability of the tumor cell line decreased to 49–66% after 3 days of treatment with extract of bee breads. Described activity probably depends on the chemical composition of bee bread, however, further studies are needed to explain which component of bee bread most determines its cytotoxic activity [Markiewicz-Żukowska et al. 2013].

As a pro-health product a bee bread is sometimes used to increase the energy level of the body due to its ability to increase the amount of erythrocytes and hemoglobin. Hemoglobin is responsible for the transport oxygen needed for metabolism, hence relationship between the increase of energy and consumption of bee bread can be demonstrated. Animal studies have shown an increase in the hemoglobin and iron content as a result of bee bread feeding [Feás et al. 2012].

Despite the mentioned above activities of bee bread, its therapeutic properties are also attributed to anti-fungal, anti-inflammatory, hepatoprotective, chemopreventive and chemoprotective, as well as antidiarrheal action [Feás et al. 2012; Boukraâ et al. 2013; Pascoal et al. 2014].

Conclusions

Generational experiences and numerous scientific publications, as well as ongoing clinical and analytical studies, are still lacking in knowledge of bee bread. The interest in the above-mentioned bee products has been steadily increasing – both from the scientific and consumer point of view, and as a result, the awareness of their

consumption and dosage in daily life or illness should increase. A unique set of biologically active substances causes that bee bread exerts a broad spectrum of health-related activity. It is recommended as a valuable component of the diet, especially for children, the elderly, athletes and convalescents.

As reported by scientific literature, bee bread was characterized by many functional properties so it can be a valuable part of a human healthy diet. Current knowledge confirms the correct use of non-honey bee products for a variety of ailments and diseases. However, the health value does not depend on the individual components, which are often present in trace amounts, but on their overall composition and synergistic impact.

It seems there still is a great potential for bee bread to be used, both as dietary supplements and probiotic products. The observed global trends involving the return to natural products suggest this potential will be realized.

This paper was financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Poland

References

- AbdEl-Gawad E.I. 2010. Potential impact of bee pollen administration during pregnancy in rats. *Journal of American Science*, 6, 44–53.
- Belhadj H., Bouamara D., Dahamna S., Harzallah D., Ghadbane M., Khennouf S. 2012. Microbiological sanitary aspects of pollen. *Advances in Environmental Biology*, 6, 1415–1420.
- Boukraâ L., Abdellah F., Ait-Abderrahim L. 2013. Antimicrobial properties of bee products and medicinal plants. In: *Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education*, vol. 2. Antimicrobial natural products – Biocontrol, ed. A. Méndez-Vilas. Formatex, Spain, 960–970.
- Brindza J., Gróf J., Bacigálová K., Ferienc P., Tóth D. 2010. Pollen microbial colonization and food safety. *Acta Chimica Slovenica*, 3, 95–102.
- Cabrera C., Montenegro G. 2013. Pathogen control using a natural Chilean bee pollen extract of known botanical origin. *Ciencia Investigacion Agraria*, 40, 223–230.
- Campos M.G.R., Bogdanov S., de Almeida-Muradian L.B., Szczesna T., Mancebo Y., Frigerio C., Ferreira F. 2008. Pollen composition and standardisation of analytical methods. *Journal of Apicultural Research*, 47, 154–161.
- Carpes S.T., Begnini R., Alencar S.M., de Masson M.L. 2007. Study of preparations of bee pollen extracts, antioxidant and antibacterial activity. *Ciencia e Agrotecnologia*, 31, 1818–1825.
- Carpes S.T., Mourão G., Alencar S.M., de Masson M.L. 2009. Chemical composition and free radical scavenging activity of *Apis mellifera* bee pollen from Southern Brazil. *Brazilian Journal of Food Technology*, 12, 220–229.

- Degrandi-Hoffman G., Eckholm B.J., Huang M.H. 2013. A comparison of bee bread made by Africanized and European honey bees (*Apis mellifera*) and its effects on hemolymph protein titers. *Apidology*, 44, 52–63.
- Feás X., Vázquez-Tato M.P., Estevinho L., Seijas J.A., Iglesias A. 2012. Organic bee pollen: botanical origin, nutritional value, bioactive compounds, antioxidant activity and microbiological quality. *Molecules*, 17, 8359–8377.
- Gilliam M. 1979a. Microbiology of pollen and bee bread: the yeasts. *Apidology*, 10, 43–53.
- Gilliam M. 1979b. Microbiology of pollen and bee bread: the genus *Bacillus*. *Apidology*, 10, 269–274.
- Gilliam M. 1997. Identification and roles of non-pathogenic microflora associated with honey bees. Mention of a proprietary product or company name does not constitute an endorsement of this product by the U.S. Department of Agriculture.1. *FEMS Microbiology Letters*, 155, 1–10.
- Gilliam M., Prest D.B., Lorenz B.J. 1989. Microbiology of pollen and bee bread: taxonomy and enzymology of molds. *Apidology*, 20, 53–68.
- González G., Hinojo M.J., Mateo R., Medina A., Jiménez M. 2005. Occurrence of mycotoxin producing fungi in bee pollen. *International Journal of Food Microbiology*, 105, 1–9.
- Herbert Jr. E.W., Shimanuki H. 1978. Chemical composition and nutritive value of bee-collected and bee-stored pollen. *Apidology*, 9, 33–40.
- Kacániová M., Vuković N., Chlebo R., Haščík P., Rovná K., Cubon J., Džugan M., Pasternakiewicz A. 2012. The antimicrobial activity of honey, bee pollen loads and beeswax from Slovakia. *Archives of Biological Sciences*, 64, 927–934.
- Kowalski S., Lukaszewicz M. 2017. Application of randomly methylated cyclodextrin in extraction of antioxidant-like compounds from bee bread. *Journal of Food Nutrition Research*, 56, 121–128.
- Kročko M., Čanigová M., Bezeková J., Lavová M., Haščík P., Ducková V. 2012. Effect of nutrition with propolis and bee pollen supplements on bacteria colonization pattern in gastrointestinal tract of broiler chickens. *Scientific Papers Animal Science and Biotechnologies*, 45, 63–67.
- Loper G.M., Standifer L.N., Thompson M.J., Gilliam M. 1980. Biochemistry and microbiology of bee-collected almond (*Prunus dulcis*) pollen and bee bread. I-Fatty Acids, Sterols, Vitamins and Minerals. *Apidology*, 11, 63–73.
- Markiewicz-Żukowska R., Naliwajko S.K., Bartosiuk E., Moskwa J., Isidorov V., Soroczyńska J., Borawska M.H. 2013. Chemical composition and antioxidant activity of beebread, and its influence on the glioblastoma cell line (U87MG). *Journal of Apicultural Science*, 57, 147–157.
- Mattila H.R., Rios D., Walker-Sperling V.E., Roeselers G., Newton I.L.G. 2012. Characterization of the active microbiotas associated with honey bees reveals healthier and broader communities when colonies are genetically diverse. *PLOS ONE*, 7, e32962.
- Nicolson S.W. 2011. Bee Food: The chemistry and nutritional value of nectar, pollen and mixtures of the two. *African Zoology*, 46, 197–204.

- Nogueira C., Iglesias A., Feás X., Estevinho L.M. 2012. Commercial bee pollen with different geographical origins: a comprehensive approach. *International Journal of Molecular Science*, 13, 11173–11187.
- Pascoal A., Rodrigues S., Teixeira A., Feás X., Estevinho L.M. 2014. Biological activities of commercial bee pollens: Antimicrobial, antimutagenic, antioxidant and anti-inflammatory. *Food and Chemical Toxicology*, 63, 233–239.
- Socha R., Juszcak L., Pietrzyk S., Gałkowska D., Fortuna T., Witczak T. 2011. Phenolic profile and antioxidant properties of Polish honeys. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 528–534.
- Yoder J.A., Jajack A.J., Rosselot A.E., Smith T.J., Yerke M.C., Sammataro D. 2013. Fungicide contamination reduces beneficial fungi in bee bread based on an area-wide field study in honey bee, *Apis mellifera*, colonies. *Journal Toxicology and Environmental Health*, 76, 587–600.
- Zuluaga C.M., Serrato J.C., Quicazan M.C. 2015. Chemical, nutritional and bioactive characterization of Colombian bee-bread. *Chemical Engineering Transactions*, 43, 175–180.

Streszczenie

W pracy przedstawiono szerokie spektrum działania pierzgi pszczelej oraz szczegółowo omówiono jej właściwości odżywcze i prozdrowotne. Na podstawie wyników licznych badań klinicznych i analiz chemicznych, a także doświadczeń pokoleń, możliwe jest potwierdzenie słuszności stosowania w profilaktyce, leczeniu i rekonwalescencji produktów pszczelich, m.in. pierzgi. Na kształtowanie powyższych właściwości wpływają m.in. jej bogaty skład chemiczny oraz synergizm pomiędzy poszczególnymi składnikami, często występującymi w śladowych ilościach.

Wpływ wyłoków lnianych na jakość pieczywa owsianego bezglutenowego

Joanna Markowska¹, Elżbieta Polak¹, Anna Szafrąńska²

¹ Zakład Technologii i Techniki Chłodnictwa w Łodzi

² Zakład Przetwórstwa Zbóż i Piekarstwa w Warszawie,
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
im. prof. Waława Dąbrowskiego w Warszawie

Streszczenie. Pieczywo jest podstawowym produktem spożywczym w codziennej diecie, a jednocześnie doskonałym nośnikiem dla wielu niezbędnych składników odżywczych. Bezglutenowe wyroby mączne, często o niskiej akceptowalności konsumenckiej, stanowią podstawę diety eliminacyjnej dla osób cierpiących na niepożądane reakcje organizmu związane ze spożywaniem tzw. zbóż glutenowych (pszenica, żyto i jęczmień). Do poprawy jakości pieczywa bezglutenowego wykorzystuje się substancje dodatkowe, m.in. preparaty enzymatyczne, hydrokoloidy, polisacharydy, białka czy pektyny, niejednokrotnie w działaniu synergicznym, imitujące właściwości glutenu. W pracy dokonano oceny wpływu transglutaminazy (TG) oraz TG i wyłoków z nasion lnu (WL) na cechy ciasta chlebowego oraz jakość pieczywa z niego przygotowanego. Udział WL spowodował wzrost zawartości białka w cieście o ok. 20%. Ciasto z udziałem TG i WL, oceniane w urządzeniu mixolab, charakteryzowało się najmniejszymi zmianami cech jakościowych związanych z retrogradacją skrobi, co może wskazywać na uzyskanie pieczywa charakteryzującego się mniejszą podatnością na czerstwienie, a więc dłuższym okresem trwałości.

TG w połączeniu z WL wykazała korzystny wpływ na jakość pieczywa poprzez zwiększenie objętości, niepowodujące wzrostu twardości miększu, oraz uzyskanie pieczywa charakteryzującego się mniejszą podatnością na kruszenie.

Słowa kluczowe: bezglutenowe pieczywo owsiane • transglutaminaza • wyłoki lniane

Wstęp

Produkcja pieczywa bezglutenowego stwarza wiele problemów technologicznych, ponieważ ciasto otrzymane z surowców bez glutenu jest mało spoiste, niesprężyste

i mało lepkie, co znacznie utrudnia jego formowanie i może powodować niedostateczne spulchnienie [Diowkszy i in. 2009]. Pieczywo bezglutenowe nie ma walorów sensorycznych zbliżonych do pieczywa tradycyjnego. Brak glutenu powoduje, że chleb często ma mniejszą objętość, gorszą strukturę miększu, jest dość suchy, szorstki i kruchy oraz ma nieatrakcyjny dla konsumenta smak i zapach. Specyfika surowców bezglutenowych nie pozwala także na wprowadzenie do ciasta odpowiedniej ilości wody, zapewniającej uzyskanie chleba o prawidłowej wilgotności. Stąd wyroby, zwłaszcza te wyprodukowane z dużym udziałem surowców skrobiowych, wykazują tendencję do bardzo szybkiej utraty świeżości [Diowkszy i in. 2008]. Istotnym problemem jest także znacznie mniejsza wartość żywieniowa wyrobów bezglutenowych w porównaniu z pieczywem tradycyjnym. Dotyczy to zwłaszcza zawartości białka, składników mineralnych, witamin z grupy B i błonnika [Kunachowicz i in. 1996].

W celu polepszenia wartości żywieniowej i jakości sensorycznej, w tym właściwości fizycznych, pieczywa bezglutenowego stosowano inne dodatki, tj. szarłat, grykę, mąki (kasztanową, łubinową, z soi, soczewicy, ciecierzycy), izolaty/koncentraty białka grochowego lub sojowego [Kulczak i in. 2014], hydrokoloidy [Dłużewska i Marciniak-Łukasiak 2014], błonnik pokarmowy [Diowkszy i in. 2009], maltodekstryny [Witczak i in. 2010] oraz enzymy, wśród nich transglutaminazę [Sadowska i Diowkszy 2016]. Pod wpływem działania wysokiej temperatury na etapie wypieku enzymy ulegają degradacji i jako naturalne białko nie wymagają umieszczania ich w składzie na etykiecie produktu. Dodatek ich powoduje: przyspieszanie procesów technologicznych, zwiększenie jakości i atrakcyjności produktów, przedłużanie ich trwałości, a przede wszystkim zwiększanie wydajności procesów oraz zmniejszanie kosztów wytwarzania [Sadowska i Diowkszy 2016].

Transglutaminaza to enzym z klasy transferaz, wykazujący wysokie powinowactwo do białek i modyfikujący ich właściwości funkcjonalne [Kołakowski i Sikorski 2001]. Optymalne warunki, w których jest aktywna, to temperatura $25\div 50^{\circ}\text{C}$ i pH w zakresie $5,0\div 9,0$. Tworzenie sieci z białek w cieście chlebowym wpływa na cechy uzyskiwanych produktów piekarskich. TG modyfikuje cechy morfometryczne pieczywa i pozwala na poprawę jego jakości bez stosowania chemicznych polepszaczy. W obecności glutenu indukuje tworzenie wysokocząsteczkowych polimerów, co wpływa na wzmocnienie sieci glutenowej. Reakcje katalizowane przez TG mają wpływ na mikro- i makroskopowe cechy chleba [Sadowska i Diowkszy 2016]. Wykazano poprawę właściwości reologicznych ciasta z TG w produkcji pieczywa bezglutenowego w połączeniu z białkami i hydrokoloidami [Dłużewska i Marciniak-Łukasiak 2014]. Mohammandi i in. [2015] wykazali podobne oddziaływanie enzymu na zachowanie bezglutenowego ciasta chlebowego, a także pieczywa, jak w przypadku pieczywa wypiekanego z mąki pszennej, wskazując na synergizm działania TG i gumy guar. Istotny wpływ na efektywność działania enzymu ma również ilość wprowadzonej do ciasta wody i dawka TG. W wyrobach pszennych zwiększona ilość TG pozytywnie wpływała na twardość i żujność pieczywa, a przy mniejszej dawce enzymu

pory miękiszu były bardziej równomierne i cienkościennie. Wraz ze wzrostem dawki pory stają się większe i niejednorodne. Przekroczenie zalecanej dawki TG skutkuje zmniejszeniem objętości właściwej pieczywa [Sadowska i Diowks 2016].

W celu uzyskania lepszej struktury i trwałości chleba stosowane są nasiona roślin oleistych: nieodtłuszczone siemię lniane, pestki dyni czy słonecznika, suszone owoce i warzywa, odznaczające się podwyższoną wartością odżywczą, tj. dużą zawartością białek i tłuszczów, błonnika, a także soli mineralnych oraz witamin. Ilość dodanych nasion czy mąki z nich uzyskanej jest ograniczona. Wynika to nie tylko ze składu chemicznego i właściwości dodatków, ale także z jakości użytej do wypieku mąki. Im użyte do wypieku mąki są słabsze i mają mniejszą wartość wypiekową, tym większe będą niekorzystne zmiany cech ciasta i gorsze cechy uzyskanego pieczywa [Achremowicz i in. 2017]. Optymalna ilość dodatku nasion nie powinna przekraczać 20% w stosunku do użytej mąki, a w przypadku siemienia lnianego wynosić 8÷12% [Kot 2007].

Celem pracy była ocena wpływu dodatku wytlóków z nasion lnu na wybrane parametry jakościowe bezglutenowego owsianego ciasta z transglutaminazą i uzyskanego pieczywa.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły próbki bezglutenowego ciasta chlebowego o składzie podanym w tabeli 1 [PL222514].

Tabela 1. Skład recepturowy ciasta

Table 1. The composition of the dough

Składnik	Wariant recepturowy [%]		
	0	I	II
bezglutenowa mąka owsiana całościarna	27,90	27,90	27,90
bezglutenowa skrobia pszenna	27,90	27,90	25,10
drożdże	2,90	2,90	2,90
sól	1,10	1,04	1,04
cukier	1,10	1,10	1,10
woda	39,10	39,10	39,10
transglutaminaza	----	0,06	0,06
wytloki z nasion lnu	-----	-----	2,80

Wytłoki stanowiły pozostałość poprodukcyjną po tłoczeniu oleju na zimno w warunkach przemysłowych.

Ciasto przygotowano w warunkach laboratoryjnych w młyniarce spiralnej (Stalgast Model nr 786100). Po dwukrotnym rozroście i zarabianiu formowano kęsy ciasta o wadze 300 g, które pozostawiono na 30 minut do rozrostu końcowego i wypiekano w temperaturze 180°C przez 40 minut [PL222514]. Po wypieku i wystudzeniu pieczywo przechowywano w opakowaniach foliowych, w temperaturze 22–24°C przez 24 godziny (5 szt./wariant pieczywa).

Parametry

Ciasto

Poszczególne składniki ciasta zostały w pierwszej kolejności wymieszane w młyniarce laboratoryjnej przez 1 minutę do uzyskania jednolitej konsystencji. Następnie, po przeniesieniu 75 g ciasta do młyniarki mixolabu (Chopin Technologies), badano cechy reologiczne otrzymanych ciast według procedury opisanej w Mixolab Application Handbook [2012]. Wyznaczono:

- opór i temperaturę ciasta w momencie rozpoczęcia procesu kleikowania skrobi (odpowiednio: C2 i D2),
- opór i temperaturę ciasta w momencie skleikowania skrobi (odpowiednio: C3 i D3),
- zmiany związane z retrogradacją skrobi (C4–C5).

Z wykresu uzyskiwanego w aparacie mixolab, zgodnie z programem Mixolab Standard, odczytywano cechy charakteryzujące podatność ciasta na działanie enzymów proteolitycznych (C_{8min} , C2), aktywność enzymów amylolitycznych (C3) i retrogradację skrobi (C5).

W cieście chlebowym oznaczono:

- zawartość białka [PN-A-04018:1975],
- aktywność wody (a_w) (AquaLab Seria 4 model TEV),
- wydajność ciasta wg wzoru:

$$\text{Wydajność ciasta} = (a \times 100)/m$$

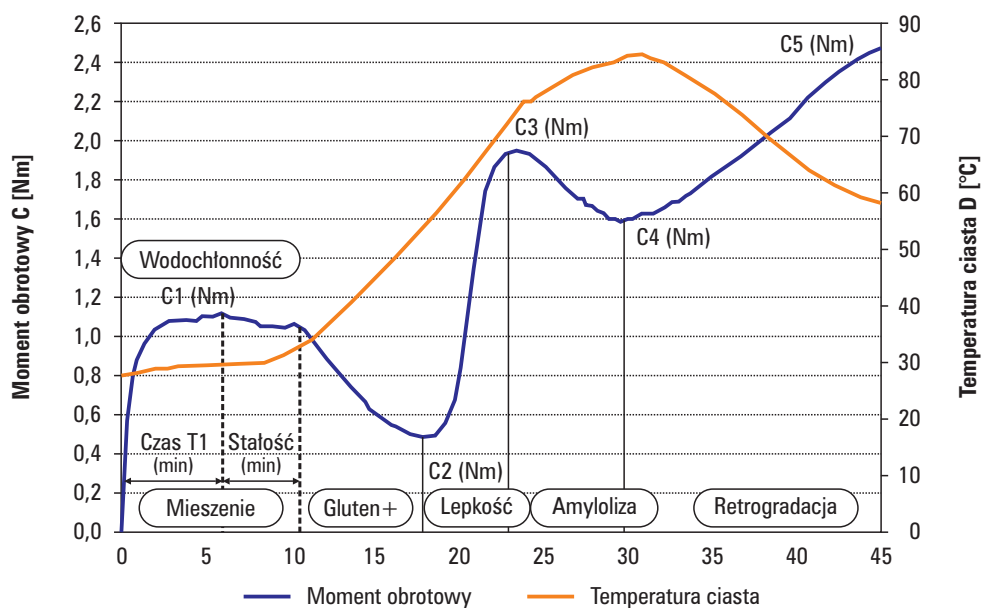
gdzie:

- a – masa ciasta po fermentacji [g],
- m – masa użytej do wypieku mąki o wilgotności 15%.

W pieczywie oznaczono:

- masę [g] i wysokość [cm] bochenków,

- objętość całkowitą bochenka i w przeliczeniu na 100 g pieczywa [Jakubczyk i Haber 1983],
- stratę piecową, tzw. upiek [Jakubczyk i Haber 1983],
- stratę wypiekową całkowitą [Jakubczyk i Haber 1983],
- wydajność pieczywa, tzw. przypiek [Jakubczyk i Haber 1983],
- gęstość miększu [PN-A-74108:1996],
- teksturę miększu (test TPA i kompresji) (CT3 TA firmy Brookfield Ametek), po 2 godz. po wypieku.



Ryc. 1. Przykładowy wykres uzyskiwany za pomocą aparatu mixolab dla mąki pszennej

Fig. 1. The standard curve from mixolab analysis of wheat flour

Przeprowadzono ocenę organoleptyczną pieczywa, określając: wygląd zewnętrzny, barwę, teksturę, smak i zapach. Wyniki porównano z wymaganiami PN-A-74123:1997 Produkty dietetyczne – Pieczywo bezglutenowe. Po 2 i 24 godzinach od wypieku oceniono krawalność pieczywa z uwzględnieniem kruszenia się miększu.

Analiza statystyczna

Analiza statystyczna, wartości uzyskanych z 3 serii pomiarowych, została przeprowadzona z wykorzystaniem oprogramowania Microsoft Excel 2013 i jednoczynni-

kowej analizy (ANOVA) na poziomie istotności $p < 0,05$ i $p < 0,01$ (dane z mixolabu), test Tukeya z wykorzystaniem oprogramowania Statistica®10.0 PL (StatSoft Poland Sp. z o.o. Kraków).

Wyniki i dyskusja

Wyniki oceny cech reologicznych ciast chlebowych przedstawiono w tabeli 1 i na rycinie 2. Na podstawie wyników oporu ciasta w bezglutenowym cieście owsianym z transglutaminazą i wyciekami lnianymi ($C_{8min} = 0,15$ Nm) stwierdzono lepsze wiązanie wody przez składniki ciasta niż w próbkach wariantu 0 czy z udziałem TG.

Ciasto uzyskane w wariacie II charakteryzowało się istotnie większym oporem w momencie rozpoczęcia procesu kleikowania skrobi ($C2 = 0,03$ Nm), a także najniższą temperaturą początkową kleikowania skrobi ($D2 = 54,0^{\circ}\text{C}$) (tabela 2). Dodatek wycieków spowodował, że wcześniej rozpoczęty został proces kleikowania skrobi, a ciasto charakteryzowało się największym oporem mierzonym w momencie skleikowania skrobi ($C3 = 2,13$ Nm) (ryc. 2). Może to wskazywać na zmniejszenie aktywności enzymów amylolitycznych, jak również na właściwości skrobi, odpornej na ich działanie. Za przyczynę twardnienia mięksiszu w trakcie przechowywania pieczywa uważa się głównie krystalizację amylopektyny, a w mniejszym stopniu amylozy. Różnica oporu ciasta w punktach C5 i C4 wykresu (ryc. 1) określana jest mianem retrogradacji. Spośród wszystkich analizowanych wariantów ciasto przygotowane z udziałem TG i WL charakteryzowało się najmniejszym przyrostem oporu ciasta w końcowej fazie wykresu, odzwierciedlającego zmiany związane z retrogradacją skrobi (faza C5–C4). Może to wskazywać, że uzyskane pieczywo będzie charakteryzowało się mniejszą podatnością na czerstwienie, a więc dłuższym okresem trwałości niż pieczywo uzyskane z ciasta według receptury wariantu 0 czy I.

Aparat mixolab, ze względu na możliwość analizy w jednym teście cech białka i skrobi, może być wykorzystywany do oceny wpływu różnego rodzaju polepszaczy, enzymów i innych dodatków na cechy reologiczne ciasta, w tym również ciasta bezglutenowego. Fudulia i in. [2008] wykazali korzystny wpływ dodatku oksydazy glukozowej na cechy reologiczne ciasta, w tym zwiększenie oporu ciasta mierzonego w punktach C2, C3, C4 i C5 wykresu. Dodatek kwasu mlekowego (0,1–0,5%) spowodował poprawę cech reologicznych ciasta uzyskanego z mąki o wysokiej aktywności enzymów amylolitycznych [Codina i in. 2009]. Bonet i in. [2006] badali wpływ białka pochodzącego z mąki sojowej czy łubinowej, albumin jajka, żelatyny, sproszkowanych drożdży piwnych oraz TG na cechy funkcjonalne ciasta pszennego. Dodatek białek sojowych do mąki ryżowej korzystnie wpływał na wydłużenie czasu rozwoju i stałości ciasta [Marco i Rosell 2008], a dodatek TG do ciasta owsianego powodował zmniejszenie wodochłonności mąki przy jednoczesnym wydłużeniu czasu rozwoju i stałości ciasta [Huang i in. 2010].

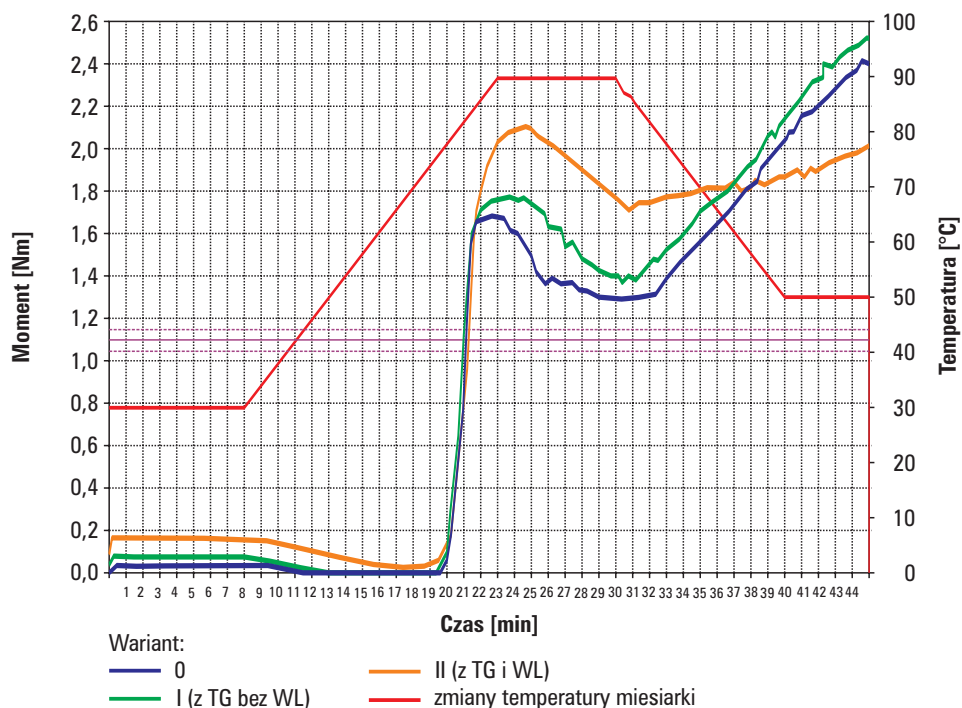
Tabela 2. Wyniki oceny cech reologicznych ciasta oznaczone w aparacie mixolab
Table 2. Results of rheological properties of dough determined by mixolab

Wariant recepturowy	C _{8min} [Nm]	C2 [Nm]	D2 [°C]	T2 [min]	C3 [Nm]	D3 [°C]	T3 [min]	C4 [Nm]	D4 [°C]	T4 [min]	C5 [Nm]	D5 [°C]	C5-C4 [Nm]
0 (bez TG/WL)	0,04a*	0,00a	57,60b	19,50b*	1,71a*	70,40a*	23,00a*	1,31a*	83,00a	30,40a	2,49ab*	58,00a	1,18b*
I (TG)	0,07ab*	0,01ab	56,00ab	19,20ab*	1,82a*	73,40b*	23,80b*	1,43ab*	83,40a	30,80a	2,58b*	58,20a	1,15b*
II (TG i WL)	0,15b*	0,03b	54,00a	18,00a*	2,13b*	75,80c*	24,60c*	1,71b*	84,10a	30,90a	1,98a*	57,20a	0,27a*

C, D, T – odpowiednio: opór ciasta, temperatura ciasta i czas od rozpoczęcia oznaczenia do uzyskania konsystencji w danym punkcie charakterystycznym wykresu;

C_{8min} – opór ciasta w ósmiej minucie oznaczenia, TG – transglutaminaza, WL – wytlóki z nasion lnu

Analiza statystyczna jednoczynnikowa, grupy homogeniczne wg testu t-Tukeya przy $\alpha = 0,05$ i $\alpha = 0,01$ *



Ryc. 2. Zmiany oporu stawianego mieszadłom przez ciasto podczas mieszenia w aparacie mixolab
 Fig. 2. Changes of a torque of a dough during mixing in mixolab

Dodatek wyłoków lnianych wpłynął znacząco na zawartość białka w cieście (tabela 3). Nie był natomiast czynnikiem wpływającym na wydajność ciasta, a po wypieku na masę i wysokość bochenków (tabela 4).

Tabela 3. Parametry fizykochemiczne ciasta

Table 3. Physicochemical parameters of the dough

Wariant recepturowy	Zawartość białka [%]	a_w	Wydajność ciasta [%]
0 (bez TG i WL)	4,1± 0,2a*	0,982± 0,001a	176,8 ±0,4a
I (z TG/bez WL)	4,2± 0,1a	0,981± 0,001a	176,3 ±0,5a
II (z TG i WL)	5,1±0,1b	0,983± 0,001a	175,0 ±0,5a

* Wartości, po których następują różne litery w tym samym wierszu, są znacząco różne ($p < 0,05$)

Tabela 4. Parametry owsianego pieczywa bezglutenowego

Table 4. Parameters of oat gluten-free bread

Parametr		Owsiane pieczywo bezglutenowe		
		bez TG i WL	z TG/bez WL	z TG i WL
		Wariant recepturowy		
		0	I	II
Masa	[g]	258,2±1,2a*	254,3±1,1a	257,3±1,2a
Wysokość	[cm]	7,0±0,1a	7,3±0,2a	7,1±0,1a
Objętość	[cm ³]	620,7±1,8a	593,3±1,5b	660,0±1,1c
Strata piecowa (upiek)	[%]	11,7±0,3ab	12,2±0,3a	11,4±0,1b
Strata wypiekowa całkowita	[%]	16,1±0,3a	16,2±0,1a	14,5±0,4b
Wydajność pieczywa (przypiek)	[%]	147,4±0,6a	147,8±0,3a	148,6±0,8a
Gęstość mięksizu	[g/cm ³]	0,4±0,0a	0,4±0,0a	0,3±0,0b

* Wartości, po których następują różne litery w tym samym wierszu, są znacząco różne ($p < 0,05$)

Udział 10% WL korzystnie wpłynął na zwiększenie objętości pieczywa, jednej z ważniejszych cech podczas oceny jakościowej wyrobu. Objętość uzyskanych w pracy bochenków była znacznie większa niż $190 \text{ cm}^3 \times (100 \text{ g})^{-1}$ – wymagania określonego w normie: PN-A-74123:1997 dla pieczywa bezglutenowego. Duża objętość pieczywa świadczy także o dobrym spulchnieniu mięksizu. Otrzymane pieczywo charakteryzowało się większą objętością niż chleby bezglutenowe z różnymi dodatkami, uzyskiwane w innych pracach, m.in. chlebów z udziałem mąki grochowej instant i przetworów gryczanych (od 248 do $272 \text{ cm}^3 \times (100 \text{ g})^{-1}$) [Kulczak i in. 2014]. Dla porównania, objętość tradycyjnych chlebów pszennych wynosiła od 230 do $350 \text{ cm}^3 \times (100 \text{ g})^{-1}$, a mieszanych od 240 do $330 \text{ cm}^3 \times (100 \text{ g})^{-1}$ [Sadkiewicz i Sadkiewicz 2009].

Zastosowanie 10% udziału WL w składzie bezglutenowego pieczywa owsianego z TG skutkowało niższą całkowitą stratą piecową i gęstością mięksizu ($0,34 \text{ g/cm}^3$) przy korzystnej, wysokiej, ok. 149%, wydajności pieczywa. Gambuś [2005] wykazała, że dodatek zmielonych nasion lnu (w ilości 7,5–12,5% masy skrobi kukurydzianej i ziemniaczanej w składzie pieczywa) spowodował istotny wzrost objętości pieczywa bezglutenowego, nie pogarszając wydajności i cech organoleptycznych chlebów oraz ograniczył twardnienie mięksizu podczas przechowywania w odniesieniu do chleba bezglutenowego bez dodatku nasion lnu. Analogiczne wyniki uzyskano w prezentowanych badaniach.

Jakość pieczywa w znaczącym stopniu warunkowana jest jego teksturą. Dodatki strukturotwórcze, w tym np. TG wykazująca zdolności zatrzymywania wody [Li i in. 2013], mogą powodować wzrost twardości mięksizu pieczywa lub konieczność do-

konania zmian w składzie recepturowym wyrobu. Dodatek TG oraz TG i WL nie wpłynęły znacząco na twardość miękiszu bochenków (tabela 5). Kształtowały natomiast pozostałe wartości parametrów tekstury, zwłaszcza jędrność miękiszu chlebów doświadczalnych.

W ocenie organoleptycznej nie stwierdzono istotnych różnic w smaku i zapachu trzech rodzajów pieczywa. Dodatek wytlóków spowodował przyciemnienie barwy miękiszu, co w ocenie konsumenckiej nie dyskwalifikowało wyrobu. Po 2 godzinach od wypieku struktura miękiszu chlebów otrzymanych w wariacie 0 była oceniona jako puszysta, z nierównomiernie rozłożonymi porami. Intensywnie się kruszyła podczas krojenia. Mięksiz pieczywa z TG oraz TG i WL był lekko puszysty, z równomiernie rozłożonymi porami, niekruszący się po 2 godzinach od wypieku. Jednakże po 24 godzinach przechowywania pieczywo z enzymem podczas krojenia kruszyło się, w przeciwieństwie do pieczywa zawierającego TG i 10% WL.

Dodatek transglutaminazy pozwala na modyfikację receptury chleba bezglutenowego. W pracy wykazano korzystny wpływ wytlóków z nasion lnu na strukturę i teksturę pieczywa bezglutenowego z transglutaminazą. WL można uznać za wartościowy dodatek technologiczny, który pozwoli na rozszerzenie i uatrakcyjnienie asortymentu pieczywa bezglutenowego. Dodatkowo, produkcja pieczywa bezglutenowego z zastosowaniem transglutaminazy i wytlóków z nasion lnu wpisuje się w trend żywności tzw. czystej etykiety (*clean label*).

Tabela 5. Parametry tekstury owsianego pieczywa bezglutenowego

Table 5. Texture parameters of oat gluten-free bread

Parametr		Owsiane pieczywo bezglutenowe		
		bez TG i WL	z TG/bez WL	z TG i WL
		Wariant recepturowy		
		0	I	II
T*	[N]	10,38±1,47a**	11,60±0,94a	11,94±0,64a
K	[-]	0,64±0,04a	0,77±0,07b	0,73±0,03b
Is	[-]	0,87±0,03a	0,91±0,01a	0,89±0,01a
G	[N]	6,54±0,62a	8,53±0,40b	8,59±0,28b
Z	[mJ]	56,16±6,06a	77,8±4,03b	76,05±2,53b
Sc	[N/mm]	0,33±0,06a	0,55±0,05b	0,59±0,03b
J	[N]	5,42±0,09a	8,27±0,07b	7,84±0,03c

* T – twardość, K – kohezynność, Is – indeks sprężystości, G – gumowatość, Z – żujność, Sc – ściślność; J – jędrność

** Wartości, po których następują różne litery w tym samym wierszu, są znacząco różne ($p < 0,05$)

Wnioski

Udział 10% wyłoków z nasion lnu w chlebie bezglutenowym owsianym:

- 1) wzbogacił ciasto w białko,
- 2) korzystnie wpłynął na zachowanie się ciasta w trakcie obróbki mechanicznej, poprzez zwiększenie oporu w punkcie C2 wykresu z mixolabu, a także na spowolnienie zmian związanych z retrogradacją skrobi (zmniejszenie różnicy oporu ciasta w punktach C5 i C4),
- 3) korzystnie wpłynął na wzrost objętości bochenków chleba, nie pogarszając jakości organoleptycznej pieczywa,
- 4) zmniejszył tendencję miękiszu do kruszenia się po 24-godzinnym okresie przechowywania pieczywa, a więc korzystnie wpłynął na akceptowalność konsumencją produktu.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową

Literatura

- Achremowicz B., Ceglińska A., Darmetko M., Haber T., Jankowska J., Karpiński P., Obiedziński M., Tarasiewicz R. 2017. Charakterystyka wybranych surowców roślinnych i możliwości ich wykorzystania jako dodatków do ciast chlebowych. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 1, 97–109.
- Bonet A., Błaszczak W., Rosell C.M. 2006. Formation of homopolymers and heteropolymers between wheat flour and several protein sources by transglutaminase-catalyzed cross-linking. *Cereal Chemistry*, 83(6), 655–662.
- Codina G.G., Leahu A., Mironeasa S. 2009. The influence of acid addition over 650 flour with a higher alpha-amylase activity. *Annals of the Suceava University – Food Engineering*, VIII (2), 6.
- Diowksz A., Sucharzewska D., Ambroziak W. 2009. Rola błonnika pokarmowego w kształtowaniu cech funkcjonalnych ciasta i chleba bezglutenowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 63, 2, 83–93.
- Diowksz A., Sucharzewska D., Ambroziak W. 2008. Wpływ składu mieszanek skrobiowych na właściwości chleba bezglutenowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 57, 2, 40–50.
- Dłużewska E., Marciniak-Łukasiak K. 2014. Właściwości teksturalne pieczywa bezglutenowego. *Acta Agrophysica*, 21(4), 433–443.
- Fudulia G.I., Georgiannab C., Niculitac I., Paslaruc V. 2008. Glucose oxidase influence on bread's quality. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 14, 277–279.

- Gambuś H. 2005. Nasiona lnu oleistego (*Linum usitatissimum* L.) jako źródło składników odżywczych w chlebie bezglutenowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4(45) Supl.: 61–74.
- Huang W., Li L., Wang F., Wan J., Tilley M., Ren C., Wu S. 2010. Effects of transglutaminase on the rheological and Mixolab thermomechanical characteristics of oat dough. *Food Chemistry*, 121, 934–939.
- Jakubczyk T., Haber T. 1983. *Analiza zbóż i przetworów zbożowych*. Wydawnictwo SGGW-AR, Warszawa.
- Kołąkowski E., Sikorski Z. 2001. Transglutaminaza i jej wykorzystanie w przemyśle żywnościowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2, 5–16.
- Kot M. 2007. Pieczywo prozdrowotne – wykorzystanie zbóż niechlebowych oraz nasion roślin oleistych. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 55(9), 11–13.
- Kulczak M., Błasińska I., Słowik E. 2014. Wybrane cechy fizyczne chleba bezglutenowego z udziałem preparowanej mąki grochowej i przetworów gryczanych. *Acta Agrophysica*, 21(4), 445–455.
- Kulczak M., Błasińska I., Łuczak H., Brzozowska M. 2014. Wartość odżywcza i jakość sensoryczna chleba bezglutenowego z udziałem preparowanej mąki grochowej i przetworów gryczanych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLVII, 3, 556–562.
- Kunachowicz H., Nadolna I., Klys W., Iwanow K., Rutkowska U. 1996. Ocena wartości odżywczej wybranych produktów bezglutenowych. *Żywność Człowieka i Metabolizm*, XXIII, 99–108.
- Li Y.-L., Easa A.M., Liong L.-T., Tan T.C., Foo W.-T. 2013. The use of microbial transglutaminase and soy protein isolate to enhance retention of capsaicin in capsaicin-enriched layered noodles. *Food Hydrocolloids*, 30, 495–503.
- Mohammadi M., Azizi M.-H., Neyestani T.R., Hosseini H., Mortazavian A.M. 2015. Development of gluten-free bread using guar gum and transglutaminase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1398–1402.
- Marco C., Rosell C.M. 2008. Breadmaking performance of protein enriched, glutenfree breads. *European Food Research and Technology*, 227, 1205–1213.
- Mixolab Applications Handbook. Rheological and enzyme analyses 2012. Chopin Applications Laboratory, France.
- PL222514 B1 Sposób wytwarzania pieczywa bezglutenowego z dnia 31.08.2016 WUP 08/16 PN- A-74108:1996 Pieczywo. Metody badań.
- PN-A-04018:1975 Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- PN-A-74123:1997 Produkty dietetyczne – pieczywo bezglutenowe.
- Sadkiewicz J., Sadkiewicz J. 2009. *Badania parametrów technologicznych ziarna, mąki i pieczywa*. Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz.
- Sadowska A., Diowksa A. 2016. Właściwości transglutaminazy i jej rola w piekarstwie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5(108), 9–17.

Witczak M., Korus J., Ziobro R., Juszczak L. 2010. The effects of maltodextrins on gluten-free dough and quality of bread. *Journal of Food Engineering*, 96, 258–265.

Summary

Bread is a basic foodstuff in the daily diet and at the same time an excellent carrier for many essential nutrients. Gluten-free flour products, often with low consumer acceptability, form the basis of an elimination diet for people suffering from adverse reactions to gluten cereals (wheat, rye and barley). To improve the quality of gluten-free bakery products, additional substances are used, among others enzymatic preparations, hydrocolloids, polysaccharides, proteins or pectins, often in synergistic action, imitating the properties of gluten. The study assesses the effect of transglutaminase (TG) and TG and flaxseed pomace (WL) on the characteristics of bread dough and the quality of bread prepared from it. The WL caused about 20% increase in protein in the dough. The dough with the participation of TG and WL, evaluated in the mixolab, characterized by the smallest changes in the quality characteristics associated with the starch retrogradation, which may indicate the production of bakery products with a lower susceptibility to sticking, and thus a longer shelf life. TG combined with WL had a beneficial effect on the quality of bread by increasing the volume without increasing the crumb hardness and obtaining bread that is less susceptible to crumbling.

Wybrane cechy jakościowe bezglutenowego pieczywa owsianego z udziałem komponentów białkowych i transglutaminazy, wypieczonego z ciasta poddanego i niepoddanego mrożeniu

Elżbieta Polak¹, Joanna Markowska²

¹ Zakład Technologii i Techniki Chłodnictwa w Łodzi

² Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego w Warszawie

Streszczenie. Obecnie obserwuje się coraz częstsze występowanie schorzeń związanych ze spożyciem glutenu. Bezglutenowe wyroby mączne, często o niskiej akceptowalności konsumenckiej, stanowią podstawę diety eliminacyjnej dla osób cierpiących na celiakię. Do poprawy jakości pieczywa bezglutenowego wykorzystuje się substancje dodatkowe, w tym preparaty enzymatyczne i komponenty białkowe. W pracy dokonano oceny wpływu serwatki, białka jaja kurzego i kolagenu ryb dorszowatych na cechy ciasta chlebowego oraz jakość bezglutenowego pieczywa owsianego z transglutaminazą (TG), wypieczonego z ciasta mrożonego, a także niepoddanego zamrażalnictwu przechowywaniu. TG w połączeniu z białkami wykazała korzystny wpływ na jakość pieczywa, poprzez zwiększenie objętości, nie powodując wzrostu twardości mięksiszu. Zamrażalnictwo przechowywanie ciasta spowodowało, że uzyskano chleby o mniejszej objętości i zróżnicowanej teksturze mięksiszu. Chleb o najbardziej pożądanym właściwościach przygotowano z TG i kolagenem ryb dorszowatych.

Słowa kluczowe: bezglutenowe pieczywo owsiane • transglutaminaza • komponenty białkowe • mrożenie

Wstęp

Celiakia (CD) jest jedną z najczęstszych chorób dotyczących funkcji wchłaniania ludzkiego jelita. Skutecznym rozwiązaniem dla pacjentów z CD jest ścisłe przestrze-

ganie diety bezglutenowej (GF). W odpowiedzi na rosnącą na całym świecie liczbę przypadków występowania celiakii u dorosłych, a także zgodnie z trendem eliminowania z diety produktów zawierających gluten, zachodzi potrzeba zaoferowania konsumentom wysokiej jakości bezglutenowej żywności, w tym pieczywa. Brak glutenu, którego obecność decyduje o ogólnym wyglądzie i właściwościach teksturowych wyrobów piekarskich, stanowi wyzwanie technologiczne ich przygotowania. Ciasto otrzymane z surowców bez glutenu jest mało spoiste, niesprężyste i mało lepkie, co znacznie utrudnia jego formowanie i może powodować niedostateczne spulchnienie [Diowks i in. 2009]. Pieczywo bezglutenowe nie ma walorów sensorycznych zbliżonych do pieczywa tradycyjnego. Chleb taki często ma mniejszą objętość, gorszą strukturę miękiszu, jest dość suchy, szorstki i kruchy oraz ma nieatrakcyjny dla konsumenta smak i zapach. Specyfika surowców bezglutenowych nie pozwala także na wprowadzenie do ciasta odpowiedniej ilości wody, zapewniającej uzyskanie chleba o prawidłowej wilgotności i świeżości [Diowks i in. 2008]. Istotnym problemem jest także znacznie niższa wartość żywieniowa wyrobów bezglutenowych, w porównaniu z pieczywem tradycyjnym. Dotyczy to zwłaszcza zawartości białka, składników mineralnych, witamin z grupy B i błonnika [Kunachowicz i in. 1996].

W celu polepszenia wartości żywieniowej, jakości sensorycznej i właściwości fizycznych, pieczywa bezglutenowego stosowano np.: szarłat, grykę, mąki (kasztań, łubinowa, z soi, soczewicy, ciecierzycy), izolaty/koncentraty białka grochowego lub sojowego [Kulczak i in. 2014a i b], hydrokoloidy [Dłużewska i Marciniak-Łukasiak 2014], błonnik pokarmowy [Diowks i in. 2009], maltodekstryny [Witczak i in. 2010] oraz enzymy, wśród nich transglutaminazę [Sadowska i Diowks 2016]. Dodatek enzymów przyspiesza i zwiększa wydajność procesów technologicznych, podwyższa jakość i atrakcyjność produktów, przedłuża trwałość oraz zmniejsza koszty ich wytwarzania [Sadowska i Diowks 2016].

Transglutaminaza (TG, γ -glutamyl-transferaza, EC 2.3.2.13) to enzym z klasy transferaz, wykazujący wysokie powinowactwo do białek i modyfikujący ich właściwości funkcjonalne [Kołakowski i Sikorski 2001]. Optymalne warunki, w których jest aktywna, to temperatura $25 \div 50^\circ\text{C}$ i pH w zakresie $5,0 \div 9,0$. Mrożenie prawie całkowicie inaktywuje enzym [Kołakowski i in. 2005]. TG katalizuje reakcje przeniesienia acylu, w których donorem jest grupa γ – karboksamidowa reszty glutaminy, a akceptorami mogą być pierwszorzędowe grupy aminowe w różnych związkach. Powinowactwo TG do różnych rodzajów białek zależy od rozmieszczenia reszt glutaminy. TG modyfikuje cechy morfometryczne pieczywa i pozwala na poprawę jego jakości bez stosowania chemicznych polepszaczy. W obecności glutenu indukuje tworzenie wysokocząsteczkowych polimerów, co wpływa na wzmocnienie sieci glutenowej. Reakcje katalizowane przez TG mają wpływ na mikro- i makroskopowe cechy chleba [Sadowska i Diowks 2016]. Wykazano poprawę właściwości reologicznych ciasta z TG w produkcji pieczywa bezglutenowego w połączeniu z białkami i hydrokoloidami [Dłużewska i Marciniak-Łukasiak 2014]. Mohammadi i in. [2015]

wykazali podobne oddziaływanie enzymu na zachowanie bezglutenowego ciasta chlebowego, a także pieczywa po wypieku, jak w przypadku pieczywa wypiekanego z mąki pszennej, wskazując na synergizm działania TG i gumy guar. Istotny wpływ na efektywność działania enzymu ma również ilość wprowadzonej do ciasta wody i dawka TG. W wyrobach pszennych zwiększona ilość TG pozytywnie wpływała na twardość i żujność pieczywa, a przy mniejszej dawce enzymu pory miękiszu były bardziej równomierne i cienkościennie. Wraz ze wzrostem dawki pory stają się większe i niejednorodne. Przekroczenie zalecanej dawki TG skutkuje zmniejszeniem objętości właściwej pieczywa [Sadowska i Diowksz 2016].

Enzym, oprócz właściwości żelujących, posiada zdolność odtwarzania zniszczonej w procesie zamrażania i zamrażalniczego przechowywania sieci glutenowej i dzięki temu może być wykorzystywany do poprawiania właściwości reologicznych produktów, w tym ciasta chlebowego [Kołakowski i Sikorski 2001; Huang i in. 2008; Wang i in. 2011].

Nieliczne dane literaturowe przedstawiają jakość pieczywa bezglutenowego przygotowanego z zamrożonego ciasta. Mrożone ciasto jest obiecującą alternatywą dla tradycyjnej produkcji chleba, polegającą na wprowadzeniu procesu mrożenia na różnych etapach procesu produkcji chleba, co poprawia dostępność świeżego pieczywa nie tylko w warunkach przemysłowych, ale także dla domowego wypieku. W opinii wielu fachowców pewne gatunki pieczywa dzięki mrożeniu stają się smaczniejsze. Kajzerki z mrożonego ciasta są z reguły delikatniejsze i bardziej wilgotne niż ich odpowiedniki z niemrożonego ciasta [<https://oskroba.pl/>]. Ponadto zamrażanie żywności pozwala uniknąć stosowania substancji przedłużających trwałość.

Celem pracy była ocena wpływu dodatku komponentów białkowych na wybrane parametry jakościowe bezglutenowego owsianego pieczywa z transglutaminazą wypieczonego z ciasta poddanego mrożeniu, a także niepoddanego temu procesowi.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły próbki bezglutenowego ciasta chlebowego otrzymane z bezglutenowej mąki owsianej całościarnowej i skrobi pszennej oraz drożdży, soli, cukru i wody [PL222514], do którego w zależności od wariantu stosowano następujące komponenty:

- wariant 0 – z transglutaminazą (TG) [PL222514],
- wariant I – z TG i 10% udziałem serwatki w proszku (S), zastępującą skrobię pszenną w ww. ilości,
- wariant II – z TG i 10% udziałem białka jaja kurzego (BJK), zastępującą skrobię pszenną w ww. ilości,
- wariant III – z TG i 2% udziałem kolagenu z ryb dorszowatych (KRD), zastępującą skrobię pszenną w ww. ilości.

Stosowano dodatek transglutaminazy (TG) w ilości 2 g/kg mąki [PL222514]. Komponenty białkowe pochodziły z obrotu handlowego.

Ciasto przygotowano w warunkach laboratoryjnych w mieszarce spiralnej (STALGAST Model nr 786100). Ciasto pozostawiono na 30 minut do rozrostu, po tym czasie zarabiano przez 1 minutę. Ponownie zostawiono ciasto do dalszego rozrostu na 60 minut, po tym czasie zarabiano przez 5 minut. Próbki podzielono na dwie części. Z jednej, bezpośrednio po przygotowaniu, formowano kęsy ciasta o masie 300 g, które umieszczono w foremkach przewidzianych do wypieku posmarowanych olejem, zostawiając na 30 minut do rozrostu. Po tym czasie foremki umieszczano w piekarniku nagrzanym do temperatury 180°C i po upływie 5 minut włączono funkcję zaparowywania. Próbki wypiekano przez 40 minut. Próbki ciasta przeznaczonego do zamrażalniczego przechowywania o masie 300 g owinięto szczelnie w folię stretch, zamrażano (w temperaturze $-32^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 10 godzin) i przechowywano w temperaturze $-30^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 1 miesiąc. Po tym czasie zamrożone ciasto poddano rozmrażaniu w temperaturze otoczenia przez 3 i pół godziny. Po rozmrożeniu ciasto pozostawiono do wyrośnięcia na 40 minut w temperaturze $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$. Wypiek prowadzono jw., w temperaturze ok. 180°C przez 40 minut. Po wystudzeniu pieczywo przechowywano w opakowaniach foliowych, w temperaturze 22–24°C przez 24 godziny (5 szt./wariant pieczywa).

Parametry

W cieście chlebowym oznaczono:

- zawartość białka [PN-A-04018:1975],
- wydajność ciasta według wzoru:

$$\text{Wydajność ciasta} = (a \times 100)/m$$

a – masa ciasta po fermentacji [g],

m – masa użytej do wypieku mąki o wilgotności 15%.

W pieczywie oznaczono:

- masę [g] i wysokość [cm] bochenków,
- objętość całkowitą bochenka i w przeliczeniu na 100 g pieczywa [Jakubczyk i Haber 1983],
- stratę piecową, tzw. upiek [Jakubczyk i Haber 1983],
- stratę wypiekową całkowitą [Jakubczyk i Haber 1983],
- wydajność pieczywa, tzw. przypiek [Jakubczyk i Haber 1983],
- gęstość miękiszu [PN-A-74108:1996],
- teksturę miękiszu (test TPA i kompresji) (CT3 TA firmy Brookfield Ametek), po 2 godzinach od wypieku.

Analiza statystyczna

Analiza statystyczna, wartości uzyskanych z 3 serii pomiarowych, została przeprowadzona z wykorzystaniem oprogramowania Microsoft Excel 2013 i dwuczynnikowej analizy (ANOVA): dodatek białkowy i czas zamrażalniczego przechowywania, na poziomie istotności $p < 0,05$, test Tukeya z wykorzystaniem oprogramowania Statistica®10.0 PL (StatSoft Poland Sp. z. o.o. Kraków).

Wyniki i dyskusja

Udział BJK i KRD znacząco wpłynęły na zawartość białka w cieście (tabela 1). W badaniach Marco i Rosell [2008] białko jaja i serwatka, a także izolaty białkowe grochu i soi, istotnie wpłynęły na reologiczne właściwości ciasta z mąki ryżowej z zastosowaniem TG, powodując wzrost zawartości w nim białka. Przy zastąpieniu bezglutenowej skrobi pszennej, na poziomie 10%, serwatką odnotowano obniżenie wartości aktywności wody ciasta (tabela 1).

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne ciasta

Table 1. Physicochemical parameters of the dough

Wariant	Zawartość białka [%]	a_w	Wydajność ciasta [%]
0 (z TG)	4,2±0,1a*	0,981±0,001a	176,3±0,5a
I (z TG i 10% S)	4,5±0,1a	0,976±0,001b	175,4±0,5a
II (z TG i 10% BJK)	6,8±0,2b	0,982±0,001a	175,5±0,5a
III (z TG i 2% KRD)	6,1±0,1b	0,983±0,001a	175,5±0,5a

* Wartości, po których następują różne litery w tym samym wierszu, są znacząco różne ($p < 0,05$)

Komponenty białkowe nie wpływały na wydajność bezglutenowego ciasta owsianego z TG (tabela 1), a po wypieku na masę i wysokość doświadczalnych bochenków (tabela 2).

Udział S i KRD korzystnie wpłynęły na zwiększenie objętości pieczywa, jednej z ważniejszych cech podczas oceny jakościowej wyrobu. Okres zamrażalniczego przechowywania ciasta skutkowało uzyskaniem istotnie mniejszej objętości bochenków. Mimo to objętość wszystkich próbek była znacznie wyższa niż $190 \text{ cm}^3 \times (100 \text{ g})^{-1}$ – wymagania określonego w normie PN-A-74123:1997 dla pieczywa bezglutenowego. Wysoka jej wartość świadczy także o dobrym spulchnieniu miękiszu. Otrzymane

Tabela 2. Parametry owsianego pieczywa bezglutenowego z TG i komponentami białkowymi

Table 2. Parameters of gluten-free oat bread with TG and protein components

Parametr	Komponent białkowy			
	bez dodatkowego białka (z TG)		serwatka w proszku, udział 10% (z TG i S)	
	Czas zamrażalniczego przechowywania ciasta surowego [m-c]			
	0	1	0	1
Waga [g]	254,3±1,1aA*	252,6±1,4aA	252,1±0,5aA	249,3±1,2aA
Wysokość [cm]	7,3±0,2aA	6,0±0,0aB	6,9±0,2aA	5,9±0,2aB
Objętość [cm ³]	593,3±1,5aA	453,3±4,5aB	630,0±3,0bA	533,0±5,8bB
Objętość 100 g pieczywa [cm ³]	348,7±0,8aA	266,4±3,7aB	367,5±3,8bA	311,0±2,3bB
Strata piecowa (upiek) [%]	12,2±0,3aA	13,6±0,5aB	12,7±0,2aA	14,0±1,4aB
Strata wypiekowa całkowita [%]	16,2±0,1aA	16,3±0,1aA	16,7±0,4aA	17,4±0,2bA
Wydajność pieczywa (przypek) [%]	147,8±0,3aA	147,8±0,6aA	145,9±0,5aA	143,7±1,9aA
Gęstość miękiszu [g/cm ³]	0,42±0,01aA	0,44±0,01aA	0,42±0,01aA	0,43±0,01aA
	białko jaja kurzego, udział 10% (z TG i BJK)		kolagen z ryb dorszowatych, udział 2% (z TG i KR D)	
	Czas zamrażalniczego przechowywania ciasta surowego [m-c]			
	0	1	0	1
Waga [g]	253,3±2,8aA	249,9±2,0aB	252,3±1,0aA	252,5±3,6aA
Wysokość [cm]	6,7±0,3aA	5,7±0,2acB	7,0±0,1aA	6,1±0,1aB
Objętość [cm ³]	590,0±3,0aA	520,0±1,0cB	626,7±5,8bA	556,7±5,8dB
Objętość 100 g pieczywa [cm ³]	344,2±5,8cA	306,3±3,0bB	367,5±5,8bA	324,7±3,4cB
Strata piecowa (upiek) [%]	12,5±0,3aA	14,4±0,8aB	12,2±0,4aA	12,6±1,2aA
Strata wypiekowa całkowita [%]	15,8±0,2aA	17,0±0,8bB	16,3±0,5aA	16,2±1,1aA
Wydajność pieczywa (przypek) [%]	148,1±0,6aA	145,2±1,4aA	146,3±0,8aA	146,7±2,0aA
Gęstość miękiszu [g/cm ³]	0,40±0,02aA	0,45±0,02aA	0,44±0,02aA	0,44±0,01aA

* Wartości, po których następują różne litery w tym samym wierszu, są znacząco różne ($p < 0,05$)

pieczywo, niezależnie czy wypieczone z ciasta mrożonego, czy nie, charakteryzowało się większą objętością niż chleby bezglutenowe z różnymi dodatkami, uzyskiwane w innych pracach, m.in. chleby z udziałem mąki grochowej instant i przetworów gryczanych (od 248 do 272 cm³ × (100 g)⁻¹) [Kulczak i in. 2014b]. Ziobro i in. [2013] analizowali wpływ albuminy, kolagenu, a także białka grochu, łubinu i soi na właściwości reologiczne ciast i jakość pieczywa. Białko sojowe i kolagen zmniejszyły objętość bochenków, a łubin i albumina wpłynęły na znaczny wzrost tego parametru. W bezglutenowym pieczywie z TG zastąpienie, na poziomie 10%, mąki jaglanej koncentratami białka z grochu, ryżu i serwatki zwiększyło objętość bochenków, poprawiło strukturę i jakość sensoryczną chleba [Tonić i in. 2020].

Zastosowanie komponentów białkowych w składzie bezglutenowego pieczywa owsianego z TG nie wpłynęło znacząco na wartości całkowitej straty wypiekowej, upieku i przypieku oraz gęstości miększu pieczywa z ciasta niepoddanego mrożeniu. Bochenki doświadczalne wypieczone z mrożonego ciasta mniej wyrastały, cechowały się mniejszą objętością i wyższym upiekaniem. W badaniach Mezaize i in. [2010] bezglutenowe chleby wypieczone z mrożonego ciasta również miały mniejsze objętości i bardziej twarde miększo niż bochenki z niezamrożonego ciasta. Hydrokoloidy dodane do ciasta poddanego mrożeniu powodowały zwiększenie objętości chleba, wzrost porowatości i elastyczności miększu pieczywa bezglutenowego [Dodic i in. 2007].

Tekstura jest niezwykle istotnym parametrem w ocenie konsumentkiej pieczywa. Jedynie dodatek BJK wpłynął na wzrost twardości miększu pieczywa z ciasta niepoddanego mrożeniu (tabela 3). Podobną tendencję wykazali w swoich badaniach Smerdel i in. [2012]. Odmiennie wyniki uzyskali Shin i in. [2010], wykazując zmniejszenie twardości chleba bezglutenowego z mąki ryżowej po dodaniu 0,01% TG i 3% białka w stosunku do masy mąki. Dodanie białek: albuminy, kolagenu, a także białka grochu, łubinu i soi, znacznie zmodyfikowało właściwości tekstury miększu chleba, obniżając twardość i żujność miększu w porównaniu z próbką kontrolną [Ziobro i in. 2013]. Zastąpienie mąki jaglanej białkiem z grochu, ryżu i serwatką spowodowało znaczne zmniejszenie twardości chleba i całkowitą utratę gorzkiego smaku pochodzącego z prosa [Tonić i in. 2020]. Proces zamrażalniczego przechowywania ciasta, niezależnie od rodzaju komponentu białkowego, spowodował wzrost twardości miększu (tabela 3).

Ribotta i in. [2001] wskazali, że zamrażanie i przechowywanie ciasta w temperaturze -18°C obniżyło jakość chleba, a twardość miększu próbek wzrosła.

Dodatki białkowe nie wpłynęły na wskazania indeksu sprężystości i kohezji doświadczalnych próbek (tabela 3). Zastosowane przez Smerdel i in. [2012] kazeinian i białko jaja również nie wpłynęły na kohezję miększu, natomiast izolat sojowy w składzie zmniejszył wartość tego parametru. Marco i Rosell [2008] stwierdzili obniżenie kohezji miększu pieczywa z TG i białkiem sojowym.

Tabela 3. Parametry tekstury miększu owsianego pieczywa bezglutenowego z TG i komponentami białkowymi**Table 3.** Texture parameters of oat crumb of gluten-free bread with TG and protein components

Parametr		Komponent białkowy			
		bez dodatkowego białka (z TG)		serwatka w proszku, udział 10% (z TG i S)	
		Czas zamrażalniczego przechowywania ciasta surowego [m-c]			
		0	1	0	1
T*	[N]	11,60±0,94aA	22,04±0,42aB	13,27±1,29aA	15,61±0,29bB
K	[-]	0,77±0,07aA	0,66±0,04aA	0,77±0,05aA	0,62±0,07abB
Is	[-]	0,91±0,01aA	0,89±0,09aA	0,89 ±0,02aA	0,86±0,02aA
G	[N]	8,53±0,40aA	14,85±1,28aB	11,49±0,69bA	10,30±0,95bA
Z	[mJ]	77,80±4,03aA	133,80±5,75aB	102,65±4,37bA	157,25±5,24bB
Sc	[N/mm]	0,55±0,05aA	1,29±0,10aB	0,67±0,02bA	0,85±0,04bB
J	[N]	8,27±0,87aA	10,84±0,70aB	7,46±1,11aA	10,39±0,92aB
		białko jaja kurzego, udział 10% (z TG i BJK)		kolagen z ryb dorszowatych, udział 2% (z TG i KR D)	
T	[N]	16,27±1,08bA	38,27±1,63cB	13,18±1,66aA	20,90±1,62aB
K	[-]	0,76±0,09aB	0,61±0,06abB	0,74±0,08aA	0,55±0,07bB
Is	[-]	0,92±0,02aA	0,89±0,03aA	0,88±0,02aA	0,87±0,01aA
G	[N]	13,47±1,83bA	22,58±20,6cB	8,06±0,97aA	10,87±0,82bB
Z	[mJ]	111,37±7,57bA	203,05±4,31cB	66,78±8,89cA	91,53±5,23dB
Sc	[N/mm]	0,83±0,04cA	1,75±0,10cB	0,53±0,03aA	0,88±0,07bB
J	[N]	11,50±1,14bA	27,63±1,87bB	7,08±0,78aA	17,43±2,12cB

* T – twardość, K – kohezynność, Is – indeks sprężystości, G – gumowatość, Z – żujność, Sc – ściślność, J – jędrność

** Wartości, po których następują różne litery w tym samym wierszu, są znacząco różne ($p < 0,05$)

Żujność jest energią wymaganą do żucia chleba do stanu gotowego do przełknięcia. Aby czynność ta przebiegała z korzyścią dla konsumenta, wskazania parametru powinny być niskie. Wyższe wartości parametru mogą odzwierciedlać wzrost liczby wiązań wewnętrznych, wyższy stopień usieciowania białek przez enzym [Renzetti i in. 2008]. Najwyższą żujność stwierdzono w miększu chleba z TG i BJK, a prawie o połowę niższą w pieczywie z dodatkiem KR D.

Dodatek serwatki i białka jaja kurzego spowodował wzrost ściśliwości miękiszku. Ściśliwość i jędrność miękiszku pieczywa z ciasta mrożonego wszystkich wariantów istotnie wzrosły w porównaniu ze wskazaniami pieczywa z ciasta niezamrożonego.

Wnioski

1. Komponenty białkowe spowodowały wzrost objętości bochenków, nie wpływając na upiek, przypiek i całkowita stratę piecową chleba z ciasta niepoddanego mrożeniu.
2. Proces zamrażalniczego przechowywania ciasta determinował objętość bochenków i teksturę miękiszku wszystkich rodzajów pieczywa.
3. Chleb o najbardziej pożądanym właściwościach teksturalnych przygotowano z udziałem kolagenu ryb dorszowatych.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową

Literatura

- Diowks A., Sucharzewska D., Ambroziak W. 2009. Rola błonnika pokarmowego w kształtowaniu cech funkcjonalnych ciasta i chleba bezglutenowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 63, 2, 83–93.
- Diowks A., Sucharzewska D., Ambroziak W. 2008. Wpływ składu mieszanek skrobiowych na właściwości chleba bezglutenowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 57, 2, 40–50.
- Dłużewska E., Marciniak-Łukasiak K. 2014. Właściwości teksturalne pieczywa bezglutenowego. *Acta Agrophysica*, 21(4), 433–443.
- Dłużewska E., Marciniak-Łukasiak K., Kurek N. 2015. Effect of transglutaminase additive on the quality of gluten-free bread. *CyTA – Journal of Food*, 13, 1, 80–86.
- Dodić J., Pejčin D., Dodić S., Popov S., Mastilović J., Popov-Raljić J., Zivanović S. 2007. Effects of hydrophilic hydrocolloids on dough and bread performance of samples made from frozen doughs. *Journal of Food Science*, 72, 235–241.
- Huang W.N., Yuan Y.L., Kim Y.S., Chung O.K. 2008. Effects of transglutaminase on rheology, microstructure and baking properties of frozen dough, *Cereal Chemistry*, 85, 301–306.
- <https://oskroba.pl/kraina-chleba/fakty-i-mity/pieczywo-mrozone-jest-niezdrowe>
- Jakubczyk T., Haber T. 1983. *Analiza zbóż i przetworów zbożowych*. Wydawnictwo SGGW-AR, Warszawa.
- Kołąkowski E., Bednarski W., Bielecki S. 2005. *Enzymatyczna modyfikacja składników żywności*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin.
- Kołąkowski E., Sikorski Z. 2001. Transglutaminaza i jej wykorzystanie w przemyśle żywnościowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2, 5–16.

- Kulczak M., Błasińska I., Łuczak H., Brzozowska M. 2014a. Wartość odżywcza i jakość sensoryczna chleba bezglutenowego z udziałem preparowanej mąki grochowej i przetworów gryczanych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLVII, 3, 556–562.
- Kulczak M., Błasińska I., Słowik E. 2014b. Wybrane cechy fizyczne chleba bezglutenowego z udziałem preparowanej mąki grochowej i przetworów gryczanych. *Acta Agrophysica*, 21(4), 445–455.
- Kunachowicz H., Nadolna I., Klys W., Iwanow K., Rutkowska U. 1996. Ocena wartości odżywczej wybranych produktów bezglutenowych. *Żywnienie Człowieka i Metabolizm*, XXIII, 99–108.
- Marco C., Rosell C.M. 2008. Effect of different protein isolate and transglutaminase on rice flour properties. *Journal of Food Engineering*, 84(1), 132–139.
- Mezaize S. i in. 2010. Gluten-free frozen dough: influence of freezing on dough rheological properties and bread quality. *Food Research International*, 43(8), 2186–2192.
- Mohammadi M., Azizi M.-H., Neyestani T.R., Hosseini H., Mortazavian A.M. 2015. Development of gluten-free bread using guar gum and transglutaminase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1398–1402.
- PL222514 B1. Sposób wytwarzania pieczywa bezglutenowego z dnia 31.08.2016 WUP 08/16 PN- A-74108:1996. Pieczywo Metody badań.
- PN-A-04018:1975. Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- PN-A-74123:1997. Produkty dietetyczne – pieczywo bezglutenowe.
- Renzetti S., Bello F.D., Arendt E.K. 2008. Microstructure, fundamental rheology and baking characteristics of batters and breads from different gluten-free flour treated with a microbial transglutaminase. *Journal of Cereal Science*, 48, 33–45.
- Ribotta P.D., León A.E., Añón M.C. 2001. Effect of Freezing and Frozen Storage of Doughs on Bread Quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2, 913–918.
- Sadowska A., Diowisz A. 2016. Właściwości transglutaminazy i jej rola w piekarstwie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5(108), 9–17.
- Shin M., Gang D.O., Song J.Y. 2010. Effects of protein and transglutaminase on the preparation of gluten-free rice bread. *Food Science & Biotechnology*, 19, 951–956.
- Smerdel B., Pollak L., Novotni D., Čukelj N., Benković M., Lušić D., Čurić D. 2012. Improvement of gluten-free bread quality using transglutaminase, various extruded flours and protein isolates. *Journal of Food and Nutrition Research*, 51, 4, 242–253.
- Tomić J., Torbica A., Belović M. 2020. Effect of non-gluten proteins and transglutaminase on dough rheological properties and quality of bread based on millet (*Panicum miliaceum*) flour. *LWT* 118, 108852.
- Wang F., Huang W., Kim Y., Liu R., Tilley M. 2011. Effects of transglutaminase on the rheological and noodle-making characteristics of oat dough containing vital wheat gluten or egg albumin. *Journal of Cereal Science*, 54, 53–59.
- Witczak M., Korus J., Ziobro R., Juszczak L. 2010. The effects of maltodextrins on gluten-free dough and quality of bread. *Journal of Food Engineering*, 96, 258–265.

Ziobro R., Witczak T., Juszcak L., Korus J. 2013. Supplementation of gluten-free bread with non-gluten proteins. Effect on dough rheological properties and bread characteristic. *Food Hydrocolloids*, 32, 2, 213–220.

Summary

Currently, more and more diseases related to the consumption of gluten are observed. Gluten-free flour products, often with low consumer acceptability, are the basis of an elimination diet for people suffering from celiac disease. Additional substances, including enzyme preparations and protein components, are used to improve the quality of gluten-free bread. The study assessed the effect of whey, egg white and cod fish collagen on the characteristics of bread dough and the quality of gluten-free oat bread with transglutaminase (TG), baked from both from frozen dough and not subjected to freezing for storage. TG combined with proteins showed a beneficial effect on the quality of bread, by increasing the volume, without increasing the crumb hardness. Freezing storage of the dough resulted in breads with a smaller volume and varied crumb texture. Bread with the most desirable properties was prepared with TG and collagen of cod fish.

Wartość odżywcza, parametry tekstury i ocena organoleptyczna batonów wytworzonych na bazie orzechów włoskich i miodu

Ewelina Sidor¹, Martyna Czachor¹, Piotr Kuźniar²,
Małgorzata Dżugan¹

¹ Zakład Chemii i Toksykologii Żywności, Instytut Technologii Żywności i Żywnienia

² Zakład Inżynierii Produkcji Rolno-Spożywczej, Instytut Nauk Rolniczych, Ochrony i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Rzeszowski

Streszczenie. Celem pracy była ocena wpływu odmiany miodu użytego do wytworzenia batonów miodowo-orzechowych na ich wartość odżywczą, parametry tekstury i cechy sensoryczne. Batonów wytworzono na bazie karmelizowanego miodu (rzepakowego lub spadziowego) i prażonych orzechów, w proporcji 1:1. Wartość odżywczą produktów ustalono metodą obliczeniową oraz przeprowadzono ocenę ich cech organoleptycznych. Po 30 dniach przechowywania w odmiennych warunkach wykonano pomiary parametrów tekstury (TPA, Zwick 1425). Wartość odżywcza batonów miodowo-orzechowych otrzymanych domowym sposobem była zbliżona do analogicznych produktów komercyjnych, przy czym zawierały one wyłącznie naturalne składniki. Warunki przechowywania istotnie wpłynęły na teksturę batonów, przy czym lepsze cechy strukturalne stwierdzono dla batonów przechowywanych w opakowaniu z folii spożywczej. Rodzaj użytego do wytworzenia batonów miodu nie wpłynął istotnie na teksturę produktów przechowywanych w tych samych warunkach oraz ich cechy organoleptyczne ($P > 0,05$). Batonów były akceptowane przez konsumentów i mogą stanowić słodką przekąskę o dużych walorach odżywczych.

Słowa kluczowe: batony energetyczne • miód • orzechy • wartość odżywcza • ocena sensoryczna • tekstura

Wstęp

Niekorzystna zmiana zwyczajów żywieniowych współczesnych konsumentów, obejmująca zastępowanie pełnych posiłków przekąskami, jest główną przyczyną rozwoju segmentu rynku żywnościowego określanego jako *mealreplacement*. Żywność ta obejmuje zamienniki pełnowartościowego posiłku w postaci batonu, proszku do sporządzenia napoju czy zupy, który powinien zapewnić 100% zalecanego dziennego spożycia dla co najmniej 12 niezbędnych witamin i minerałów, od 8 do 10 g białka i około 300 kalorii na porcję [Miller i in. 2007]. Dla świadomych konsumentów coraz większe znaczenie ma skład surowcowy tzw. czysta etykieta [Dąbrowska i Babicz-Zielińska 2011].

Szczególnym zainteresowaniem cieszą się batony energetyczne spożywane w czasie wysiłku fizycznego czy nagłego głodu. Ich główną funkcją jest dostarczanie skumulowanej dawki energii, pobudzającej organizm do dalszej pracy. Produkty te stanowią doskonałą alternatywę dla tradycyjnych słodczy mających postać batonów i są równie chętnie spożywane przez dorosłych, jak i przez dzieci [Pycia 2009; Borkowska i Opolska 2017]. Oferowane na rynku batony energetyczne różnią się składem, dawką energetyczną, smakiem, a także wyglądem zewnętrznym i kształtem [Sikora 2000; Jaworska i Pruska 2012]. Pod względem wartości odżywczej w składzie chemicznym takich produktów można odnaleźć głównie: węglowodany, białko, niewielką dawkę tłuszczu oraz substancje pobudzające, takie jak kofeina, kreatyna i inne. Niestety często w składzie występują substancje dodatkowe, tj. środki słodzące niesacharydowe, barwniki, aromaty, a przede wszystkim konserwanty [Białek i in. 2015].

W sytuacji narastającego problemu otyłości specjaliści w zakresie żywienia zalecają natychmiastowe ograniczenie spożycia cukru i wyrobów cukierniczych. Z drugiej strony rosnąca świadomość i zainteresowanie konsumentów żywnością o lepszych walorach odżywczych i zdrowotnych stanowi ciągle wyzwanie dla producentów słodkich przekąsek. Poszukują oni nowych rozwiązań w zakresie produkcji żywności funkcjonalnej, która obok wartości odżywczej będzie korzystnie wpływać na zdrowie i kondycję fizyczną konsumentów [Fronczak 2003]. W produkcji wyrobów cukierniczych wykorzystuje się obecnie wiele surowców, które jako naturalnie obfite źródła składników bioaktywnych wzbogacają wartość odżywczą i zdrowotną wyrobów. Jednym z cenionych składników są orzechy, zwłaszcza krajowe – włoskie i laskowe [Stróżyk i Pachocka 2016]. Orzechy włoskie charakteryzują się bardzo dużą zawartością odżywczą, zawierają wiele cennych składników, w tym mineralnych (fosfor, wapń, magnez i selen) oraz witamin, głównie z grupy B oraz witaminę C [Blombhoff i in. 2006; Karczmarczyk 2013].

W składzie chemicznym orzechów włoskich dominują łatwo przyswajalne przez organizm tłuszcze, stanowiące 60–70% suchej masy. Wśród wszystkich orzechów to one zawierają najwięcej kwasu α -linolenowego z rodziny n-3 oraz posiadają korzystny stosunek kwasu linolowego do α -linolenowego wynoszący około 4:1 [Biernat i in.

2014]. Są obfitym źródłem węglowodanów (18%) i białek (15–20%) [Wroniak i in. 2016]. Dzięki temu odgrywają szczególną rolę w prewencji pierwotnej oraz wspomagają zachowawcze leczenie schorzeń, takich jak: udary mózgu, cukrzyca, miażdżyca, dyslipidemia, otyłość. Pomagają na dłużej zachować prawidłowe funkcje poznawcze, przyczyniają się do zmniejszania poziomu stresu oraz zachowania płodności mężczyzn [Blomhoff i in. 2006; Zdrojewicz i in. 2015].

Ich zalety smakowe i wartość odżywcza powodują, że są one spożywane w stanie surowym, wykorzystywane w przemyśle piekarniczym, cukierniczym, olejarskim oraz kosmetycznym. Ponadto z niedojrzałych orzechów, posiadających mięsiste okrywy bogate w garbniki, produkuje się nalewki i wódki gatunkowe [Karczmarczyki in. 2013]. Orzechy wprowadzone do obrotu powinny być nieuszkodzone, czyste, bez zewnętrznej łupiny i jej pozostałości. Jądra orzechów powinny odznaczać się prawidłowym wykształceniem, bez obcych smaków i zapachów, bez jakichkolwiek oznak jęlczenia [Flaczyk i in. 2006].

Celem pracy była ocena wpływu odmiany miodu użytego do wytworzenia batonów miodowo-orzechowych na ich wartość odżywczą, parametry tekstury i cechy sensoryczne.

Materiał i metody badań

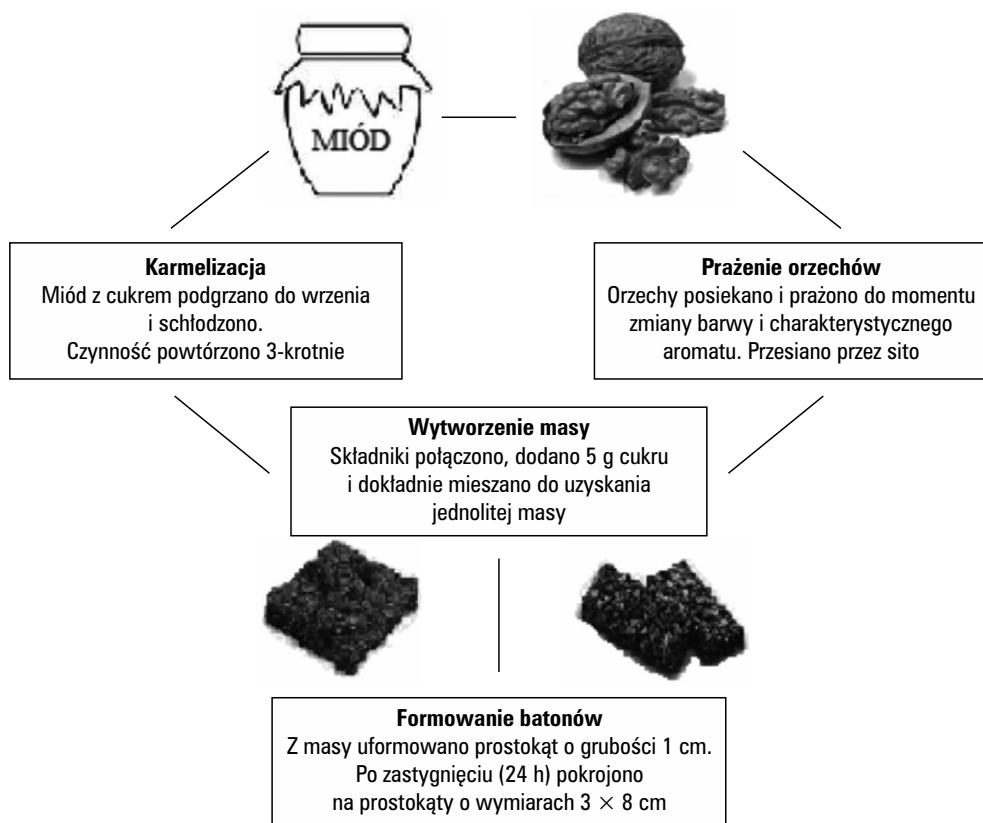
Produkt przygotowano według receptury zaczerpniętej z kuchni gruzińskiej na tradycyjne *goziniaki*, obejmującej wytworzenie masy złożonej ze skarmelizowanego miodu (z 4% dodatkiem sacharozy) i świeżo prażonych orzechów (w proporcji 1:1), z której po zastygnięciu uformowano batony ($3 \times 1 \times 8$ cm). Do ich wytworzenia użyto miodów ekologicznych (rzepakowego lub ze spadzi drzew iglastych z pasieki Bańkowski, okolice Jarosławia) oraz orzechów włoskich dostępnych na rynku (Bakalland, kraj pochodzenia Polska). Proces wytwarzania batonów przedstawiono na rycinie 1.

Próbki batonów na bazie miodu rzepakowego lub spadziowego przechowywano na powietrzu albo w opakowaniu z polietylenowej folii spożywczej przez 30 dni w różnych warunkach:

- A1. temperatura pokojowa $20 \pm 2^\circ\text{C}$ z dostępem światła bez opakowania,
- A2. temperatura pokojowa $20 \pm 2^\circ\text{C}$ z dostępem światła, opakowane w polietylenową folię spożywczą,
- B1. temperatura chłodnicza $4 \pm 2^\circ\text{C}$ bez dostępu światła bez opakowania,
- B2. temperatura chłodnicza $4 \pm 2^\circ\text{C}$ bez dostępu światła, opakowane w polietylenową folię spożywczą.

Ocena organoleptyczna świeżych batonów została wykonana przez 14-osobowy zespół oceniający według następujących kryteriów: wygląd ogólny, konsystencja,

smak oraz ocena ogólna. Dodatkowo wykonano test preferencji pod względem smaku, konsystencji i twardości, w porównaniu z komercyjnym produktem – batonem na bazie orzechów nerkowca i miodu (Nut BarOrino, producent CretaMel, Grecja). Do obliczeń kaloryczności produktu oraz podstawowych składników odżywczych użyto dostępnych tabel wartości odżywczych produktów spożywczych [Kunachowicz i in. 2009]. Po 30 dniach przechowywania w zmiennych warunkach wykonano analizę profilu tekstury (test TPA) przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick 1425 (Zwick/Roell, Niemcy).



Ryc. 1. Proces wytwarzania batonów na bazie orzechów i miodu

Fig. 1. The process of making bars based on nuts and honey

Wyniki przedstawiono jako wartość średnią \pm SD. Do obliczenia istotności różnic związanych z rodzajem miodu zastosowanego do produkcji batonów na parametry jego tekstury użyto testu t-Studenta dla prób niezależnych. Obliczenia wykonano w programie Statistica 13.1.

Wyniki i dyskusja

Wartość odżywcza batonów miodowo-orzechowych

Kaloryczność i wartość odżywczą wyprodukowanych batonów miodowo-orzechowych obliczono na podstawie tabel wartości odżywczych produktów spożywczych. Dla miodu przyjęto wartości średnie podawane w tabelach bez uwzględniania jego odmiany, ze względu na występowanie niewielkich różnic odmianowych. Przykładowo, kaloryczność krajowych odmian miodu mieści się w zakresie od 324 do 340 kcal/100g, a zawartość białek w przedziale 0,2–0,6 g/100 g [Dżugan i Wesołowska 2016]. Do porównania wybrano dostępny na rynku baton o najbardziej zbliżonym składzie (wg etykiety orzechy nerkowca 67%, miód 5% i syrop glukozowy, cukier). Parametry wartości odżywczej wyrobu własnego i komercyjnego porównano w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie obliczonej wartości odżywczej batonów własnej produkcji z wartością odżywczą produktu komercyjnego (dane z etykiety)

Table 1. The comparison of the calculated nutritional value of homemade bars with the nutritional value of a commercial product (label data)

Parametr	Jednostka	Baton własny		Baton komercyjny	
		100 g	porcja (50 g)	100 g	porcja (50 g)
Kaloryczność	[kcal]	488,9	244,5	516,0	258,0
Tłuszcz	[g]	29,5	14,0	29,9	15,0
Węglowodany	[g]	49,7	25,7	52,4	26,2
Białko	[g]	7,9	4,0	11,0	6,5
Błonnik	[g]	3,2	1,6	3,9	2,0

Wartość odżywcza wyprodukowanego batonu była bardzo podobna do produktu komercyjnego. Jego kaloryczność była o 5% mniejsza, ale równocześnie zawierał on o 30% mniej białka, co jest wynikiem większego udziału orzechów w produkcie komercyjnym. Duża wartość energetyczna wytworzonych batonów pozwala zaliczyć je do segmentu batonów energetycznych [Pycia 2009]. Stanowią one źródło skoncentrowanej energii, zatem nie mogą być spożywane bez ograniczeń. Oprócz energii produkt dostarcza cennych składników odżywczych: białek o specyficznym składzie aminokwasowym oraz tłuszczów o dużej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych. Według badań przeprowadzonych przez Biernat i in. [2014], orzechy włoskie spośród wszystkich badanych orzechów odznaczają się największą zawartością kwasów tłuszczowych wielonienasyconych (68,58% wszystkich KT), a tym samym najmniejszą wartością tłuszczów nasyconych (9,52%). Oprócz dużej zawartości wie-

lonienasyconych KT orzechy włoskie wyróżnia spośród innych gatunków najkorzystniejszy stosunek zawartości kwasów z rodziny n-6 do rodziny n-3 [Biernat i in. 2014; Zdrojewicz i in. 2015]. Kwasy nienasycone są kwasami niezbędnymi, nie są syntetyzowane przez organizm człowieka, wykazują wiele korzystnych właściwości, m.in. mogą obniżać poziom cholesterolu, a co za tym idzie zapobiegają chorobom ze strony układu krwionośnego, działają przeciwalergicznie i przeciwzapalnie, odpowiadają za prawidłowy stan skóry oraz pełnią wiele innych pozytywnych funkcji [Wolfe 2015].

Fracja węglowodanowa występująca w produkcie komercyjnym zawierała głównie cukier i syrop glukozowy, które oprócz energii nie wnoszą do produktu żadnych wartości. Tymczasem w wyrobie własnym, w którym frakcję wiążącą orzechy stanowi miód, wprowadza ona szereg składników bioaktywnych o charakterze antyoksydacyjnym, kształtujących dodatkowe walory prozdrowotne batonów [Dżugan i Wesołowska 2016]. Batony na bazie orzechów zawierają dwukrotnie mniej błonnika w porównaniu z batonami typu „musli” z dodatkiem orzechów [Sikora 2000]. W batonach typu musli oprócz orzechów znajdują się eskrudowane ziarna zbóż: ryżu, pszenicy i kukurydzy oraz płatki owsiane, które zwiększają zawartość błonnika w produkcie [Sikora 2000; Jaworska i Pruska 2012].

Zaletą badanych produktów jest zawartość składników bioaktywnych, w tym antyoksydantów pochodzących zarówno z miodu [Dżugan i in. 2018], jak i orzechów [Witkowska i Zujko 2009], która nie została uwzględniona w tabeli wartości odżywczej. Wzmocnienie właściwości prozdrowotnych batonu jest ściśle zależne od odmiany zastosowanego miodu. Świeży miód rzepakowy to miód jasny, charakteryzujący się najniższą wśród krajowych odmian aktywnością przeciwutleniającą i zawartością polifenoli ogółem (254.5 ± 34.7 mg GAE/kg). Z kolei świeży miód ze spadzi, zaliczany do miodów ciemnych, należy do najbardziej aktywnych miodów i cechuje się dużą aktywnością przeciwutleniającą, skorelowaną z wysoką zawartością polifenoli ogółem (600.11 ± 161.52 mg GAE/kg) [Dżugan i in. 2018]. Ponadto stosowane nieprzetworzone miody różnią się profilem cukrowym, przy porównywalnej zawartości cukrów ogółem (75–78%). Miód rzepakowy zawiera więcej glukozy (średnio 34,4%) niż miód spadziowy (27,8%), z kolei w miodzie spadziowym występuje specyficzny cukier melecycytoza [Dżugan i Wesołowska 2016]. Odmienny profil cukrowy obydwu miodów może istotnie wpływać na przebieg etapu karmelizacji miodu podczas wytwarzania batonów.

Surowce stosowane w produkcji są bardzo dobrym źródłem biopierwiastków i witamin. Orzechy włoskie zawierają duże ilości potasu, magnezu i selenu, manganu i żelaza, a także witamin z grupy B [Karczmarchuk 2013; Mikołajczak 2016; Stróżyk i Pachocka 2016]. Zawartość składników mineralnych w miodzie wynosi 0,2–1%, przy czym z miodem spadziowym wprowadza się do batonów kilkukrotnie (2–10-krotnie) więcej mikroelementów niż z miodem rzepakowym [Dżugan i Wesołowska 2016].

Ocena organoleptyczna batonów miodowo-orzechowych

Zespół oceniający ($n = 14$) przeprowadził ocenę organoleptyczną w skali punktowej (1–5 pkt) pod względem 4 parametrów: wygląd ogólny, konsystencja, smak oraz ocena ogólna (tabela 2). Wyższe oceny uzyskał baton na bazie miodu spadziowego, ale obserwowane różnice nie były statystycznie istotne ($P > 0.05$).

Tabela 2. Wyniki oceny organoleptycznej batonów wytworzonych na bazie miodu spadziowego i rzepakowego w skali pięciopunktowej

Table 2. The results of the organoleptic evaluation of bars made on the basis of honeydew and rapeseed honeys (in a five-point scale)

Baton	Wygląd ogólny ±SD	Konsystencja ±SD	Smak ±SD	Ocena ogólna ±SD	Średnia ocen ±SD
z miodem rzepakowym	4,0±0,06	3,8±0,05	4,5±0,04	4,2±0,07	4,1±0,06
z miodem spadziowym	4,2±0,09	4,0±0,15	4,8±0,07	4,5±0,03	4,4±0,08

Rodzaj użytego miodu wpływał na smak batonu. Miód ze spadzi iglastej cechuje się charakterystycznym przyjemnym i łagodnym, nieco mniej słodkim smakiem w porównaniu z miodem rzepakowym, co uzasadnia różnice w ocenie smaku obu produktów.

W teście preferencji 64% oceniających stwierdziło, że baton z dodatkiem miodu spadziowego ma lepszy smak. Konsystencja produktów w ocenie 57% zespołu była taka sama, a tylko 21% wskazało baton z dodatkiem miodu rzepakowego jako lepszy pod względem konsystencji. Ponadto 50% oceniających twardość wskazało brak różnicy pomiędzy batonami. Pozostałe osoby wskazały baton wzbogacony miodem spadziowym (29%) oraz baton wzbogacony miodem nektarowym (21%) jako bardziej odpowiednie pod względem twardości.

Przeprowadzono ocenę porównawczą wytworzonych batonów z dodatkiem miodu rzepakowego z produktem komercyjnym (baton na bazie orzechów nerkowca z niewielkim dodatkiem miodu), obejmującą następujące cechy: smak, ogólną konsystencję i twardość. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na większą akceptowalność wyprodukowanych batonów, pod względem smaku (100% zespołu), twardości (90%) i konsystencji (64%). Badania przeprowadzone przez Borkowską i Opolską [2017], dotyczące oceny jakości sensorycznej batonów owocowo-zbożowych, wykazały, że batony z dodatkiem orzechów cieszyły się najwyższą akceptowalnością, co uzasadnia wysokie oceny uzyskane w niniejszych badaniach.

Wpływ warunków przechowywania batonów na parametry tekstury

Batony poddano instrumentalnej analizie profilu tekstury (TPA) z użyciem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell, dokonując porównania produktów wytworzonych na bazie miodu rzepakowego i spadziowego, w opakowaniu lub bez oraz przechowywanych w różnych warunkach temperatury i światła (A i B) (tabela 3).

Analiza tekstury (TPA) wykazała istotne zmiany niektórych parametrów, w zależności od warunków przechowywania batonów. Największe zmiany wykazano dla batonów przechowywanych bez opakowania, przy czym intensywność zmian zależała od temperatury przechowywania. W temperaturze niskiej (wariant B) obserwowano istotne obniżenie twardości, adhezji, gumistości i żujności ($p < 0,05$), podczas gdy w temperaturze pokojowej (wariant A) obserwowano mniejsze zmiany tych parametrów. Wyjaśnieniem obserwowanych zmian są wyjątkowe właściwości higroskopijne miodu, szczególnie przy zwiększonej wilgotności powietrza (w lodówce), m.in. dlatego nie zaleca się przechowywanie miodu w lodówce w warunkach domowych [Dżugan i Wesołowska 2016]. Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że zmiany tekstury batonów przechowywanych bez folii ochronnej występowały już po 7 dniach przechowywania.

Batony zabezpieczone folią spożywczą, w porównaniu z nieopakowanymi, odznaczały się większymi wartościami adhezji i żujności, przy czym różnice statystycznie istotne stwierdzono wyłącznie w batonie na bazie miodu rzepakowego ($p < 0,05$). Większą twardość stwierdzono dla batonów zawiniętych w folię, przechowywanych w temperaturze pokojowej (wariant A), a różnice statystycznie istotne stwierdzono dla batonu na bazie miodu rzepakowego. Może to wskazywać na przemiany fizykochemiczne matrycy miodowej, związane z krystalizacją miodu. Większa intensywność zmian w przypadku produktu z miodem rzepakowym może być związana ze specyficzną zdolnością tej odmiany miodu do szybkiej krystalizacji. Wśród miodów krajowych miód rzepakowy charakteryzuje się najkrótszym czasem przemiany patoki w krupiec, a krystalizacja świeżego miodu odwirowanego z plastra następuje w ciągu 3–7 dni [Dżugan i Wesołowska 2016]. Tymczasem dla miodu spadziowego proces naturalnej krystalizacji może trwać kilka miesięcy. Co więcej, wiadomo, że tempo procesu krystalizacji w niskiej temperaturze spada [Bakier 2006].

Rodzaj miodu użytego do produkcji batonów nie wpłynął istotnie na analizowane parametry tekstury ($p > 0,05$). Niezależnie od temperatury przechowywania większe wartości parametrów zanotowano dla batonów z miodem rzepakowym (ryc. 2), jednakże analiza statystyczna potwierdziła wpływ odmiany zastosowanego miodu wyłącznie na twardość produktu ($p < 0,05$).

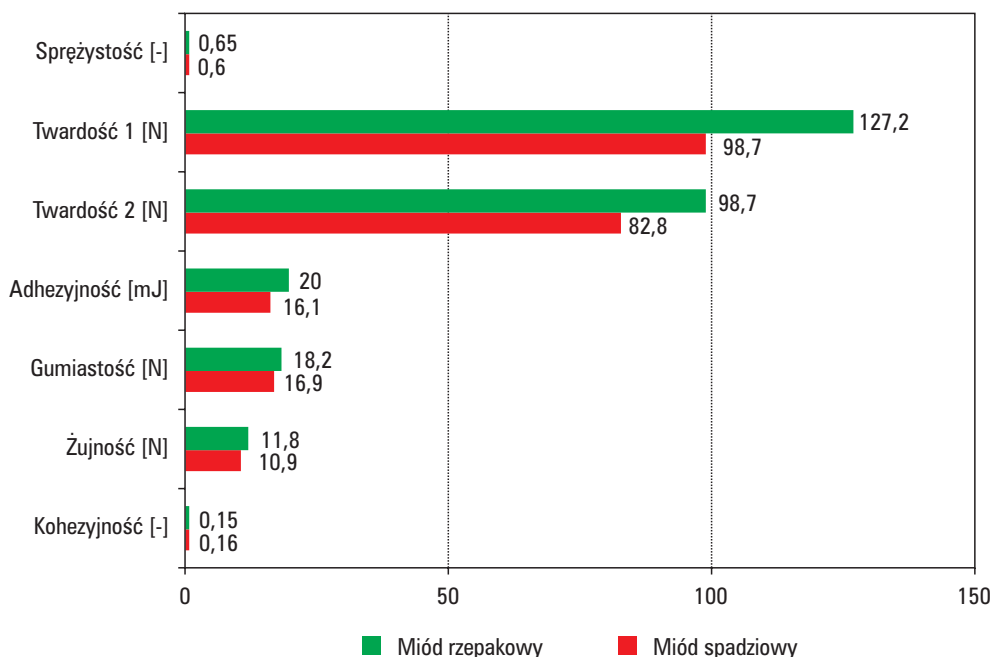
Tabela 3. Wyniki testu TPA batonów wyprodukowanych na bazie miodu (rzepakowy lub ze spadzi iglastej) i orzechów włoskich
Table 3. TPA test results for honey bars (rapeseed or coniferous honeydew) and walnuts

Wariant przechowywania	Parametr							
	Sprężystość [-] ± SD	Twardość 1 [N] ± SD	Twardość 2 [N] ± SD	Grubość [mm] ± SD	Adhezyjność [m] ± SD	Gumistość [N] ± SD	Żujność [N] ± SD	Kohezijność [-] ± SD
Baton z miodem rzepakowym								
A1 (20°C)	0,61±0,03	105,5 ^a ±9,3	78,8 ^a ±5,1	18,0±0,2	10,4±1,0	13,9±2,2	8,7±0,9	0,13±0,04
A2 (20°C + folia)	0,51±0,02	152,7 ^b ±5,2	117,5 ^b ±1,2	18,2±0,1	39,7±3,1	20,0±2,0	10,6±2,1	0,13±0,09
B1 (4°C)	0,57±0,01	51,5 ^a ±4,1*	38,0 ^a ±5,1*	19,4±0,2	3,4 ^a ±0,9*	6,7 ^a ±1,1*	3,8 ^a ±1,1*	0,13±0,06
B2 (4°C + folia)	0,65±0,03	127,3 ^b ±10,3	98,7 ^b ±7,2	17,3±0,1	19,9 ^b ±3,9**	18,2 ^b ±4,3	11,7 ^b ±2,1	0,15±0,07
Baton z miodem ze spadzi iglastej								
A1 (20°C)	0,61±0,01	161,7±9,2	121,0±6,3	17,7±0,2	12,5±2,9	18,8±1,8	11,5±3,0	0,12±0,01
A2 (20°C + folia)	0,68±0,03	125,3±7,1	98,6±5,2	17,1±0,1	14,9±4,1	17,8±3,1	12,1±1,4	0,14±0,02
B1 (4°C)	0,54±0,01	28,5 ^a ±3,1*	19,3 ^a ±2,1*	17,4±0,1	4,2 ^a ±0,8*	3,6 ^a ±0,60*	1,2 ^a ±0,4*	0,13±0,02
B2 (4°C+folia)	0,57±0,02	100,8 ^b ±6,2	82,8 ^b ±7,2	20,7±0,1	16,1 ^b ±3,9	16,8 ^b ±4,7	10,9 ^b ±1,8	0,16±0,01

^{a-b} istotne różnice związane z opakowaniem w folię dla tego samego wariantu przechowywania A1–A2 oraz B1–B2 (p < 0,05)

* istotne różnice związane z temperaturą przechowywania bez opakowania A1 i B1 (p < 0,05)

** istotne różnice z temperaturą przechowywania w opakowaniu A2 i B2 (p < 0,05)



Ryc. 2. Wpływ odmiany miodu na parametry tekstury gotowych batonów przechowywanych w opakowaniu foliowym w warunkach chłodniczych

Fig. 2. The effect the honey variety on the texture parameters of the prepared bars stored in a foil package under refrigerated conditions

Z technologicznego punktu widzenia testowany sposób połączenia orzechów włoskich z miodem jako substancją wiążącą pozwala na otrzymywanie batonów energetycznych w warunkach domowych, z przeznaczeniem do bezpośredniego spożycia lub po zabezpieczeniu w folii spożywczej – dłuższego przechowywania w warunkach chłodniczych lub też temperaturze pokojowej. Baton uzyskały aprobatę zespołu oceniającego i wysoko oceniono ich walory smakowe. Odmiana miodu użytego do produkcji nie wpłynęła istotnie na wyniki oceny sensorycznej, co oznacza, że do produkcji batonów można zastosować dowolny miód. Połączenie wysokiej wartości odżywczej orzechów i miodu pozwala uzyskać naturalny wartościowy i odżywczy produkt, o wysokich walorach prozdrowotnych. Wartość odżywcza batoników miodowo-orzechowych otrzymanych domowym sposobem była zbliżona do komercyjnych produktów o podobnym składzie, ale do jego wytworzenia zastosowano wyłącznie naturalne składniki. Baton orzechowo-miodowe mogą być znakomitą zamiennikiem dla niektórych wyrobów cukierniczych, piekarniczych i przekąsek [Wolfe 2015].

Wnioski

- Baton miodowo-orzechowy typu *goziniaki* stanowi zdrową, słodką przekąskę o wysokich walorach prozdrowotnych, która może być w prosty sposób wytwarzana z orzechów włoskich oraz obu badanych odmian miodu w warunkach domowych.
- Batony mogą być przechowywane nawet przez 30 dni w temperaturze pokojowej lub chłodniczej pod warunkiem ich opakowania w folię ochronną w celu zahamowania niekorzystnych zmian tekstury.
- Odmiana miodu nie wpłynęła istotnie na teksturę produktów przechowywanych w tych samych warunkach oraz ocenę walorów smakowych.
- Batony wyprodukowane w warunkach domowych cieszyły się istotnie wyższą akceptowalnością kosumencką w porównaniu z batonami komercyjnymi.

Projekt został sfinansowany ze środków MNiSW w ramach PB/KCHTŻ/2020

Literatura

- Bakier S. 2006. Krystalizacja kierowana miodu pszczelego. *Postępy Techniki Przemysłu Spożywczego*, 16(2), 42–45.
- Białek M., Rutkowska J., Wieczorek P., Białek A. 2015. Ocena jakości żywieniowej frakcji tłuszczowej wyrobów cukierniczych typu baton przeznaczonych dla dzieci. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 96(2), 467–474.
- Biernat J., Drzewicka M., Łoźna K., Hyla J., Bronkowska M., Grajeta H. 2014. Skład kwasów tłuszczowych orzechów i nasion dostępnych aktualnie w handlu w kontekście prozdrowotnych zaleceń żywieniowych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLVII(2), 121–129.
- Blomhoff R., Carlsen M.H., Andersen L.F., Jacobs D.R. 2006. Health benefits of nuts: potential role of antioxidants. *British Journal of Nutrition*, 96(2), 52–60.
- Borkowska B., Opolska J. 2017. Ocena jakości sensorycznej wybranych batonów owocowo-zbożowych. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, 99, 149–155.
- Dąbrowska A., Babicz-Zielińska E. 2011. Zachowania konsumentów w stosunku do żywności nowej generacji. *Hygiena Public Health*, 46(1), 39–46.
- Dżugan M., Wesołowska M. 2016. Jakość miodów produkowanych na Podkarpaciu. *Oficyna Wydawnicza Zimowit, Rzeszów*.
- Dżugan M., Tomczyk M., Sowa P., Grabek-Lejko D. 2018. Antioxidant Activity as Biomarker of Honey Variety. *Molecules*, 23(8), 2069.
- Flaczyk E., Górecka D., Korczak J. 2006. *Towaroznawstwo żywności pochodzenia roślinnego*. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Poznań.
- Fronczak J. (red.). 2003. *Jedz na zdrowie. Co robić, by wyglądać i czuć się dobrze każdego dnia*. Reader's Digest, Warszawa.

- Fronczak J. (red.). 2010. *Recepta na długie życie. Reader's Digest*, Warszawa.
- Jaworska D., Pruska A. 2012. Zastosowanie oceny konsumenckiej w opracowaniu nowych wyrobów spożywczych na przykładzie batonu typu musli. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 570, 53–63.
- Karczmarczyk R. 2013. Orzech grecki, „wołoski” i w efekcie włoski. *Wszechświat*, 114(1–3), 30–33.
- Kunachowicz H., Czarnowska-Misztal E., Turlejska H. 2009. *Zasady żywienia człowieka*. Warszawa.
- Mikołajczak N. 2016. Składniki mineralne w orzechach występujących w składzie „mieszanek studenckich”. *Journal of Education, Health and Sport*, 6(9), 832–840.
- Miller W.M., Nori Janosz K.E., Zalesin K.C., McCullough P.A. 2007. Nutraceutical meal replacements: more effective than all-food diets in the treatment of obesity. *Therapy*, 4, 623–639.
- Pycia K. 2019. Batony energetyczne. Pożyteczna przekąska. *Cukiernictwo i Piekarstwo*, 9.
- Sikora E. 2000. Wartość żywieniowa batonów typu „musli”. *Żywność. Nauka. Technologie. Jakość*, 3(24), 113–119.
- Stróżyk A., Pachocka L. 2016. Orzechy jako istotny składnik diety sportowców. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 97(4), 328–334.
- Witkowska A., Zujko M.E. 2009. Aktywność antyoksydacyjna czekolad, orzechów i nasion. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 42(3), 941–944.
- Wolfe D. 2015. *Super żywność. Jedzenie i medycyna przyszłości*. Wydawnictwo Vivante, Białystok.
- Wroniak M., Parzychowska J., Rękas A. 2016. Charakterystyka i porównanie wartości żywieniowej orzechów i otrzymanych z nich olejów. *Postępy Nauki i Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego*, 71(3), 44–58.
- Zawiślak K., Grochowicz J., Panasiewicz M., Sobczak P. 2005. Ocena sensoryczna batonów otrzymanych na bazie przetworzonych zbóż. *Inżynieria Rolnicza*, 11(9), 533–541.
- Zdrojewicz Z., Starostecka E., Królikowska N., Kuźnicki P. 2015. Wpływ składników zawartych w orzechach na organizm człowieka. *Medycyna Rodzinna*, 3, 124–130.

Summary

The aim of the study was to assess the effect of the variety of honey used to produce honey-nut bars on their nutritional value, texture parameters and sensory characteristics. The bars were based on caramelized honey (rapeseed or coniferous honeydew) and roasted nuts in a 1:1 ratio. The nutritional value of the products was determined by calculation method and their organoleptic properties were assessed. After 30 days of storage in different conditions, the texture parameters were measured (TPA, Zwick 1425). The nutritional value of home-made honey-nut bars was similar

to those of analogous commercial products, but they contained only natural ingredients. The storage conditions significantly influenced the texture of the bars, with better structural features found for bars stored in a food foil package. The type of honey used to produce the bars did not significantly affect the texture of the products stored in the same conditions and their organoleptic characteristics ($P > 0.05$). The bars were well accepted by consumers and can be recommended as a sweet and nutritious snack.

Czarny czosnek – produkt o łagodnym smaku

Jacek Słupski, Anna Tomf-Sarna, Kavya Venugopal,
Radosława Skoczeń-Słupska

Katedra Technologii Produktów Roślinnych i Higieny Żywnienia, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Czosnek zwyczajny jest cenną rośliną przyprawową, dostarczającą organizmowi składników odżywczych. Wspomaga w leczeniu i ochronie przed bakteriami, grzybami, stanami zapalnymi chorobami układu krążenia i nowotworami. Swoje właściwości zawdzięcza obecności składników, takich jak związki siarki, które jednocześnie odpowiadają za jego ostry, charakterystyczny smak i zapach. Czarny czosnek otrzymany przez fermentację w wysokiej temperaturze i wilgotności świeżego czosnku ma łagodny, słodko-kwaśny smak, galaretowatą konsystencję i ciemnobrązowy lub czarny kolor. Produkt ten zachowuje równocześnie swoje właściwości bakteriobójcze i przeciwnowotworowe.

Słowa kluczowe: czosnek • czarny czosnek • właściwości prozdrowotne

Wstęp

Czosnek (*Allium sativum*) jest cenną rośliną przyprawową, dostarczającą organizmowi składników odżywczych, wspomaga w leczeniu i ochronie przed bakteriami, grzybami, stanami zapalnymi i nowotworami. Spożywany jest świeży lub poddany przetworzeniu, w postaci suszu, marynat lub kiszzonek. Czarny czosnek uzyskuje się na drodze fermentacji (starzenia) całych główek czosnku przeważnie w temperaturze 60–90°C przy dużej wilgotności (70–95%) w czasie od kilku do nawet 90 dni w zależności od przeznaczenia produktu. Obróbka termiczna oraz procesy enzymatyczne i nieenzymatyczne powodują zmiany zawartości organicznych związków siarki, wzrost zawartości polifenoli, melanoidyn, aktywności przeciwutleniającej, polisacharydów, cukrów prostych i kwasów ogółem oraz rozpad fructooligosacharydów i struktury

celulozowej surowca, dzięki czemu zwiększa się dostępność związków bioaktywnych. Gotowy produkt nabiera ciemnobrązowej lub czarnej barwy, a co najważniejsze, pozbawiony jest także drażniącego zapachu. Nabiera natomiast delikatnego, owocowego, słodko-kwaśnego smaku. Zwiększona zawartość polifenoli, hydroliza związków siarki, wzrost aktywności przeciwutleniającej sprawiają, że czarny czosnek jest znacznie bardziej skuteczny w leczeniu i zapobieganiu chorobom w porównaniu ze świeżym czosnkiem. Ponadto w procesie starzenia zyskuje atrakcyjność sensoryczną. Pozytywne zmiany wynikające głównie z reakcji Maillarda przyczyniają się do szerszego wykorzystania czosnku w przemyśle spożywczym i pozwalają na zaliczenie czarnego czosnku do grupy produktów funkcjonalnych [Chu i in. 2007; Chuah i in. 2007; Lu i in. 2018; Tran i in. 2019]. W przedstawionej pracy dokonano przeglądu literatury na temat produkcji, właściwości i zastosowania czarnego czosnku.

Czosnek (*Allium sativum*) w dowolnej formie – świeży i przetworzony (marynowany, kiszony, suszony) – służy jako przyprawa lub składnik żywności, dostarczając organizmowi składników odżywczych, wspiera leczenie i ochronę przed bakteriami, grzybami, stanami zapalnymi i rakiem [Haghi i in. 2017; Szychowski i in. 2018; Espinoza i in. 2020]. Czosnek zawiera alliinę, organiczny związek siarki, prekursor ostrego i irytującego aromatu i smaku świeżego czosnku, który jest aktywowany podczas rozdrabniania lub działania podwyższonej temperatury, co powoduje uwolnienie enzymu allinazy i hydrolizę alliiny do allicyny (najważniejszego biologicznie aktywnego składnika czosnku, fitoncydu o charakterystycznym zapachu) oraz całego szeregu innych związków, takich jak siarczki diallilu, disiarczki diallilu, winylditiina i ajoenu oraz pirogronian amonu [Iciek i in. 2009; Kimura i in. 2016; Kovarovič i in. 2019; Nakamoto i in. 2020]. Związki te hamują agregację płytek krwi i redukują zawartość tłuszczu w surowicy oraz wykazują działanie przeciwgrzybicze, przeciwbakteryjne, przeciwcukrzycowe hepatoprotekcyjne i przeciwnowotworowe [Szejka i in. 2016; Espinoza i in. 2020].

Czosnek zawiera od 28,1 do 40,0 g suchej masy w 100 g świeżej masy. Ponadto w jego skład wchodzi m.in.: węglowodany (22,5–32,0 g/100 g), błonnik pokarmowy (1,6–14,1 g/100 g), białko (4,4–9,2 g/100 g), tłuszcz (0,07–0,26 g/100 g), związki mineralne (0,98–1,49 g/100 g) w tym: potas (400 mg/100 g), fosfor (153 mg/100 g), magnez (25 mg/100 g) żelazo (1,70 mg/100 g), jod (2,7 µg/100 g) i selen (5,7 µg/100 g), witamina C (3,7–31,0 mg/100 g), witaminy A i D, witaminy z grupy B (B₁, B₂, B₃) oraz polifenole (99,56–268,44 mg/100 g) [Gortat i in. 2013; Souci i in. 2015; Ciuba i in. 2016; Słupski i in. 2018a]. Charakteryzuje go też wysoka aktywność przeciwutleniająca (mierzona metodą ABTS wynosiła od 9,26 do 19,65 µmol Trolox/g) [Ciuba i in. 2016; Nassur i in. 2017]. Wartość kaloryczna czosnku to 139–173 kcal/100 g produktu [Gortat i in. 2013; Souci i in. 2015].

Czosnek od dawna znajdował zastosowanie w leczeniu wielu chorób i dolegliwości. Stosować go można m.in. w przypadku: astmy, biegunki, chorób oczu, chorób jamy ustnej, cukrzycy, grzybic stóp, przeziębień i grypy, kataru, łupieżu, łysienia,

miażdżycy, nadciśnienia, obrzęków, niestrawności, odry, ospy wietrznej, padaczki, reumatyzmu, zapalení krtani, oskrzeli, zatrucí tytoniem, ołowiem, powiększeń śledziony i wielu innych [Tattelman 2005; Rodak-Śniecińska 2010; Tadeusiewicz i in. 2014]. Jest źródłem substancji immunostymulujących. Ma zdolność do podnoszenia odporności, a także powoduje stymulację produkcji przeciwciał. Wykorzystywany jest w zwalczaniu infekcji bakteryjnych oraz wirusowych. Dzięki jego bogatemu składowi i zawartości substancji biologicznie czynnych niszczy bakterie *Helicobacter pylori* powodujące stany zapalne oraz owrzodzenia i raka żołądka. Ponadto zabija bakterie *Mycobacterium tuberculosis*. Olej czosnkowy z kolei stymuluje rozwój bakterii rodzaju *Lactobacillus*. Działa on także bakteriobójczo wobec bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych z rodzajów: *Escherichia*, *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Klebsiella*, *Proteus*, *Bacillus* i *Clostridium* [Chen i in. 2018; Nakamoto i in. 2020]. Czosnek wykazuje właściwości przeciwutleniające oraz przeciwnowotworowe. Zmniejsza ryzyko wystąpienia raka okrężnicy i jelita grubego, prostaty, przełyku, krtani, jamy ustnej, jajników oraz nerek [Kim i Kwon 2009; Myneni i in. 2016]. Ma działanie przeciwzapalne, przeciwmiażdżycowe, hipoglikemiczne oraz zapobiega powstawaniu chorób układu krążenia [Kwiecień i Winiarska-Mieczan 2011; Gortat i in. 2013; Jeong i in. 2016].

Zaleca się spożycie do 4 g czosnku dziennie [Muszyńska 2014; Tadeusiewicz i in. 2014]. Nadmierne spożycie prowadzić może do zaburzeń i niepożądanych objawów ze strony układu pokarmowego. Ponadto nie zaleca się jego konsumpcji w przypadku alergii, stosowania leków rozrzedzających krew, a także przed zabiegami operacyjnymi [Tadeusiewicz i in. 2014]. Celem pracy było podsumowanie wiedzy na temat wartości zdrowotnych czosnku i produkowanego z niego czarnego czosnku, a także określenie wykorzystania tego produktu w produkcji żywności.

Właściwości i zastosowanie czosnku

Czosnek stosuje się od dawna w kuchni jako dodatek do wielu potraw; poprawia on smak mięsa, ryb, warzyw, sosów, galaret, marynat, zup. Co więcej, dodawać go można do pieczywa, ciastek, a nawet lodów. Ząbki czosnku mogą być marynowane, upieczone czy też ukiszone. Jest on również ważnym składnikiem wielu mieszanek przyprawowych i ziołowych. Występować może w formie sproszkowanej granulowanej lub jako sól czosnkowa. Dodaje się go do jagnięciny czy baraniny, a także do kiełbas i wędlin. Czosnek z powodu swych właściwości prozdrowotnych stanowi surowiec farmaceutyczny pod postacią świeżych cebul oraz ząbków bądź jako czosnek sproszkowany czy olejek czosnkowy [Tattelman 2005; Rodak-Śniecińska 2010; Muszyńska 2014]. Na rynku znaleźć można preparaty zawierające w swoim składzie wyciągi z czosnku. Ponadto czosnek znajduje zastosowanie jako dodatek do pasz dla zwierząt [Gortat i in. 2013].

Skuteczność stosowania czosnku – naturalnego produktu o właściwościach terapeutycznych – stanowi swoiste wyzwanie dla przemysłu spożywczego i farmaceutycznego z powodu jego charakterystycznego ostrego smaku i zapachu. Nadmierne spożycie czosnku może wywołać nieświeży oddech, nieprzyjemny zapach ciała lub sporadyczne reakcje alergiczne. Inne działania niepożądane obejmują zaburzenia żołądkowe, biegunkę, zmniejszenie wchłaniania białka i wapnia, niedokrwistość, astmę oskrzelową i kontaktowe zapalenie skóry [Espinoza i in. 2020]. Z powodu intensywnego, charakterystycznego smaku i aromatu świeżego czosnku konieczne są jego ekstrakcje lub użycie w ograniczonych ilościach w celu zachowania atrakcyjności sensorycznej produktu. Odpowiedzią na te niedogodności może być czarny czosnek, produkt o wysokiej aktywności biologicznej, pozbawiony tych charakterystycznych cech sensorycznych świeżego czosnku.

Czarny czosnek to produkt uzyskany w wyniku fermentacji/starzenia świeżego czosnku w zakresie 60–90°C i wilgotności 70–95% w czasie od kilku do nawet 90 dni. Proces ten powoduje zmianę koloru ząbków czosnku na czarny, nadaje im słodki, lekko kwaśny smak oraz zmienia konsystencję na gumowatą i galaretowatą [Choi i in. 2014; Kimura et al. 2017]. Czas fermentacji różni się w zależności od kultury (kraju), producenta i miejsca przeznaczenia produktu [Yuan i in. 2018]. Gotowy produkt charakteryzuje ciemny kolor: czarny lub ciemnobrązowy, niedrażniący zapach i delikatny owocowy, słodko-kwaśny smak dzięki inaktywacji termicznej alliinazy i zahamowaniu przemiany alliininy w allicynę. Jest też łatwy do oczyszczenia z łuski [Montaño i in. 2004; Shin i in. 2008; Wang i in. 2010]. Wysoka temperatura stosowana w czasie starzenia oraz przemiany enzymatyczne i nieenzymatyczne powodują znaczne zmiany zawartości składników czosnku, m.in. wzrost zawartości polifenoli, flawonoidów i aktywności przeciwutleniającej, a także rozpad struktury celulozy surowca, co zwiększa dostępność związków bioaktywnych [Lee i in. 2009; Kim i in. 2012; Kim i in. 2013; Choi i in. 2014]. Kim i in. [2012] wykazali, że zawartość polifenoli wzrastała nawet siedmiokrotnie w porównaniu z czosnkiem niesfermentowanym. Ponadto powstaje wiele nowych związków nieobecnych w świeżym czosnku [Molina-Calle i in. 2017]. Zmiana pH i obniżenie zawartości wilgoci w gotowym produkcie znacznie wydłuża jego trwałość [Chu i in. 2007].

Czarny czosnek – proces produkcji

Produkcja czarnego czosnku polega na obróbce cieplnej czosnku w warunkach wysokiej wilgotności przez określony czas. Im wyższa temperatura, tym proces przebiega szybciej. W temperaturze 70°C fermentacja zachodzi nawet dwukrotnie szybciej niż w temperaturze 60°C [Choi i in. 2014; Kimura i in. 2016; Ryu i Kang 2017; Yuan i in. 2018]. Tradycyjna metoda przetwarzania jest dość prosta, ale czasochłonna. Przetrzywanie surowca w wysokiej temperaturze niszczy strukturę komórki

i umożliwia reakcje pomiędzy składnikami czosnku. Czas inkubacji potrzebny do uzyskania dobrej jakości czarnego czosnku można skrócić poprzez zastosowanie obróbki wstępnej, np. zamrażania. W wyniku zamrożenia membrany komórkowe zostają częściowo naruszone, co wpływa na uwolnienie składników komórek i szybszą fermentację [Li i in. 2014; Yuan i in. 2018].

Zdaniem Zhang i in. [2016] oraz Kimura i in. [2016] najlepszą temperaturą do przeprowadzenia procesu fermentacji jest temperatura 70°C. Wyprodukowany w tych warunkach czarny czosnek charakteryzował się odpowiednią jakością, smakiem oraz aromatem po 30 dniach fermentacji. W temperaturze 80°C czarny czosnek miał odpowiednią dojrzałość po 15 dniach, a w 90°C już po 9 dniach fermentacji, wykazywał jednak bardziej kwaśny i gorzki, przypalony smak, natomiast w temperaturze 60°C jego kolor był niejednolicie czarny [Kimura i in. 2016; Zang i in. 2016]. Z kolei Sun i Wang [2018] stwierdzili, że fermentacja w temperaturze 75°C i wilgotności względnej 85% przez 8 dni była najlepsza dla czarnego czosnku, pozwoliła uzyskać lepszy smak, lepsze zachowanie składników odżywczych i aktywności przeciwutleniającej oraz lepszą jakość sensoryczną. Wiele źródeł literatury opisuje fermentację czosnku jako proces trwający powyżej 10 dni, z wieloetapową obróbką termiczną. Ryu i Kang [2017] inkubowali czosnek przez 48–60 godzin w temperaturze 80–90°C, następnie 48–60 godzin w 70–80°C, dalej 72–120 godzin w 60–70°C i na koniec 72–120 godzin w temperaturze 55–65°C. Podobnie Shin i in. [2008] wytwarzali czarny czosnek w czteroetapowym procesie, przetrzymując czosnek przez 2 dni w 90°C, następnie 4 dni w 80°C, kolejne 4 dni w 60°C i ostatni dzień w 40°C. Należy więc pamiętać, że kształtowanie jakości czarnego czosnku jest procesem bardzo złożonym, na który wpływa, oprócz temperatury i czasu inkubacji, wiele innych czynników, takich jak odmiana czosnku i wilgotność względna podczas obróbki termicznej, co w rezultacie daje różne zawartości składników aktywnych w produkcie gotowym [Zhang i in. 2016].

Fermentacja czarnego czosnku prowadzi do zmian jego zapachu, konsystencji oraz barwy. Wytworzony produkt jest lepki, ma konsystencję przypominającą galaretkę [Yuan i in. 2018]. Co więcej, charakteryzuje się słodkim i nieco kwaśnym smakiem, przyjmuje czarne zabarwienie i nabiera smaku porównywanego do karmelu, kawy, octu balsamicznego, lukrecji, sosu sojowego, ementalera, wina czy zupy cebulowej. W wyniku fermentacji i przemiany allicyny w rozpuszczalne w wodzie związki antyoksydacyjne czarny czosnek traci charakterystyczny, intensywny zapach czosnku. Fermentacja czosnku prowadzi do zmiany struktury wielu składników. W porównaniu ze zwykłym czosnkiem czarny czosnek zawiera więcej fruktozy, glukozy, kwasu octowego, mrówkowego, piroglutaminowego, cykloaliny oraz 5-hydroksymetylo furfuralu. Słodki smak czarnego czosnku, jak wykazali Yuan i in. [2018], był spowodowany głównie pięciokrotnym wzrostem zawartości fruktozy, która jest ponad 2 razy słodsza od glukozy i 1,7 razy słodsza od sacharozy. Zmiana pH oraz zmniejszenie zawartości wilgoci w porównaniu ze świeżym czosnkiem powoduje

przedłużenie jego trwałości [Rodak-Śniecińska 2010; Bae i in. 2014; Choi i in. 2014; Chrubasik-Hausmann 2017; Tomf-Sarna i in. 2018].

Tabela 1. Porównanie barwy, składu chemicznego oraz aktywności przeciwutleniającej świeżego i czarnego czosnku [Ciuba i in. 2013; Choi i in. 2014; Yuan i in. 2016; Zhang i in. 2016; Nassur i in. 2017; Ryu i Kang 2017; Tomf-Sarna i in. 2018]

Table 1. Comparison of the color, chemical composition and antioxidant activity of fresh and black garlic [Ciuba et al. 2013; Choi et al. 2014; Yuan et al. 2016; Zhang et al. 2016; Nassur et al. 2017, Ryu and Kang 2017; Tomf-Sarna et al. 2018]

Wskaźnik	Świeży czosnek	Czarny czosnek
Barwa (parametr L^*)	78,8–81,6	22,5–24,6
Zawartość wody (g/100 g św. m.)	60,3–72,4	29,9–79,4
Tłuszcz ogółem (g/100 g św. m.)	0,07–0,26	0,10–0,43
Błonnik pokarmowy (g/100 g św. m.)	6,32	5,59
Popiół ogółem (g/100 g św. m.)	3,01	3,36
Białko ogółem (g/100 g św. m.)	4,36–10,6	9,1–11,8
pH	6,14–6,80	3,10–4,61
Cukry ogółem (g/100 g św. m.)	2,24–4,50	35,29–49,20
Polifenole ogółem (mg EAG/100 g s. m.)	360–492	522–583
Aktywność przeciwutleniająca – ABTS (μM Trolox/g s. m.)	9,3–19,6	11,45–31,5
Produkty reakcji Amadori/Heynsa (mg/100 g św. m.)	0,70	28,1–76,3

Zmiany w składzie chemicznym czarnego czosnku wywołane są m.in. przez reakcje nieenzymatycznego brunatnienia. Powstają produkty reakcji Amadori/Heynsa oraz 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF), które są kluczowymi związkami pośrednimi w reakcji Maillarda oraz następuje karmelizacja cukrów i utlenienie związków fenolowych [Choi i in. 2014; Zhang i in. 2014; Kimura i in. 2016]. Reakcje Maillarda zachodzą pomiędzy wolnymi grupami aminowymi aminokwasów, peptydów i białek oraz karbonyłowymi grupami cukrów redukujących. Są wynikiem obróbki cieplnej i długotrwałego przechowywania. Prowadzą do wytworzenia wielu różnych związków, których część wykazuje działanie pozytywne, np. przeciwutleniające, dzięki temu wpływają na stabilność oksydacyjną oraz mogą wydłużać trwałość produktów żywnościowych. Ponadto przyczyniają się do zmian smaku, zapachu, barwy i konsystencji produktu. Produkty reakcji Maillarda to np. melanoidy, charakteryzujące się ciemną barwą i specyficznym smakiem oraz zapachem [Michalska i Zieliński 2007; Zou

i in. 2017; Ríos-Ríos i in. 2018]. Powstawaniem produktów Maillarda Choi i in. [2014] tłumaczą obniżenie zawartości cysteiny (prekursora związków siarkowych odpowiedzialnych za zapach czosnku) i tyrozyny w czarnym czosnku.

Karmelizacja jest procesem zachodzącym w wyniku działania wysokiej temperatury na monosacharydy, disacharydy oraz oligosacharydy, które ulegają reakcji odwodnienia, rozkładu, kondensacji oraz polimeryzacji [Michalska i Zieliński 2007; Choi i in. 2014; Ríos-Ríos i in. 2018].

Choi i in. [2014] po fermentacji czosnku w temperaturze 70°C stwierdzili zmniejszenie ilości cysteiny. Cysteina stanowi prekursor związków siarkowych czosnku, odpowiedzialnych za jego charakterystyczny zapach. Redukcja zawartości cysteiny może być powiązana ze zmniejszeniem siarkowego zapachu czarnego czosnku. Zawartość większości aminokwasów zmniejszyła się, natomiast metioniny i fenyloalaniny wzrosła. Zmniejszenie ilości zwłaszcza cysteiny i tyrozyny może być związane z zachodzącymi w czasie fermentacji czarnego czosnku reakcjami Maillarda pomiędzy wolnymi grupami aminowymi aminokwasów oraz grupami karbonyłowymi cukrów redukujących, wskutek czego powstaje szereg skomplikowanych związków z grupy melanoidyn [Choi i in. 2014; Yuan i in. 2018]. W przypadku kwasu asparaginowego, histydyny, glicyny i alaniny na początku fermentacji ich zawartość wzrosła, dalsza fermentacja spowodowała natomiast spadek ich zawartości w porównaniu z surowcem [Choi i in. 2014].

Właściwości prozdrowotne czarnego czosnku

Czarny czosnek charakteryzuje się wysoką aktywnością przeciwutleniającą i zawartością polifenoli oraz flawonoidów, dlatego też przypisuje się mu właściwości antykancerogenne [Kim i in. 2012; Kimura i in. 2016]. Ekstrakt z czarnego czosnku wykazywał aktywność przeciwnowotworową w stosunku do komórek chłoniaka (U937), a etanolowy ekstrakt cytotoksyczność wobec komórek raka płuc (A549), gruczolaka piersi (MCF-7), gruczolaka żołądka (AGS) oraz raka wątroby (HepG2). Wykazano również przeciwnowotworowe działanie czarnego czosnku w stosunku do komórek nowotworowych jelita grubego [Kimura i in. 2016]. Czarny czosnek wzmacnia układ odpornościowy, łagodzi objawy alergii oraz wykazuje potencjał bakteriobójczy [Sasaki i in. 2007; Wang i in. 2010; Sasaki 2015; Kimura i in. 2016]. Charakteryzuje się on wysoką zawartością kwasu γ -aminomasłowego, który pełni funkcję neurotransmitera w centralnym układzie nerwowym u ludzi. Niedobór tego związku prowadzić może do zaburzeń lękowych, w tym ataków paniki, bólów głowy, choroby Parkinsona, a także powodować epilepsję, bezsenność i depresję [Sasaki 2015].

Czarny czosnek przyczynia się również do łagodzenia objawów dyslipidemi (złożone zaburzenia lipidowe). Ponadto zmniejsza również poziom cholesterolu oraz przyczynia się do redukcji wagi w przypadku otyłości (u myszy karmionych czarnym

czosnkiem zaobserwowano znaczny spadek masy ciała), reguluje ciśnienie krwi, działa ochronnie na wątrobę oraz pozwala opanować cukrzycę, wykazując korzystne działanie przeciwko tej chorobie [Cicero i Borghi 2013; Sasaki 2015; Kimura i in. 2016; Amor i in. 2019; Tsai i in. 2019; Zhang i in. 2019]. Wykorzystuje się go także w terapii poparzonej i zniszczonej skóry – powoduje jej regenerację i zanik zaczerwienienia [Sasaki 2015]. Znalazł również zastosowanie w leczeniu zatrucia alkoholowego, a także uszkodzenia wątroby spowodowanego nadużywaniem alkoholu [Sasaki 2015; Kimura i in. 2016; Lestari i Rifai 2019].

Z drugiej strony czarny czosnek w porównaniu ze świeżym czosnkiem charakteryzuje niższa zdolność chelatowania jonów żelaza Fe^{2+} , a także słabsze działanie przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe, przeciwalergiczne i immunomodulujące [Kim i in. 2012; Jung i Sohn 2014; Jeong i in. 2016; Li i in. 2017].

Wykorzystanie czarnego czosnku

Czarny czosnek, ze względu na brak charakterystycznego dla świeżego czosnku zapachu oraz wysokie walory odżywcze i smakowe, zyskuje coraz większą popularność. Jest wykorzystywany w coraz szerszym zakresie, często jako zamiennik zwykłego czosnku [Xiong i in. 2018]. W Japonii, Korei, ale także w innych krajach czarny czosnek spożywany jest jako przekąska w postaci całych ząbków. Może stanowić dodatek do wielu dań, takich jak: kurczak, ryby, zupy, risotto, gdzie stosuje się go celem nadania odmiennego smaku oraz wzbogacenia w cenne składniki odżywcze. Znajduje zastosowanie także w napojach energetycznych, nalewkach i słodkich produktach m.in. jako składnik wyrobów z czekolady, a także lodów czy cukierków [Czerwińska 2006, 2011; Wellness Foods Europe 2011; Bae i in. 2014; Jeong i in. 2016; Kimura i in. 2016; Zou i in. 2017]. Stanowi także dodatek do różnego rodzaju past warzywnych i napojów [Zou i in. 2017; Ai i Huong 2018; Słupski i in. 2018b; Tomf-Sarna i in. 2018]. Ponadto na rynku znaleźć można suplementy diety w postaci kapsułek czy tabletek, których głównym składnikiem jest suszony czarny czosnek [Tran i in. 2019].

Wnioski

Czosnek jest warzywem o dużej różnorodności związków, które nadają mu właściwości odżywcze, funkcjonalne i farmaceutyczne. Te właściwości ściśle wiążą się z zawartością związków siarki, takich jak allicyna i ajoen, które według różnych naukowców są korzystne dla zdrowia ludzi.

Właściwości fizykochemiczne czosnku zmieniają się podczas fermentacji/starzenia. Proces starzenia zwiększa stężenie polifenoli, flawonoidów, pirogronianów,

S-allilocysteiny, cukrów prostych i składników mineralnych. Czarny czosnek ma łagodny, słodko-kwaśny smak, galaretowatą konsystencję i ciemnobrązowy lub czarny kolor. Wykazuje silne działanie przeciwutleniające, ale niższe działanie przeciwzapalne, przeciwwzkrzepowe, przeciwalergiczne i immunomodulujące w porównaniu ze świeżym czosnkiem. O tych różnicach i wynikającym z nich wpływie na funkcjonowanie organizmu należy pamiętać przy wyborze pomiędzy świeżym a czarnym czosnkiem jako żywnością funkcjonalną.

Projekt został sfinansowany z dotacji przyznanej przez MNiSW na działalność statutową

Literatura

- Ai TT., Huong NT. 2018. Research on the production of black garlic juice. *International Journal of Pharmaceutical Science Invention*, 7(5), 7–14.
- Amor S., González-Hedström D., Martín-Carro B., Inarejos-García A.M., Almodóvar P., Prodanov M., García-Villalón A.L., García M.G. 2019. Beneficial effects of an aged black garlic extract in the metabolic and vascular alterations induced by a high fat/sucrose diet in male rats. *Nutrients*, 11(1), E153. <https://doi.org/10.3390/nu11010153>.
- Bae S.E., Cho S.Y., Won Y.D., Lee S.H., Park H.J. 2014. Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. *Food Science and Technology*, 55, 397–402.
- Chen C., Liu C.H., Cai J., Zhang W., Qi W.L., Wang Z., Liu Z.B., Yang Y. 2018. Broad-spectrum antimicrobial activity, chemical composition and mechanism of action of garlic (*Allium sativum*) extracts. *Food Control*, 86, 117–125.
- Choi I.S., Cha H.S., Lee Y.S. 2014. Physicochemical and antioxidant properties of black garlic. *Molecules*, 19, 16811–16823.
- Chrubasik-Hausmann S. 2017. Schwarzer Knoblauch (*Allium sativum*). <https://biltongfactory.de/wp-content/uploads/2017/07/SchwarzerKnoblauch.pdf> [dostęp: 17.06.2020]
- Chu Q., Lee D.T., Tsao S.W., Wang X., Wong Y.C. 2007. S-allylcysteine, a water-soluble garlic derivative, suppresses the growth of a human androgen-independent prostate cancer xenograft, CWR22R, under in vivo conditions. *BJU International*, 99(4), 925–932.
- Chuah S.C., Moore P.K., Zhu Y.Z. 2007. S-allylcysteine mediates cardioprotection in an acute myocardial infarction rat model via a hydrogen sulfide-mediated pathway. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, 293(5), H2693–H2701.
- Cicero A.F., Borghi C. 2013. Evidence of clinically relevant efficacy for dietary supplements and nutraceuticals. *Current Hypertension Reports*, 15(3), 260–267.
- Ciuba M., Dziadek K., Kukiełka E., Oczkowicz J., Piątkowska E., Leszczyńska T., Dyduch J., Najda A., Sawicka A., Guleac E. 2013. Możliwości uprawy czosnku pospolitego (*Allium sativum* L.) na zbiór wczesny w świetle badań krajowych. *Episteme*, 21, 211–225.
- Czerwińska D. 2006. Dwa ząbki dziennie. *Przegląd Gastronomiczny*, 60(12), 12–13.

- Espinoza T., Valencia E., Albarrán M., Díaz D., Quevedo R., Díaz O., Bastías J. 2020. Garlic (*Allium sativum* L.) and its beneficial properties for health: A review. *Agroindustrial Science*, 10(1), 103–115.
- Gortat M., Najda A., Merska M. 2013. Czosnek (*Allium sativum* L.) – uprawa oraz perspektywy wykorzystania przez przemysł paszowy i weterynaryjny. *Episteme*, 21, 177–191.
- Haghi A., Azimi H., Rahimi R. 2017. A comprehensive review on pharmacotherapeutics of three phytochemicals, curcumin, quercetin, and allicin, in the treatment of gastric cancer. *Journal of Gastrointestinal Cancer*, 48, 314–320.
- Iciek M., Kwiecień I., Włodek L. 2009. Biological properties of garlic and garlic-derived organosulfur compounds. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 50(3), 247–265.
- Jeong Y.Y., Ryu J.H., Shin J.H., Kang M.J., Kang J.R., Han J., Kang D. 2016. Comparison of anti-oxidant and anti-inflammatory effects between fresh and aged black garlic extracts. *Molecules*, 21(4), 430.
- Jung I.C., Sohn H.Y. 2014. Antioxidation, antimicrobial and antithrombosis activities of aged black garlic (*Allium sativum* L.). *Microbiology and Biotechnology Letters*, 42(3), 285–292.
- Kim J.H., Nam S.H., Rico C.W., Kang M.Y. 2012. A comparative study on the antioxidative and anti-allergic activities of fresh and aged black garlic extracts. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 1176–1182.
- Kim J.S., Kang O.J., Gweon O.C. 2013. Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. *Journal of Functional Foods*, 5(1), 80–86.
- Kim J.Y., Kwon O. 2009. Garlic intake and cancer risk: an analysis using the Food and Drug Administration's evidence-based review system for the scientific evaluation of health claims. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 89(1), 257–264.
- Kimura S., Tung Y.C., Pan M.H., Su N.W., Lai Y.J., Cheng K.C. 2017. Black garlic: a critical review of its production, bioactivity, and application. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25, 62–70.
- Kovarović J., Bystricka J., Vollmannova A., Toth T., Brindza J. 2019. Biologically valuable substances in garlic (*Allium sativum* L.). A review. *Journal of Central European Agriculture*, 20(1), 292–304.
- Kwieceń M., Winiarska-Mieczan A. 2011. Czosnek jako zioło kształtujące właściwości prozdrowotne. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 92(4), 810–812.
- Lee Y.M., Gweon O.C., Seo Y.J., Im J., Kang M.J., Kim M.J., Kim J.I. 2009. Antioxidant effect of garlic and aged black garlic in animal model of type 2 diabetes mellitus. *Nutrition Research and Practice*, 3(2), 156–161.
- Lestari S.R., Rifai M. 2019. The effect of single-bulb garlic oil extract toward the hematology and histopathology of the liver and kidney in mice. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 55, 1–8.
- Li M., Yan Y.X., Yu Q.T., Deng Y., Wu D.T., Wang Y., Ge Y.Z., Li S.P., Zhao J. 2017. Comparison of immunomodulatory effects of fresh garlic and black garlic polysaccharides on RAW 264.7 macrophages. *Journal of Food Science*, 82(3), 765–771.
- Li N., Lu X., Pei H., Qiao X. 2015. Effect of freezing pretreatment on the processing time and quality of black garlic. *Journal of Food Process Engineering*, 38(4), 329–335.

- Lu X., Li N., Qiao X., Qiu Z., Liu P. 2018. Effects of thermal treatment on polysaccharide degradation during black garlic processing. *LWT – Food Science and Technology*, 95, 223–229.
- Michalska A., Zieliński H. 2007. Produkty reakcji Maillarda w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(51), 5–16.
- Molina-Calle M., de Medina V.S., Priego-Capote F., de Castro M.D.L. 2017. Establishing compositional differences between fresh and black garlic by a metabolomics approach based on LC-QTOF MS/MS analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*, 62, 155–163.
- Montaño A., Casado F.J., De Castro A., Sánchez A.H., Rejano L. 2004. Vitamin content and amino acid composition of pickled garlic processed with and without fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(24), 7324–7330.
- Muszyńska B. 2014. *Czosnek – Allium sativum*. Właściwości prozdrowotne. Kraków, Wydawnictwo ZOZ, Ośrodek UMEA SHINODA-KURACEJO. http://pdf.helion.pl/e_0q3v/e_0q3v.pdf.
- Myneni A.A., Chang S.C., Niu R., Liu L., Swanson M.K., Li J., Li S.J., Giovino G.A., Yu S., Zhang Z.F., Mu L. 2016. Raw garlic consumption and lung cancer in a Chinese population. *Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers*, 25(4), 624–633.
- Nakamoto M., Kunimura K., Suzuki J.I., Kodera Y. 2020. Antimicrobial properties of hydrophobic compounds in garlic: Allicin, vinylidithiin, ajoene and diallyl polysulfides. *Experimental and Therapeutic Medicine*, 19(2), 1550–1553.
- Ríos-Ríos K.L., Vázquez-Barríos M.E., Gaytán-Martínez M., Olano A., Montilla A., Villamiel M. 2018. 2-Furoylmethyl amino acids as indicators of Maillard reaction during the elaboration of black garlic. *Food Chemistry*, 240, 1106–1112.
- Rodak-Śniecińska A. 2010. *Magiczny świat czosnku*. Wyd. Baobab, Warszawa.
- Ryu J.H., Kang D. 2017. Physicochemical properties, biological activity, health benefits, and general limitations of aged black garlic: A review. *Molecules*, 22(6), 919.
- Sasaki J.I. 2015. Overview of the black garlic movement in the fields of research and marketing. *Journal of Life Sciences*, 9, 65–74.
- Sasaki J.I., Lu C., Machiya E., Tanahashi M., Hamada K. 2007. Processed black Garlic (*Allium sativum*) extracts enhance anti-tumor potency against mouse tumors. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*, 1(2), 278–281.
- Shin J.H., Choi D.J., Lee S.J., Cha J.Y., Kim J.G., Sung N.J. 2008. Changes of physicochemical components and antioxidant activity of garlic during its processing. *Journal of Life Science*, 18(8), 1123–1131.
- Słupski J., Bernaś E., Skoczylas Ł., Tomf-Sarna A., Korus A., Gębczyński P. 2018a. The content of dietary fiber in several varieties of black garlic. In: *Proceedings of the 14th International Conference on Polysaccharides – Glycoscience: 7–9 November 2018, Prague, Czech Republic*. Eds. R. Řápková, A. Hinková, J. Čopíková, E. Šárka. Czech Chemical Society, 352–354.
- Słupski J., Zajac M., Bernaś E., Skoczylas Ł., Skoczeń-Słupska R. 2018b. Modelling of fiber content in vegetarian pastes by using various vegetables. In: *Proceedings of the 14th*

- International Conference on Polysaccharides – Glycoscience: 7–9 November 2018, Prague, Czech Republic. Eds. R. Řápková, A. Hinková, J. Čopíková, E. Šárka. Czech Chemical Society, 334–333.
- Souci S.W., Fachmann W., Kraut H. 2015. Food composition and nutrition tables. Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart. <http://www.sfk-online.net> [dostęp: 28.01.2015].
- Sun Y., Wang W. 2018. Changes in nutritional and bio-functional compounds and antioxidant capacity during black garlic processing. *Journal of Food Science and Technology*, 55, 479–488.
- Szejka M., Kołodziejczyk-Czepas J., Żbikowska H.M. 2016. Radioprotektory w radioterapii – postępy w dziedzinie możliwości wykorzystania fitozwiązków. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 70, 722–734.
- Szychowski K.A., Rybczyńska-Tkaczyk K., Gawel-Bęben K., Świeca M., Karaś M., Jakubczyk A., Matysiak M., Binduga U.E., Gmiński J. 2018. Characterization of active compounds of different garlic (*Allium sativum* L.) cultivars. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 68(1), 73–81.
- Tadeusiewicz J., Krysztofiak A., Olas B. 2014. Czosnek – panaceum na choroby układu krążenia? *Kosmos*, 63(1), 37–44.
- Tattelman E. 2005. Health effects of garlic. *American Family Physician*, 72(1), 103–106.
- Tomf-Sarna A., Słupski J., Zegartowska P., Skoczeń-Słupska R., Stojak M. 2018. Wpływ odmiany na zawartość polifenoli i aktywność przeciwutleniającą czarnego czosnku. W: Poszerzamy horyzonty. Monografia. T. 6. Red. A. Piotrowska-Puchała, M. Bogusz, M. Wojcieszak, P. Rachwał. Mateusz Weiland Network Solutions, Słupsk, 166–174.
- Tran G.B., Pham T.V., Trinh N.N. 2019. Black garlic and its therapeutic benefits. In: *Studies on Garlic*. IntechOpen. <https://www.intechopen.com/books/medicinal-plants-use-in-prevention-and-treatment-of-diseases/black-garlic-and-its-therapeutic-benefits>.
- Tsai J.C., Chen Y.A., Wu J.T., Cheng K.C., Lai P.S., Liu K.F., Lin Y.K., Huang Y.T., Hsieh C.W. 2019. Extracts from fermented black garlic exhibit a hepatoprotective effect on acute hepatic injury. *Molecules*, 24, 1–13.
- Wang D., Feng Y., Liu J., Yan J., Wang M., Sasaki J.I., Lu C. 2010. Black garlic (*Allium sativum*) extracts enhance the immune system. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*, 4(1), 37–40.
- Wellness Foods Europe. 2011. Black garlic: heart health without the odour. *Wellness Foods Europe*, 4/5. <https://d-nb.info/1011600234/34> [dostęp: 17.06.2020].
- Xiong F., Dai C.H., Hou F.R., Zhu P.P., He R.H., Ma H.L. 2018. Study on the ageing method and antioxidant activity of black garlic residues. *Czech Journal of Food Sciences. Food Technology and Economy, Engineering and Physical Properties*, 36(1), 88–97.
- Yuan H., Sun L., Chen M., Wang J. 2018. An analysis of the changes on intermediate products during the thermal processing of black garlic. *Food Chemistry*, 239, 56–61.
- Yuan H., Sun L., Chen M., Wang J. 2016. The comparison of the contents of sugar, Amadori, and Heyns compounds in fresh and black garlic. *Journal of Food Science*, 81(7), C1662–C1668.
- Zhang X., Li N., Lu X., Liu P., Qiao X. 2016. Effects of temperature on the quality of black garlic. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(7), 2366–2372.

- Zhang X., Shi Y., Wang L., Li X., Zhang S., Wang X., Jin M., Hsiao C.D., Lin H., Han L., Liu K. 2019. Metabolomics for biomarker discovery in fermented black garlic and potential bioprotective responses against cardiovascular diseases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 1–34.
- Zhang Z., Lei M., Liu R., Gao Y., Xu M., Zhang M. 2014. Evaluation of alliin, saccharide contents and antioxidant activities of black garlic during thermal processing. *Journal of Food Biochemistry*, 39(1), 39–47.
- Zou Y., Zhao M., Yang K., Lin L., Wang Y. 2017. Enrichment of antioxidants in black garlic juice using macroporous resins and their protective effects on oxidation-damaged human erythrocytes. *Journal of Chromatography B*, 1060, 443–450.

Summary

Garlic (*Allium sativum*) is a valuable spice plant that provides the body with nutrients, supports the treatment, and protects against bacteria, fungi, inflammation, and cancer. It is eaten fresh or processed, in the form of dried, pickles or pickles. Black garlic is obtained by fermentation (aging) of whole garlic heads usually at a temperature of 60–90° C and high humidity (70–95%) for a period of several to even 90 days, depending on the intended use of the product. Thermal treatment, as well as enzymatic and non-enzymatic processes, cause changes in the content of organic sulfur compounds, an increase in the content of polyphenols, melanoidins, antioxidant activity, polysaccharides, simple sugars, and total acids, and the breakdown of fructooligosaccharides and the cellulosic structure of the raw material, thus increasing the availability of bioactive compounds. The finished product takes on a dark brown or black color, and most importantly, it is also devoid of any irritating smell. Instead, it acquires a delicate, fruity, sweet, and sour taste. The increased content of polyphenols, the hydrolysis of sulfur compounds, the increase in antioxidant activity make black garlic much more effective in the treatment and prevention of diseases compared to fresh garlic. In addition, it acquires sensory attractiveness in the aging process. Positive changes resulting mainly from the Maillard reaction contribute to the wider use of garlic in the food industry and allow black garlic to be classified as functional products [Chu et al. 2007; Chuah et al. 2007; Lu et al 2018; Tran et al. 2019]. The presented work reviews the literature on the production, properties, and application of black garlic.

Selected pro-health properties and sensory evaluation of rowanberry (*Sorbus aucuparia* L.) products

Małgorzata Tabaszewska, Piotr Gębczyński, Łukasz Skoczylas

Department of Plant Product Technology and Nutrition Hygiene, Faculty of Food
Technology, University of Agriculture in Krakow

Abstract. Rowan tree (*Sorbus aucuparia* L.) belongs to the *Rosaceae* family which is commonly found in Poland, both wild and cultivated. The edible rowan's part is the fruit, from which, among others, tincture, wine, and jams are produced. The aim of the work was to investigate selected pro-health and sensory features of commercially available rowanberry products. The experimental material consisted of four fruit products manufactured by three companies (X, Y, and Z), two intended as for meat (M) and two as an additive for tea (T). The products were examined using spectrophotometric and chromatographic (HPLC) methods, as well as sensory evaluation.

Rowanberry products intended for tea, regardless of the producer, were characterized by a higher content of total polyphenols and flavonoids, as well as stronger antioxidant activity against the DPPH radical and greater ability to reduce iron ions (FRAP). The products of „X” company intended for meat had similar amounts of the investigated constituents, regardless of whether they were intended for meat or tea. In consumer assessment, rowanberry jams of „X” company, designed for tea, scored the highest values.

Key words: rowanberry • polyphenols • antioxidant properties • sensory quality

Introduction

Rowan tree (Fig. 1) commonly known as rowan or mountain ash tree is a plant belonging to the *Rosaceae* family. It can be found in all of Europe, Asia Minor and Caucasus [Kaczmarczuk 2011]. As for soil, the plant is undemanding and grow both in the natural state as an ornamental species and as a cultivated plant [Senderski 2015].



Fig. 1. Rowan tree (photo M. Tabaszewska)

Ryc. 1. Jarzębina (fot. M. Tabaszewska)

Rowan fruits contained many valuable constituents. They are rich in vitamin C, carotenoids, especially β -carotene, epoxide β -carotene and cryptoxanthin [Kampuss et al. 2009]. They also have significant amounts of flavonols (isoquercetin, kaempferol-3-sophoroside, hyperozide, quercetin-3-sophoroside, and astragalín), catechins [Korszikov et al. 1991], quercetin, isoquercetin, hyperin, rutin, epicatechin and chlorogenic acid [Olszewska and Michel 2012]. In turn, Aladedunye and Matthäus [2014] and Aladedunye et al. [2015], who examined the fruits in terms of polyphenols, determined the following substances: neochlorogenic acid, chlorogenic acid, epicatechin, caffeic acid, feruloylquinic acid, ferulic acid, rutin, quercetin-3-O-glucoside, quercetin malonylglucoside, kaempferol-3-O-glucoside, quercetin-3-O-rhamnoside, phoridzin, and quercetin. In addition, rowan fruits contain significant amounts of anthocyanins, tannins and other compounds [Korszikov et al. 1991]. Berries are also composed of alcohol (D-sorbitol); organic acids (malic, tartaric, citric, and parasorbic); sugars (fructose, glucose, sucrose, and L-sorbose); amino acids (aspartic acid, tyrosine, glycine, arginine, α -alanine, cystine, lysine, cysteine, histidine and others); and terpenoids such as ursolic acid [Korszikov et al. 1991]. Small amounts of parasorbic acid monoglycoside, responsible for bitter rowanberry flavour, were also determined [Raspé et al. 2000].

Rowan fruits have found a wide practical application primarily in the food industry to produce fruit preserves, jams [Hukkanen et al. 2006], liqueurs, wines, teas and many other products.

The aim of the work was to investigate selected pro-health and sensory properties of the commercially available rowanberry products.

Materials and methods

Materials

The experimental material consisted of four products manufactured by three companies (Z, X and Y): two fruit preserves as accompaniment for meat (X-M, Y-M) and two intended as an additive for tea (Z-T, X-T) (Table 1 and 2).

Table 1. Ingredients of rowanberry products

Tabela 1. Składniki produktów z jarzębiny

Ingredients	For meat		For tea	
	Company X	Company Y	Company X	Company Z
Rowanberry	70 g/100 g product	25 g/100 g product	70 g/100 g product	135 g/100 g product
Sugar	×	×	×	20 g/100 g
Apple	×			
Glucose-fructose syrup		×		
Pectin		×		
Guar gum		×		
Xanthan gum		×		

Table 2. Nutritional value, g per 100 g of product

Tabela 2. Wartość odżywcza w g/100 g produktu

Component	Product for meat		Product for tea	
	Company X	Company Y	Company X	Company Z
Energy	712 kJ/168 kcal	956 kJ/225 kcal	879 kJ/207 kcal	879 kJ/207 kcal
Fat,	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2
of which saturates	< 0.1	0	< 0.1	< 0.1
Carbohydrates,	41.5	55	51.3	51.3
of which sugars	28.5	51	38.4	38.4
Protein	0.4	0.3	0.4	0.4
Salt	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01

Methods

1. Preparation of the samples to determine total polyphenols, total flavonoids, anthocyanins, antioxidative properties, and ability to reduce iron ions

The products test portion was homogenised for one minute with a mixture of 80% v/v ethanol using a DI 25 basic homogeniser (Ika Warke, Dusseldorf, Germany) and then centrifuged at $2490 \times g$ for 15 minutes in an MPW-260R centrifuge (Warsaw, Poland). The resultant extract was used for analysis with spectrophotometric methods with a Hitachi U-2900 UV-VIS spectrophotometer (Tokyo, Japan).

1.1. Determination of the content of total polyphenols

Content of total polyphenols was determined using a Folin-Ciocalteu reagent based on the method described by Singleton et al. [1999] and expressed as mg (+)- catechin 100 g^{-1} fresh weight of the sample using a calibration curve for (+)- catechin; $\lambda = 675 \text{ nm}$.

1.2. Determination of the content of total flavonoids

Content of total flavonoids was determined using a method described by Zhishen et al. [1999] and expressed as mg (+)- catechin 100 g^{-1} fresh weight of the sample using a calibration curve for (+)- catechin; $\lambda = 510 \text{ nm}$.

1.3. Determination of the content of the anthocyanins

The concentration of anthocyanins was assessed by the modified method described by Fukumoto and Mazza [2000]. The results were calculated based on of absorbances measured for standards cyanidin-3-glucoside ($0.645 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); $\lambda = 520 \text{ nm}$.

1.4. Antioxidant activity against the ABTS radical

The antioxidative potential ABTS cation radical was determined using a method described by Re et al. [1999] and expressed as a Trolox equivalent read from the calibration curve plotted for Trolox; $\lambda = 734 \text{ nm}$. The antioxidative potential against ABTS radicals was evaluated in the samples 10 minutes after the reagents had been added.

1.5. Antioxidant activity against the DPPH radical

The antioxidative potential against DPPH radical was determined using a method described by Brand-Williams et al. [1995] and expressed as a Trolox equivalent read from the calibration curve plotted for Trolox; $\lambda = 516 \text{ nm}$. The antioxidative potential against DPPH radicals was evaluated in the samples 10 minutes after the reagents had been added.

1.6. Ferric ions reducing ability (FRAP)

The ability to reduce iron ions (FRAP) was determined using a method described by Benzie and Strain [1996]. The samples were incubated at a temperature of 37°C for 10 minutes, and afterwards the absorbance was read; $\lambda = 595 \text{ nm}$.

2. Chromatographic analysis

Chromatographic analysis was performed using HPLC Dionex UltiMate 3000 system equipped with DAD Thermo Scientific detector (Germering, Germany)

2.1. Determination of the content of L-ascorbic acid

L-ascorbic acid contents were determined according to HPLC method PN-EN 14130:2003. The sample was injected into a Velocity C₁₈ PLMX 250 × 4.6 mm, 5 μm column (Bionacom LTD, London, Great Britain) and a Velocity C₁₈ PLMX, 3.0–4.6 mm, 5 μm precolumn of the same company. The mobile phase was made of 0.1% metaphosphoric acid (v/v), and was used at a flow rate of 1 ml · min⁻¹. The absorbance was monitored at 254 nm.

2.2. Polyphenols composition

The samples for analyses were prepared according to the procedure described by Klimczak et al. [2007] with some modifications. Samples, were mixed with NaOH (2 M · l⁻¹) in the 1:1 (v:v) ratio. The samples were mixed and left in the dark for 4 h at ambient temperature. Then, the samples were neutralised to the pH of 2.1–2.6 with HCl (2 M · l⁻¹) and transferred to the volumetric flasks with 1% (w/v) L-ascorbic acid dissolved in HPLC-grade methanol. The sample was injected into a Cosmosil 5C₁₈ – MS-II 250 × 4.6 mm ID, 5 μm column (Nacalai Tesque, INC, Kyoto, Japan). The mobile phase included two eluents: A – 2% (v/v) aqueous solution of acetic acid and B – 100% methanol, the flow rate was 1 ml · min⁻¹. Total run time for each sample subjected to the HPLC analysis was set for 50 min and the following gradient was set for eluents: eluent A 0–10 min 70%; 10–25 min 50%; 25–35 min 30%; 35–40 min 95%; 95% to the end of analysis.

3. Sensory profiling

The profile method consisted of formulating a sensory profile of the products [PN-EN ISO 13299:2016-05].

4. Statistical analysis

The results obtained were statistically evaluated using one-way analysis of variance and were expressed as a mean ± standard error. Differences between means were calculated at $P < 0.05$ using the Duncan test.

Results and discussion

Products obtained from rowanberry were rich in many health-promoting compounds. The product of “Z” company, intended for tea (Z–T), was the most abundant in total polyphenols, flavonoids, L-ascorbic acid and exhibited the strongest scavenging ability against DPPH free radical as well as the greatest ferric ions reducing power (FRAP) (Table 3). Of the products intended for meat, the product manufactured

Table 3. Content of selected bioactive compounds and antioxidant activity of examined products. Mean \pm standard error
Tabela 3. Zawartość wybranych składników bioaktywnych i aktywność antyoksydacyjna badanych produktów. Średnia \pm błąd standardowy

Product	Total polyphenols [mg catechin]	Flavonoids [mg catechin]	Anthocyanins [mg cyanidin-3-glucoside]	L-ascorbic acid [mg]	ABTS [μ M TE]	DPPH [μ M TE]	FRAP [μ Fe ²⁺ TE]
	100 g f.w.			1 g f.w.			
Z-T	208 \pm 4.4 ^c	166 \pm 9.8 ^c	7.8 \pm 0.2 ^b	7.27 \pm 0.09 ^d	345 \pm 45 ^c	77 \pm 3.7 ^d	50 \pm 0.4 ^c
X-T	172 \pm 7.9 ^b	155 \pm 2.3 ^c	9.3 \pm 0.3 ^{bc}	2.40 \pm 0.06 ^b	252 \pm 17 ^b	64 \pm 2.1 ^c	41 \pm 0.7 ^b
X-M	160 \pm 4 ^b	129 \pm 6.6 ^b	10.3 \pm 1.4 ^c	5.17 \pm 0.23 ^c	417 \pm 29 ^c	56 \pm 2.8 ^b	41 \pm 0.5 ^b
Y-M	67 \pm 2.9 ^a	42 \pm 3.5 ^a	3.9 \pm 0.5 ^a	1.33 \pm 0.03 ^a	157 \pm 20 ^a	19 \pm 1.7 ^a	11 \pm 0.1 ^a

* Means in the same column with the different letters are significantly different ($P < 0.05$)

by producer “X” (X–M) had the highest content of anthocyanins. It showed the strongest ABTS radical scavenging ability, while the one from the company “Y” (Y–M) was characterized by the smallest amounts of the analyzed compounds.

The ability to reduce iron ions (FRAP) in the analyzed products was, on average, more than half lower compared to the results reported by Jabłońska-Ryś et al. [2009] for fresh rowanberry fruit. This difference could have been due to the technological treatment during product preparation and, above all, the proportion of rowanberry fruit in the end product. The products supplied by “Z” and “X” companies contained 70% fruits by weight, while those from “Y” had, according to producer’s declaration, 55% berries in the end product. Unprocessed rowanberry fruits examined by Jabłońska-Ryś et al. [2009] were characterized by several times higher vitamin C content than the products analyzed in this work. The difference between fresh fruit and the final product may be due to homogenizing of fruits in Z–T, X–T and Y–M products, heat treatment during fruit blending with sugar or other ingredients and pasteurization of final products. The Y–M product had the smallest values of the determined parameters, despite the fact that it contained whole fruits whose components were less exposed to oxidation during processing than in the other products. As mentioned above, this was due to a significantly lower proportion of fruits in the Y–M product. The content of L-ascorbic acid determined by Kampuss et al. [2009] in raw fruits at same varieties was also substantially higher, about 50 mg/100 g. But the authors also checked rowan hybrids contained 10–20 mg vitamin C per 100 g only.

The identification of polyphenolic compounds in the rowanberry products showed the greatest amounts of chlorogenic acid (Fig. 2). The product of “Y” producer contained the least amount of polyphenols (Table 4). In addition to chlorogenic acid and quercetin, Aladedunye and Matthäus [2014] determined other polyphenolic compounds such as neochlorogenic acid; epicatechin; caffeic acid; feruloylquinic acid; ferulic acid; rutin; quercetin-3-O-glucoside; quercetin malonylglucoside; kaempferol-3-O-glucoside; quercetin-3-O-rhamnoside; and phoridzin. In the evaluated rowanberry products, six phenolic compounds were identified in countable amounts. The quality of identified phenolic substances could be connected with the origin of fruits, the analytical method applied and as in our study, with the technological operation in their production [Jurikova et al. 2014].

The sensory profile assessment showed that rowanberry products intended for tea were better evaluated than those to be used with meat (Table 5). With regard to the appearance, a product of the company “Y”, intended for meat (Y–M), was less orange in colour, more smooth, and had a shiny surface, that made him different from the remaining ones. The product also contained whole or visible fragments of fruit. The sweet aroma was well perceptible in the products evaluated, except for the aroma of the product of company “Y”. In the majority of products, the sweet taste was almost no perceptible; the only exception was the product of Y. Both “fruit” and

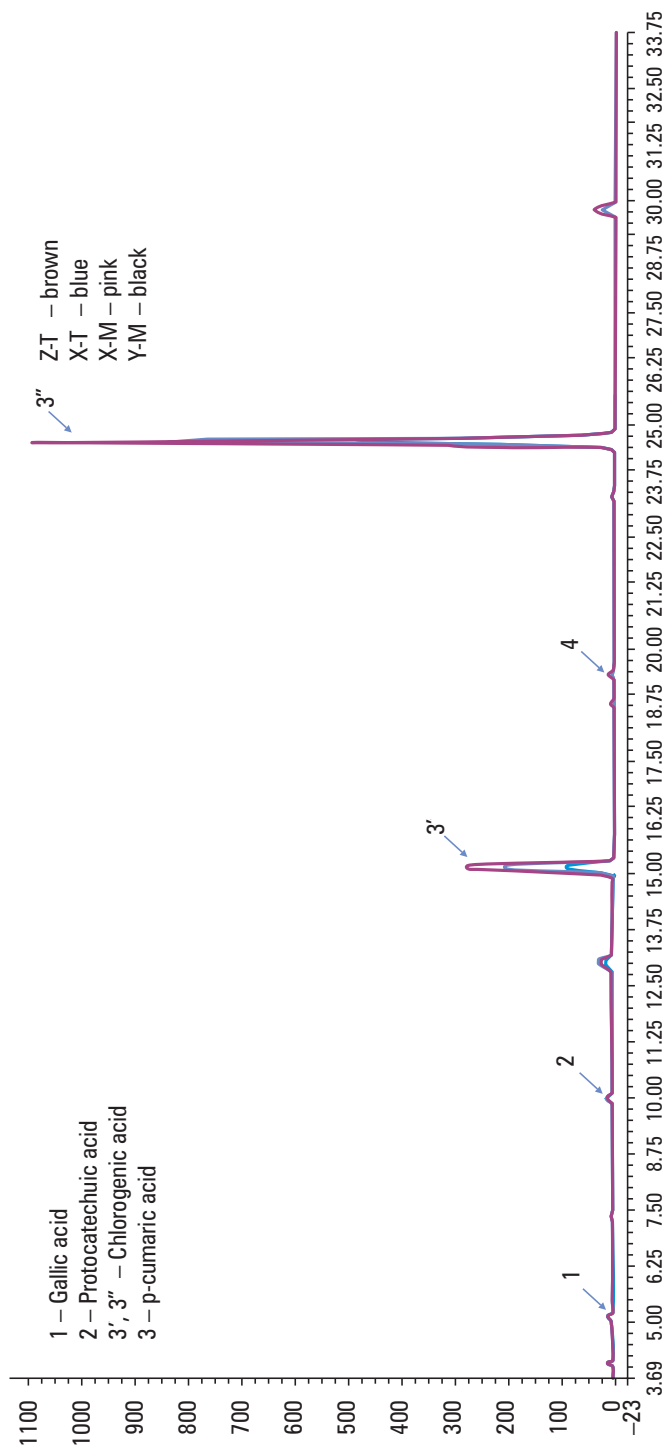


Fig. 2. Chromatogram of rowanberry products at the wavelength of 320 nm

Ryc. 2. Chromatogram produktów jarzębiny przy długości fali 320 nm

“rowanberry” aroma of the examined products was well-perceptible, as was „rowanberry” taste. In most evaluated products, the dominant perceptible taste was a bitter taste. The product of “Y” company scored the least values in the panelists’ evaluation, as was the content of bioactive compounds.

Table 4. Polyphenolic compound content (mg/100 g fresh weight) in the examined products. Mean \pm standard error

Tabela 4. Zawartość związków polifenolowych (mg/100 g świeżej masy) w badanych produktach. Średnia \pm błąd standardowy

Product	Gallic acid	<i>p</i> -cumaric acid	Chlorogenic acid	Apigenin	Quercetin	Protocatechuic acid
Z-T	2.26 \pm 0.1 ^a	0.28 \pm 0.01 ^c	209 \pm 13.5 ^c	0.034 \pm 0.002 ^c	0.2 \pm 0.02 ^{bc}	3.48 \pm 0.34 ^c
X-T	2.81 \pm 0.0 ^b	0.22 \pm 0.00 ^b	156 \pm 0.7 ^b	0.027 \pm 0.002 ^b	0.26 \pm 0.03 ^c	3.26 \pm 0.12 ^c
X-M	2.29 \pm 0.1 ^a	0.39 \pm 0.00 ^d	160 \pm 0.1 ^b	0.023 \pm 0.001 ^b	0.15 \pm 0.0 ^b	2.73 \pm 0.09 ^b
Y-M	2.06 \pm 0.1 ^a	0.11 \pm 0.01 ^a	77 \pm 0.3 ^a	0.015 \pm 0.001 ^a	0.07 \pm 0.0 ^a	1.21 \pm 0.01 ^a

* Means in the same column with the different letters are significantly different ($P < 0.05$)

Table 5. Sensory profile assessment of rowanberry products. Mean value calculated from the scores of panelists

Tabela 5. Ocena profilu sensorycznego produktów z jarzębiny. Średnia wartość obliczona na podstawie wyników uzyskanych od uczestników panelu

Product	Outside appearance			Odour				H	Taste					K
	A	B	C	D	E	F	G		D	E	G	I	J	
Z-T	5.14	2.06	2.97	4.00	4.32	1.14	3.17	6.00	1.95	2.72	5.62	3.24	8.15	4.61
X-T	5.39	2.01	3.24	4.01	4.57	1.14	3.29	5.91	2.55	3.27	5.49	2.72	6.96	4.76
X-M	5.58	1.76	2.38	4.01	4.36	1.17	3.25	3.90	2.31	3.54	5.59	3.27	7.15	4.31
Y-M	3.85	9.47	8.49	1.76	1.66	0.38	1.26	2.51	6.15	4.38	3.46	3.54	2.10	3.75

A – colour, B – smoothness, C – surface, D – sweet, E – fruit, F – pungent, G – rowanberry, H – consistency, I – sour, J – bitter, K – total evaluation. Grading scale 0–10 cm

Sensory quality of food is one of the most critical factors determining consumer choice. The sensory attractiveness, consisting of general appearance, colour, taste,

aroma, and texture, is a set of characteristic features of the food product felt by human senses. These features differ markedly from the basic physicochemical and structural properties of food since they are inextricably associated with human senses and individual perception [Kudelka 2007]. Sensory evaluation combines the mutual interaction between the physical and chemical properties of the product and its chemical composition with the psychophysical characteristics of the individual, including his customs, habits, and beliefs, etc. [Kolenda and Platta 2009].

Conclusion

Higher contents of total polyphenols and flavonoids, as well as stronger antioxidant activity against the DPPH radical and greater ability to reduce iron ions (FRAP) were characterized products intended for tea. The products of “X” company intended for meat had the similar amounts of the investigated constituents, regardless of whether they were intended for meat or tea. The product of Y–M has the smallest amounts of the all identified compounds. In consumer assessment, rowanberry jams of X–T scored the highest values, while the lowest values had product Y–M.

Research funded by the Polish Ministry of Science and Higher Education statutory grant

References

- Aladedunye F., Matthäus B. 2014. Phenolic extracts from *Sorbus aucuparia* (L.) and *Malus baccata* (L.) berries: Antioxidant activity and performance in rapeseed oil during frying and storage. *Food Chemistry*, 159, 273–281.
- Aladedunye F., Niehaus K., Bednarz H., Thiyam-Hollander U., Fehling E., Matthäus B. 2015. Enzymatic lipophilization of phenolic extract from rowanberry (*Sorbus aucuparia*) and evaluation of antioxidative activity in edible oil. *LWT – Food Science and Technology*, 60, 56–62.
- Benzie I.F.F., Strain J.J. 1996. The ferric reducing ability of plasam (FRAP) as a measure of „antioxidant power”: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239, 70–76.
- Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, 28(1), 25–30.
- Fukumoto L., Mazza G. 2000. Assesing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3597–3604.
- Hukkanen A.T., Pölönen S.S., Kärenlampi S.O., Kokko H.I. 2006. Antioxidant capacity and phenolic content of sweet rowanberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(1), 112–119.

- Jabłońska-Ryś E., Zalewska-Korona M., Kalbarczyk J. 2009. Antioxidant capacity, ascorbic acid and phenolics content in wild edible fruits. *Journal of Fruits and Ornamental Plant Research*, 17(2), 115–120.
- Jurikova T., Sochor J., Mlcek J., Balla S., Klejdus B., Baron M., Ercisli S., Ozturk Yilmaz S. 2014. Polyphenolic profile of interspecific crosses of rowan (*Sorbus aucuparia* L.). *Italian Journal of Food Science*, 26(3), 317–324.
- Kaczmarczuk R. 2011. Jarzęb, jarzębin i jarzębiak. *Wszechświat*, 112(7–9), 188–193.
- Kampuss K., Kampuse S., Berna E., Krüma Z., Krasnova I., Drudze I. 2009. Biochemical composition and antiradical activity of rowanberry (*Sorbus* L.) cultivars and hybrids with different *Rosaceae* L. cultivars. *Latvian Journal of Agronomy*, 12, 59–65.
- Klimczak I., Małecka M., Szlachta M., Gliszczyńska-Świgło A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 313–322.
- Kolenda H., Platta A. 2009. Jakość sensoryczna wybranych odmian marchwi jadalnej po obróbce termicznej. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 42(3), 391–396.
- Korszikow B.M., Makarowa G.W., Naletko N.L., Pawlij A.I., Sołodowniczenko N.M., Dombrowskij W.J., Panfierow W.P. 1991. *Lecznicze właściwości roślin uprawnych*. Państwowe Wyd. Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- Kudelka W. 2007. Jakość sensoryczna wybranych grup żywności wygodnej. *Zeszyty Naukowe. Akademia Ekonomiczna w Krakowie*, 743, 121–133.
- Olszewska M.A., Michel P. 2012. Activity-guided isolation and identification of free radical-scavenging components from various leaf extracts of *Sorbus aria* (L.) Crantz. *Natural Product Research*, 26, 243–254.
- PN-EN 14130. 2003. Artykuły żywnościowe – Oznaczenie witaminy C za pomocą HPLC.
- PN-EN ISO 13299:2016-05. Analiza sensoryczna – Metodyka – Ogólne wytyczne ustalania profilu sensorycznego.
- Raspé O., Findlay C., Jacquemart A-L. 2000. *Sorbus aucuparia* L. *Journal of Ecology*, 88(5), 910–930.
- Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 1231–1237.
- Senderki M.E. 2015. *Prawie wszystko o ziołach i ziołolecznictwie*. Wyd. Mateusz E. Senderski, Podkowa Leśna.
- Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventós R.M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology. Oxidants and Antioxidants*, 299, 152–178.
- Zhishen J., Mengcheng T., Jianming W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64, 555–559.

Streszczenie

Jarzębina jest rośliną należącą do rodzaju różowatych, powszechnie występującą w naszym kraju zarówno w formie dzikiej, jak i uprawnej. Najsmaczniejszą częścią jarzębiny są owoce, z których wytwarza się m.in. nalewkę, wino, konfitury.

Celem pracy było zbadanie wybranych właściwości prozdrowotnych oraz cech sensorycznych produktów z jarzębiny dostępnych w handlu.

Materiał badawczy stanowiły cztery produkty wytworzone przez trzy firmy (X, Y, Z), dwie konfitury do mięs (M) oraz dwa produkty do herbaty (H). W analizie produktów wykorzystano metody spektrofotometryczne, chromatograficzne (HPLC) oraz sensoryczne.

Produkty z jarzębiny przeznaczone do herbaty, niezależnie od producenta, cechowały się większą zawartością polifenoli ogółem, flawonoidów, aktywnością przeciwutleniającą względem rodnika DPPH oraz zdolnością redukcji jonów żelaza FRAP. Produkty firmy „X”, niezależnie od przeznaczenia, czy do mięs, czy herbaty, charakteryzowały się podobną zawartością polifenoli ogółem oraz zdolnością redukcji jonów żelaza FRAP. Konsumenty najwyżej ocenili jarzębinę do herbaty firmy „X”.

Wpływ fermentacji mlekowej mąki z ciecierzycy na jakość pieczywa pszennego

Gabriela Zięć¹, Marcin Łukasiewicz², Michał Przybyło

¹ Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

² Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Niniejsza praca z założenia stanowi jedną z prób eksperymentowania z modyfikacją składu zakwasu. Stąd też celem jest sprawdzenie przydatności mąki z ciecierzycy do produkcji zakwasu oraz jakości pieczywa otrzymanego z jego udziałem. Określono również wpływ różnej zawartości mąki z ciecierzycy w zakwasie na właściwości organoleptyczne wytworzonego pieczywa. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mąka z ciecierzycy nadaje się jako surowiec piekarski, zarówno w mieszance z mąkami chlebowymi, jak również w postaci zakwasu. Warto wykorzystać mąkę z ciecierzycy do wzbogacenia jasnego pieczywa w składniki odżywcze (np. białko). Chleb pszenny na zakwasie zawierającym ciecierzycę wyróżniał się większą wydajnością wypiekową i najmniej zmieniającymi się parametrami tekstury. Z drugiej strony, chleb na zakwasie ciecierzycowym miał nieco gorsze właściwości organoleptyczne. Najbardziej optymalne cechy jakościowe wykazywał chleb pszenno-ciecierzycowym, zawierającym 60% ciecierzycy.

Słowa kluczowe: mąka z ciecierzycy • fermentacja mlekowa • jakość pieczywa

Wstęp

W związku z trendami panującymi w gospodarce rośnie zainteresowanie żywnością ze źródeł roślinnych. W celu ograniczenia spożycia mięsa, nabiału i innych produktów pochodzenia zwierzęcego próbuje się zastąpić je roślinnymi zamiennikami. Wysiłki te powinny w rezultacie ograniczyć surowcochłonność produkcji żywności bez znaczącego uszczerbku na wartości odżywczej. Szczególnym zainteresowaniem w kwestii osiągnięcia takiego celu cieszą się rośliny strączkowe, m.in. dlatego, że ich

nasiona zawierają więcej białka niż inne surowce roślinne. Przykładem takiej rośliny jest ciecierzycza pospolita (*Cicer arietinum* L.), będąca jedną z najstarszych roślin uprawnych, wykorzystywanych do dziś. Odgrywa ona ważną rolę w żywieniu człowieka, a korzystne właściwości odżywcze skłaniają do postulowania zwiększonej konsumpcji ciecierzycy na świecie, a zwłaszcza w krajach rozwiniętych [Wood i Grusak 2007; Bampidisa i Christodouloub 2011]. Jednak trudności w wykonaniu tego zadania mogą sprawić historyczne uwarunkowania rozwoju i zastosowania samej ciecierzycy. Wykorzystywana od tysiącleci fermentacja mlekowa znalazła szerokie zastosowanie w przetwarzaniu, zarówno surowców roślinnych, jak i tych pochodzenia zwierzęcego (głównie mleka, rzadziej mięsa). Dawniej przeprowadzana spontanicznie, od XX wieku stała się bardziej przewidywalna dzięki wykorzystaniu wyselekcjonowanych szczepów mikroorganizmów, co dało się zauważyć choćby w branży mleczarskiej i w piekarnictwie. W tym ostatnim powszechnie wykorzystywanym surowcem do produkcji zakwasu chlebowego jest mąka z żyta lub pszenicy. W celu wzbogacenia pieczywa można dodać kminek, nasiona chia lub łuskane nasiona słonecznika czy dyni. Możliwa jest także modyfikacja składu mąki przez dodanie mąki z tzw. zbóż rzekomych, takich jak szarłat. To sprawdzona metoda, ale stosowana jest do całego ciasta. Tymczasem rzadko dokonywane są jakiegokolwiek zmiany w zakwasie. Niniejsza praca stanowi jedną z prób eksperymentowania z modyfikacją składu zakwasu. Stąd też celem jest sprawdzenie przydatności mąki z ciecierzycy do produkcji zakwasu i jakości pieczywa otrzymanego z jego udziałem. Określono również wpływ różnej zawartości mąki z ciecierzycy w zakwasie na właściwości organoleptyczne wytworzonego pieczywa.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły mąki: z ciecierzycy, pszenicy (typ 650) i żyta (typ 720). Wykorzystana w badaniach mąka z ciecierzycy została zakupiona w sklepie z żywnością ekologiczną. Mąka pszenna pochodziła z PZZ Kraków. Ponadto materiałem badawczym były zakwasy i chleby otrzymane z tych mąk.

Przeprowadzono badania fizykochemiczne mąki, tj. metodami AOAC [2006] oznaczono wilgotność oraz zawartość białka. Ponadto oznaczono zawartość cukrów metodą Luffa-Schoorla [wg PN-A-74108] oraz skrobi metodą polarymetryczną Clendeninga z chlorkiem wapnia [ICC Standard Nr 122]. W badanych mąkach oznaczono także liczbę opadania metodą Hagberga-Pertena zgodnie z PN-EN ISO 3093 [2007]. Ponadto, w badanych mąkach oznaczono aktywność antyoksydacyjną wobec metanolowego roztworu DPPH•, na podstawie prac Turkmena i in. [2006] oraz Kowalskiego i Łukasiewicza [2014].

Zakwasy sporządzano w cieplarni, w czasie 48 godzin, w temperaturze 35°C. Zakwasy przygotowywano według receptur zawartych poniżej, w tabeli 1.

Tabela 1. Receptury zakwasów

Table 1. Sourdough recipes

Rodzaj zakwasu	Mąka pszenna [g]	Mąka z ciecierzycy [g]	Kultury starterowe LV1 [g]	Woda [ml]
Zakwas pszenny	100	0	0,5	120
Zakwas z 60% udziałem mąki z ciecierzycy	40	60	0,5	120
Zakwas ciecierzycowy	0	100	0,5	120

W badanych zakwasach oznaczono pH i kwasowość potencjalną według normy PN- 92 A- 74100, zarówno przed fermentacją, jak i po fermentacji. Ponadto oceniono zapach badanych zakwasów, jak również zawartość glukozy i kwasu mlekowego (metodą HPLC).

Chleby wypiekano metodą jednofazową, według receptury przedstawionej w tabeli 2.

Tabela 2. Receptury chlebów

Table 2. Bread recipes

Rodzaj chleba	Mąka pszenna [g]	Sól [g]	Drożdże [g]	Woda [ml]	Zakwas [g]
Chleb pszenny na zakwasie pszennym	900	20	30	665	100
Chleb pszenny na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy	900	20	30	665	100
Chleb pszenny na zakwasie ciecierzycowym	900	20	30	665	100

Ciasto i chleb przygotowywano według metodyki Zięć [2016].

Wypieczone chleby oceniono organoleptyczne wg PN-A-74108: 1996. Ponadto, oznaczono w nich stratę wypiekową i wydajność pieczywa oraz objętość. W chlebach zbadano także proces starzenia poprzez analizę parametrów tekstury, oznaczonej testem TPA, wykonaną analizatorem tekstury TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Wielka Brytania), a także wilgotności [metoda AOAC, 2006], zarówno w dniu wypieku, jak i podczas trzydobowego przechowywania.

Wyniki przedstawiono jako średnią z trzech powtórzeń \pm SD (odchylenie standardowe) i poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA) w programie Statistica 10.0. Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem Duncana przy $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Badania miały na celu sprawdzenie przydatności mąki z ciecierzycy, użytej jako surowiec do otrzymania zakwasu, a także dobranie odpowiedniego sposobu fermentacji tego zakwasu. Wypieczono też pieczywo pszenne na otrzymanym zakwasie i określono wpływ różnej zawartości mąki z ciecierzycy w zakwasie na właściwości organoleptyczne i teksturalne wytworzonego pieczywa.

Pierwszym etapem badań było określenie jakości mąk chlebowych, tj. pszennej typu 650 oraz żytniej typu 720, a także mąki z ciecierzycy. Wyniki zestawiono w tabeli 3. Mąka pszenna odznaczała się liczbą opadania większą niż 300 s, co oznacza, że mąka ta charakteryzuje się średnią aktywnością α -amylazy. Jest to zatem mąka o dobrej jakości wypiekowej. Dla mąki żytniej wartość tego parametru wyniosła 157 s, co sugeruje, że pieczywo uzyskane z takiej mąki także będzie odpowiedniej jakości, gdyż aktywność enzymów amyloolitycznych jest średnia [Szafrńska 2013]. Natomiast mąka z ciecierzycy charakteryzowała się bardzo dużą liczbą opadania. To oznacza, że prawdopodobnie aktywność α -amylazy jest niewielka. Może to wpłynąć na jakość chleba, gdyż pieczywo uzyskane z mąki o małej aktywności enzymów amyloolitycznych (liczba opadania znacznie powyżej 300 s) ma kulisty kształt i suchy miękisz z tendencją do kruszenia się [Szafrńska 2013]. Zatem mąkę z ciecierzycy powinno się używać do tworzenia mieszanek chlebowych.

Największą kwasowością charakteryzowała się mąka z ciecierzycy (tabela 3), prawie czterokrotnie większą niż mąka pszenna i dwukrotnie większą niż mąka żytnia. Kwasowość mąki pszennej i żytniej była zgodna z normą (PN-86/A-74032 dla mąki żytniej i PN-A-74022:2003 dla mąki pszennej). Mąka z ciecierzycy odznaczała się również ponaddwukrotnie większą zawartością białka ogółem, a jednocześnie dwukrotnie mniejszą zawartością skrobi w porównaniu z mąką pszenną i żytnią (tabela 3). Są to typowe dla badanych roślin wartości, co potwierdzają liczne dane literaturowe [Biggs i in. 2007; Wang i in. 2010; Bampidis i Christodoulou 2011].

W przypadku cukrów redukujących największą ich zawartością charakteryzowały się mąki chlebowe (pszenna i żytnia). Z kolei w mące z ciecierzycy zaobserwowano statystycznie istotnie mniejszą zawartość cukrów redukujących – około 60% mniej w porównaniu z mąkami chlebowymi. Mniejsza zawartość cukrów może utrudniać rozpoczęcie fermentacji mlekowej w mące ciecierzycowej, zwłaszcza w warunkach spontanicznych, gdyż wówczas zachodzi ryzyko niedoboru podstawowych składników dla rozwijających się mikroorganizmów.

Stwierdzono, że mąka z ciecierzycy odznaczała się ponad 10-krotnie lepszą zdolnością zmiatania (redukcji) wolnych rodników niż mąka pszenna i żytnia, zatem stanowi ona cenne źródło związków o właściwościach przeciwutleniających, jak przedstawiono w tabeli 3. Jest więc bardzo prawdopodobne, że dodając surowiec z rośliny strączkowej, można w naturalny sposób wzbogacić pieczywo w cenne dla organizmu konsumenta związki bioaktywne.

Tabela 3. Charakterystyka jakości badanych mąk
Table 3. Quality characteristics of the tested flours

Rodzaj mąki	Sucha masa [g/100g]	Liczba opadania [s]	Kwasowość [°]	Zawartość białka [g/100g]	Zawartość skrobi [g/100g]	Zawartość cukrów redukujących [% s.s.]	Aktywność antyoksydacyjna [%redukcji DPPH]
Mąka pszenna typ 650	87,88 ^{a*} ±2,14	386 ^b ±12,02	3,53 ^a ±0,14	9,93 ^b ±0,01	60,03 ^b ±2,29	1,45 ^b ±0,25	3,35 ^a ±0,34
Mąka żytnia typ 720	87,99 ^{ba} ±1,34	157 ^a ±7,78	5,22 ^b ±0,12	7,06 ^a ±0,30	60,28 ^b ±5,50	1,29 ^b ±0,08	7,97 ^b ±0,42
Mąka z ciecierzycy	89,99 ^c ±1,76	629 ^c ±29,69	11,62 ^c ±0,00	21,43 ^c ±0,01	35,63 ^a ±2,29	0,76 ^a ±0,05	35,14 ^c ±0,98

* Wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$

Mąka z ciecierzycy wydaje się zatem odpowiednim surowcem piekarskim, zwłaszcza w mieszance czy w formie zakwasu, ponieważ, jak potwierdzono w tej pracy, nie jest gorszej jakości, a charakteryzuje się dużą wartością odżywczą, tj. dużą zawartością białka, oraz dużą lepszą aktywnością antyoksydacyjną. Dlatego też wydaje się uzasadnione stosowanie tej mąki jako surowca do wypieku pieczywa jasnego, w celu wzbogacenia go w składniki odżywcze.

Kolejnym etapem badań było określenie, czy mąka z ciecierzycy nadaje się do otrzymania pieczywa na zakwasie. W tym celu sporządzano zakwasy z badanych mąk z udziałem kultur LV 1 i LV2. Kultury te umożliwiają stabilny rozwój zakwasu i są komercyjnie stosowane w produkcji pieczywa na zakwasie. Wyniki badań kwasowości wskazują, że kultury te wspomagają znacznie proces fermentacji surowców chlebowych (pszennego i żytniego), nie mając jednak większego wpływu na zakwasy otrzymane z mąki ciecierzycowej. Jednakże zakwasy bazujące na mieszance mąki pszenno-ciecierzycowej w stosunku 40:60 charakteryzują się zbliżoną kwasowością do czystego zakwasu żytniego (tabela 4).

Tabela 4. Ocena kwasowości czynnej i potencjalnej zakwasów z kulturami starterowymi

Table 4. Assessment of active and potential acidity sourdoughs with starter cultures

Rodzaj zakwasu	Użyta kultura	Po 24 h fermentacji	
		pH	kwasowość [°]
Ciecierzycowy	LV1	5,12	13,2
Pszenny		3,67	11,1
60% udział ciecierzycy		4,32	12,2
Żytni		4,74	12,9
Ciecierzycowy	LV2	5,11	13,1
Pszenny		3,98	12,2
60% udział ciecierzycy		4,56	12,7
Żytni		3,8	12,8

Analizując zakwasy otrzymane z użyciem kultur starterowych metodą HPLC, w każdym z badanych przypadków zidentyfikowano obecność kwasu mlekowego oraz glukozy. Poszczególne zakwasy różnią się od siebie w statystycznie istotny sposób, zarówno pod względem ilości kwasu mlekowego, jak i glukozy. Najwyższe stężenie kwasu mlekowego zaobserwowano w przypadku 100% zakwasu żytniego, najniższe zaś dla zakwasu pszennego. Pośrednie i zbliżone do siebie ilości tego związku zidentyfikowano w czystym zakwasie z mąki ciecierzycowej oraz wariacie pośrednim

pszenno-ciecierzycowym. Z kolei największą ilością glukozy charakteryzował się zakwas pszenny, a najniższą mieszany pszenno-ciecierzycowy. Świadczy to jednoznacznie o różnym mechanizmie fermentacji w zależności od dostarczonego mikroorganizmom surowca.

Tabela 5. Zawartość wybranych produktów fermentacji z zastosowaniem kultur starterowych

Table 5. Content of selected fermentation products with the use of starter cultures

Rodzaj zakwasu	Ilość kwasu mlekowego [mg/ml]	Ilość glukozy [mg/ml]
Ciecierzycowy	71,94 ^{ca} ±0,04	1,76 ^b ±0,09
Pszenny	68,34 ^a ±0,12	2,82 ^b ±0,43
60% udział ciecierzycy	70,15 ^b ±0,21	1,52 ^d ±0,05
Żytni	80,56 ^d ±0,03	2,13 ^c ±0,08

* Wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$

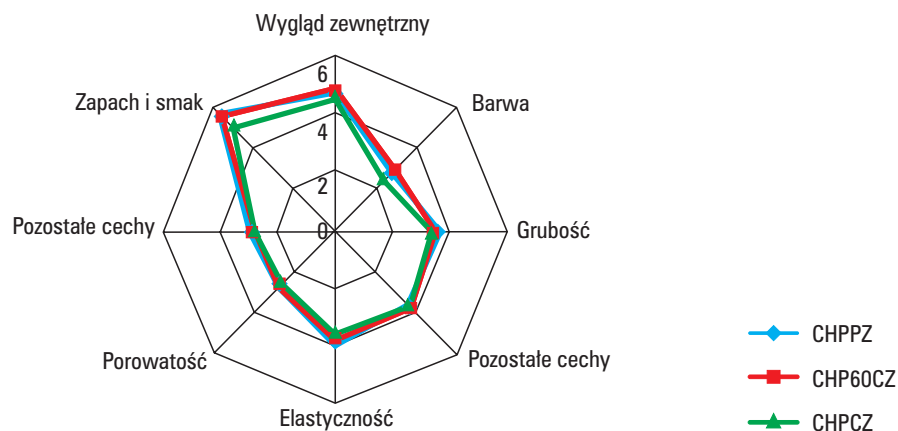
Jakość chleba pszennego na zakwasie pszennym i na zakwasach o zróżnicowanym udziale mąki z ciecierzycy przedstawiono w tabeli 6. Duża wodochłonność mąki jest bardzo ważną cechą w otrzymywaniu pieczywa o dobrej jakości. Wpływa ona bowiem na zwiększenie wydajności pieczywa, a tym samym zmniejszenie straty wypiekowej [Gambuś i in. 2006; Kawka i Kroll 2006; Czubaszek 2008]. Wydajność chlebów na zakwasach z 60 i 100% udziałem mąki z ciecierzycy była większa niż chleba na zakwasie pszennym. W konsekwencji, strata wypiekowa tych chlebów była istotnie mniejsza w porównaniu z chlebem na zakwasie pszennym, co można odczytać w tabeli 6. Wpływ dodatku mąki z ciecierzycy na cechy powstałego zakwasu stwierdzono, porównując objętość 100 g pieczywa i masy badanych bochenków. Chleby z udziałem mąki z ciecierzycy w formie zakwasu odznaczały się istotnie większą masą i jednocześnie istotnie mniejszą objętością (tabela 6). Zaszła więc następująca zależność: im większy był udział mąki z ciecierzycy w zakwasie, tym bardziej objętość badanych chlebów malała. Objętość chleba na zakwasie pszennym była największa, co wiąże się z zawartością w składzie mąki pszennej białka glutenowego, którego brakuje w mące z ciecierzycy. Białka te odpowiedzialne są za strukturę i porowatość bochenka [Gąsiorowski 2004].

Ocena organoleptyczna badanych chlebów została przeprowadzona przez piętnastoosobowy panel o sprawdzonej wrażliwości sensorycznej. Chleby wypieczone na zakwasie ciecierzycowym zostały znacznie gorzej ocenione, na granicy I i II klasy jakości, w odróżnieniu od chleba na zakwasie pszennym i chleba na zakwasie z 60% udziałem mąki ciecierzycowej (ryc. 1). Najmniej punktów uzyskał on za barwę, co potwierdzają zamieszczone fotografie (ryc. 2), smak i zapach (wyczuwalny posmak grochu) oraz mniejszą objętość (tabela 7). Ciemniejsza barwa chlebów z większym

Tabela 6. Ocena jakości badanych chlebów
Table 6. Assessment of the quality of the tested loaves

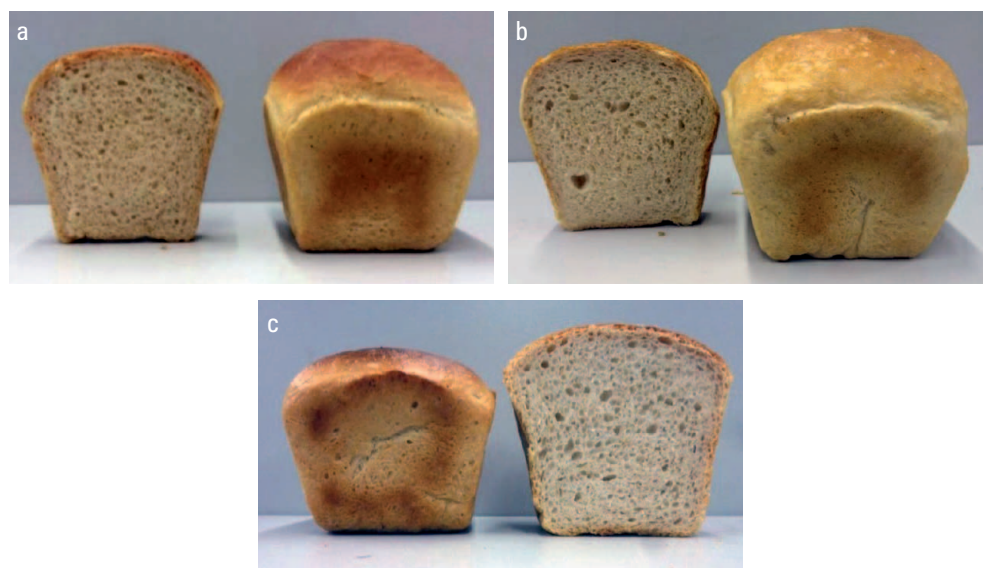
Rodzaj chleba	Masa chleba zimnego [g]	Objętość [cm ³]	Objętość 100 g pieczywa [cm ³]	Wydajność pieczywa [%]	Całkowita strata wypiekowa [%]	Wilgotność miększu [%]	Ocena organoleptyczna	
							Suma punktów	Klasa jakości
Chleb pszenny na zakwasie pszennym	211,39 ^{a*} ±2,16	746,79 ^c ±43,75	353,29 ^{bc} ±35,03	135,2 ^a ±7,26	15,44 ^b ±4,54	44,72 ^b ±0,21	38 ±1,21	I
Chleb pszenny na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy	219,0 ^b ±3,03	698,86 ^b ±18,17	319,13 ^b ±11,75	140,2 ^b ±1,94	12,37 ^a ±1,21	43,4 ^a ±0,36	38 ±1,54	I
Chleb pszenny na zakwasie ciecierzycowym	220,7 ^b ±5,42	653,62 ^a ±17,99	296,12 ^a ±8,49	141,2 ^b ±3,47	11,71 ^a ±2,17	43,20 ± 0,21	36 ±2,21	I

* Wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$



Ryc. 1. Ocena organoleptyczna badanych chlebów (CHPPZ – chleb pszeniczny na zakwasie pszennym, CHP60CZ – chleb pszeniczny na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy, CHPCZ – chleb pszeniczny na zakwasie ciecierzycowym)

Fig. 1. Organoleptic evaluation of tested bread (CHPPZ – wheat sourdough bread, CHP60CZ – sourdough wheat bread with 60% chickpea flour, CHPCZ – sourdough wheat bread)



Ryc. 2. Wygląd zewnętrzny badanych chlebów. Chleb pszeniczny na zakwasie pszennym (a), chleb pszeniczny na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy (b) i chleb pszeniczny na zakwasie ciecierzycowym (c) (fot. M. Przybyło)

Fig. 2. External appearance of the tested loaves. Wheat sourdough bread (a), sourdough wheat bread with 60% chickpea flour (b) and chickpea sourdough wheat bread (c) (photo M. Przybyło)

udziałem mąki z ciecierzycy warunkowana jest obecnością w mące ryboflawiny, odpowiadającej za kremowo-żółte zabarwienie nasion tej rośliny [Bampidis i Christodoulou 2011].

Oceniając jakość pieczywa, nie można pominąć właściwości tekstury miększu. Właściwości te odgrywają istotną rolę w dniu wypieku, jak również podczas przechowywania pieczywa. Stwierdzono, że największą twardością w dniu wypieku odznaczał się chleb na zakwasie ciecierzycowym i ta tendencja utrzymywała się przez cały okres przechowywania (ryc. 3). Oceniając proces starzenia się pieczywa, stwierdzono najmniejszy wzrost twardości po trzeciej dobie przechowywania w przypadku chleba wypieczonego na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy (ryc. 3).

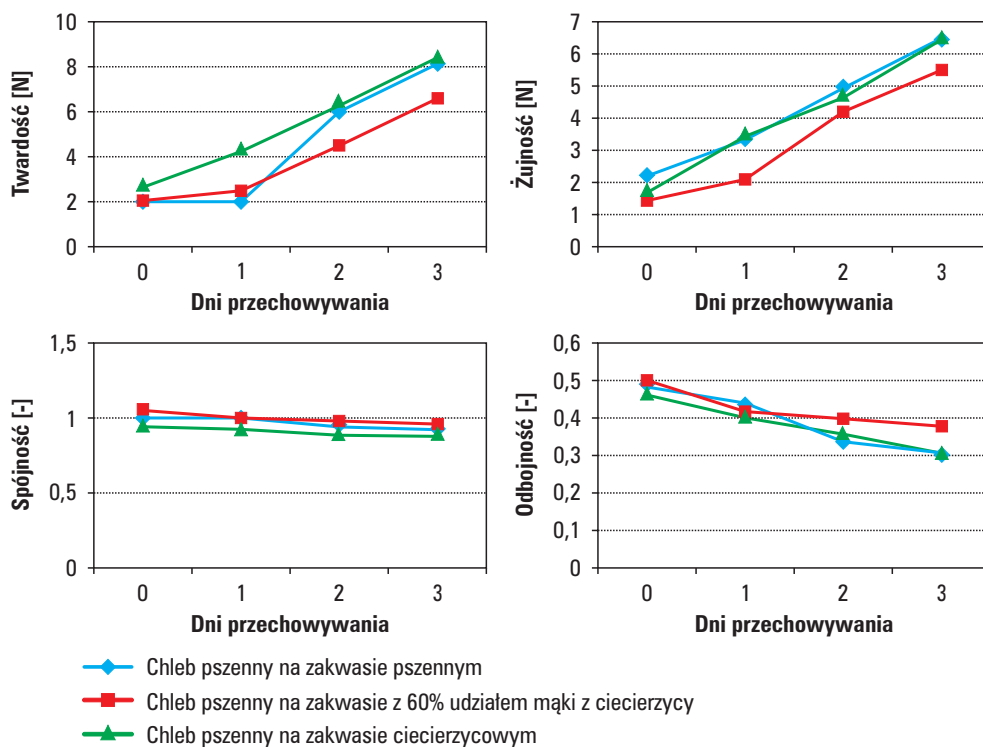
Kolejnym ocenianym parametrem była żujność, czyli energia potrzebna do rozdrobnienia (żucia) produktu, by ten nadawał się do połknięcia. Ponieważ żujność to wypadkowa twardości, spójności i sprężystości [Surówka 2002], podobnie jak w przypadku twardości największą wartością tego parametru w dniu wypieku odznaczał się chleb na zakwasie ciecierzycowym i ta tendencja utrzymywała się przez cały okres przechowywania (ryc. 3). Podczas spożywania chleba wypieczonego na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy potrzebna będzie najmniejsza energia do przeżucia tego produktu, w odniesieniu do badanych chlebów, zarówno w dniu wypieku, jak i podczas trzydobowego przechowywania.

Największą odbojnością, czyli zdolnością powrotu do formy wyjściowej przed ściśnięciem, odznaczał się chleb wypieczony na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy w dzień wypieku, jak i podczas 3-dobowego przechowywania. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy wartością tego parametru w przypadku chleba wypieczonego na zakwasie pszennym i chleba na zakwasie 100% ciecierzycowym (ryc. 3).

W przypadku spójności również najlepszy okazał się miększ chleba wypieczonego na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy; był on najbardziej odporny na uszkodzenie struktury.

Wyniki zamieszczone w tabeli 7 potwierdzają teorię [Senti i Dimler 1960; Gambuś 1997; Fik 2004], że pieczywo podczas przechowywania nie musi tracić wody. Wyszuszenie miększu podczas przechowywania jest efektem przemieszczania się wody między skórką a miększem. Spadek zawartości wody w skrobi, glutenie lub w obydwu tych koloidach powoduje zwiększenie sztywności ścian porów powietrznych miększu, co następnie prowadzi do zwiększenia jego twardości [Senti i Dimler 1960; Gambuś 1997; Fik 2004].

W dniu wypieku chleby wypieczone na zakwasie ze zróżnicowanym udziałem mąki z ciecierzycy charakteryzowały się mniejszą wilgotnością miększu niż chleb na zakwasie pszennym (tabela 6). Największe zmniejszenie wilgotności stwierdzono po pierwszej dobie przechowywania w przypadku wszystkich badanych chlebów. Podczas pozostałych dni przechowywania ubytek wody był niewielki, dzięki dobrym warunkom przechowywania, w stałych warunkach temperatury i wilgotności oraz opakowaniu w woreczki z folii polietylenowej (tabela 7).



Ryc. 3. Zmiany parametrów miększu badanych chlebów podczas przechowywania

Fig. 3. Changes in crumb parameters of the tested breads during storage

Tabela 7. Zmiany wilgotności miększu badanych chlebów podczas przechowywania

Table 7. Changes in the humidity of the crumb of the tested loaves during storage

Rodzaj chleba	Dni przechowywania			
	0	1	2	3
Chleb pszenny na zakwasie pszennym	44,72 ^{d*} ±0,21	44,05 ^c ±0,05	43,72 ^b ±0,50	43,12 ^a ±0,32
Chleb pszenny na zakwasie z 60% udziałem mąki z ciecierzycy	43,40 ^c ±0,36	42,20 ^b ±0,16	42,15 ^b ±0,10	42,05 ^a ±0,12
Chleb pszenny na zakwasie ciecierzycowym	43,20 ^c ±0,21	42,60 ^b ±0,44	42,44 ^{ab} ±0,36	42,30 ^a ±0,21

* Wartości w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$

Wnioski

Ciecierzycza należy do roślin bobowatych, zatem mąka z niej uzyskana różni się istotnie od mąk chlebowych (pszennej i żytniej) pod wieloma względami, zwłaszcza pod względem zawartości białka (większa), skrobi i cukrów (mniejsza), a także suchej masy (większa, głównie przez większą zawartość białka). Biorąc pod uwagę bardzo dużą liczbę opadania, chleb z samej ciecierzycy nie spełniałby wymagań jakościowych. Mąka z ciecierzycy stanowi cenny dodatek do pieczywa, ze względu na bardzo dobrą zdolność wymiatania wolnych rodników, ma bowiem znacznie silniejsze właściwości przeciwutleniające niż inne badane mąki. Mniejsza zawartość cukrów w mące z ciecierzycy, jako źródła węgla dla rozwijających się mikroorganizmów, utrudnia start fermentacji mlekowej, zwłaszcza przeprowadzanej spontanicznie. Mąka z ciecierzycy nadaje się jako surowiec piekarski, zarówno w mieszance z mąkami chlebowymi, jak również w postaci zakwasu. Warto wykorzystać mąkę z ciecierzycy do wzbogacenia jasnego pieczywa w składniki odżywcze (np. białko). Chleb pszenny na zakwasie zawierającym ciecierzycę wyróżniał się wyższą wydajnością wypiekową i najmniej zmieniającymi się parametrami tekstury. Z drugiej strony, chleb na zakwasie ciecierzycowym miał nieco gorsze właściwości organoleptyczne. Najbardziej optymalne cechy jakościowe wykazuje chleb pszenny na zakwasie pszenno-ciecierzycowym, zawierającym 60% ciecierzycy.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową

Literatura

- Bampidis V.A., Christodoulou V. 2011. Chickpeas (*Cicer arietinum* L.) in animal nutrition: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 168, 1–2, 1–20.
- Czubaszek A. 2008. Charakterystyka technologiczna mieszanek maki pszennej z produktami przemiału owsa. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Rozprawy*, 253, 1–85
- Fik M. 2004. Czerstwienie pieczywa i sposoby przedłużania jego świeżości. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 39, 2, 5–22.
- Gambuś H. 1997. Wpływ fizyczno-chemicznych właściwości skrobi na jakość i starzenie się pieczywa (badania modelowe). *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej im. H. Kołłątaja w Krakowie. Rozprawy*, 226, Kraków.
- Gambuś H., Gambuś F., Pisulewska E. 2006. Całoziarnowa mąka owsiana jako źródło składników dietetycznych w chlebach pszennych. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 238, 259–267.

- ICC. Standard Method, 2006. 122/1. Determination of Starch Content by Calcium Chloride Dissolution.
- Jakubczyk T., Haber T. (red.). 1983. Analiza zbóż i przetworów zbożowych. Wyd. SGGW-AR, Warszawa.
- Kawka A., Kroll T. 2006. Wpływ otrąb owsianych na jakość ciasta i pieczywa pszennego. Biuletyn IHAR, 239, 237–245.
- Kowalski S., Łukasiewicz M. 2014. Wpływ warunków wypieku kruchych ciastek na powstawanie wybranych pochodnych furanowych oraz zmianę potencjału antyoksydacyjnego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 92, 1, 187–199.
- PN-86/A-74032:2002 Przetwory zbożowe – Mąka żytnia.
- PN-A-74022:2003 Przetwory zbożowe – Mąka pszenna.
- PN-A-74100:1992 Półprodukty piekarskie – Metody badań.
- PN-A-74108:1996 Pieczywo – Metody badań.
- PN-EN ISO 3093:2007 Pszenica, żyto i mąki z nich uzyskane, pszenica durum i semolina – Oznaczanie liczby opadania metodą Hagberga-Pertena.
- Senti F.R., Dimler R.J. 1960. Changes in starch and gluten during aging of bread. Baker's Digest, 34, 1, 28–32.
- Surówka K. 2002. Tekstura żywności i metody jej badania. Przemysł Spożywczy, 56, 10, 12–17.
- Szafrańska A. 2013. Ocena aktywności enzymów amylolitycznych mąki. <http://mistrzbranzy.pl/artykuly/pokaz/Ocena-aktywnosci-enzymow-amylolitycznych-maki-961.html> (dostęp: 17.09.2018).
- Wang X., Gao W., Zhang J., Zhang H., Li J., He X., Ma H. 2010. Subunit, amino acid composition and *in vitro* digestibility of protein isolates from Chinese kabuli and desi chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. Food Research International, 43, 2, 567–572.
- Wood J.A., Grusak M.A. 2007. Nutritional Value of Chickpea. W: Chickpea Breeding and Management. Eds. S.S. Yadav, W. Chen. CAB International, Wallingford, 101–142.
- Zięć G. 2016. Właściwości teksturalne mięksizu i jakość chlebów pszenno-owsianych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 3(106), 102–117.

Summary

This work is intended to be one of the attempts to experiment with modifying the composition of the leaven. Hence, the aim is to check the suitability of chickpea flour for the production of leaven and the quality of the bread obtained with its participation. The influence of different contents of chickpea flour in the leaven on the organoleptic properties of the produced bread was also determined. On the basis of the conducted research, it was found that chickpea flour is suitable as a baking raw material, both in a mixture with bread flours and in the form of leaven. It is worth

using chickpea flour to enrich light bread with nutrients (e.g. protein). Wheat sourdough bread containing chickpeas was distinguished by higher baking efficiency and the least variable texture parameters. On the other hand, the chickpea sourdough bread had slightly worse organoleptic properties. The most optimal quality features were shown by wheat bread based on wheat-chickpea leaven, containing 60% of chickpeas.

Część 3

Jakość i trwałość wybranych produktów spożywczych

Metody przedłużania trwałości świeżych owocników grzybów jadalnych

Emilia Bernaś

Katedra Technologii Produktów Roślinnych i Higieny Żywności, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Owocniki grzybów jadalnych są powszechnie spożywane na całym świecie, ponieważ charakteryzują się niepowtarzalnym smakiem, zapachem i konsystencją, ale także są źródłem wielu związków prozdrowotnych i leczniczych. Świeże grzyby charakteryzują się krótkim terminem przydatności do spożycia, który w zależności od gatunku i warunków przechowywania może wynosić od kilku godzin do kilku dni. Związane jest to przede wszystkim z ich intensywnym oddychaniem, obecnością różnorodnej mikroflory powierzchniowej, a także korzystnym dla rozwoju drobnoustrojów składem chemicznym (wysoka zawartość wody i wolnych aminokwasów, niska kwasowość). W celu wydłużenia przydatności do spożycia świeże owocniki należy składować w niskiej temperaturze (2–4°C), najlepiej w zmodyfikowanej i kontrolowanej atmosferze (np. 5% CO₂ i 10% O₂), przy czym należy pamiętać, że jej skład powinien być każdorazowo dobierany do gatunku grzyba. Duże znaczenie ma także rodzaj zastosowanego opakowania. Spośród metod przedłużania trwałości świeżych grzybów dobre efekty można uzyskać, stosując różnego rodzaju substancje dodatkowe (CaCl₂, chitozan, kwas cytrynowy, izoaskorbinianu sodu, alginian, natamycyna, jasmonian metylu), którymi najczęściej spryskuje się powierzchnię owocników. Spośród mniej popularnych metod można wymienić zastosowanie promieniowania gamma, światła pulsacyjnego i obrazowania hiperspektralnego.

Słowa kluczowe: grzyby jadalne • przechowywanie • obróbka wstępna • MAP • oddychanie • barwa

Wstęp

Grzyby jadalne, z uwagi na swoje unikatowe walory smakowe oraz coraz częściej potwierdzane badaniami naukowymi właściwości prozdrowotne i lecznicze, są chętnie spożywane na świecie, w tym szczególnie w krajach azjatyckich [Rathore i in.

2017]. Z roku na rok na świecie obserwuje się wzrost spożycia świeżych i przetworzonych grzybów. W 1997 roku wynosiło ono około 1 kg/osobę/rok, podczas gdy w 2012 roku już około 3–4 kg. Najwięcej grzybów konsumuje się w Chinach, około 10 kg/osobę/rok [Royse 2014]. W Europie i USA najbardziej rozpowszechnionym gatunkiem jest pieczarka dwuzarodnikowa (*Agaricus bisporus*), a w drugiej kolejności bocznik ostrygowaty (*Pleurotus ostreatus*), natomiast w krajach azjatyckich dodatkowo shii-take (*Lentinula edodes*), płomiennica zimowa (*Flammulina velutipes*) i uszak gęstowłosa (*Auricularia polytricha*) [Wu i in. 2013].

W związku ze stale rosnącą konsumpcją grzybów na świecie obserwuje się systematyczny wzrost ich produkcji z 6,9 mln ton w 2008 roku do 9,0 mln ton w 2018 roku. Wśród producentów od wielu lat przodują Chiny, a 4. miejsce zajmuje Polska [FAOStat 2020]. Głównym światowym eksporterem grzybów jest Polska i Holandia, natomiast wśród importerów dominują Wielka Brytania i Niemcy.

Z uwagi na stale postępującą globalizację i dużą konkurencję producenci świeżych i przetworzonych grzybów zmuszeni są do doskonalenia metod uprawy i przechowywania świeżych owocników, które umożliwią ich sprzedaż po konkurencyjnej cenie nawet do bardzo odległych krajów. Podstawowym problemem w dystrybucji świeżych grzybów jest ich krótka przydatność do spożycia, która w warunkach chłodniczych wynosi zaledwie kilka dni [Zivanivic i in. 2000]. W związku z tym dużą wagę przywiązuje się do opracowania nowoczesnych metod umożliwiających przedłużenie tego okresu, przy zachowaniu wysokiej jakości. Celem pracy było omówienie metod przedłużenia trwałości świeżych owocników grzybów jadalnych na podstawie dostępnej literatury. W pracy scharakteryzowano zmiany jakościowe, jakie następują w czasie przechowywania świeżych grzybów, oraz omówiono główne metody oparte na zastosowaniu m.in. MAP, substancji o działaniu antyseptycznym oraz promieniowania jonizującego.

Zmiany jakości w czasie przechowywania świeżych grzybów

Grzyby jadalne są surowcem nietrwałym, który łatwo ulega psuciu i w związku z tym w stanie świeżym nie nadaje się do dłuższego przechowywania. Szybki spadek jakości związany jest głównie z wysoką zawartością wody, związków fenolowych i aktywnością enzymatyczną, a także z obecnością mikroflory i procesami życiowymi. Podczas składowania świeżych owocników następuje szereg niekorzystnych zmian, które objawiają się przede wszystkim pogorszeniem ich cech sensorycznych, w tym głównie barwy i tekstury, a także obniżeniem masy na skutek respiracji. Ponadto następuje otwieranie się kapeluszy, wydłużanie trzonów i obniżenie ich wartości żywieniowej [Burton i Noble 1993; Jolived i in. 1998].

Procesy oddychania

Owocniki grzybów jadalnych należą do grupy surowców charakteryzujących się wysokim współczynnikiem oddychania. W związku z tym po zbiorze następuje gwałtowne pogorszenie się ich jakości, szczególnie podczas przechowywania w temperaturze otoczenia [Burton 1991; Kotwaliwale i in. 2007; Sapata i in. 2009]. W efekcie obserwuje się obniżenie wartości odżywczej i pogorszenie cech organoleptycznych. Oprócz tego może nastąpić rozwój niebezpiecznych dla organizmu człowieka drobnoustrojów wytwarzających toksyny [Burton i Noble 1993], mogą także powstawać toksyczne aminy biogenne (putrescyna, kadaweryna) [Yen 1992]. Rozwój drobnoustrojów oraz zmiany jakości w dużej mierze zależą od warunków zbioru oraz przechowywania owocników [Brennan i Gormley 1998].

Grzyby jadalne, podobnie jak owoce i warzywa, przez długi okres po zbiorze utrzymują intensywny poziom oddychania, dlatego ważne jest dobranie składu atmosfery, w której będą przechowywane, do przebiegu procesów oddychania. W wyniku oddychania przy udziale O_2 następuje rozkład m.in. węglowodanów, tłuszczów i kwasów organicznych na proste związki wraz z wydzieleniem CO_2 , wody i energii [Foncesca i in. 2002; Ares i in. 2007]. Poziom oddychania wyrażany jest z reguły jako stopień zużycia O_2 lub produkcji CO_2 i określany jako współczynnik oddechowy – RQ (*Respiratory Quotient*). Istotny wpływ na wartość RQ ma temperatura i czas składowania grzybów. Wartość RQ bliska 1,0 oznacza oddychanie tlenowe, natomiast $> 1,0$ – beztlenowe. Grzyby jadalne, w porównaniu z owocami i warzywami, cechują się wyższym wskaźnikiem RQ [Foncesca i in. 2002]. W przypadku grzybów przebieg procesu oddychania jest dość skomplikowany i zależy od zakładanego czasu oraz temperatury przechowywania. Z danych literaturowych można wywnioskować, że poszczególne gatunki grzybów różnią się poziomem oddychania, bowiem np. owocniki shiitake, w porównaniu z pieczarką dwuzarodnikową, cechują się 10-krotnie wyższym współczynnikiem RQ podczas przechowywania w temperaturze $10^\circ C$ [Ares i in. 2007; Parantelli i in. 2007]. Z kolei Villaescausa i Gil [2003] wykazali, że po 12 godzinach przechowywania boczników wraz ze wzrostem temperatury przechowywania z $0^\circ C$ do $7^\circ C$ następuje wzrost wartości współczynnika RQ z 0,50 do 1,23 $\mu mol CO_2/kg/s$. Po kolejnych 2 dniach składowania cytowani autorzy stwierdzili obniżenie poziomu współczynnika RQ o około 50%. Pomiędzy 7. a 10. dniem przechowywania nastąpiło ponowne obniżenie wartości RQ i dopiero pod koniec składowania wykazano wyrównanie wskaźników oddychania, które bez względu na temperaturę wynosiło 0,37 $\mu mol CO_2/kg/s$. Na podstawie przytoczonych danych można zauważyć, że w celu przedłużenia przydatności do spożycia świeżych owocników w przypadku każdego gatunku grzybów należy przeanalizować przebieg oddychania w zależności od temperatury i na tej podstawie dobrać rodzaj opakowania i skład atmosfery.

Zmiany barwy

Podczas przechowywania świeżych grzybów obserwuje się pogorszenie ich barwy, co w znacznym stopniu przyczynia się do obniżenia ich jakości [Lopez-Briones i in. 1992; Ares i in. 2007; Parentelli i in. 2007]. Niekorzystne zmiany barwy owocników są głównie wynikiem ich enzymatycznego brunatnienia w wyniku nieodpowiedniego obchodzenia się ze świeżymi owocnikami po zbiorze, np. uszkodzenia tkanki, a także są skutkiem ich starzenia się oraz infekcji bakteryjnych. W reakcjach enzymatycznego brunatnienia biorą udział przede wszystkim enzymy z grupy polifenolooksydaz (PPO), m.in. tyrozynazy, które powodują przemiany związków fenolowych do brunatnych melanin [Jolivet i in. 1998]. W przypadku grzybów możliwe są cztery drogi syntezy melanin, a ich przebieg może być inny dla różnych gatunków. Zjawisko powstawania melanin można zminimalizować głównie przez inaktywację PPOs, redukcję o-chinonów do difenoli lub redukcję Cu^{2+} do Cu^+ [Kermasha i in. 1993]. Czapski [1999] wykazał, że silnym inhibitorem oksydazy katecholowej w grzybach jest kwas salicylohydroksyamowy (SHAM). Zdaniem Sapres i in. [1994], dobrym sposobem zabezpieczenia barwy minimalnie przetworzonych pieczarek jest mycie ich w sekwencji roztworów izoaskorbinianu sodu, cysteiny i EDTA. Bardzo silnymi inhibitorami PPOs są przede wszystkim związki zawierające siarkę, np. L-cysteina czy pirosiarczyny [Sapers 1993; Jaworska i in. 2008; Jaworska i Bernaś 2009]. Jako inhibitory mogą być także wykorzystywane naturalne ekstrakty, np. z cebuli [Bernaś i Jaworska 2015].

Podstawowym problemem w przypadku grzybów jest to, że enzymy z grupy polifenolooksydaz (PPO) największą aktywność wykazują w $\text{pH} = 5,0\text{--}7,0$. Ponadto enzymy te syntetyzowane są głównie w formie utajonej, która stopniowo przekształca się w formę aktywną przez endogenne proteazy. Forma utajona może stanowić nawet $> 95\%$ całkowitej aktywności polifenolooksydaz w owocnikach i może być aktywowana w wyniku np. traktowania ich detergentami, kwasami tłuszczowymi, trypsyną, jonami metali Ca^{2+} , Mn^{2+} i Mg^{2+}) czy nawet mrożenia [Espin i Wichers 1999].

Zmiany tekstury

Niekorzystne zmiany tekstury w czasie przechowywania świeżych grzybów wiążą się z utratą funkcji barierowych błon komórkowych, co jest opisywane jako utrata miękkości i jędrności owocników. Jak podają Zivanowic i in. [2000], zmiany tekstury związane są z rozkładem białek i polisacharydów, zniszczeniem wakuoli komórkowych, kurczeniem strzępków oraz zwiększeniem powierzchni przestrzeni międzykomórkowych. Podczas przechowywania ulega zmianie spoistość/sztywność grzybów. Zjawisko to spowodowane jest zwiększaniem się zawartości chityny w ścianach grzybów i powstawaniem wiązań kowalencyjnych z R-glukanami, co powoduje zwiększenie sztywności tkanki.

Zmiany mikrobiologiczne

Świeże grzyby jadalne zaliczane są do surowców charakteryzujących się dość dużym skażeniem mikrobiologicznym, bowiem ilość drobnoustrojów, jaką można znaleźć na ich powierzchni, mieści się w zakresie od $1,9 \times 10^6$ do $1,5 \times 10^7$ jtk/g świeżej masy. Wśród drobnoustrojów przeważają bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, a w drugiej kolejności *Flavobacterium*. Na powierzchni świeżych owocników mogą występować także bakterie: *Lactobacillus* spp., *Pediococcus* spp., *Campylobacter jejuni*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* spp., *Escherichia coli* i *Clostridium botulinum*. Drobnoustroje z rodzaju *Pseudomonas tolaasii*, *Pseudomonas fluorescens*, pleśnie oraz drożdże z gatunku *Candida sake* są odpowiedzialne za rozkład tkanki grzybowej. Z kolei za zmiany barwy grzybów polegające na tworzeniu się tzw. plam bakteryjnych odpowiadają bakterie z gatunku *Pseudomonas tolaasii* [Austin i in. 1998; Halamia i in. 1999; Beelman i in. 2006]. Parenteli i in. [2007] wykazali, że podczas przechowywania shii-take pakowanych w MAP (5% O₂ i 2,5% CO₂) i składowanych przez 20 dni w temperaturze 5°C przez pierwsze 5 dni obserwuje się zahamowanie rozwoju mezofilnych bakterii tlenowych, a potem niewielki ich wzrost. W przypadku bakterii mlekowych przez cały okres przechowywania cytowani autorzy wykazali niewielki ich wzrost, jednak nie przekroczył on 10⁴ jtk/g.

Metody przedłużania trwałości świeżych grzybów

Podczas przechowywania świeżych grzybów duże znaczenie ma temperatura składowania oraz wilgotność względna powietrza, które powinny wynosić odpowiednio 0–2°C i 90% [Lopez-Briones i in. 1992]. Ponadto zwraca się uwagę na skład atmosfery i rodzaj folii wykorzystywanej do pakowania.

Kontrolowana i modyfikowana atmosfera

Podczas stosowania modyfikowanej atmosfery można wyróżnić dwa sposoby przechowywania żywności: w kontrolowanej atmosferze (CAS) oraz pakowanie w atmosferze modyfikowanej (MAP). W przypadku kontrolowanej atmosfery żywność składowuje się w warunkach chłodniczych pod ciśnieniem atmosferycznym, w stałej temperaturze z jednoczesną, stałą kontrolą składu atmosfery. Z kolei w przypadku atmosfery modyfikowanej wykorzystuje się błony polimerowe z tworzyw sztucznych, a skład atmosfery wewnątrz opakowania jest modyfikowany przez oddychający produkt i półprzepuszczalną błonę. Do pakowania żywności w MAP może być zastosowana atmosfera aktywna lub pasywna [Farber i in. 2003; Ares i in. 2007]. Modyfikowana atmosfera ze zwiększoną zawartością CO₂ i zmniejszoną zawartością O₂ potencjalnie obniża poziom oddychania produktów, produkcję etylenu oraz obniża zmiany orga-

noleptyczne, procesy rozkładu i zmiany fizjologiczne, a także spowalnia wzrost drobnoustrojów [Gorris i Tauscher 1999; Farber i in. 2003]. Obniżenie zawartości tlenu powoduje zmniejszenie tempa procesu oddychania świeżych produktów oraz zahamowanie aktywności oksydaz, takich jak polifenylooksydaza, oksydaza kwasu askorbowego oraz oksydaza kwasu glikolowego [Kader 1986]. W przypadku grzybów w systemach MAP stężenie O_2 zazwyczaj jest utrzymywane w przedziale 1–10%, ale zdarza się, że stosuje się także stężenie poniżej 1%. Utrzymywanie poziomu tlenu poniżej 1% może powodować pogorszenie tekstury produktów, powstawanie nieprzyjemnych zapachów oraz wzrost liczby beztlenowych bakterii *Clostridium botulinum*. Czasami zamiast redukcji ilości tlenu stosuje się pakowanie w atmosferze o 100% zawartości O_2 , tzw. *oxygen shock*. Taki sposób postępowania ma na celu zahamowanie fermentacji beztlenowej, inaktywację enzymów powodujących brązowiecie oraz zahamowania wzrostu drobnoustrojów beztlenowych [Lopez-Briones i in. 1992; Lee i in. 1995; Austin i in. 1998; Farber i in. 2003; Ares i in. 2007; Jiang i in. 2013]. Zawartość CO_2 w MAP i jej wpływ na przechowywany produkt są uzależnione od stadium rozwoju surowca, stężenia oraz czasu ekspozycji, bowiem CO_2 wpływa na obniżenie tempa oddychania grzybów [Foncesca i in. 2002; Ares i in. 2007]. Dwutlenek węgla jest wykorzystywany jako składnik atmosfery modyfikowanej głównie ze względu na możliwość hamowania wzrostu drobnoustrojów tlenowych. Rozwój bakterii tlenowych z rodzaju *Pseudomonas* jest hamowany przy stężeniu dwutlenku węgla w zakresie od 10 do 20%, natomiast w przypadku bakterii fermentacji mlekowej wysoka koncentracja dwutlenku węgla w atmosferze może stymulować ich wzrost. W opakowaniach z modyfikowaną atmosferą w miejsce tlenu może być stosowany azot [Lee i in. 1995; Faber i in. 2003].

Zastosowanie MAP dla poszczególnych surowców powinno uwzględniać rodzaj opakowania, jego kształt oraz w szczególności przepuszczalność błony, w tym dla CO_2 , O_2 i H_2O [Faber i in. 2003]. Jak zauważył Zanderighi [2001], przepuszczalność błon zależy od typu tworzywa polimerowego (liczby warstw), wielkości i kształtu perforacji. W dotychczasowej praktyce dążyło się do tego, aby opakowany produkt nie podlegał działaniu materiału opakowaniowego. Obecnie pogląd ten zmienia się w odniesieniu do tzw. opakowań aktywnych – inteligentnych, których cechą jest pozytywne oddziaływanie na produkt spożywczy. Opakowania takie zawierają różnego rodzaju substancje (olejki eteryczne, ekstrakty roślinne), których zadaniem jest inaktywowanie drobnoustrojów [Wrona i in. 2015; Moradian i in. 2018; Liu i in. 2019]. Do pakowania grzybów w MAP stosuje się różnego rodzaju materiały, m.in. perforowaną i nieperforowaną folię PVC o grubości 12 μm , torby z polipropylenu, folię polioliwinową, folię polietylenową, torby foliowe wykonane z poliamidu (20 μm) i polietylenu (70 μm) z warstwą uszczelniającą etylen–alkohol winylowy (EVA), aktywną celulozę, chitozan [Ares i in. 2006; Parentelli i in. 2007; Simon i in. 2010; Moradian i in. 2018; Liu i in. 2019]. Antmann i in. [2008] wykazali, że w przypadku shii-take rodzaj opakowania należy dobrać do zamierzonego okresu przechowywania. Cytowani autorzy wykazali,

że do 6. dnia przechowywania w temperaturze 5°C lepszą jakością cechowały się grzyby zapakowane w makroperforowane torby z polietylenu z mniejszą perforacją, a z kolei przedłużenie czasu przechowywania owocników do 12 dni było możliwe jedynie w przypadku opakowania z większą perforacją, bowiem w opakowaniu z mniejszą perforacją stwierdzono powstanie przykrego, nieakceptowalnego zapachu. Zdaniem Parentelli i in. [2008] w przypadku shii-take składowanych przez 20 dni w temperaturze 5°C rodzaj folii zastosowanej do pakowania w pasywnej modyfikowanej atmosferze ma niewielki wpływ na wzrost drożdży i pleśni.

Pomimo wielu badań w dalszym ciągu brakuje konsensusu co do optymalnej kompozycji atmosfery podczas przechowywania grzybów, w tym szczególnie pieczarek. Jak podają Lopez i Briones [1992], podczas przechowywania grzybów koncentracja O₂ jest mniej istotna niż CO₂ i powinna wynosić od 2,5 do 5% dla dwutlenku węgla i od 5 do 10% dla tlenu. Według wymienionych autorów np. 5% stężenie CO₂ opóźnia dojrzewanie grzybów, brązowienie czy zmiany tekstury, natomiast wzrost jego stężenia > 5% może powodować zmianę barwy kapeluszy na żółtą. Jing-Jun i in. [2012] wykazali, że shii-take pakowane w atmosferze MAP zawierającej 2% O₂ i 10% CO₂, a następnie przechowywane przez 17 dni w temperaturze 4°C, cechują się lepszą jakością niż składowane w atmosferze o składzie 2% O₂ i 7% CO₂ czy 2% O₂ i 13% CO₂.

Substancje dodatkowe

W celu wydłużenia przydatności świeżych grzybów do spożycia można zastosować tzw. metody zintegrowane będące połączeniem przechowywania w MAP z zastosowaniem różnych substancji dodatkowych, których zadaniem jest zachowanie barwy i jędrności przez owocniki oraz obniżenie ilości drobnoustrojów na ich powierzchni [Aguirre i in. 2008]. Jako substancje dodatkowe stosuje się roztwór CaCl₂ (0,3–2%), chitozan (2%), kwas cytrynowy (0,1%), H₂O₂ (3%), izoaskorbinian sodu (4%), alginian (2%), natamycynę (5 mM), jasmonian metylu (100 μM). Najczęściej związkami tymi spryskuje się powierzchnię owocników, a następnie przechowuje w MAP zawierającej np. 5% CO₂ i 10% O₂ czy 100% O₂. Taki sposób postępowania umożliwi przedłużenie trwałości świeżych owocników do 11–16 dni w temperaturze 4°C, do 17 dni w temperaturze 5°C oraz do 6 dni w temperaturze 12°C [Simon i in. 2010; Koushki i in. 2011; Jiang i in. 2012; Meng i in. 2012; Jiang 2013].

Oprócz spryskiwania stosuje się także moczenie owocników w roztworze piro-siarczynu sodu (0,1%), mycie w roztworze kwasów organicznych (0,2% kwas jabłkowy, 0,1% kwas cytrynowy) oraz zanurzanie w roztworze sorbitolu (0,05%), kwasu cytrynowego (3%) i chlorku wapnia (1%) [Simon i in. 2010; Jafri i in. 2013].

Podczas przechowywania świeżych grzybów, na skutek ich intensywnego oddychania oraz stosowania opakowań o niskiej przepuszczalności dla pary wodnej, obserwuje się wzrost wilgotności, skutkiem czego może być zwiększenie wzrostu drobnoustrojów. Z drugiej strony zbyt niska wilgotność wewnątrz opakowania może

powodować nadmierne obniżenie masy owocników, co z kolei jest nieekonomiczne. Aby przeciwdziałać pogorszeniu jakości świeżych grzybów podczas przechowywania, należy regulować poziom pary wodnej wewnątrz opakowania. W tym celu można zastosować różnego rodzaju substancje absorbujące nadmiar wilgoci, m.in. sorbitol, silica gel, ksylitol, CaCl_2 , KCl , CaO , bentonit [Villaescusa i Gil 2003; Mahajan i in. 2008].

Wykorzystanie promieni gamma

Przetwarzanie żywności wykorzystujące różne formy napromieniania jest fizyczną, nietermiczną metodą przedłużania trwałości żywności. W tym celu wykorzystuje się promieniowanie gamma (^{60}Co), wiązkę elektronów oraz promieniowanie UV-C. W przypadku grzybów zastosowanie napromieniania umożliwia przedłużenie trwałości świeżych owocników, bowiem spowalnia brunatnienie i mięknienie tkanki, otwieranie kapeluszy, wydłużanie trzonów oraz wzrost liczby drobnoustrojów [Xiong i in. 2009; Jiang i in. 2010]. Duan i in. [2010] wykazali, że poddanie świeżych pieczarek promieniowaniu gamma w dawce 2 kGy ogranicza niekorzystne zmiany tekstury owocników oraz obniża ilość malondialdehydu (MDA) podczas przechowywania przez 16 dni w temperaturze 4°C. Z kolei Fernandes i in. [2012] zanotowali, że zastosowanie niskiej dawki promieniowania gamma (poniżej 1 kGy) w przypadku mleczajki rydza zapewniało dobrą jakość owocników podczas składowania przez 8 dni w temperaturze 4°C, przy czym wpływ napromieniania na wartość odżywczą i aktywność przeciwutleniającą był mniejszy niż samego przechowywania.

Inne metody

Do mniej popularnych metod umożliwiających przedłużenie trwałości świeżych grzybów można zaliczyć światło pulsacyjne i obrazowanie hiperspektralne [Gowen i in. 2008; Oms-Oliu i in. 2010]. Światło pulsacyjne jest metodą, która powoduje bardzo szybką redukcję liczby drobnoustrojów, przez co jej koszty są niskie. Obejmuje ona stosowanie intensywnych impulsów o krótkim czasie trwania i szerokim spektrum. Oms-Oliu i in. [2010] wykazali, że poddanie krojonych pieczarek działaniu światła pulsacyjnego pozwoliło na wydłużenie trwałości owocników o 2–3 dni.

Literatura

- Aguirre L., Frias J.M., Barry-Ryana C., Grogan B. 2008. Assessing the effect of product variability on the management of the quality of mushrooms (*Agaricus bisporus*). *Postharvest Biology and Technology*, 49(2), 247–254.

- Antman G., Area G., Lema P., Lareo C. 2008. Influence of modified atmosphere packaging on sensory quality of shiitake mushrooms. *Postharvest Biology and Technology*, 49, 164–170.
- Ares G., Lareo C., Lema P. 2007. Modified atmosphere packaging for postharvest storage of mushrooms. A review. *Global Science Books, Fresh Produce*, 32–40.
- Austin J.W., Dodds K.L., Blanchfield B., Faber J.M. 1998. Growth and toxin production *Clostridium botulinum* on inoculated fresh cut packaged vegetables. *Journal of Food Protection*, 61, 324–328.
- Beelman B.R., Luke F., LaBorde L.F., Gourama H., Beyer D.M., John D., Floros J.D. 2006. Microbial ecology of mushroom casing soils and preharvest strategies to enhance safety and quality of fresh mushrooms. The Pennsylvania State University. The Graduate School Department of Food Science. Thesis in Food Science by Naveen Chikthimmah.
- Bernaś E., Jaworska G. 2015. Use of onion extract to prevent enzymatic browning of frozen *Agaricus bisporus* mushroom. *International Journal of Refrigeration*, 57, 257–264.
- Brennan M.H., Gormley T.R. 1998. Extending the shelf life of fresh sliced mushrooms. Research Report no. 2. Dunsinea, Castleknock, The National Food Centre, Dublin.
- Burton K.S. 1991. Modified atmosphere packaging of mushrooms – review and recent developments. In: *Science and cultivation of edible fungi*. Ed. M.J. Maher. Balkema, Rotterdam, 683–688.
- Burton K.S., Noble R. 1993. The influence of flush number, bruising and storage temperature on mushroom quality. *Postharvest Biology and Technology*, 3, 39–47.
- Czapski J. 1999. Some properties of active and latent catechol oxidase of mushroom. *Acta Agrobotanica*, 52, 139–147.
- Duan Z., Xing Z., Shao Y., Zhao X. 2010. Effect of electron-beam irradiation on postharvest quality and selected enzyme activities of the white button mushroom *Agaricus bisporus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 9617–9621.
- Espin J.C., Wichers H.J. 1999. Kinetics of activation of latent mushroom (*Agaricus bisporus*) tyrosinase by benzyl alcohol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3503–3508.
- FAOStat. Mushrooms and truffles. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2020. <http://faostat3.fao.org/> (dostęp: 10.06.2020).
- Farber J.N., Harris L.J., Parish M.E., Beuchat L.R., Suslow T.V., Gorney J.R., Garrett E.H., Busta F.F. 2003. Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut produce. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2, 142–160.
- Fernandes A., Antonio A.L., Oliveira M.B.P.P., Martins A., Ferreira I.C.F.R. 2012. Effect of gamma and electron beam irradiation on the physico-chemical and nutritional properties of mushrooms: A review. *Food Chemistry*, 135, 641–650.
- Fonseca S.C., Oliveira A.R., Brecht J.K. 2002. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review. *Journal of Food Engineering*, 52, 99–119.
- Gorris L., Tauscher B. 1999. Quality and safety aspects of novel minimal processing technology. In: *Processing of Foods Quality Optimisation and Process Assrsment*. Eds. F.A.R. Oliveira, J.C. Oliviera. CRC Press, Boca Raton, USA, 325–339.

- Gowen A.A., O'Donnell C.P., Taghizadeh M., Gaston E., O'Gorman A., Cullen P.J., Frias J.M., Esquerre C., Downey G. 2008. Hyperspectral imaging for the investigation of quality deterioration in sliced mushrooms (*Agaricus bisporus*) during storage. *Sensory and Instrumentation for Food Quality*, 2, 133–143.
- Halamia P.M., Chandrashekhara A., Josepha R. 1999. Characterization of bacteriocinogenic strains of lactic acid bacteria in fowl and fish intestines and mushroom. *Food Biotechnology*, 13(2), 121–136.
- Jafri M., Jha A., Bunkar D.S., Ram R.C. 2013. Quality retention of oyster mushrooms (*Pleurotus florida*) by a combination of chemical treatments and modified atmosphere packaging. *Postharvest Biology and Technology*, 76, 112–118.
- Jaworska G., Bernaś E. 2009. The effect of preliminary processing and period of storage on the quality of frozen *Boletus edulis* (Bull.: Fr.) mushrooms. *Food Chemistry*, 113, 936–943.
- Jaworska G., Bernaś E., Cichoń Z., Possinger P. 2008. Establishing the optimal period of storage for frozen *Agaricus bisporus*, depending on the preliminary processing applied. *International Journal of Refrigeration*, 31, 1042–1050.
- Jiang T. 2013. Effect of alginate coating on physicochemical and sensory qualities of button mushrooms (*Agaricus bisporus*) under a high oxygen modified atmosphere. *Postharvest Biology and Technology*, 76, 91–97.
- Jiang T., Feng L., Li J. 2012. Changes in microbial and postharvest quality of shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) treated with chitosan-glucose complex coating under cold storage. *Food Chemistry*, 131, 780–786.
- Jiang T., Jahangir M.M., Jiang Z., Lu X., Ying T. 2010. Influence of UV-C treatment on antioxidant capacity, antioxidant enzyme activity and texture of postharvest shiitake (*Lentinus edodes*) mushrooms during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 56, 209–215.
- Jolivet S., Arpin N., Wichers H.J., Pellon G. 1998. *Agaricus bisporus* browning a review. *Mycology Research*, 102, 1459–1483.
- Kader A.A. 1986. Biochemical and physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruits and vegetables. *Food Technology*, 40, 99–104.
- Kermasha S., Goetgheber M., Monfette M., Rovel B. 1993. Studies on inhibition of mushrooms polyphenol oxidase using chlorogenic acid as substrate. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 41, 526–531.
- Kotwaliwale N., Bakane P., Verma A. 2007. Changes in textural and optical properties of oyster mushroom during hot air drying. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1207–1211.
- Koushki M., Abras S.K., Mohammadi M., Hadian Z., Poorfallah N.B., Sharaye P., Mortazavian A.M. 2011. Physicochemical properties of mushrooms as affected by modified atmosphere packaging and CaCl₂ dipping. *African Journal of Agricultural Research*, 6(24), 5414–5421.
- Lee L., Arul J., Lencki R., Castaigne F. 1995. A review on modified atmosphere packaging and preservation of fresh fruits and vegetables. *Physiological basis and practical aspects – part 1. Packaging Technology Science*, 8, 315–331.
- Liu J., Liu S., Zhang X., Kan J., Jin C. 2019. Effect of gallic acid grafted chitosan film packaging on the postharvest quality of white button mushroom (*Agaricus bisporus*). *Postharvest Biology and Technology*, 147, 39–47.

- Lopez-Briones G., Varoquaux P., Chambroy Y., Bouquant J., Bureau G., Pascat B. 1992. Storage of common mushroom under controlled atmospheres. *International Journal of Food Science and Technology*, 27(5), 493–505.
- Mahajan P.V., Oliveira F.A., Macedo I. 2008. Effect of temperature and humidity on the transpiration rate of the whole mushrooms. *Journal of Food Engineering*, 84, 281–288.
- Meng D., Song T., Shen L., Zhang X., Sheng J. 2012. Postharvest application of methyl jasmonate for improving quality retention of *Agaricus bisporus* fruit bodies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 6056–6062.
- Moradian S., Almasi H., Moini S. 2018. Development of bacterial cellulose-based active membranes containing herbal extracts for shelf life extension of button mushrooms (*Agaricus bisporus*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(3), e13537.
- Oms-Oliu G., Aguiló-Aguayo I., Martín-Belloso O., Soliva-Fortuny R. 2010. Effects of pulsed light treatments on quality and antioxidant properties of fresh-cut mushrooms (*Agaricus bisporus*). *Postharvest Biology and Technology*, 56, 216–222.
- Parentelli C., Ares G., Corona M., Lareo C., Gámbaro A., Soubes M. 2007. Sensory and microbiological quality of shiitake mushrooms in modified-atmosphere packages. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 1645–1652.
- Rathore H., Prasad S., Sharma S. 2017. Mushroom nutraceuticals for improved nutrition and better human health: A review. *Pharma Nutrition*, 5(2), 35–46.
- Royse D.J. 2014. A global perspective on the high five: *Agaricus*, *Pleurotus*, *Lentinula*, *Auricularia* and *Flammulina*. *Proceedings of 8th International Conference on Mushroom Biology and Mushroom Products (ICMBMP8)*. Vol. I–II, New Delhi, India, 1–6 ref. 18.
- Sapata M.L., Ramos A.C., Ferreira A., Andrada L., Candeias M. 2009. Changes of quality of *Pleurotus* ssp. carpophores in modified atmosphere packaging. *Acta Scientiarum Polonorum, ser. Technologia Alimentaria*, 8(1), 17–22.
- Sapers G.M. 1993. Browning of foods. Control by sulfites, antioxidants and other means. *Food Technology*, 75–84.
- Simon A., Gonzalez-Fandos E., Vazquez M. 2010. Effect of washing with citric acid and packaging in modified atmosphere on the sensory and microbiological quality of sliced mushrooms (*Agaricus bisporus* L.). *Food Control*, 21, 851–856.
- Villaescausa R., Gil M.I. 2003. Quality improvement of *Pleurotus* mushrooms by modified atmosphere packaging and moisture. *Postharvest Biology and Technology*, 28, 169–179.
- Wu S.R., Zhao C.Y., Hou B., Tai L.M., Gui M.Y. 2013. Analysis on chinese edible fungus production area layout of nearly five years. *Edible Fungi China*, 1, 51–53.
- Xiong X.-L., Xing Z.-T., Feng Z., Tan Q., Bian Y.-B. 2009. Effect of 60Co Gamma-irradiation on postharvest quality and selected enzyme activities of *Pleurotus nebrodensis*. *LWT*, 42, 157–161.
- Yen G.C. 1992. Effects of heat treatment and storage temperature on the biogenic amine content of straw mushroom (*Volvariella volvacea*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 58(1), 59–61.
- Zanderighi L. 2001. How to design perforated polymeric films for modified atmosphere packs (MAP). *Packaging Technology and Science*, 14, 253–266.

Zivanovic S., Buescher R.W., Kim K.S. 2000. Textural changes in mushrooms (*Agaricus bisporus*) associated with tissue ultrastructure and composition. *Journal of Food Science*, 65(8), 1404–1408.

Summary

Fresh, edible mushrooms are a difficult material for the storage and processing. Edible mushrooms are highly perishable; the rapid deterioration in quality is mainly caused by high moisture content and enzymatic activity, but also by microflora and biological processes. Fresh mushrooms undergo a number of adverse changes, which manifest themselves mainly in a deterioration of their sensory qualities, chiefly colour and texture, but also in a fall in moisture content through evaporation, cap opening, stipe elongation and a decrease in nutritional value. They are best kept refrigerated at 0–2°C with a relative air humidity of 90%. The shelf life of fresh mushrooms may be extended by exposure to various compounds, including chitosan, organic acids, H₂O₂, alginate, natamycin, and metabisulphite, followed by packing in a modified atmosphere MAP (5% CO₂ i 10% O₂). Other possible treatments include exposure to gamma and electron beam irradiation, pulsed light treatment (PL) and hyperspectral imaging (HSI).

Wybrane parametry jakościowe oleju mikrobiologicznego drożdży *Yarrowia lipolytica* otrzymanego w podłożach z odpadowymi olejami przemysłu rybnego

Agata Fabiszewska¹, Maja Ukleja¹, Mariola Kozłowska¹,
Małgorzata Wołoszynowska², Katarzyna Wierzchowska¹,
Bartłomiej Zieniuk¹

¹ Katedra Chemii, Instytut Nauk o Żywności,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

² Zakład Analityczny, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Przemysłu Organicznego

Streszczenie. Drożdże *Yarrowia lipolytica* są modelowym gatunkiem drożdży olejogennych o zdolności do wzrostu w podłożach z hydrofobowymi źródłami węgla. Celem pracy była ocena oleju mikrobiologicznego uzyskanego w hodowli drożdży *Y. lipolytica* w podłożach z lipidowymi odpadami przemysłu rybnego pod kątem jego wartości żywieniowej oraz obecności wybranych związków niepożądanych. Uzyskany olej mikrobiologiczny pochodzący z hodowli w podłożu z odpadowym olejem po procesie wędzenia ryb zawierał 6,66% kwasu eikozapentaenowego oraz 4,99% kwasu dokozaheksaenowego w sumie wszystkich kwasów tłuszczowych. Ponadto cechował się wysoką zdolnością wygaszania rodników DPPH (1,981 μmoli Troloksu/g oleju) w stosunku do oleju uzyskanego w podłożu z posmażalniczym olejem rzepakowym (0,422 μmoli Troloksu/g oleju). Wysoka zawartość benzo(a)pirenu (66,9 μg/kg) w oleju uniemożliwia jego wykorzystanie na cele konsumpcyjne, ale dalsze prace nad detoksykacją wyjściowego odpadu są wskazane.

Słowa kluczowe: kwasy tłuszczowe • odpady przemysłu rybnego • rzepakowy olej posmażalniczy • olej mikrobiologiczny • *Yarrowia lipolytica*

Wprowadzenie

Mikroorganizmy olejogenne są to organizmy jednokomórkowe zdolne do syntezy i magazynowania co najmniej 20% tłuszczu w suchej masie komórkowej. Lipidy zapasowe syntezowane w specyficznych warunkach są magazynowane w ciałkach lipidowych w komórkach olejogennych bakterii, mikroalg, drożdży oraz grzybów strzępkowych. Określa się je mianem oleju mikrobiologicznego (ang. *single cell oil*, SCO) [Papanikolaou i Aggelis 2011a]. Pierwszą przemysłową produkcję SCO prowadzono w Wielkiej Brytanii w latach 1985–1990 z udziałem pleśni z gatunku *Mucor circinelloides*. Uzyskiwany wówczas olej mikrobiologiczny stosowano jako substytut oleju z wiesiołka. Współcześnie olej mikrobiologiczny znajduje zastosowanie jako substytut masła kakaowego. Tłuszcze zapasowe m.in. alg *Schizochytrium* sp. są wykorzystywane jako źródło kwasu dokozaheksaenowego, zaś olej mikrobiologiczny syntezowany przez gatunek pleśni *Mortierella alpina*, charakteryzujący się wysoką zawartością kwasu arachidonowego, znajduje zastosowanie jako składnik preparatów dla niemowląt [Papanikolaou i Aggelis 2011b; Kot i in. 2015].

W odróżnieniu od olejów roślinnych otrzymywanie oleju mikrobiologicznego nie zależy od pór roku ani warunków atmosferycznych oraz nie wymaga wykorzystywania gruntów rolnych. Mikroorganizmy syntezujące olej mikrobiologiczny cechują się szybkim wzrostem, a do ich hodowli można wykorzystywać odpady przemysłu spożywczego jako źródło substancji odżywczych. Wadą tego rozwiązania jest niska wydajność otrzymywania tłuszczu w stosunku do objętości stosowanego podłoża, a co za tym idzie stosunkowo duża ilość ścieków generowanych w trakcie hodowli drobnoustrojów [Papanikolaou i Aggelis 2011a].

Wśród drożdży olejogennych można wyróżnić rodzaje *Yarrowia*, *Rhodospiridium*, *Rhodotorula*, *Cryptococcus* oraz *Lipomyces* [Kot i in. 2015]. Komercyjnym wykorzystaniem drożdży *Y. lipolytica* zaczęto interesować się w latach 60. XX wieku, kiedy to wykazano, że komórki tego gatunku wykorzystują alkanany do produkcji białek. Gatunek ten uznawany jest za bezpieczny i posiada status GRAS (ang. *generally recognised as safe*) [Krzyczkowska i Fabiszewska 2015]. W 2019 roku biomasę drożdży *Y. lipolytica* włączono do unijnego wykazu nowej żywności zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2283.

Jednym z najważniejszych czynników ograniczających stosowanie oleju mikrobiologicznego w żywieniu ludzi jest jego wysoka cena, którą można minimalizować m.in. na etapie hodowli drobnoustrojów [Fabiszewska i in. 2014]. W niniejszej pracy podjęto próbę otrzymania oleju mikrobiologicznego w hodowli dzikiego szczepu drożdży *Y. lipolytica*, stosując odpadowe oleje przemysłu spożywczego jako jedyne źródła węgla w podłożach hodowlanych. Celem pracy była ocena uzyskanego oleju pod kątem jakości oraz bezpieczeństwa stosowania w przemyśle spożywczym. W sposób szczególny analizowano skład kwasów tłuszczowych, podatność oleju na utlenianie oraz zawartość wybranych toksycznych zanieczyszczeń.

Materiały i metody

W pracy wykorzystano szczep drożdży *Yarrowia lipolytica* KKP 379 należący do Kolekcji Kultur Drobnoustrojów Przemysłowych Instytutu Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego w Warszawie. Jako składnik podłoża hodowlanego wykorzystano odpadowy olej rzepakowy po smażeniu fileatów rybnych oraz odpadowy olej po procesie wędzenia ryb. Procesowi wędzenia poddawane były ryby głównie z rodziny łososiowatych i makrełowatych.

Hodowle inokulacyjne drożdży prowadzono w podłożu YPG (glukoza 20 g/dm³, pepton 20 g/dm³, ekstrakt drożdżowy 10 g/dm³, pH = 5) przez 24 godziny w temperaturze 28°C. Właściwe hodowle okresowe prowadzono w bioreaktorze BIOFLO 3000 (New Brunswick Scientific Edison, USA) w temperaturze 28°C przy obrotach mieszadła promieniowego z sześcioma łopatkami wynoszących 350 rpm w 4 dm³ podłoża. W hodowli zastosowano dwa podłoża: S_Op5 oraz S_Or5, w skład których wchodziły: źródło węgla w ilości 50 g/dm³ (Op – odpad posmażalniczy, Or – odpad po wędzeniu ryb), Tween 80 1 g/dm³, ekstrakt drożdżowy 2 g/dm³, pepton 1 g/dm³, (NH₄)₂SO₄ 2,5 g/dm³, KH₂PO₄ 7 g/dm³, Na₂HPO₄ 2,5 g/dm³, MgSO₄ 1,5 g/dm³, CaCl₂ 0,15 g/dm³, FeSO₄ × H₂O 0,16 g/dm³, ZnSO₄ 0,02 g/dm³ i MnCl₂ × 4H₂O 0,08 g/dm³. W hodowli prowadzonej w podłożu S_Op5, jak i w podłożu S_Or5, zastosowano regulację natlenienia sprężonym powietrzem, polegającą na utrzymywaniu względnego stopnia natlenienia podłoża na poziomie nie mniejszym niż 20% początkowego stężenia w podłożu, oznaczonego za pomocą elektrody tlenowej. Objętość inokulum wynosiła 0,0375% v/v. Fazy wzrostu drożdży oceniano na podstawie stopnia zużycia tlenu rozpuszczonego oraz pH podłoża oznaczanego za pomocą elektrody pH.

Próbkę drożdży o masie 40 g ± 0,01 g biomasy wysuszono w temperaturze 105°C w suszarce Napco 5831 (Haverhill, Wielka Brytania). Ekstrakcję oleju przeprowadzono metodą ługowania w aparacie Soxhleta według metodyki opisanej przez Fabiszewską i in. [2017]. Po ekstrakcji oleju z biomasy drożdży *Y. lipolytica* rozpuszczalnik (*n*-heksan) odparowano w wyparce BÜCHI Rotavapor R-200 (Flawil, Szwajcaria). Uzyskany olej poddano dalszym analizom.

Skład kwasów tłuszczowych w oleju mikrobiologicznym i olejach odpadowych oznaczono metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego według Fabiszewskiej i in. [2014]. Kwasy tłuszczowe po hydrolizie poddano derywatywacji przy użyciu 1 M metanolanu sodu. Analizę przeprowadzono na chromatografie firmy Agilent Technologies 7820A.

Zawartość bezno(a)pirenu w oleju mikrobiologicznym uzyskanym w hodowli drożdży *Y. lipolytica* w podłożu z odpadowym olejem po wędzeniu ryb oraz w oleju wyjściowym po wędzeniu ryb wykonano metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) w laboratorium J.S. Hamilton.

Zdolność badanych tłuszczów do wygaszania rodników DPPH oznaczono według metody opisanej w pracy dyplomowej Skrzyńskiej [2018]. W tym celu odważono 60

mg każdego z tłuszczów, a następnie rozpuszczono je w 3 cm³ octanu etylu. Po przeniesieniu do probówek 1 dm³ tego roztworu rozcieńczono go octanem etylu. Następnie dodano 0,25 dm³ świeżo przygotowanego roztworu DPPH (1 mM) i mieszano przez 10 s z użyciem Vortexu. Po 20 minutach przechowywania probówek bez dostępu światła zmierzono absorbancję przy długości fali 515 nm, stosując spektrofotometr Lambda 950 UV/Vis. Wyniki wyrażono w %.

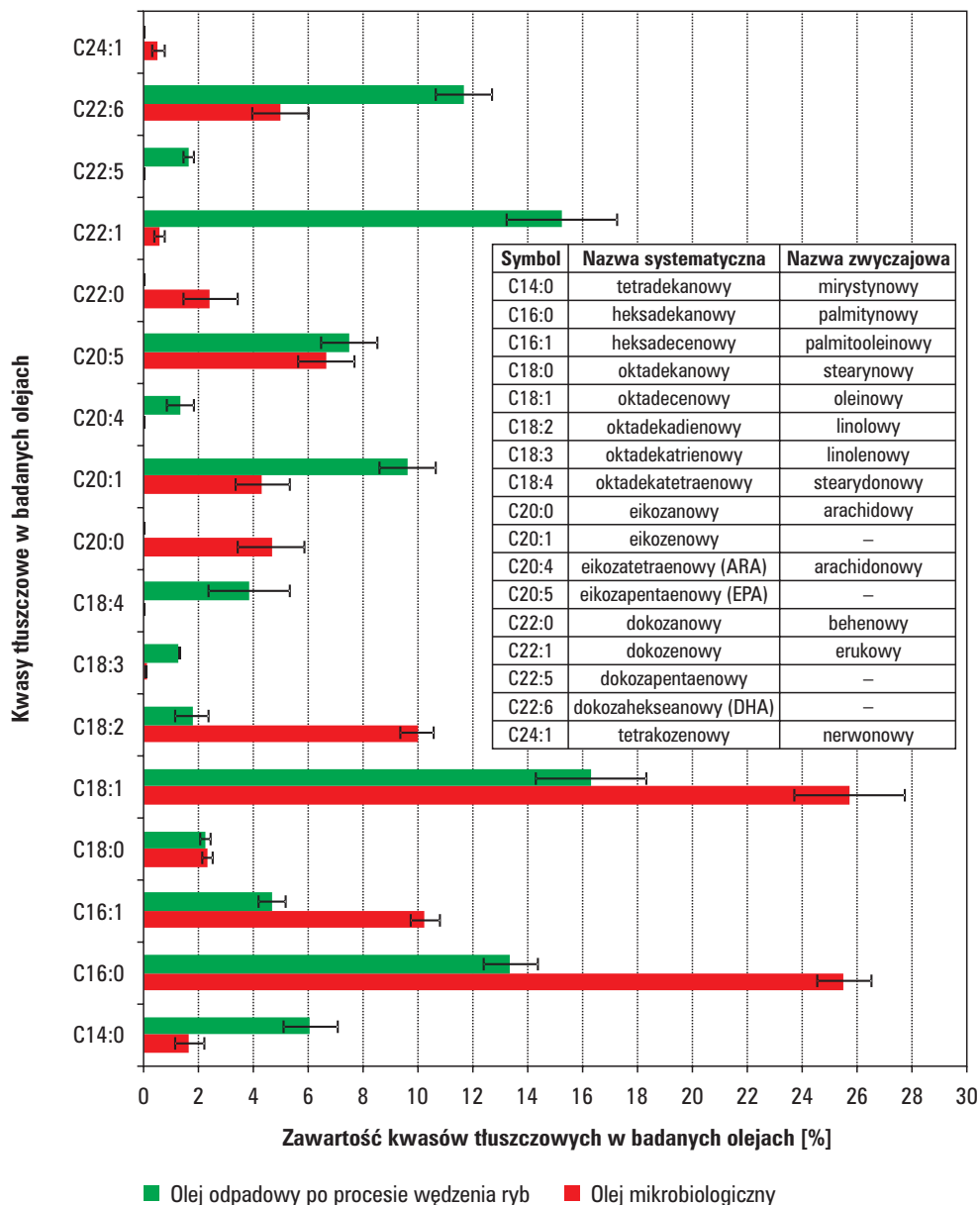
Aktywność przeciwutleniającą oleju oznaczono zmodyfikowaną metodą według Kiralana i in. [2009]. Wyniki wyrażono jako równoważniki Troloksu w mikromolach na gram oleju (μmol Troloksu/g oleju), korzystając z krzywej wzorcowej sporządzonej z użyciem Troloksu. Związki fenolowe zostały wyekstrahowane z oleju zgodnie z metodyką opisaną przez Kozłowską i in. [2016]. Ich zawartość ogółem oznaczono przy użyciu odczynnika Folina–Ciocalteu'a według zmodyfikowanej metody opisanej przez Singleton i Rossi [1965]. Zawartość polifenoli ogółem wyrażono w miligramach kwasu galusowego na gram oleju (mg GA/g tłuszczu), korzystając z krzywej wzorcowej sporządzonej na bazie kwasu galusowego.

Analizy statystycznej wyników dokonano za pomocą oprogramowania Statistica 13.1 (Statsoft, Polska). Oznaczenia wykonywano w dwóch powtórzeniach, z wyjątkiem oznaczenia zdolności oleju do wygaszania rodników DPPH, które wykonano w trzech powtórzeniach. Hodowle powtarzano raz. W celu weryfikacji hipotezy statystycznej o normalności rozkładu danych zastosowano test Shapiro-Wilka, zaś jednorodność wariancji oceniano testem Levene'a. Przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA w celu weryfikacji hipotezy o jednorodności średnich obiektowych oraz test post-hoc Tukeya w celu wyodrębnienia grup jednorodnych. Poziom istotności wynosił $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Porównanie składu kwasów tłuszczowych w substratach odpadowych oraz w otrzymanym oleju mikrobiologicznym

Odpady poprodukcyjne przemysłu rybnego są jednymi z najbardziej uciążliwych odpadów dla środowiska w kontekście ich utylizacji, ale jednocześnie mogą stanowić źródło wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Drożdże z gatunku *Y. lipolytica* potrafią asymilować substraty hydrofobowe [Krzyczkowska i Fabiszewska 2015; Fabiszewska i in. 2017], a zatem stanowią interesujący obiekt badań nad utylizacją odpadów lipidowych. W pracy przeprowadzono hodowle drożdży w podłożach z odpadowymi olejami przemysłu rybnego: olejem po procesie wędzenia ryb oraz posmażalniczym olejem rzepakowym w celu biosyntezy przez nie oleju mikrobiologicznego. Skład kwasów tłuszczowych w olejach odpadowych oraz w oleju mikrobiologicznym przedstawiono na rycinach 1 i 2.



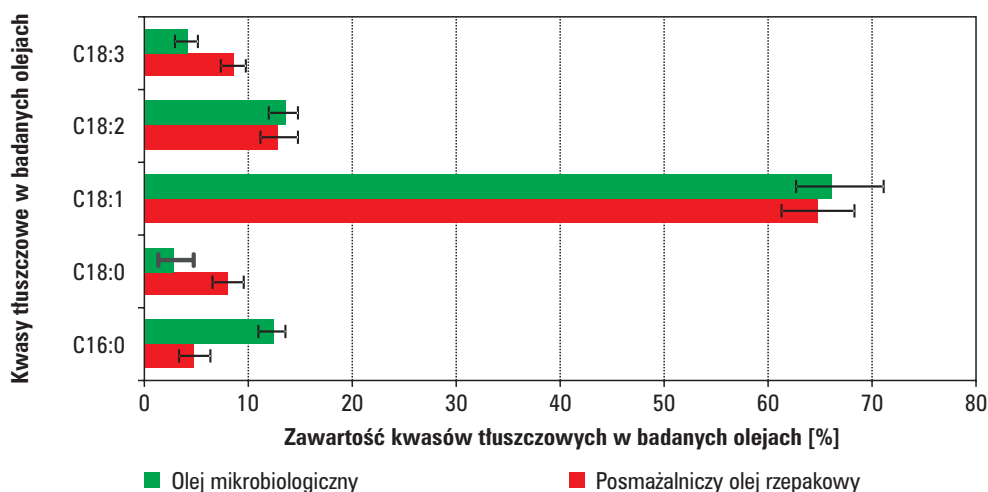
Ryc. 1. Skład kwasów tłuszczowych w odpadowym oleju po procesie wędzenia ryb [Fabiszewska i in. 2014] oraz w oleju mikrobiologicznym pozyskanym z hodowli w podłożu S_Or5 z odpadowym olejem po procesie wędzenia ryb jako źródłem węgla

Fig. 1. Composition of fatty acids in waste oil after smoking fish [Fabiszewska et al. 2014] and in microbial oil obtained from yeast grown in the S_Or5 medium with waste oil after smoking fish as a source of carbon

W oleju mikrobiologicznym i wyjściowym oleju po wędzeniu ryb kwasy nienasycone (jedno- i wielonienasycone) stanowiły odpowiednio 64% i 69%, natomiast nasycone 36% i 31% (ryc. 1). Obydwa oleje charakteryzowały się korzystnym profilem żywieniowym kwasów tłuszczowych z uwagi na wysokie stężenie wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA): linolowego (C18:2), eikozapentaenowego (C20:5) i dokozaheksaenowego (C22:6). Kwasy te nie są syntezowane przez organizm ludzki, dlatego muszą być dostarczone wraz z dietą [Ratusz i in. 2018]. W oleju mikrobiologicznym oraz odpadowym oleju wyjściowym ich zawartość wynosiła odpowiednio 9,99%, 6,66% i 4,99% oraz 1,81%, 7,51% i 11,67%.

W skład rybiego oleju odpadowego wchodził ponadto kwas erukowy (C22:1) stanowiący 15,25% sumy wszystkich kwasów tłuszczowych. W oleju mikrobiologicznym występował on w ilości 0,61% (ryc. 1). Zbyt duża ilość kwasu erukowego w diecie może przyczynić się do rozwoju chorób serca lub podnosić stężenie cholesterolu we krwi. Z tego względu wysokoerukowy olej rzepakowy jest niewskazany w żywieniu człowieka [Bartkowiak-Broda 2002].

Olej mikrobiologiczny uzyskany w hodowli w podłożu z posmażalniczym olejem rzepakowym charakteryzował się składem zbliżonym do zastosowanego odpadu. W obydwu olejach dominował kwas oleinowy (C18:1), którego zawartość wynosiła odpowiednio 66,5% oraz 65% (ryc. 2). Oba oleje charakteryzowały się także zbliżoną sumą nienasyconych kwasów tłuszczowych (odpowiednio 85% i 87%).



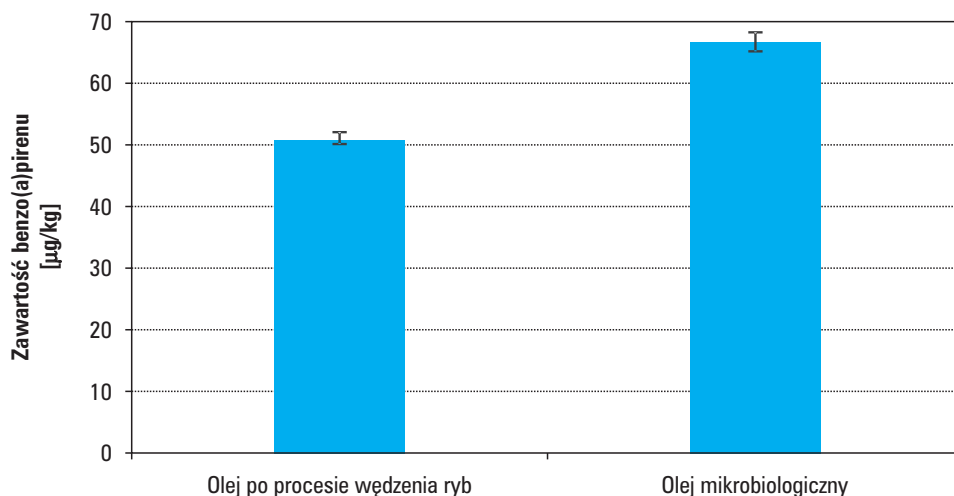
Ryc. 2. Skład kwasów tłuszczowych w odpadowym oleju posmażalniczym oraz w oleju mikrobiologicznym pozyskanym z hodowli w podłożu S_Op5 z odpadowym olejem posmażalniczym jako źródłem węgla. Symbole kwasów tłuszczowych wyjaśniono w legendzie na rycinie 1.

Fig. 2. Composition of fatty acids in the waste cooking oil and in the microbial oil obtained from yeast grown in the S_Op5 medium with waste cooking oil as the carbon source. The fatty acid symbols are explained in the legend in figure 1.

Ocena zawartości benzo(a)pirenu w odpadowym substracie po procesie wędzenia ryb oraz w oleju mikrobiologicznym

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) obejmują obszerną grupę zanieczyszczeń chemicznych obecnych w środowisku, mogących wykazywać działanie mutagenne, kancerogenne i genotoksyczne. Głównym ich źródłem są procesy spalania i pirolizy. Drogą ekspozycji człowieka na WWA jest żywność bogata w związki o charakterze lipofilowym. Najbardziej toksyczny w tej grupie zanieczyszczeń jest benzo(a)piren [Ciecierska i Obiedziński 2006]. W olejach i tłuszczach, które są przeznaczone do bezpośredniego spożycia przez konsumenta, maksymalny dopuszczalny jego poziom wynosi 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [Rozporządzenie Komisji Europejskiej 2015].

Ze względu na pochodzenie odpadu, jakim był olej po procesie wędzenia ryb, oznaczono zawartość benzo(a)pirenu w oleju odpadowym oraz w oleju mikrobiologicznym uzyskanym w hodowli drożdży *Y. lipolytica* w podłożu, w którym źródło węgla stanowił ten substrat (ryc. 3). W oleju odpadowym po wędzeniu ryb obserwowano zanieczyszczenie benzo(a)pirenem wynoszące 51,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Dla oleju mikrobiologicznego wartość ta wynosiła 66,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$.



Ryc. 3. Zawartość benzo(a)pirenu w oleju mikrobiologicznym uzyskanym w hodowli drożdży *Y. lipolytica* z odpadowym olejem po wędzeniu ryb jako źródłem węgla oraz w wyjściowym substracie

Fig. 3. The content of benzo(a)pyrene in microbial oil obtained in the culture of *Y. lipolytica* yeast with waste oil after smoking fish as the carbon source and in the initial substrate

Można przypuszczać, że duże zanieczyszczenie wyjściowego substratu mogło być spowodowane sposobem prowadzenia procesu wędzenia ryb. Obecnie uważa się, że

głównym czynnikiem wpływającym na powstawanie WWA w procesie wędzenia lub smażenia jest wysoka temperatura [Hao i in. 2016]. Ponadto wysokie stężenie benzo(a)pirenu w oleju po wędzeniu ryb może być skorelowane z wysoką zawartością nienasyconych kwasów tłuszczowych w wędzonej rybie. Wykazano, że dodatek oleju rybiego do pasz zwierząt zwiększa zawartość WWA w mięsie karmionych zwierząt ze względu na wysoką zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych, która skutkuje zmniejszeniem oporu dyfuzji WWA i zwiększeniem podatności badanego tłuszczu na zanieczyszczenia z tej grupy [Waszkiewicz-Robak i in. 2014]. Warto także przytoczyć wyniki badań Ciecierskiej i Obiedzińskiego [2006], którzy, badając oleje roślinne dostępne na lokalnym rynku, zidentyfikowali skażenie benzo(a)pirenem w oliwie z wyłoków oliwnych na poziomie 61,08 µg/kg.

Drożdże *Y. lipolytica* mają zdolność do wykorzystania związków hydrofobowych jako źródła węgla, a zatem cząsteczki WWA także mogą być pobierane do wnętrza komórek i kumulowane w biomase komórkowej ze względu na wysokie powinowactwo do tłuszczów. Z drugiej strony wykorzystanie tego gatunku drożdży może być ciekawym sposobem detoksykacji tłuszczów z WWA. Drożdże *Y. lipolytica* wykazują zdolność do bioremediacji gleb zanieczyszczonych węglowodorami [Robak i in. 2011]. Romero i in. [2001] wykazali, że szczep drożdży *Y. lipolytica* LPS605 ma zdolność do degradacji dibenzofuranu, a niektóre szczepy *Y. lipolytica* posiadają również zdolność do hydroksylowania węglowodorów aromatycznych oraz fenolu. Powstające związki cechowała niższa toksyczność [Romero i in. 2001]. Z kolei Jain i in. [2004] wykazali zdolność drożdży tego gatunku do detoksykacji 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) poprzez redukcję pierścienia aromatycznego i redukcję grup nitrowych.

Porównanie aktywności przeciwutleniającej wyjściowych substratów lipidowych i olejów mikrobiologicznych

Proces autooksydacji zachodzący w olejach roślinnych skutkuje obniżeniem wartości odżywczej olejów oraz rozkładem związków biologicznie czynnych, takich jak tokoferole lub fitosterole. Utlenianie prowadzi do powstawania wolnych rodników, które odpowiadają za procesy mutagenozy, kancerogenezy i starzenia się komórek. Stabilność olejów zależy m.in. od składu kwasów tłuszczowych, aktywności dodanych antyoksydantów, jak i substancji o właściwościach przeciwutleniających naturalnie występujących w olejach. Zdolność do wygaszania wolnych rodników posiadają tokoferole, karotenoidy oraz związki fenolowe, chroniąc m.in. wielonienasycone kwasy tłuszczowe przed procesami oksydacyjnymi [Nogala-Kałużka i in. 2004; Mińkowski i Zawada 2016].

W pracy zbadano zdolność do dezaktywacji wolnych rodników DPPH przez tłuszcze odpadowe oraz olej mikrobiologiczny uzyskany w hodowli drożdży *Y. lipo-*

lytica (tabela 1). Najwyższą zdolnością odznaczał się olej mikrobiologiczny z hodowli drożdży w podłożu z odpadowym olejem po wędzeniu ryb (1,981 μ moli Troloksu/g oleju). Około 5-krotnie niższą zdolnością do wygaszania rodników DPPH charakteryzowały się tłuszcze zapasowe ekstrahowane z komórek drożdży namnożonych w podłożach z posmażalniczym olejem rzepakowym, choć była ona ok. 2 razy wyższa niż w wyjściowym substracie.

Tabela 1. Zdolność wygaszania rodników DPPH przez oleje obliczone w μ molach Troloksu/g oleju (w nawiasie podano oznaczenie grupy jednorodnej wyodrębnionej na podstawie testu Tukeya, różne litery oznaczają istotne różnice statystyczne; \pm SD)

Table 1. The ability of DPPH radicals to be extinguished by oils calculated in μ moles of Trolox/g of oil (the determination of the homogeneous group based on Tukey's test is given in brackets, different letters indicate statistical significance differences; \pm SD)

Nazwa próbki	Zdolność wygaszania rodników DPPH [μ mole Troloksu/g oleju]
Posmażalniczy olej rzepakowy	0,197 \pm 0,004 (a)
Olej mikrobiologiczny z hodowli drożdży w podłożu S_Op5	0,422 \pm 0,013 (b)
Olej mikrobiologiczny z hodowli drożdży w podłożu S_Or5	1,981 \pm 0,011 (c)

W celu wyjaśnienia zaobserwowanych różnic oznaczono zawartość polifenoli ogółem, która w oleju mikrobiologicznym otrzymanym z komórek drożdży namnażanych w podłożu z odpadowym olejem po wędzeniu ryb wynosiła 1,22 mg kwasu galusowego/g oleju. Niskie wyniki zdolności do zmiatania wolnych rodników w posmażalniczym oleju rzepakowym oraz oleju mikrobiologicznym (0,035 mg kwasu galusowego/g oleju) uzyskanym w hodowli z tym odpadem mogły być spowodowane usunięciem fosfolipidów lub związków fenolowych w procesie rafinacji oleju [Siger i in. 2005]. Również Mińkowski i in. [2013] wykazali wpływ tokoferoli na hamowanie rodników DPPH. Dla oleju lniankowego, który charakteryzował się wysoką zawartością tokoferoli 3,95 mg/100 g, wykazano zdolność wygaszania rodników DPPH na poziomie 29,3%. Natomiast po ich usunięciu z oleju zdolność ta spadła do 24,3%. Można więc wnioskować, że obecność związków fenolowych w olejach korzystnie wpływa na ich stabilność oksydacyjną [Mińkowski i in. 2013].

Zdolność do zmiatania wolnych rodników, czyli aktywność przeciwutleniająca, to ważny czynnik jakościowy olejów spożywczych, a badania nad innymi czynnikami, poza zawartością polifenoli, wymagają kontynuacji analiz nad składem jakościowym oraz ilościowym badanych tłuszczów.

Wnioski

W niniejszej pracy potwierdzono, że drożdże z gatunku *Y. lipolytica* wykazują zdolność do wykorzystania lipidowych odpadów przemysłu spożywczego jako źródła węgla oraz potrafią syntezować olej mikrobiologiczny w podłożach zawierających oleje odpadowe, w tym olej po procesie wędzenia ryb oraz posmażalniczy olej rzepakowy po smażeniu filetów rybnych. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski i spostrzeżenia:

1. Odpadowy olej po procesie wędzenia ryb oraz olej mikrobiologiczny otrzymany w hodowli z tym odpadem zawierały wielonienasycone kwasy tłuszczowe. W oleju mikrobiologicznym kwasy nienasycone (jedno- i wielonienasycone) stanowiły 64%, a wśród nich znajdowały się wielonienasycone kwasy tłuszczowe eikozapentaenowy (EPA) oraz dokozaheksaenowy (DHA) w ilości odpowiednio 6,66% i 4,99% w sumie wszystkich kwasów tłuszczowych.
2. Olej mikrobiologiczny otrzymany w podłożu z odpadowym olejem po wędzeniu ryb charakteryzował się wysoką zawartością benzo(a)pirenu (66,9 µg/kg); zawartość tego związku oznaczono także w wyjściowym substracie (51,1 µg/kg).
3. Najwyższą zdolnością do wygaszania rodników DPPH cechował się olej mikrobiologiczny pochodzący z hodowli drożdży w podłożu z odpadowym olejem po wędzeniu ryb (1,981 µmoli Troloksu/g oleju), a zawartość polifenoli ogółem w tym oleju wynosiła 1,22 mg kwasu galusowego/g tłuszczu.

Z uwagi na obecność zanieczyszczeń z grupy WWA (benzo(a)pirenu), lipidy zapasowe syntezowane w hodowli drożdży *Y. lipolytica* w podłożu z odpadowym olejem po procesie wędzenia ryb nie mogą zostać wykorzystane w żywieniu ludzi i zwierząt, pomimo że są źródłem kwasów omega-6 i omega-3 korzystnych z żywieniowego punktu widzenia. Zasadne jednak wydaje się kontynuowanie eksperymentów nad wykorzystaniem zdolności drożdży z gatunku *Y. lipolytica* do detoksykacji benzo(a)pirenu i/lub innych związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Odpowiedni dobór szczepu i warunków hodowli może skutkować uzyskaniem tłuszczów wolnych od tych zanieczyszczeń z jednoczesną utylizacją lipidowego odpadu. Z drugiej strony warte kontynuowania są prace nad zagospodarowaniem oleju posmażalniczego.

Badania zostały sfinansowane ze środków Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie w ramach grantu dla młodych pracowników nauki przyznanych w 2017 roku

Literatura

- Bartkowiak-Broda I. 2002. Wzajemny związek postępu w agrotechnice i hodowli rzepaku ozimego. *Rośliny Oleiste*, 23, 61–71.
- Ciecierska M., Obiedziński M. 2006. Zanieczyszczenie olejów roślinnych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. *Żywność. Nauka. Technologia Jakość*, 2, 47, 48–55
- Fabiszewska A., Mazurczak P., Pielnińska A., Zieniuk B., Nowak D., Białecka-Florjańczyk E. 2014. Próba zastosowania drożdży *Yarrowia lipolytica* KKP 379 w zagospodarowaniu odpadów przemysłu rybnego. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2, 28–33.
- Fabiszewska A., Pielnińska A., Mazurczak P., Zieniuk B., Wołoszynowska M. 2017. Wpływ wybranych czynników na wydajność ekstrakcji i skład kwasów tłuszczowych oleju mikrobiologicznego otrzymywanego z komórek drożdży *Yarrowia lipolytica*. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 24, 59–69.
- Hao X., Li J., Yao Z. 2016. Changes in PAHs levels in edible oils during deep-frying process. *Food Control*, 66, 233–240.
- Jain M.R., Zinjarde S.S., Deobagkar D.D., Deobagkar D.N. 2004. 2,4,6-Trinitrotoluene transformation by a tropical marine yeast, *Yarrowia lipolytica* NCIM 3589. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 783–788.
- Kiralan M., Bayrak A., Özkaya M.T. 2009. Oxidation stability of virgin olive oils from some important cultivars in East Mediterranean area in Turkey. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 247–252.
- Kot A.M., Błażej S., Kurcz A., Gientka I. 2015. Drożdże jako potencjalne źródło tłuszczu mikrobiologicznego. *Postępy Mikrobiologii*, 54, 364–373.
- Kozłowska M., Gruczyńska E., Ścibisz I., Rudzińska M. 2016. Fatty acids and sterols composition, and antioxidant activity of oils extracted from plant seeds. *Food Chemistry*, 213, 450–456.
- Krzyczkowska J., Fabiszewska A. 2015. *Yarrowia lipolytica* – niekonwencjonalne drożdże w biotechnologii. *Postępy Mikrobiologii*, 54, 33–43.
- Mińkowski K., Zawada K., Ptasznik S., Kalinowski A. 2013. Wpływ związków fenolowych nasion na stabilność oksydacyjną i aktywność antyrodnikową wyłoczonych z nich olejów bogatych w PUFA n-3. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 89, 118–132.
- Mińkowski K., Zawada K. 2016. Aktywność antyoksydacyjna i przeciwrodnikowa przeciwutleniaczy z oleju z nasion czarnej porzeczki i żmijowcowym. *Postępy Nauki i Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego*, 71, 36–45.
- Nogala-Kałucka M., Lampart-Szczapa E., Korczak J., Pacyńska K., Siger A. 2004. Badania efektywności przeciwutleniaczy oraz spadku zawartości tokoferoli w układach modelowych w testach utleniania tłuszczów. *Rośliny Oleiste*, 15, 251–262.
- Papanikolaou S., Aggelis G. 2011. Lipids of oleaginous yeasts. Part I: Biochemistry of single cell oil production. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113, 1031–1051.
- Papanikolaou S., Aggelis G. 2011. Lipids of oleaginous yeasts. Part II: Technology and potential applications. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113, 1052–1073.

- Ratusz K., Symoniuk E., Wroniak M., Rudzińska M. 2018. Bioactive Compounds, Nutritional Quality and Oxidative Stability of Cold-Pressed Camelina (*Camelina sativa* L.) Oils. Applied Science, 8, 2606–2623.
- Robak M., Boruckowski T., Drożdż W., Lazar Z., Baranowska M., Prządo D., Steininger M. 2011. Zastosowanie drożdży *Yarrowia lipolytica* do bioremediacji gruntu zanieczyszczonego olejem kreozotowym. Ochrona Środowiska, 33, 27–33.
- Romero C., Hammer E., Cazau C., Arambarri A. 2002. Isolation and characterization of biaryllic structure-degrading yeasts: hydroxylation potential of dibenzofuran. Environmental Pollution, 118, 379–382.
- Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/1125 z dnia 10 lipca 2015 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w katsuobushi (suszony bonito) oraz w niektórych wędzonych śledziach bałtyckich.
- Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2019/760 z dnia 13 maja 2019 r. zezwalające na wprowadzenie na rynek biomasy drożdży *Yarrowia lipolytica* jako nowej żywności zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2283 oraz zmieniające rozporządzenie wykonawcze Komisji (UE) 2017/2470.
- Siger A., Nogala-Kałużka M., Lampart-Szczapa E., Hoffman A. 2005. Antioxidant activity of phenolic compounds of selected cold-pressed and refined plant oils. Rośliny Oleiste, 26, 549–559.
- Singleton V.L., Rossi J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic – Phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and Viticulture, 16, 144–158.
- Skrzyńska G. 2018. Aktywność przeciwutleniająca tłuszczów otrzymanych z wybranych nasion lub owoców. Praca licencjacka. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.

Summary

Yarrowia lipolytica yeast is a model species of oil-producing yeast with the ability to grow in medium with hydrophobic carbon sources. The aim of the study was to evaluate the microbiological oil obtained in the culture of *Y. lipolytica* yeast in media with lipid wastes from the fish industry in terms of its nutritional value and the presence of selected undesirable compounds. The microbiological oil obtained from cultivation in a medium with waste oil after smoking the fish contained 6.66% of eicosapentaenoic acid and 4.99% of docosahexaenoic acid in the total of all fatty acids. Moreover, it was characterized by a high DPPH radical scavenging capacity (1.981 $\mu\text{mol Trolox/g oil}$) compared to the oil obtained in the substrate with post-frying rapeseed oil (0.422 $\mu\text{mol Trolox/g oil}$). High content of benzo(a)pyrene (66.9 $\mu\text{g/kg}$) in the oil makes it impossible to use it for consumption purposes, but further work on detoxification of the initial waste is recommended.

Wpływ ekstraktów z wybranych roślin zielnych na stabilizację nitrozylomiochromogenu w konserwach mięsnych z obniżoną zawartością azotanu (III) sodu

Karolina Ferysiuk, Karolina M. Wójciak

Zakład Technologii Mięsa i Zarządzania Jakością,
Katedra Technologii Surowców Pochodzenia Zwierzęcego,
Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Streszczenie. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie wpływu dodatku liofilizowanych ekstraktów roślinnych do konserw wieprzowych sterylizowanych o obniżonej do 50 mg/kg zawartości azotanu (III) sodu na barwę podczas 60 dni chłodniczego przechowywania (4°C). Obliczono procentową zawartość metmioglobiny, zawartość nitrozylomiochromogenu oraz intensywność barwy mięsa peklowanego. Zbadano parametry barwy w systemie CIE L*, a*, b*, kąt barwy (h°), jej intensywność (C*) oraz określono różnice w barwie (ΔE) pomiędzy wariantami badawczymi. Wszystkie próby (oprócz próby bezazotanowej) cechowała typowa barwa mięsa peklowanego. Próby z dodatkiem ekstraktu z papryki charakteryzowały się największymi zawartościami (powyżej 32%) metmioglobiny. Najbardziej optymalnym dodatkiem do konserw mięsnych okazał się ekstrakt z wierzbowki kiprzyicy (*E. augustifolium*).

Słowa kluczowe: N-nitrozaminy • redukcja azotynu • wyroby mięsne • peklowanie

Wstęp

Azotan (III) sodu (E 250) odgrywa istotną rolę w przetwórstwie mięsa – jest substancją wykazującą silne działanie antyoksydacyjne, inhibituje wzrost bakterii patogennych oraz współtworzy charakterystyczną, różowo-czerwoną barwę [Alahakoon i in. 2015; Gassara i in. 2016]. Barwa mięsa jest ważnym czynnikiem wpływającym

na decyzję o jego zakupie przez konsumenta [Tapp III i in. 2011]. Białka sarkoplazmy tworzące roztwór koloidalny wypełniający wnętrze włókien mięśniowych wpływają na kształtowanie barwy mięsa. W czasie reakcji tlenku azotu (NO), powstałego z azotanu (III) sodu z mioglobina, tworzy się jasnoróżowa, niestabilna nitrozylochromoglobina. Dopiero obróbka termiczna pozwala na uzyskanie stabilnej formy barwnika – nitrozylochromogenu [Parthasarathy i Bryan 2012; Alahakoona i in. 2015]. Oksydacja jest negatywnym procesem prowadzącym do pogorszenia wyróżników jakości wyrobów mięsnych, takich jak barwa, smak, zapach, wartość odżywcza, bezpieczeństwo zdrowotne [Ribeira 2019]. Dodatek soli azotanowej przeciwdziała tym procesom. Niestety, substancja ta nie jest obojętna dla zdrowia konsumenta. W wyniku obróbki cieplej peklowanych produktów mięsnych lub w efekcie przemian zachodzących *in situ* w przewodzie pokarmowym człowieka mogą powstawać N-nitrozoaminy [FChEC 2016]. W odpowiednim środowisku (niskie pH, wysoka temperatura), w wyniku procesu nitrozacji z aminami drugorzędowymi (np. dime-tylamina) bądź ich prekursorami (powstającymi z rozpadu lipidów oraz białek), formowane są N-nitrozoaminy [De Mey i in. 2017].

N-nitrozoaminy zostały sklasyfikowane przez International Agency for Research on Cancer (IARC) jako substancje prawdopodobnie kancerogenne dla ludzi (grupa 2A) oraz jako możliwie kancerogenne dla ludzi (grupa 2B); wykazują ponadto działanie genotoksyczne [EFSA 2017].

Jak podaje w swoim raporcie FChEC [2016], do samego wytworzenia barwy w produkcie mięsnym (innym niż surowo dojrzewający) potrzebny jest dodatek azotan (III) sodu w ilości 55–70 mg/kg. Rivera i in. [2019] natomiast wskazują, że dla samego wytworzenia nitrozylochromoglobiny wystarczą mniejsze ilości dodatku, na poziomie od 10 do 15 mg/kg. Jednakże, mając na uwadze nie tylko barwę wyrobów mięsnych, ale też ich bezpieczeństwo zdrowotne (w tym stabilizację mikrobiologiczną), ilości te powinny być wyższe. W tym celu eksperci zalecili dodatek azotan (III) sodu w ilościach od 80 do 100 mg/kg, ale w połączeniu z innymi czynnikami inhibitującymi wzrost bakterii patogennych [FChEC 2016]. Obecnie, zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008, maksymalna ilość azotan (III) sodu, jaka może być dodana do sterylizowanych produktów mięsnych wynosi 100 mg/kg. Ilość dodatku azotan (III) sodu może zostać ograniczona, jednakże przy zastosowaniu skojarzonych metod utrwalania żywności. Pewnym rozwiązaniem może być fortyfikacja wyrobów mięsnych materiałem roślinnym bogatym w związki polifenolowe, o wysokim potencjale przeciwutleniającym, bakteriostatycznym i/lub bakteriobójczym [Lorenzo i in. 2018]. Materiałem roślinnym bogatym w związki biologicznie aktywne są niewątpliwie wierzbowka kiprzyca (*Epilobium augustifolium*), czarna porzeczka (*Ribes nigrum* L.) oraz papryka czerwona (*Capsicum annuum*).

Wierzbowka kiprzyca (*Epilobium augustifolium*) należy do rodziny *Onagraceae*; znalazła zastosowanie w leczeniu różnych schorzeń związanych z błonami śluzowy-

mi i skórą. W formie naparu zioło wykorzystywano również w leczeniu zapalenia gruczołu krokowego, łagodnego przerostu prostaty oraz w schorzeniach nerek i pęcherza moczowego [Granica i in. 2014]. *E. angustifolium* stanowi bardzo dobre źródło substancji bioaktywnych, do których można zaliczyć m.in. terpentyny, steroidy, kwasy tłuszczowe (kaemperol, kwercetynę, a także kwas chlorogenowy, kwas cynamonowy i kwas elagowy), występujące w tym ziele w znacznych ilościach. Charakterystyczną substancją występującą w wierzbówce jest oenoteina B – przypuszcza się, że wykazuje ona właściwości zmniejszające wzrost niektórych nowotworów (badania *in vivo*) oraz bierze udział w kontrolowaniu międzykomórkowego przepływu Ca^{2+} [Gryszczyńska i in. 2018]. Polifenole zawarte w wierzbówce charakteryzują się wysokim potencjałem antyoksydacyjnym [Granica i in. 2014]. W swoim doświadczeniu Hevesi i in. [2009] zbadali potencjał antyoksydacyjny ekstraktów metanolowych z wierzbownicy drobnokwiatowej (*E. parviflorum*) o stężeniach 10, 20, 30, 40 oraz 50 $\mu\text{g/ml}$ w odniesieniu do Troloxu i kwasu askorbinowego. Autorzy wywnioskowali, że ekstrakt pochodzący z wierzbownicy drobnokwiatowej cechuje się wyższym potencjałem antyoksydacyjnym w porównaniu z kwasem askorbinowym oraz Troloxem. Ekstrakty pozyskane z wierzbówki wykazują również silne działanie antibakteryjne w stosunku do takich bakterii jak *S. aureus*, *B. subtilis*, *L. monocytogenes*, *E. coli* oraz grzybów z rodzajów *Candidia* i *Microsporum* [Granica i in. 2014]. Ekstrakty wykazują działanie przeciwzapalne, przeciwnowotworowe (głównie dotyczące komórek nowotworowych gruczołu krokowego) i fotoprotekcyjne [Granica i in. 2014; Gryszczyńska i in. 2018]. Granica i in. [2014] odnotowali działanie inhibujące proliferację ludzkich komórek nabłonkowych prostaty transformowanych wirusowo przez transfekcję DNA HPV18 przy zastosowaniu etanolowych ekstraktów z gatunku *Epilobium* w stężeniu wyższym niż 1 mg/ml . Metanolowe i wodne ekstrakty z *E. angustifolium* pozwoliły na zmniejszenie proliferacji komórek oraz wzmocnienie działania aktywności neutralnej endopeptydazy (NEP). Ekstrakty były dodawane w zakresie stężeń od 25 do 100 $\mu\text{g/ml}$. Ze względu na większą zawartość oenoteiny B (16,4%) w ekstrakcie wodnym okazał się on bardziej skuteczny w porównaniu z ekstraktem metanolowym (11,5%). Granica i in. [2014] wspominają również o przeprowadzonym teście klinicznym dotyczącym wpływu preparatu ziołowego, którego głównym składnikiem był ekstrakt z *E. parviflorum*, na zmniejszenie łagodnego rozrostu gruczołu krokowego (*benign prostatic hyperplasia* – BPH). Badania przeprowadzono na grupie 57 mężczyzn w przedziale wiekowym 40–80 lat. Po trzech miesiącach interwencji medycznej odnotowano zmniejszenie wyników IPSS (Międzynarodowa Skala Punktowa Objawów Towarzyszących Chorobom Gruczołu Krokowego) oraz zmniejszenie częstości oddawania moczu. Co istotne, ekstrakty pozyskane z roślin należących do rodzaju *Epilobium* nie wykazują właściwości toksycznych (badania przeprowadzane na zwierzętach: myszy, szczury, badania przeprowadzane na ludziach) [Granica i in. 2014]. Pomimo tak silnych właściwości antyoksydacyjnych omawianej rośliny nie istnieje zbyt wiele prac dotyczących

możliwości jej zastosowania w wyrobach mięsnych. W doświadczeniu przeprowadzonym przez Rey i in. [2005] dodano ekstrakty z maliny moroszki (*R. chamaemorus*), wierzbówki (*E. augustifolium*) oraz buraka zwyczajnego (*B. vulgaris* „Vulgaris”) w ilościach 100 oraz 500 mg/kg w celu sprawdzenia stopnia redukcji procesów oksydacji lipidów w pasztecikach wieprzowych. Przygotowane próby zawierające ekstrakty roślinne były porównywane z próbami zawierającymi dodatek kwercetyny, kwasu kawowego i rutyny. W zależności od rodzaju badań analizy przeprowadzono po 0, 3 albo 6 dniach przechowywania (4°C). Autorzy odnotowali, że dodatek ekstraktów roślinnych do wyrobu w ilości 500 mg/kg istotnie obniżył wartość wskaźnika TBARS w porównaniu z próbami zawierającymi ekstrakty w ilości 100 mg/kg. Podobną sytuację autorzy zaobserwowali przy pomiarze zawartości heksanal. Najsilniejsze właściwości antyoksydacyjne wykazywał ekstrakt pozyskany z maliny moroszki; w przypadku wierzbówki efektywniejszy okazał się dodatek ekstraktu w ilości 500 mg/kg.

Także owoce i warzywa, obok ziół, stanowią doskonałe źródło substancji biologicznie aktywnych. Czarna porzeczka (*Ribes nigrum* L.) zawiera szczególnie dużo substancji polifenolowych z grupy antocyjan, które są m.in. odpowiedzialne za charakterystyczną barwę tych jagód. Zarówno owoce, jak i liście wykazują właściwości antybakteryjne, antykancerogenne, przeciwnadciśnieniowe i przeciwzapalne [Paunović i in. 2017]. Liście czarnej porzeczki znalazły zastosowanie w medycynie ludowej, gdzie były aplikowane w leczeniu schorzeń układu pokarmowego, w schorzeniach reumatycznych czy artretyzmie. Co jest istotne, liście *R. nigrum* L. mogą zawierać nawet pięciokrotnie więcej związków fenolowych ogółem niż same owoce porzeczki czarnej – zawierają takie związki, jak kwasy fenolowe, kwercetynę oraz kempferol [Vagiri i in. 2012; Vagiri i in. 2015]. Dominującymi polifenolami znajdującymi się w ekstraktach z liści czarnej porzeczki są glikozydy flawonolowe. Odnotowano również obecność kwercetyny, myricetyny oraz kaempferolu [Liu i in. 2014]. Nowak i in. [2016] zastosowali polifenolowe ekstrakty z liści czarnej porzeczki do kielbas wieprzowych – badacze nie zaobserwowali jednak poprawy czy też wzmocnienia barwy czerwonej wyrobu.

Wśród przedstawicieli rodziny *Solanaceae*, rodzaju papryka (*Capsicum* L.), można znaleźć odmiany czerwone, żółte, białe oraz zielone; odmiany ostre (chili) bądź cechujące się smakiem słodkim, jak chociażby papryka czerwona (*Capsicum annuum*). Swoje intensywne zabarwienie papryka zawdzięcza obecności karotenoidów – lipofilowych pigmentów (kapsorubina, kapsantyna). *C. annuum* znana jest również z wysokiej zawartości prowitamin A oraz witamin E i C [Deepa i in. 2007; Arimboor i in. 2015; Baenas i in. 2019]. Deepa i in. [2007] podają, że zawartość witaminy C w świeżych warzywach waha się w granicach od 76 do 243 mg · 100 g⁻¹ (na podstawie świeżej masy). Prócz tego w warzywie można zidentyfikować obecność C-glikozydu flawonoidowego, O-glikozydu flawonoidowego oraz pochodne kwasy fenolowego [Materska 2014]. Papryka może być wykorzystywana na surowo bądź, po wysuszeniu, jako przyprawa [Arimboor i in. 2015; Baenas i in. 2019].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu dodatku ekstraktów wodnych z roślin zielnych na stabilizację nitrozylochromogenu w konserwach mięsnych z obniżoną zawartością azotanu (III) sodu.

Materiał i metody badań

Do produkcji konserw wykorzystano surowiec mięsny (łopatka oraz podgardle wieprzowe) pochodzący ze świń z hodowli ekologicznej (nr certyfikatu: PL-EKO-09/3027/18). Surowiec został rozdrobniony wstępnie przy użyciu noża, a następnie z wykorzystaniem wilka KU2-3E – Mesko-AGD, średnica oczek siatki 5 mm. Przygotowane mięso zostało podzielone na 7 wariantów badawczych, do których dodano wodę (5%) i sól (2%). Dodatek azotanu (III) sodu w ilości 100 mg/kg zastosowano do przygotowanie wariantu A, stworzono również próbę o obniżonej wartości tego dodatku (A_05) oraz próbę go niezawierającą – A_0. Obniżoną ilość azotanu sodu (50 mg/kg) dodano do wariantów fortyfikowanych ekstraktami roślinnymi, w ilościach 0,005% (oznaczenie _M), 0,01% (oznaczenie _D), 0,015% (oznaczenie _MM), 0,1% (oznaczenie _JW). Zastosowano ekstrakt z liści z czarnej porzeczki (L_M, L_D, L_MM), owoców papryki czerwonej (P_M, P_D, P_MM) oraz z liści wierzbowki kiprzycy (W_M, W_D, W_MM, W_JW). Ekstrakty zostały przygotowane w Katedrze Chemii Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Farsz mięsno-tłuszczowy poddano mieszaniu z wykorzystaniem maszyny uniwersalnej Mesko-AGD, KU2-3E, Polska przez 4–5 min., a następnie przełożono do metalowych puszek aż do prawie całkowitego napełnienia (masa wsadu: 250 g). Puszki zostały zamknięte i poddane procesowi sterylizacji (pionowy sterylizator parowy, TYP-AS2, Polska; czas oczekiwania na temperaturę: 121°C – 10–15 min., proces sterylizacji: ok. 15–20 min., redukcja ciśnienia pary: 15–20 min.). Produkt został następnie schłodzony i poddany procesowi przechowywania (4°C, 60 dni).

Barwa

Barwa została zbadana w systemie CIE $L^*a^*b^*$ [Hunt 1987], gdzie: L^* – jasność próbki, a^* – barwa czerwona, b^* – barwa żółta. Po otwarciu konserwy mięsne zostały oczyszczone z galarety i pokrojone na paski o wielkości $3 \times 5,5$ cm; pomiaru dokonywano po 10 min. od otwarcia w celu stabilizacji próbki. Pomiar został wykonany na spektrofotometrze X-Rite Color 8200 (X-Rite Inc., MI, USA), a każdą próbę mierzono każdorazowo w trzech losowo wybranych punktach. Wskaźnik nitrozylochromogenu został określony jako iloraz wartości reflektancji R560/R500 nm, a zawartość metmioglobiny (R580) została określona na podstawie procentowej wartości reflektancji [Wójciak i Dolatowski 2015], natomiast wartość intensywności barwy mięsa peklowanego została zdefiniowana jako iloraz R650/R570 nm [AMSA 2012; Wójciak i Dolatowski 2015].

Wskaźnik różnicy barwy

Otrzymane dane zostały policzone wg wzoru [AMSA 2012]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2}$$

Wyniki i dyskusja

Parametry barwy – kąt i intensywność barwy – zostały przedstawione w tabeli 1. Najwyższa ($p < 0,05$) wartość nasycenia barwy (wskaźnik C^*) została odnotowana w próbie A (14,18) bezpośrednio po przygotowaniu wyrobu. Tym samym próba kontrolna z dodatkiem maksymalnej ilości azotanu (III) sodu cechowała się największym nasyceniem barwy. Najniższym ($p < 0,05$) nasyceniem barwy (najmniej intensywnym zabarwieniem) odznaczały się próby badawcze z dodatkiem ekstraktu z liści porzeczki czarnej (0,005%) oraz wierzbowki kiprzyicy (0,005%, 0,01%, 0,015% dodatku). Po dwóch miesiącach chłodniczego przechowywania intensywność barwy wszystkich prób badawczych ustabilizowała się i wskazywała zbliżoną wartość. Bazan-Lugo i in. [2011] odnotowali wyższe wartości parametru C^* barwy w batonach wieprzowych ze zredukowanym dodatkiem mieszanki peklującej i dodatkiem papryki w proszku (dodatek w ilości 15 i 20 g · kg⁻¹) lub pasty pomidorowej (dodatek w ilości 25 i 30 g · kg⁻¹). Autorzy tym samym konkludują, iż dodatki roślinne przyczyniły się do wzmocnienia barwy produktu.

Jak wskazuje Yancey i Kropf [2008] kąt barwy (h°) jest czynnikiem przyjmującym wartości od 0° do 360° i określa całe spektrum kolorów. W przypadku pomiaru metodą CIE $L^*a^*b^*$, w zależności od wzrostu i spadku jego wartości, można określić, która barwa (czerwień czy żółć) jest bardziej dominująca. Jeżeli wartość h° wzrasta i zbliża się do 90°, maleje wartość a^* (zmniejsza się udział barwy czerwonej w ogólnym tonie barwy), a parametr b^* (zwiększa się udział barwy żółtej w ogólnym tonie barwy) staje się bardziej dominujący. Jeżeli wartość h° maleje, wzrasta udział barwy czerwonej w ogólnym tonie barwy. Jest to szczególnie dobrze widoczne w przypadku próby bez dodatku azotanu (III) sodu – w obydwu okresach badawczych wartość kąta barwy była istotnie ($p < 0,05$) wyższa w porównaniu z pozostałymi próbami badawczymi. Nie stanowi to zaskoczenia, gdyż dodatek azotanu do przetworów mięsnych powoduje powstanie nitrozylochromogenu, nadając tym samym charakterystyczną, różowo-czerwoną, barwę przetworom peklowanym [Gassara i in. 2016]. Ponadto, Luciano i in. [2009] wskazują, iż kąt barwy stanowi dobry wskaźnik stopnia zbrązownienia mięsa. Bazan-Lugo i in. [2011] dodają, że wartość parametru h° wskazuje na stabilność barwy czerwonej mięsa oraz jego wyrobów. Najniższymi wartościami parametru kąta barwy cechowały się próby z dodatkami ekstraktów z liści *R. nigrum* i *E. augustifolium* we wszystkich ilościach. Nowak i in. [2016] odnotowali spadek wartości barwy czerwonej

w kiełbasach wieprzowych z dodatkiem ekstraktu z liści wiśni (0,5 g/100 g mięsa) oraz w tych z dodatkiem ekstraktu z liści porzeczki czarnej (1,0 g/100 g mięsa) podczas 28 dni przechowywania. Do wyrobów zawierających dodatek ekstraktów roślinnych nie stosowano mieszanek soli peklującej. Autorzy pracy przypuszczają, że obniżenie wartości parametru a^* oraz obserwowany równoczesny wzrost wartości barwy żółtej mogą być efektem dodanych ekstraktów. Ponadto próby zawierające ekstrakty roślinne cechowały się większą wartością ΔE w porównaniu z wyrobem peklowanym. Również Ryu i in. [2014] odnotowali spadek wartości barwy czerwonej w kiełbasie wieprzowej, zależny od ilości dodanego proszku z wyłoków winogronowych (0,5% oraz 1,0%). Autorzy przypuszczają, że może być to związane z pozostałymi w wyłokach karotenoidami (odpowiadają one za żółtawą skórkę owocu), które są rozpuszczalne w tłuszczach. Natomiast Riazi i in. [2016] zwracają uwagę na fakt, że niskie wartości C^* i h^o , powiązane ze spadkiem udziału barwy czerwonej, wynikać mogą również z procesu oksydacji związków polifenolowych, która mogła nastąpić po termicznej obróbce kiełbasy wołowej (pieczenie aż do osiągnięcia temperatury 75°C wewnątrz batonu; do kiełbas dodano 1 lub 2% wyłoków winogronowych; dodatek azotanu (III) sodu wynosił 30 lub 60 mg/kg). Biorąc pod uwagę współczynnik ΔE (tabela 2), określający różnice pomiędzy barwami poszczególnych próbek, różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$) zostały odnotowane pomiędzy próbkami z obniżoną o połowę (do 50 mg/kg) zawartością azotanu (III) sodu a próbą zawierającą w 100 mg/kg, zarówno bezpośrednio po wyprodukowaniu, jak i po 60 dniach przechowywania. Zgodnie z podaną przez Saláková [2012] skalą różnicowania kolorów, wynik na poziomie ok. 3 oznacza, że różnice pomiędzy próbkami są średnie lub – jak określili to Mokrzycki i Tatol [2011] – niedoświadczony obserwator jest w stanie dostrzec różnicę pomiędzy próbami. Jedne z mniejszych różnic pomiędzy różnymi ilościami dodanych ekstraktów odnotowano dla ekstraktu z papryki czerwonej – wartości były niższe niż 3, co można opisać jako jeszcze niezgodne [Saláková 2012] lub tylko doświadczony obserwator jest w stanie znaleźć różnicę [Mokrzycki i Tatol 2011]. Większe różnice zostały zaobserwowane dla prób z dodatkiem ekstraktu z porzeczki czarnej, szczególnie po 60 dniach przechowywania. Wyniki 4,46 i 4,57 jasno wskazują, że występują różnice w produkcie mięsny między dodatkiem 0,005% ekstraktu a 0,01% i 0,015%. Podobna sytuacja została zaobserwowana dla wyrobu mięsnego z dodatkiem ekstraktu z wierzbówki kiprzyicy – wraz ze wzrostem ilości dodatku ekstraktu różnice pomiędzy próbą badawczą W_M a resztą prób wyraźnie wzrastały.

Zgodnie z wytycznymi AMSA [2012], intensywność barwy mięsa peklowanego można określić jako brak ($\approx 1,1$), umiarkowana/zanikająca ($\approx 1,6$), widoczna barwa mięsa peklowanego ($\approx 1,7-2,0$), doskonała barwa mięsa peklowanego ($\approx 2,2-2,6$). Jak można było się spodziewać, próba badawcza bez dodatku azotanu (III) sodu cechowała się występowaniem umiarkowanej barwy mięsa peklowanego, co więcej, odnotowano spadek wartości (1,5 do 1,42) podczas przechowywania. Próby z dodatkiem ekstraktów roślinnych cechowały się wartościami w granicach 1,99–2,12. Najwyższe istotnie ($p < 0,05$) wartości

nitrozyliomochromogenu zostały odnotowane w próbach z dodatkiem ekstraktu z czerwonej papryki (wszystkie próby), wierzbowki (tylko próba W_JW) oraz liści porzeczki czarnej (tylko próba L_M) po 60 dniach przechowywania. Podobne wartości zostały zauważone w przypadku procentowej zawartości metmioglobiny. Największa zawartość metmioglobiny (36,5%) została odnotowana dla próby A_0 (tabela 3). Metmioglobina (MetMb) jest, obok oksymoglobiny i deoksymoglobiny, jedną z trzech form mioglobiny (białko hemowe). Ich wzajemne proporcje mają wpływ na barwę mięsa. Oksydacja atomu żelaza w białku (przejście z Mb-Fe²⁺ do Mb-Fe³⁺) powoduje powstanie MetMb, która cechuje się barwą brązową [Bekhit i Faustman 2005].

Tabela 1. Zmiana kąta i intensywności barwy w konserwach mięsnych podczas przechowywania (60 dni, 4°C)

Table 1. Change in color angle and color intensity of canned meat during storage (60 days, 4°C)

Próba	Parametr			
	C		h*	
	0	60	0	60
L_M	12,36±1,1 ^{Ba}	13,46±1,1 ^{Aa}	38,15±3,73 ^{Ca}	37,47±2,38 ^{Ca}
L_D	13,15±1,23 ^{Aba}	13,27±0,91 ^{Aa}	39,63±2,29 ^{Ca}	41,06±2,66 ^{BCa}
L_MM	13,15±1,09 ^{Aba}	13,1±1,04 ^{Aa}	38,48±2,37 ^{Ca}	39,55±2,82 ^{Ca}
W_M	12,09±1,08 ^{Bb}	13,23±0,82 ^{Aa}	35,61±1,49 ^{Ca}	37,56±2,5 ^{Ca}
W_D	11,96±0,89 ^{Bb}	13,43±1,01 ^{Aa}	37,6±2,46 ^{Ca}	36,44±1,64 ^{Ca}
W_MM	12,26±0,76 ^{Bb}	13,46±0,71 ^{Aa}	37,06±2,71 ^{Ca}	38,05±1,36 ^{Ca}
W_JW	13,29±1,11 ^{ABa}	13,77±0,77 ^{Aa}	40,94±2,74 ^{Ba}	41,75±3,05 ^{BCa}
P_M	13,39±1,4 ^{ABa}	13,39±1,4 ^{Aa}	44,8±1,76 ^{Ba}	44,8±3,05 ^{Ba}
P_D	14,07±0,88 ^{Aa}	14,43±0,58 ^{Aa}	44,71±1,2 ^{Bb}	46,7±1,88 ^{Ba}
P_MM	13,23±0,74 ^{ABb}	14,59±0,84 ^{Aa}	44,71±1,27 ^{Ba}	43,34±1,88 ^{Ba}
A_0	13,12±1,0 ^{ABa}	13,48±0,61 ^{Aa}	63,49±2,25 ^{Ab}	67,75±1,45 ^{Aa}
A_05	13,55±0,81 ^{ABa}	13,83±0,93 ^{Aa}	37,71±2,53 ^{Cb}	44,15±5,77 ^{Ba}
A	14,18±0,6 ^{Aa}	14,26±1,36 ^{Aa}	37,59±2,62 ^{Ca}	39,71±2,65 ^{Ca}

M – 0,005% dodatku ekstraktu, _D – 0,01% dodatku ekstraktu, _MM – 0,0015% dodatku ekstraktu, _JW – 0,1% dodatku ekstraktu, L – ekstrakt z liści porzeczki czarnej, P – ekstrakt z papryki czerwonej, W – ekstrakt z wierzbowki kiprzyca, A_0 – brak dodatku azotanu (III) sodu, A_05 – dodatek 50 mg/kg azotanu (III) sodu, A – dodatek 100 mg/kg azotanu (III) sodu. Wartości oznaczone różnymi małymi literami są statystycznie różne ($p < 0,05$) w tym samym wierszu w obrębie danego parametru i danej próby. Wartości oznaczone różnymi dużymi literami są statystycznie różne ($p < 0,05$) w tej samej kolumnie w obrębie danego parametru

± – błąd standardowy

Tabela 2. Całkowita zmiana barwy (ΔE) w konserwach mięsnych podczas przechowywania (60 dni, 4°C)**Table 2.** Total color change (ΔE) in canned meat during storage (60 days, 4°C)

ΔE						
Dodatek	Azotan III sodu					
Próba	A_0 vs A_05		A_05 vs A		A_0 vs A	
0 dni	6,83±1,29		3,03±1,6		7,13±0,89	
60 dni	6,32±1		3,37±0,91		7,38±0,81	
Ekstrakt	liście czarnej porzeczki					
Próba	L_M vs L_D		L_D vs L_MM		L_M vs L_MM	
0 dni	3,98±2,59		3,49±2,18		3,5±1,64	
60 dni	4,46±2,9		2,73±1,52		4,57±3,67	
Ekstrakt	czerwona papryka					
Próba	P_M vs P_D		P_D vs P_MM		P_M vs P_MM	
0 dni	2,98±1,45		2,06±1,24		2,56±1,01	
60 dni	2,98±1,18		2,63±0,97		3,65±2,04	
Ekstrakt	wierzbówka kiprzyca					
Próba	W_M vs W_D	W_M vs W_MM	W_M vs W_JW	W_D vs W_MM	W_D vs W_JW	W_MM vs W_JW
0 dni	2,76±1,31	3,4±2,32	5,08±2,5	3,22±2,25	4,73±2,13	3,23±1,17
60 dni	2,9±1,06	3,12±1,74	2,83±1,77	4,31±2,63	2,83±0,92	3,57±2,07

M – 0,005% dodatku ekstraktu, _D – 0,01% dodatku ekstraktu, _MM – 0,0015% dodatku ekstraktu, _JW – 0,1% dodatku ekstraktu, L – ekstrakt z liści porzeczki czarnej, P – ekstrakt z papryki czerwonej, W – ekstrakt z wierzbówki kiprzyicy, A_0 – brak dodatku azotanu (III) sodu, A_05 – dodatek 50 mg/kg azotanu (III) sodu, A – dodatek 100 mg/kg azotanu (III) sodu.

± – błąd standardowy

Tabela 3. Zmiana w intensywności barwy peklowanej, zawartość nitrozylomiochromogenu, procentowej zawartości metmyoglobiny w konserwie mięsnej podczas przechowywania (60 dni, 4°C)

Table 3. Change in the intensity of the cured color, the amount of nitrosylmyochromogen, the percentage of metmyoglobin in the canned meat during storage (60 days, 4°C)

Próba	Parametr					
	Intensywność barwy mięsa peklowanego [650/750 nm]		Zawartość nitrozylomiochromogenu [560/500 nm]		Zawartość metmyoglobiny [%]	
	0	60	0	60	0	60
L_M	2,05±0,16 ^{ABa}	2,18±0,18 ^{Aa}	0,89±0,01 ^{Aa}	0,89±0,01 ^{Aa}	31,16±2,86 ^{Ba}	30,15±4,0 ^{Ba}
L_D	2,1±0,19 ^{ABa}	2,06±0,14 ^{Aa}	0,89±0,02 ^{Aa}	0,9±0,01 ^{Ba}	30±3,6 ^{Ba}	31,8±2,71 ^{ABa}
L_MM	2,12±0,17 ^{ABa}	2,07±0,18 ^{Aa}	0,89±0,01 ^{Aa}	0,89±0,02 ^{Ba}	29,71±3,61 ^{Ba}	32,52±4,61 ^{ABa}
W_M	2,04±0,13 ^{ABb}	2,19±0,14 ^{Aa}	0,9±0,01 ^{Aa}	0,89±0,01 ^{Ba}	31,26±2,16 ^{Ba}	27,33±3,69 ^{Bb}
W_D	1,99±0,12 ^{Bb}	2,22±0,18 ^{Aa}	0,91±0,01 ^{Aa}	0,89±0,02 ^{Bb}	31,3±2,61 ^{Ba}	27,30±3,69 ^{Bb}
W_MM	2,07±0,13 ^{ABa}	2,15±0,1 ^{Aa}	0,9±0,01 ^{Aa}	0,9±0,01 ^{Ba}	28,69±2,86 ^{Ba}	29,16±2,6 ^{Ba}
W_JW	2,11±0,19 ^{ABa}	2,1±0,09 ^{Aa}	0,91±0,02 ^{Aa}	0,92±0,01 ^{Aa}	27,88±4,18 ^{Ba}	28,04±2,95 ^{Ba}
P_M	2,0±0,17 ^{Ba}	2,0±0,17 ^{Aa}	0,9±0,02 ^{Aa}	0,9±0,02 ^{Aa}	34,8±2,7 ^{Aa}	34,79±2,7 ^{Aa}
P_D	2,1±0,07 ^{ABa}	2,06±0,07 ^{Aa}	0,9±0,01 ^{Aa}	0,9±0,01 ^{Aa}	33,16±1,71 ^{ABa}	33,05±1,79 ^{Aa}
P_MM	1,98±0,08 ^{Bb}	2,13±0,09 ^{Aa}	0,9±0,01 ^{Aa}	0,9±0,00 ^{Aa}	35,16±2,03 ^{Aa}	32,1±2,6 ^{Ab}
A_0	1,5±0,08 ^{Ca}	1,42±0,04 ^{Cb}	0,89±0,02 ^{Ab}	0,93±0,01 ^{Aa}	36,6±3,13 ^{Aa}	36,5±2,8 ^{Aa}
A_05	2,17±0,15 ^{ABa}	2,1±0,2 ^{Aa}	0,89±0,03 ^{Aa}	0,89±0,02 ^{Ba}	30,00±2,68 ^{Ba}	29,87±3,56 ^{Ba}
A	2,23±0,1 ^{Aa}	2,2±0,16 ^{Aa}	0,089±0,01 ^{Aa}	0,89±0,01 ^{Ba}	29,23±2,33 ^{Ba}	29,41±2,42 ^{Ba}

M – 0,005% dodatku ekstraktu, _D – 0,01% dodatku ekstraktu, _MM – 0,0015% dodatku ekstraktu, _JW – 0,1% dodatku ekstraktu, L – ekstrakt z liści porzeczki czarnej, P – ekstrakt z papryki czerwonej, W – ekstrakt z wierzbowki koprzyzycy, A_0 – brak dodatku azotan(III) sodu, A_05 – dodatek 50 mg/kg azotan(III) sodu, A – dodatek 100 mg/kg azotan(III) sodu. Wartości oznaczone różnymi małymi literami są statystycznie różne (p < 0,05) w tym samym wierszu w obrębie danego parametru i danej próby. Wartości oznaczone różnymi dużymi literami są statystycznie różne (p < 0,05) w tej samej kolumnie w obrębie danego parametru

± – błąd standardowy

Wnioski

Niniejsze doświadczenie wykazało, że możliwe jest ograniczenie stosowania azotanu (III) sodu w produkcji modelowej konserwy mięsnej sterylizowanej przy równoczesnym zastosowaniu ekstraktów roślinnych. Intensywność barwy mięsa peklowanego, we wszystkich próbach, z wyjątkiem bezazotanowej, była na zbliżonym poziomie (średnia dla wariantów zawierających ekstrakty z liści porzeczki – 2,1, wierzbówki 2,17 i papryki – 2,06). Pomimo że papryka stanowi dobre źródło pigmentów, dodatek tego ekstraktu nie przyczynił się do uzyskania barwy zbliżonej do prób z dodatkiem azotanów – próby z papryką cechowały się wysoką wartością MetMb oraz parametru h° . Najbardziej optymalnym ekstraktem okazał się dodatek ekstraktu z wierzbówki kiprzyicy – po 60 dniach przechowywania odnotowano wzrost parametru C^* w próbach; ponadto, zawartość metmioglobiny oraz intensywność barwy mięsa peklowanego była zbliżona do prób z dodatkiem azotanu (III) sodu.

Podziękowania

Serdeczne podziękowania Autorzy kierują do dr hab. Małgorzaty Materskiej za udostępnienie ekstraktów roślinnych, które zastosowano do przeprowadzenia badań.

Projekt został sfinansowany w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Regionalna Inicjatywa Doskonałości” w 2019–2022 roku, projekt o numerze 029/RID/2018/19 o kwocie finansowania 11 927 330,00 PLN

Literatura

- Alahakoon A.U., Jayasena D.D., Ramachandra S., Jo Ch. 2015. Alternatives to nitrite in processed meat: Up to date. *Trends in Food Science & Technology*, 45, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.05.008>
- AMSA. 2012. American Meat Science Association. Meat color measurements guidelines. Champaign, Illinois, USA, 43–49.
- Arimboor R., Natarajan R.B., Ramakrishna K. 2015. Red pepper (*Capsicum annuum*) carotenoids as a source of natural food colors: analysis and stability – a review. *Journal of Food Science and Technology*, 52(3), 1258–1271. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1260-7>
- Bázan-Lugo E., García-Martínez I., Alfaro-Rodríguez R.H., Totosa A. 2012. Color compensation in nitrite-reduced meat batters incorporating paprika or tomato paste. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 1627–1632. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4748>
- Baenas N., Belović M., Ilic N., Moreno D.A., García-Viguer C. 2019. Industrial use of pepper (*Capsicum annuum* L.) derived products: Technological benefits and biological advantages. *Food Chemistry*, 274, 872–885. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.047>

- Bekhit A.E.D., Faustman C. 2005. Metmyoglobin reducing activity. *Meat Science*, 71, 407–439.
- De Mey E., De Maere H., Paelinck H., Fraeye I. 2017. Volatile N-nitrosamines in meat products: Potential precursors, influence of processing, and mitigation strategies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57, 13, 2909–2923. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1078769>
- Deepa N., Kaur C., George B., Singh B., Kapoor H.C. 2007. Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) genotypes during maturity. *LWT – Food Science and Technology*, 40, 121–129.
- European Food Safety Authority. Re-evaluation of potassium nitrite (E 249) and sodium nitrite (E 250) as food additives. 2017. <https://doi.org/10.2903/j.efa.2017.4786>
- Food Chain Evaluation Consortium. Study on the monitoring of the implementation of directive 2006/52/EC as regards the use of nitrites by industry in different categories of meat products. 2016.
- Gassara F., Kouassi A.P., Brar S.K., Belkacemi K. 2016. Green Alternatives to Nitrates and Nitrites in Meat-based Products. A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56, 13, 2133–2148. <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.812610>
- Granica S., Piwowarski J.P., Czerwińska M.E., Kis A.K. 2014. Phytochemistry, pharmacology and traditional uses of different *Epilobium* species (Onagraceae): A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 156, 316–346.
- Gryszczyńska A., Dreger M., Piasecka A., Kachlicki P., Witaszak N., Sawikowska A., Ożarowski M., Opala B., Łowicki Z., Pietrowiak A., Miklaś M., Mikołajczak P.Ł., Wielgus K. 2018. Qualitative and quantitative analyses of bioactive compounds from *ex vitro Chamaenerion angustifolium* (L.) (*Epilobium angustifolium*) herb in different harvest times. *Industrial Crops & Products*, 123, 208–220.
- Hevesi B.T., Houghton P.J., Habtemariam S., Kéry Á. 2009. Antioxidant and Antiinflammatory Effect of *Epilobium parviflorum* Schreb. *Phytotherapy Research*, 23, 719–724.
- Hunt R.W.G. 1987. A model of colour vision for predicting colour appearance in various viewing conditions. *Color Research & Application*, 12(6), 297–314.
- Liu P., Kallio H., Yang B. 2014. Flavonol glycosides and other phenolic compounds in buds and leaves of different varieties of black currant (*Ribes nigrum* L.) and changes during growing season. *Food Chemistry*, 160, 180–189.
- Lorenzo J.M., Pateiro M., Domínguez R., Barba F.J., Putnik P., Kovačević D.B., Shpigelman A., Granato D., Franco D. 2018. Berries extracts as natural antioxidants in meat products: A review. *Food Research International*, 106, 1095–1104. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.005>
- Luciano G., Monahan F.J., Vasta V., Biondi L., Lanza M., Priolo A. 2009. Dietary tannins improve lamb meat colour stability. *Meat Science*, 81, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.07.006>
- Materska M. 2014. Bioactive phenolics of fresh and freeze-dried sweet and semi-spicy pepper fruits (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Functional Foods*, 7, 269–277.
- Mokrzycki W., Tatol M. 2011. Color difference Delta E – A survey. Article in *Machine Graphics and Vision*, 1–28.

- Nowak A., Czyżowska A., Efenberger M., Krala L. 2016. Polyphenolic extracts of cherry (*Prunus cerasus* L.) and blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) leaves as natural preservatives in meat products. *Food Microbiology*, 59, 142–149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2016.06.004>
- Parthasarathy D.K., Bryan N.S. 2012. Sodium nitrite: The “cure” for nitric oxide insufficiency. *Meat Science*, 92, 274–279.
- Paunović S.M., Mašković P., Nikolić M., Miletić R. 2017. Bioactive compounds and antimicrobial activity of black currant (*Ribes nigrum* L.) berries and leaves extract obtained by different soil management system. *Scientia Horticulturae*, 222, 69–75.
- Riazi F., Zeynali F., Hoseini E., Behmadi H., Savadkoobi S. 2016. Oxidation phenomena and color properties of grape pomace on nitrite-reduced meat emulsion systems. *Meat Science*, 121, 350–358. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2016.07.008>
- Ribeiro J.S., Santos M.J.M.C., Silvac L.K.R., Pereirab L.C.L., Santos I.A., da Silva Lannes S.C., da Silva M.V. 2019. Natural antioxidants used in meat products: A brief review. *Meat Science*, 148, 181–188.
- Rivera N., Bunning M., Marti J. 2019. Uncured-Labeled Meat Products Produced Using Plant-Derived Nitrates and Nitrites: Chemistry, Safety, and Regulatory Considerations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 8074–8084. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01826>
- Reya A.I., Hopiab A., Kivikarib R., Kahkonen M. 2005. Use of natural food/plant extracts: cloudberry (*Rubus chamaemorus*), beetroot (*Beta vulgaris* “Vulgaris”) or willow herb (*Epilobium angustifolium*) to reduce lipid oxidation of cooked pork patties. *LWT – Food Science and Technology*, 38, 363–370.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności.
- Ryu K.S., Shim K.S., Shin D. 2014. Effect of Grape Pomace Powder Addition on TBARS and Color of Cooked Pork Sausages during Storage. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 34, 2, 200–206. <http://dx.doi.org/10.5851/kosfa.2014.34.2.200>
- Saláková A. 2012. Instrumental measurement of texture and color of meat and meat products. *Maso – International. Journal of Food Science and Technology*, 2, 107–114.
- Tapp III W.N., Yancey J.W.S., Apple J.K. 2011. How is the instrumental color of meat measured? *Meat Science*, 89, 1–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.11.021>.
- Wójciak K.M., Dolatowski Z.J. 2015. Effect of acid whey on nitrosylmyoglobin concentration in uncured fermented sausage. *LWT – Food Science and Technology*, 64, 713–719.
- Vagiri M., Ekholm A., Andersson S.C., Johansson E., Rumpunen K. 2012. An Optimized Method for Analysis of Phenolic Compounds in Buds, Leaves, and Fruits of Black Currant (*Ribes nigrum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 10501–10510. <http://dx.doi.org/10.1021/jf303398z>
- Vagiri M., Conner S., Stewart D., Andersson S.C., Verrall S., Johansson E., Rumpunen K. 2015. Phenolic compounds in blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) leaves relative to leaf position and harvest date. *Food Chemistry*, 172, 135–142.
- Yancey J.W.S., Kropf D.H. 2008. Instrumental reflectance values of fresh pork are dependant on aperture size. *Meat Science*, 79, 734–739. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.11.006>

Summary

The aim of this study was to evaluate the effect of freeze-dried plant extracts addition to sterilized canned pork with reduced amount of sodium (III) nitrite to 50 mg/kg on the color during 60 days of refrigerated storage (4°C). The percentage content of metmyoglobin, the nitrosation index and the color intensity of cured meat were calculated. The color parameters in the CIE L*, a*, b* system, color angle (h°) and its intensity (C*) were investigated and the differences in color (ΔE) between the test variants were determined. All samples (except for the nitrite-free sample) were characterized by the typical color of cured meat. The samples with the addition of sweet red paprika extract showed the highest content (over 32%) of metmyoglobin. The extract of willowherb (*E. augustifolium*) turned out to be the most optimal addition to canned meat.

Wpływ odmiany i typu produktu na barwę przecierowych soków pomidorowych

Piotr Gębczyński, Emilia Bernaś, Jacek Słupski

Katedra Technologii Produktów Roślinnych i Higieny Żywności,
Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. W pomidorowych sokach przecierowych otrzymanych z odmian o różnej użyteczności oceniono wpływ pozostawienia w produkcji nasion i rozdrobnionych skórek na ich barwę ocenianą wizualnie i instrumentalnie. Wykazano, że zarówno typ produktu, otrzymanego z samego miąższu lub z całych pomidorów, jak i odmiana miały znaczący wpływ na barwę. Dodatkowo w ocenie wizualnej wykazano, że pozostawione skórki i nasiona spowodowały powstanie nietypowego i niejednolitego wybarwienia.

Słowa kluczowe: pomidor • sok przecierowy • barwa

Wstęp

Pomidory są najważniejszym gatunkiem warzyw uprawianych na skalę przemysłową. W ostatnim pięcioleciu ich produkcja na świecie stanowiła około 60%, a w Europie 25% ilości wszystkich warzyw świeżych [Eurostat 2020; FAO 2020]. Z kolei sok pomidorowy jest najważniejszym sokiem warzywnym na światowych rynkach i często jedynym ujmowanym w statystykach [FAO 2020].

Ze względu na właściwości surowca, sok oraz inne przetwory z pomidorów otrzymane z ich miąższu odznaczają się licznymi walorami żywieniowymi i prozdrowotnymi. Cechy te są kształtowane przez obecność w pomidorach składników aktywnych biologicznie, w tym witamin, karotenoidów, związków fenolowych, składników mineralnych i błonnika [Gębczyński i in. 2016; Bojarska i in. 2020]. Nie mniej ważnymi kryteriami dla konsumentów są także cechy sensoryczne żywności. W produktach pomidorowych barwa jest jednym z najważniejszych parametrów tego typu [Frez-Munoz i in. 2016]. Stwierdzono, że wrażenia wzrokowe związane z odbiorem barwy

mogą mieć wpływ na postrzeganie aromatu produktu [Garber i in. 2016]. Dodatkowo, cechy sensoryczne, w tym przede wszystkim barwa i aromat, mogą być także pomocne w kształtowaniu pożądanых nawyków żywieniowych, w zakresie zwiększenia spożycia warzyw. Wykazano, że pomidory, a także marchew, dynia i kukurydza, należą do najchętniej spożywanych warzyw przez dzieci w wieku szkolnym [Raggio i Gambaro 2018].

Nie tylko miąższ, ale także wytloki z pomidorów, skórki i nasiona, zawierają wiele cennych składników i mogą być zastosowane do wzbogacania innych produktów spożywczych, np. chleba [Concha-Mayer i in. 2019] i olejów roślinnych [Nour i in. 2018]. Również produkty pomidorowe, np. keczupy, można z powodzeniem wzbogacać w wytloki pomidorowe [Torbica i in. 2016]. Celem pracy było sprawdzenie na przykładzie trzech odmian pomidorów, jak pozostawienie w produkcie finalnym nasion i skórek wpływa na barwę jednoskładnikowych soków przecierowych.

Materiał i metody

Materiał

Materiał badawczy stanowiły trzy odmiany pomidorów: Bersola, Caspar F1 i Dyno F1. Pierwsza miała tradycyjny kulisty kształt, a dwie pozostałe były odmianami określanymi popularnie na rynku polskim jako typ lima – o wydłużonym kształcie owoców. Surowiec pozyskiwano bezpośrednio od wyspecjalizowanych producentów pomidorów z województwa świętokrzyskiego i małopolskiego. Z wymienionych odmian pomidorów otrzymano dwa typy soków przecierowych: typ PI – sok o charakterze typowego soku przecierowego otrzymany przez przetarcie przez sito (oczko 1 mm) rozdrobnionych i rozparzonych ($70\pm 2^{\circ}\text{C}$, 30 min.) pomidorów, z odrzuceniem skórek i nasion; typ PII – sok powstały przez zhomogenizowanie całych pomidorów i ich rozparzenie ($70\pm 2^{\circ}\text{C}$, 30 min.). Soki pasteryzowano ($94\text{--}96^{\circ}\text{C}$, 12 min.) w butelkach szklanych (300 cm³, twist-off).

Metody

Barwę oceniono za pomocą metody profilowania sensorycznego, oceny organoleptycznej oraz instrumentalnego pomiaru jej parametrów w układzie CIELAB. W ocenie profilu barwy obiektów badawczych (surowiec, soki) wykorzystano metodę analizy profilowania sensorycznego [PN-ISO 11035:1999]. Zasada metody polega na wyborze odpowiednich deskryptorów dających maksimum informacji na temat cech sensorycznych ocenianego produktu, w celu ustalenia profilu sensorycznego. Ocena była prowadzona przez zespół składający się z pięciu odpowiednio przeszkolonych osób. Każdy deskryptor oceniano w skali od 0 do 5.

Organoleptyczną ocenę ogólną barwy świeżych pomidorów i soków przecierowych bezpośrednio po wyprodukowaniu wykonano za pomocą metody 5-punktowej (od 1 do 5) [Baryłko-Pikielna i Matuszewska 2014]. W ocenie obiektów doświadczenia uwzględniono przede wszystkim jednoczesną ocenę intensywności i pożądalności barwy, zgodnie ze skalą opisującą barwę jako: 1 – obca, 2 – mało intensywna i mało pożądana, zmieniona w wyniku przetwarzania, 3 – średnio intensywna i średnio pożądana, z oznakami procesu przetwarzania, 4 – intensywna i pożądana, 5 – bardzo intensywna i bardzo pożądana.

Instrumentalną metodę pomiarów parametrów barwy przeprowadzono za pomocą wielofunkcyjnego spektrofotometru stacjonarnego Minolta CM-3500d, z programem SpectraMagic do zbierania i obróbki danych (Konica Minolta, Japonia). Na podstawie pomiaru wyznaczono podstawowe parametry układu CIELAB: L^* – jasność próbki, $(+)a^*$ – udział barwy czerwonej, $(+)b^*$ – udział barwy żółtej, C^* ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0.5}$) – nasycenie barwy, h^* ($h^* = \arctg(b^*/a^*)$) – ton (odcień) barwy [Anonim 2007] oraz ΔE^* ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{0.5}$) – różnica barwy [Anonim 2006].

Analiza statystyczna

W celu oceny oddziaływania czynników doświadczenia (odmiana, typ produktu) na parametry barwy wykonano dwuczynnikową analizę wariancji. Jednorodne grupy średnich wyodrębniono przy użyciu testu HSD Tukeya, na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ [Mądry 2003; Łomnicki 2011].

Wyniki i dyskusja

W ocenie barwy metodą profilowania sensorycznego w świeżych pomidorach i w obu typach soku pomidorowego wyodrębniono trzy deskryptory barwy: czerwony, pomarańczowy i żółty (tabela 1). Wszystkie oceniane odmiany były typowymi odmianami pomidorów, które w stanie pełnej dojrzałości wybarwiają się na kolor czerwony. Dlatego w surowcu najbardziej intensywna była barwa czerwona. Dyno F1, odmiana o typowym przeznaczeniu przetwórczym, która charakteryzuje się intensywnym czerwonym wybarwieniem skórki, podługowatym kształtem i niewielką komorą nasienną, uzyskała w skali 5-punktowej najwyższą ocenę za barwę czerwoną – 4,8 p. Zbliżoną, nieco niższą ocenę otrzymała podobna odmiana Caspar F1. Natomiast w odmianie Bersola, o użytkowości określanej jako uniwersalna, ta ocena (4,1 p.) była już istotnie mniejsza. Pozostałym dwóm deskryptorom, pomarańczowemu i żółtemu, przyznano znacznie niższe oceny, które nie przekraczały 1,2–1,4 p. – pomarańczowy w odmianie Caspar F1 i Bersola. Pomidor Dyno F1 ten wyróżnik, a także deskryptor barwy żółtej, miał na najniższym poziomie. W surowcu w każdej

odmianie ocena barwy żółtej była o 0,2–0,3 p. mniejsza niż barwy pomarańczowej.

Soki przecierowe uzyskane z poszczególnych odmian różniły się niewiele w ocenie każdego z deskryptorów barwy, zarówno między sobą, jak i w porównaniu z surowcem. W większości przypadków były to różnice nieistotne statystycznie (tabela 1). Wyjątki dotyczyły barwy czerwonej w typowym soku przecierowym, pozbawionym skórek i nasion, z pomidora Caspar F1 (CPI), którą oceniono o 0,4 p. niżej niż surowiec (CS) i sok z całych owoców (CPII), oraz barwy żółtej, która silniej zaznaczyła się w soku z całych pomidorów Bersola. Sok BPII uzyskał o 0,4 p. większą ocenę tego deskryptora niż wyjściowy surowiec. Dwuczynnikowa analiza wariancji nie wykazała współdziałania czynników doświadczenia – odmiany i rodzaju produktu – na żaden z omawianych deskryptorów barwy.

Tabela 1. Ocena barwy pomidorów świeżych i soków pomidorowych metodą profilowania sensorycznego¹

Table 1. Color assessment of fresh tomatoes and tomato juices by sensory profiling method¹

Obiekt		Deskryptor barwy		
odmiana	surowiec / sok	czerwony ²	pomarańczowy ²	żółty ²
Bersola	Surowiec (BS)	4,1±0,2 ^{aA}	1,4±0,4 ^b	1,1±0,2 ^{bA}
	Sok 1 (BPI)	4,1±0,2 ^{aA}	1,6±0,4 ^c	1,3±0,3 ^{bAB}
	Sok 2 (BPII)	4,3±0,3 ^{aA}	1,8±0,3 ^b	1,5±0,0 ^{bB}
Caspar F ₁	Surowiec (CS)	4,6±0,2 ^{bB}	1,2±0,3 ^b	0,9±0,2 ^{aA}
	Sok 1 (CPI)	4,2±0,3 ^{aA}	1,1±0,2 ^b	0,8±0,3 ^{aA}
	Sok 2 (CPII)	4,6±0,2 ^{bB}	1,2±0,3 ^a	1,1±0,2 ^{aA}
Dyno F ₁	Surowiec (DS)	4,8±0,3 ^{bA}	0,8±0,3 ^a	0,6±0,2 ^{aA}
	Sok 1 (DPI)	4,5±0,4 ^{bA}	0,6±0,2 ^a	0,8±0,3 ^{aA}
	Sok 2 (DPII)	4,8±0,3 ^{bA}	0,9±0,2 ^a	0,9±0,3 ^{aA}

¹ Średnie (± SD, n = 5) oznaczone różnymi literami różnią się istotnie (p < 0,05), małe litery dotyczą czynnika odmianowego, a wielkie litery czynnika rodzaju produktu,

² brak było współdziałania czynników doświadczenia (p > 0,05)

Barwę materiału badawczego, tj. surowca i soków przecierowych, poddano także ocenie organoleptycznej (tabela 2). Ocena ta miała dotyczyć przede wszystkim intensywności oraz pożądalności przez konsumentów. Wyniki oceny okazały się w znacznym stopniu zbieżne z wynikami analizy profilowania sensorycznego omówionymi powyżej. Świeże, intensywnie wybarwione na kolor czerwony pomidory Dyno F1 uzyskały maksimum punktów w skali 5-punktowej. Nieznacznie niższą

ocenę (4,8 p.) przypisano odmianie Caspar F1. Istotnie mniej uzyskały pomidory Bersola. W tym ostatnim przypadku oceniający wskazywali na mniej intensywną barwę czerwoną, o pomarańczowym odcieniu. Bersola była odmianą, która miała nie tylko słabiej wybarwioną skórkę, ale także większe komory nasienne, a przez to więcej słabo wybarwionego serum otaczającego nasiona.

Tabela 2. Ocena organoleptyczna barwy trzech odmian pomidorów świeżych i soków pomidorowych^{1, 2}

Table 2. Organoleptic evaluation of the color of three varieties of fresh tomatoes and tomato juices^{1, 2}

Obiekt	Bersola (B)	Caspar F ₁ (C)	Dyno F ₁ (D)
Surowiec (S)	4,5±0,1 ^{ab}	4,8±0,8 ^{bb}	5,0±0,0 ^{bb}
Sok 1 (PI)	4,4±0,1 ^{ab}	4,8±0,2 ^{bb}	4,8±0,3 ^{bb}
Sok 2 (PII)	3,8±0,5 ^{aA}	4,3±0,2 ^{bA}	4,4±0,2 ^{bA}

¹ Średnie (± SD, n = 5) oznaczone różnymi literami różnią się istotnie (p < 0,05), małe litery dotyczą czynnika odmianowego, a wielkie litery czynnika rodzaju produktu,

² brak było współdziałania czynników doświadczenia (p > 0,05)

Ocena organoleptyczna barwy soków przecierowych uzyskanych z każdej odmiany pomidorów skutkowała niższymi ocenami niż te, które uzyskał surowiec wyjściowy, z wyjątkiem soku CPI, w którym takich różnic nie wykazano. W pozostałych dwóch sokach uzyskanych zgodnie z typową technologią, z odrzuceniem nasion i skórek (BPI i DPI), różnice w porównaniu do surowca były nieistotne statystycznie. Natomiast produkt, w którym pozostawiono nasiona i rozdrobnioną skórkę, w porównaniu do surowca i do soku typowego, uzyskał noty znacznie niższe, o 0,4 p. w soku z odmiany Dyno F1, 0,5 p. w odmianie Caspar F1 i 0,6 p. w odmianie Bersola. W ostatnim produkcie ocena końcowa była nawet niższa niż 4 p. w skali 5-punktowej. Na to statystycznie istotne obniżenie ocen w soku o zmienionym sposobie wytwarzania miało wpływ przede wszystkim pozostawienie nasion. Nasiona pomidora, które mają kremowo-żółte zabarwienie, były wyraźnie widoczne w soku i skutkowały jego niejednorodnym wyglądem. Ten fakt był negatywnie odbierany przez panelistów. Również kawałki skórki były widoczne w omawianym typie soku, jednak nie odróżniały się one tak bardzo od cząstek rozdrobnionego miąższu, który stanowi główną część produktu, jak nasiona. Poza tym barwą były zbliżone do barwy miąższu. Pomimo takiego zróżnicowania w odbiorze barwy omawianych produktów, soki, w których pozostawiono nasiona i skórki, otrzymane z pomidorów Caspar F1 i Dyno F1 oceniono wysoko, powyżej 80% oceny maksymalnej. Ponieważ każdy z czynników doświadczenia wykluczał jeden i ten sam obiekt z grupy średnich jednorodnych, w dwuczynnikowej analizie wariancji nie wykazano ich współdziałania.

Wyniki instrumentalnego pomiaru barwy surowca i soków przecierowych bezpośrednio po wyprodukowaniu wykazały, że największą jasnością charakteryzowała się odmiana Bersola (tabela 3). Jak wykazano powyżej, dominujący czerwony deskryptor barwy ocenianych pomidorów był najmniej intensywny w owocach tej odmiany. Główną przyczyną była prawdopodobnie najmniejsza zawartość karotenoidów w owocach tej odmiany [Gwóźdź 2018]. Z kolei większa intensywność czerwonego zabarwienia w owocach pozostałych odmian zapewne przyczyniła się do znacząco mniejszych wartości parametru L^* . We wszystkich omawianych odmianach pomidora surowiec odznaczał się najjaśniejszą barwą, gdyż parametr L^* był w każdym przypadku istotnie większy niż w produktach sokowych. Mimo to, że większość źródeł wskazuje na skórkę i warstwy miąższu bezpośrednio przylegające jako elementy gromadzące najwięcej barwników karotenoidowych [George i in. 2011; Mirondo i Barringer 2015], to zmniejszenie jasności soków mogło wiązać się także z usunięciem powietrza z produktu w procesie technologicznym. Powietrze obecne w przestrzeniach międzykomórkowych nieprzetworzonej tkanki roślinnej zmniejsza intensywność jej zabarwienia [Vogelmann 1993]. Interesujące było również porównanie barwy obu typów soków. W każdej odmianie soki wytworzone tradycyjną technologią były znacząco ciemniejsze, a różnice wynosiły 1,42–1,74 jednostki, w zależności od odmiany, przy wartościach $L^* = 36,17$ – $38,52$. Przy czym najmniejszą jasność miały soki PI z odmiany najbardziej czerwonej Dyno F1. Pomimo rozdrobnionej skórki produkty typu PII były jaśniejsze zapewne z powodu obecności w nich kremowo-żółtych nasion. Jak wykazano we wcześniej omówionej analizie sensorycznej, deskryptory barwy żółtej i pomarańczowej uzyskiwały największe wartości w tym typie soku.

Z oceną jasności oraz ocenami czerwonego i żółtego deskryptora barwy są zgodne także parametry a^* i b^* odnoszące się do oceny udziału barw odpowiednio czerwonej i żółtej ocenianych obiektów. W świeżych pomidorach Bersola oznaczono istotnie mniejszą wartość a^* niż w pomidorach Caspar F1 i Dyno F1. Również w produktach każdej odmiany soki typu PI miały wartości a^* na znacząco niższym poziomie niż soki PII. Podobne relacje występowały w odniesieniu do parametru b^* . Owoce ocenianych odmian różniły się znacząco w jego wartości, przed przetworzeniem i po przetworzeniu. Z kolei obecność nasion skutkowała jego największymi wartościami w sokach typu PII.

Istotnym parametrem instrumentalnego pomiaru barwy jest wielkość C^* , która obrazuje nasycenie i „czystość” barwy. Im mniejsze jego wartości, tym barwa jest bardziej „szara” i „brudna” [Zakrzewski 2011]. W doświadczeniu wykazano, że barwa pomidorów Caspar F1 i Dyno F1 miała wymienione cechy lepsze niż Bersola. W dwóch pierwszych odmianach, w sokach PI i PII, w porównaniu z surowcem, parametr C^* zmniejszył się znacząco, a w odmianie Bersola było tak tylko w przypadku soku PI. W wyniku tych zmian w soku PI wartość omawianego parametru nadal była korzystniejsza w dwóch pierwszych odmianach, a w soku PII różnice między odmianami uległy znacznemu zmniejszeniu.

Tabela 3. Parametry barwy pomidorów świeżych i soków pomidorowych w układzie CIELAB^{1, 2}
Table 3. Color parameters of fresh tomatoes and tomato juices in the CIELAB system^{1, 2}

Obiekt		L*	a*	b*	C*	h*
odmiana	surowiec / sok					
Bersola	Surowiec (BS)	38,77±0,15 ^{aB}	27,31±0,64 ^{aB}	12,84±0,21 ^{aA}	30,18±0,59 ^{aB}	25,19±0,59 ^{bA}
	Sok 1 (BPI)	37,10±0,06 ^{bA}	23,95±0,06 ^{aA}	13,76±0,09 ^{aB}	29,62±0,09 ^{aA}	29,87±0,12 ^{bB}
	Sok 2 (BPII)	38,52±0,07 ^{bB}	26,78±0,04 ^{aB}	15,92±0,10 ^{aC}	31,16±0,06 ^{aB}	30,73±0,17 ^{cC}
Caspar F ₁	Surowiec (CS)	41,07±0,56 ^{bC}	30,81±0,92 ^{bC}	13,49±0,30 ^{bA}	33,64±0,74 ^{bC}	23,67±1,06 ^{aA}
	Sok 1 (CPI)	36,57±0,04 ^{aA}	26,17±0,05 ^{bA}	14,24±0,06 ^{bB}	29,79±0,06 ^{aA}	28,55±0,55 ^{aB}
	Sok 2 (CPII)	38,31±0,28 ^{bB}	27,34±0,10 ^{aB}	15,77±0,11 ^{aC}	31,57±0,12 ^{aB}	29,98±0,16 ^{bC}
Dino F ₁	Surowiec (DS)	39,13±0,74 ^{aC}	30,92±0,71 ^{bC}	16,38±0,36 ^{cC}	34,99±0,78 ^{cC}	27,92±0,31 ^{cA}
	Sok 1 (DPI)	36,17±0,01 ^{aA}	26,46±0,07 ^{bA}	14,36±0,05 ^{bA}	30,10±0,08 ^{aA}	28,49±0,06 ^{aB}
	Sok 2 (DPII)	37,72±0,08 ^{aB}	28,47±0,13 ^{bB}	15,95±0,02 ^{aB}	32,64±0,11 ^{bB}	29,26±0,13 ^{aC}

¹ Średnie (± SD, n=5) oznaczone różnymi literami różnią się istotnie (p < 0,05), małe litery dotyczą czynnika odmianowego, a wielkie litery czynnika rodzaju produktu,

² współdziałanie czynników doświadczenia stwierdzono we wszystkich parametrach barwy (p < 0,05)

Wartość parametru h* pomidorów i produktów pomidorowych obrazuje oddalenie od tonu barwy czerwonej w stronę barwy żółtej. Jego wartości w odniesieniu do surowca i soków typu PII potwierdzają wcześniejsze obserwacje, mówiące o tym, że z odmian o intensywniejszym czerwonym kolorze Caspar F1 i Dyno F1 otrzymano soki bardziej czerwone. Z kolei w sokach typowych (PI) wymieniona prawidłowość miała odniesienie jedynie do produktu z odmiany Caspar F1, gdyż soki z pomidorów Dyno F1 miały wartości h* nieco większe, podobne jak z odmiany Bersola.

W analizie wariancji wykazano, że dla każdego ocenionego parametru układu CIELAB, oprócz oddziaływania pojedynczych czynników doświadczenia, odmiany i rodzaju produktu, istniało również ich istotne statystycznie współdziałanie.

Parametry L*, a* i b* wyznaczone w przestrzeni barw CIELAB umożliwiają również ocenę różnic w barwie różnych obiektów. W omawianym doświadczeniu porównano barwę tych samych obiektów doświadczalnych różniących się odmianą oraz różnych obiektów w obrębie każdej odmiany. Porównując te same obiekty, surowiec, sok PI i sok PII z różnych odmian, stwierdzono istnienie na ogół dużych różnic (tabela 4). W przypadku surowca były to różnice wyraźne ($\Delta E^* = 3,7-5,1$). W sokach omawiane różnice były mniejsze. Sok BPI od pozostałych (CPI i DPI) mógłby odróżnić niedoświadczony obserwator, gdyż ΔE^* zawierało się w przedziale 2-3,5, a soki CPI i DPI – doświadczony obserwator ($\Delta E^* < 2$). Natomiast w sokach typu PII

różnice były jeszcze mniejsze: między sokami BPII a CPII różnicy praktycznie nie było ($\Delta E^* = 0,7$), a sok DPII od pozostałych różnił się w zakresie pośrednim między wartościami ΔE^* określonymi dla doświadczonego i niedoświadczonego obserwatora ($\Delta E^* = 1,9-2,4$).

Tabela 4. Różnica barwy (ΔE^*) pomidorów świeżych i soków pomidorowych¹

Table 4. Color difference (ΔE^*) of fresh tomatoes and tomato juices¹

Obiekt	BS	BPI	BPII	CS	CPI	CPII	DS	DPI	DPII
BS	–	3,9	3,2	4,4	– ²	–	5,1	–	–
BPI	3,9	–	3,8	–	2,3	–	–	3,5	–
BPII	3,2	3,8	–	–	–	0,7	–	–	2,4
CS	4,4	–	–	–	6,7	5,1	3,7	–	–
CPI	–	2,3	–	6,7	–	2,6	–	1,8	–
CPII	–	–	0,7	5,1	2,6	–	–	–	1,9
DS	5,1	–	–	3,7	–	–	–	5,4	3,5
DPI	–	3,5	–	–	1,8	–	5,4	–	3,0
DPII	–	–	2,4	–	–	1,9	3,5	3,0	–

¹ Porównanie przeprowadzono w obrębie poszczególnych odmian (liczba podkreślona) i w obrębie typów produktów (liczba bez podkreślenia), symbole obiektów badawczych jak w tabelach 1 i 3,

² Nie porównywano różnych obiektów z pomidorów różnych odmian

Wnioski

Barwę pomidorów odmian o przeznaczeniu przemysłowym Dyno F1 i Caspar F1, w postaci surowca oraz po przetworzeniu na soki przecierowe, w ocenie profilowania sensorycznego oraz w ocenie sensorycznej oceniono istotnie lepiej niż ogólnoużytkowej odmiany Bersola. Soki, w których pozostawiono nasiona i rozdrobnione skórki (PII), ze względu na nietypowe i niejednolite wybarwienie uzyskały znacząco niższe oceny niż typowe soki pomidorowe (PI). W obydwu pierwszych analizach nie wykazano współdziałania czynników doświadczania, odmiany i obiektu badawczego, na oceniane cechy. Natomiast współdziałanie czynników doświadczania stwierdzono w instrumentalnej analizie barwy w układzie CIELAB. Wyliczona na podstawie zmierzonych instrumentalnie parametrów różnica (ΔE^*) wykazała, że bardziej różnicował barwę rodzaj obiektu badawczego w obrębie poszczególnych odmian niż odmiana w obrębie danego obiektu.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową

Literatura

- Anonim 2006. Barwa i jakość. Przewodnik. Heidelberg Polska Sp. z o.o., Warszawa.
- Anonim. 2020. Precise color communication. Color control from perception to interpretation. Konica Minolta, Inc. 2007. <https://www.konicaminolta.com/instruments/network/> [dostęp: 30.05.2020].
- Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I. 2014. Sensoryczne badania żywności. Podstawy – Metody – Zastosowania. Wydawnictwo PTTŻ, Kraków.
- Bojarska J.E., Piłat B., Majewska K.M., Sobiechowska D.A., Narwojsz A. 2020. Selected physical parameters and chemical compounds of different types of tomatoes. *Czech Journal of Food Sciences*, 38(1), 28–35.
- Concha-Mayer A.A., Durham C.A., Colonna A.E., Hasenbeck A., Saez B., Adams M.R. 2019. Consumer response to tomato pomace powder as an ingredient in bread: Impact of sensory liking and benefit information on purchase intent. *Journal of Food Science*, 84(2), 3774–3783.
- Eurostat. 2020. <https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do> [dostęp: 10.06.2020].
- FAO. 2020. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [dostęp: 10.06.2020].
- Frez-Munoz L., Steenbekkers (LPA) B., Fogliano V. 2016. The choice of canned whole peeled tomatoes is driven by different key quality attributes perceived by consumers having different familiarity with the product. *Journal of Food Science*, 81, S2899–S2996.
- Garber Jr. L.L., Hyatt E.M., Nafeesc L. 2016. The effects of analogous food color on perceived flavor: A factorial investigation. *Journal of Food Products Marketing*, 22(4), 486–500.
- George S., Tourniaire F., Gautier H., Goupy P., Rock E., Caris-Veirat C. 2011. Changes in the content of carotenoids, phenolic compounds and vitamin C during technical processing and lyophilisation of red and yellow tomatoes. *Food Chemistry*, 124, 1603–1611.
- Gębczyński P., Wójcik M., Skoczeń-Słupska R., Gwóźdź E., Korus A., Tabaszewska M., Słupski J. 2016. Wpływ sposobu otrzymywania na zawartość błonnika w przecierach pomidorowych. W: Rola procesów technologicznych w kształtowaniu jakości żywności. Red. A. Duda-Chodak i in. OM PTTŻ, Kraków, 5–13.
- Gwóźdź E. 2018. Wpływ zmian technologii wytwarzania na jakość wybranych produktów pomidorowych. Praca doktorska. Uniwersytet Rolniczy w Krakowie.
- Łomnicki A. 2011. Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników. PWN, Warszawa.
- Mądry W. 2003. Doświadczalnictwo. Doświadczenia czynnikowe. Fundacja „Rozwój SGGW”, Warszawa.
- Mirondo R., Barringer S. 2015. Improvement of flavor and viscosity in hot and cold break tomato juice and sauce by peel removal. *Journal of Food Science*, 8, 171–179.

- Noura V., Corbua A.R., Rotarua P., Karageorgouc I., Lalas S. 2018. Effect of carotenoids, extracted from dry tomato waste, on the stability and characteristics of various vegetable oils. *Grasas e Aceites*, e238. <https://doi.org/10.3989/gya.0994171>.
- PN-ISO 11035:1999. Analiza sensoryczna – Identyfikacja i wybór deskryptorów do ustalania profilu sensorycznego z użyciem metod wielowymiarowych.
- Raggio L., Gámbaro A. 2018. Study of the reasons for the consumption of each type of vegetable within a population of school-aged children. *BMC Public Health*, 18(1). <https://doi.org/10.1186/s12889-018-6067-4>.
- Torbica A., Belovic M., Mastilouic J., Kevresan A., Pestoric M., Skrobot D., Dapcevic Hadnadev T. 2016. Nutritional, rheological, and sensory evaluation of tomato ketchup with increased content of natural fibres made from fresh tomato pomace. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 299–309.
- Vogelmann T.C. 1993. Plant tissue optics. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 44, 231–251.
- Zakrzewski P. Reprodukacja i postrzeganie barw. 2011. <https://color-managment.blogspot.com/2011/09/reprodukcja-i-postrzeganie-barw.html> [dostęp: 09.06.2020].

Summary

In tomato puree juices obtained from cultivars of various utility, the influence of leaving seeds and crushed skins in the product on their colour was assessed visually and instrumentally. It was shown that both the product type, obtained from the pulp alone or whole tomatoes, and the cultivar had a significant effect on the colour. Additionally, the visual assessment showed that the skins and seeds left in the final product caused untypical, noticeable different and non-uniform colouring.

Wpływ wybranych zabiegów technologicznych na zmiany zawartości witaminy C w jarmużu kędzierzawym (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*)

Joanna Kapusta-Duch

Katedra Żywienia Człowieka i Dietetyki, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Celem pracy była ocena wpływu obróbki technologicznej (blanszowania, gotowania tradycyjnego i w piecu konwekcyjno-parowym) oraz zamrażalniczego składowania w dwóch rodzajach opakowań, na zmiany zawartości witaminy C w jarmużu kędzierzawym. Wszystkie zastosowane procesy technologiczne skutkowały obniżeniem zawartości ww. składnika, przy czym istotnie mniejsze zmiany wykazano w jarmużu gotowanym na parze niż w tradycyjny sposób w wodzie oraz składowanym zamrażalniczo w próżni niż w przechowywanym w workach strunowych (PE-LD).

Słowa kluczowe: jarmuż kędzierzawy • witamina C • obróbka kulinarno-technologiczna

Wprowadzenie

Warzywa kapustne (*Brassicaceae*) są chętnie spożywane niemalże na całym świecie. Wynika to głównie z ich walorów smakowych, a także z wysokiej zawartości składników biologicznie aktywnych oraz dużej, w porównaniu z innymi grupami warzyw, zasobności w składniki mineralne [Kapusta-Duch i in. 2016; Francisco i in. 2017].

Jarmuż (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) jest warzywem zaliczanym do tzw. superfood, ze względu na bardzo wysokie walory zdrowotne. Warzywo to jest także tanim i bardzo dobrym surowcem do zamrażania i konserwowania [Šamec i in. 2019].

Witamina C odgrywa zasadniczą rolę w pierwszej linii obrony organizmu przed stresem oksydacyjnym. Normalizuje ona ekspresję genu dysmutazy ponadtlenkowej

oraz katalazy, a także hamuje ekspresję genu izomerazy disiarczkowej, enzymu odpowiedzialnego za wzmożony wzrost komórek mięśni gładkich naczyń krwionośnych. W komórkach tych witamina C zmniejsza zawartość elastyny na poziomie transkrypcyjnym. Redukuje ona również ekspresję cząsteczek adhezyjnych w monocytach oraz wykazuje działanie cytoprotekcyjne, indukując ekspresję genu Bcl-2, poprawia funkcję śródbłonna w naczyniach wieńcowych i w tętnicy ramiennej u pacjentów z nadciśnieniem i z cukrzycą. Wysoki poziom witaminy C w spożywanej żywności może przyczynić się do zwiększonego wydalania kationów z moczem, w tym także kationów metali ciężkich [Davey i in. 2000; Antoniadou i in. 2003].

Witamina C należy do najmniej trwałych witamin: jest wrażliwa na ogrzewanie, obecność tlenu i jonów metali ciężkich. Jej rozpad przyspieszają: środowisko alkaliczne lub obojętne, suszenie, naświetlanie promieniami ultrafioletowymi oraz niektóre związki chemiczne. Enzymy z grupy oksydaz (askorbinaza, peroksydaza, polifenolooksydaza) przyspieszają utlenianie kwasu askorbinowego. Działanie kwaśnego środowiska (poniżej pH 5) i niska temperatura, a zwłaszcza zamrażanie, hamują działanie askorbinazy, a tym samym hamują rozkład witaminy C [Soares i in. 2017]. Obecność składników o działaniu antyoksydacyjnym w żywności, głównie jako substancji naturalnie w niej występujących, może wiązać się z przedłużeniem jej trwałości, a także z zachowaniem lub zwiększeniem wartości żywieniowej czy prozdrowotnej.

Ważnymi parametrami w kształtowaniu jakości produktów są warunki ich składowania i przechowywania. Niezmiernie ważnym aspektem jest dobór odpowiedniego materiału i formy opakowania, uwzględniających indywidualne cechy fizykochemiczne przechowywanego produktu. Duże znaczenie mają właściwości barierowe użytych materiałów opakowaniowych, szczególnie wobec pary wodnej, tlenu i innych substancji. Na całym świecie prowadzone są badania mające na celu znalezienie takiej metody przechowywania żywności, która byłaby korzystna, zarówno z żywieniowego, jak i ekonomicznego punktu widzenia [Ambrosone i Tang 2009].

Jarmuż jest dostępny w handlu w całości, poszatkowany i paczkowany oraz w postaci mrożonek, soków lub kiełków. Może być on spożywany w różnej formie, nie tylko po ugotowaniu, ale także na surowo jako składnik smoothie, po zblanszowaniu jako dodatek do dań lub po upieczeniu w formie chipsów [Bąk-Sypień i in. 2017]. Obróbka kulinarna wpływa znacząco na tkanki roślinne i obecne w nich związki oraz prowadzi do zmian w jakości zdrowotnej żywności. Jakość gotowanych warzyw zależy od stanu surowca, parametrów i metod obróbki. Zamrażanie jest jedną z najprostszych, najszybszych, najbardziej uniwersalnych i najwygodniejszych metod utrwalania żywności.

Celem pracy była ocena wpływu podstawowych metod kulinarno-technologicznych, tj. gotowania tradycyjnego w wodzie oraz w piecu konwekcyjno-parowym, blanszowania, a także 3-miesięcznego zamrażalniczego składowania w różnych rodzajach opakowań na zmiany zawartości witaminy C w jarmużu kędzierzawym.

W niniejszych badaniach oceniono i porównano także wpływ powszechnie stosowanego do przechowywania warzyw materiału opakowaniowego, tj. polietylenu małej gęstości (PE-LD) oraz pakowania próżniowego w specjalnie do tego przeznaczonych torebkach (PA/PE).

Materiał i metody

Materiałem badawczym były liście jarmużu kędzierzawego odmiany *Winterbor F₁*, które pochodziły z Krakowskiej Hodowli i Nasiennictwa Ogrodniczego „Polan” Sp. z o.o. Próbkki warzyw do analiz przygotowano natychmiast po zbiorze. Otrzymaną po zbiorze partię jarmużu, o masie ok. 5 kg, posortowano pod względem wielkości (tzn. wysokości i objętości) na trzy grupy: małe, średnie i duże. Z każdej grupy pobrano po 2 sztuki jarmużu, z których liście po oddzieleniu od łodyg (w celu wyodrębnienia części jadalnych) umyto i pozostawiono do obeschnięcia w temperaturze pokojowej, a następnie drobno poszatkowano przy użyciu noża kuchennego i dokładnie wymieszano. W przygotowanych w ten sposób średnich reprezentatywnych próbkach warzyw: surowych, blanszowanych, gotowanych, a także składowanych zamrażalniczo przez trzy miesiące, oznaczono witaminę C, zgodnie z PN-A-04019:1998. Materiał do badań został poddany zabiegowi blanszowania przy użyciu urządzenia konwekcyjno-parowego firmy Hendi (Rhenen, Holandia) (model G715RXSD) (czas – 4 minuty, 10° zaparowania, temperatura – 80°C) oraz gotowaniu do miękkości konsumpcyjnej przy użyciu tego samego pieca (czas – 9 minut, 10° zaparowania, temperatura – 95°C). Część warzyw została ugotowana w tradycyjny sposób (stosowany w gospodarstwach domowych), w naczyniu ze stali nierdzewnej, ogrzewanym elektrycznie (temperatura – 100°C), w wodzie wodociągowej, w początkowej fazie obróbki termicznej bez przykrycia (co ułatwiło odparowanie lotnych kwasów organicznych), zgodnie z zasadą „od pola do stołu”. Czas gotowania wyniósł 20 minut. Podczas gotowania surowców w wodzie uwzględniono zalecany stosunek produktu do wody wynoszący 2 : 1 (v/v).

Materiał zblanszowany (po obeschnięciu na sitach w temperaturze pokojowej) przy użyciu pieca konwekcyjno-parowego został następnie podzielony na cztery części (średnio po ok. 0,7 kg warzyw) i umieszczony w dwóch rodzajach opakowań w celu zamrażalniczego przechowywania. Pierwszymi z nich były tradycyjne woreczki polietylenowe (PE-LD), o gęstości 0,91–0,92 g/cm³ i wymiarach 230 × 320 mm, z zamknięciem strunowym. Drugim rodzajem opakowania były worki próżniowe z PA/PE zakupione w firmie Novpac (Sopot, Polska), o tych samych wymiarach. Warzywa zostały w nie zapakowane za pomocą pakowarki próżniowej firmy Ramon (Barcelona, Hiszpania) (60% próżni) pod ciśnieniem 0,96 bara. Zapakowany materiał był przechowywany w zamrażarce komorowej Liebherr (Ehingen, Niemcy) w temperaturze –22°C (czas zamrażania wyniósł średnio 126 minut przy średniej tempe-

raturze medium chłodzącego wynoszącej -22°C oraz współczynnika wnikania ciepła na poziomie 25), przez kolejne 3 miesiące. Oznaczenie ilości witaminy C polegało na jej ekstrakcji 2% kwasem szczawiowym, a następnie utlenieniu kwasu askorbinowego do dehydroaskorbinowego w środowisku kwaśnym za pomocą mianowanego, niebieskiego barwnika 2,6-dichlorofenoloindofenolu [PN-A-04019 1998].

Wszystkie oznaczenia wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach, a dla uzyskanych wartości średnich obliczono odchylenie standardowe (SD). W celu sprawdzenia istotności różnic między zawartością witaminy C w liściach jarmużu w zależności od zastosowanych procesów technologicznych, przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji opartą na teście Duncana, przy $p < 0,05$. Wszystkie obliczenia wykonano za pomocą programu Statistica 9.1. PL.

Wyniki i dyskusja

Zawartość witaminy C przedstawiono w przeliczeniu na suchą masę produktu. W wyniku blanszowania, gotowania tradycyjnego w wodzie, a także gotowania na parze zaobserwowano istotne ($p < 0,05$) obniżenie zawartości witaminy C kolejno o 1; 44 i 41%, w stosunku do warzywa surowego (tabela 1).

Tabela 1. Zawartość witaminy C w jarmużu kędzierzawym w zależności od zastosowanej obróbki technologicznej

Table 1. The vitamin C content in curly kale depending upon the technological treatment

Analizowany produkt	Zawartość witaminy C [mg/100 g s.m.]
Świeży	609 ^a ± 1
Blanszowany	600 ^b ± 0
Gotowany w wodzie	342 ^d ± 0
Gotowany w piecu konw.-par.	362 ^c ± 0
Zamrażalniczo składowany przez 1 miesiąc (PE-LD)	237 ^f ± 1
Zamrażalniczo składowany przez 1 miesiąc (próżniowo)	241 ^e ± 1
Zamrażalniczo składowany przez 3 miesiące (PE-LD)	229 ^h ± 0
Zamrażalniczo składowany przez 3 miesiące (próżniowo)	235 ^g ± 1

^{a, b, c, ...} – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie przy $p < 0,05$,
 $X \pm SD$ – wartość średnia ± odchylenie standardowe ($n = 3$)

Po jednym i trzech miesiącach zamrażalniczego składowania jarmużu w workach strunowych z PE-LD (polietylenu niskiej gęstości) oraz w próżni stwierdzono istotne ($p < 0,05$) straty omawianego składnika, kolejno średnio o 61 i 62%, w porównaniu do warzywa blanszowanego (tabela 1).

Badana odmiana jarmużu w 100 g świeżej masy zawierała 109 mg witaminy C (609 mg/100 g suchej masy). Zbliżone ilości do uzyskanych w toku tej pracy podają Kapusta-Duch i in. [2016] – 109 mg, Korus [2011] – 102 mg oraz Korus i Lisiewska [2011] – 112 mg/100 g świeżej masy warzywa. Według Kunachowicz i in. [2018] zawartość witaminy C w jarmużu wynosi więcej niż uzyskana w toku omawianej pracy, bowiem 120 mg/100 g świeżej masy warzywa. Niższą zawartość omawianego składnika w 100 g świeżego warzywa podają Pfendt i in. [2003] (92,6 mg), Gębczyński [2008] (86,3 mg), Becerra-Moreno i in. [2014] (23,8–57,3 mg) oraz Sikora i Bodziarczyk [2012] (52,3–77,9 mg).

Zawartość witaminy C w częściach jadalnych warzyw może zależeć od bardzo wielu czynników, m.in. takich jak: gatunek, odmiana, stopień dojrzałości, warunki klimatyczne oraz agrotechniczne podczas uprawy, intensywności światła, czasu zbioru, a także sposobu składowania, czy transportu [Becerra-Moreno i in. 2014; Soares i in. 2017].

Zabiegi technologiczne, takie jak m.in. blanszowanie, gotowanie, a wcześniej obróbka wstępna (mycie, obieranie, rozdrabnianie), mogą być przyczyną znacznych strat związków przeciwutleniających, zwłaszcza witaminy C. Dodatkowo jest ona witaminą łatwo rozpuszczalną w wodzie, dlatego też zabiegi prowadzone w środowisku wodnym, w podwyższonej temperaturze, powodują jej duże ubytki [Aguero i in. 2005]. W Polsce przyjęło się spożywać jarmuż po krótkiej obróbce termicznej, zazwyczaj po ugotowaniu, co zmniejsza w istotny sposób jego wartość odżywczą. W omawianej pracy stwierdzono, że blanszowanie i gotowanie również spowodowały istotne ($p < 0,05$) ubytki witaminy C. Największe zmiany wykazano w przypadku gotowania tradycyjnego w wodzie (~44%), mniejsze w przypadku gotowania na parze (41%), a najmniejsze po blanszowaniu w piecu konwekcyjno-parowym (1%). Wyższe straty pod wpływem blanszowania jarmużu stwierdziła Korus [2011] – 15%. Różnice te mogą być wynikiem innego sposobu blanszowania, ponieważ w niniejszej pracy zabieg ten został przeprowadzony przy użyciu pieca konwekcyjno-parowego, a w pracy Korus [2011] w gorącej wodzie, stąd być może tak dobrze zachowana zawartość omawianego składnika. W pracy Kapusty-Duch i in. [2019a] tradycyjnie przeprowadzony zabieg blanszowania w wodzie (w temperaturze 92–98°C przez 2–3 minuty) spowodował obniżenie zawartości witaminy C w brokule o 30% w stosunku do świeżego warzywa.

Większość autorów, badających wpływ gotowania na zawartość witaminy C w wybranych warzywach kapustnych, zaobserwowała na ogół zbliżone straty tego składnika do uzyskanych w tej pracy. Gębczyński [2008] zaobserwował obniżenie ilości witaminy C o 46% (jarmuż), Migilio i in. [2008] o 48% (brokuły), Kmiecik i Budnik [1997] o 46% (brokuły), Kmiecik i Lisiewska [1997] oraz Cieślík i in. [2005] o 30% (kalafior

świeży i mrożony). Zdaniem Grajka [2007] wielkość strat witaminy C jest uzależniona m.in. od zastosowanej temperatury i czasu jej działania, od stopnia rozdrobnienia produktu, od proporcji masy warzyw do ilości wody oraz metody obróbki hydrotermicznej (gotowanie tradycyjne, mikrofalowe itd.). Kapusta-Duch i in. [2016] w swojej pracy stwierdzili obniżenie zawartości witaminy C pod wpływem procesu tradycyjnego gotowania w wodzie o 79% w stosunku do świeżego jarmużu. W tym przypadku gotowanie trwało 15 minut, a proporcja masy jarmużu do ilości wody wynosiła 1:5.

W niniejszej pracy zamrażalnictwo składowanie jarmużu skutkowało systematycznym obniżaniem zawartości witaminy C, średnio o 61%, w stosunku do blanszowanego warzywa. Według Korus i Lisiewskiej [2011] proces zamrażalnictwa składowania jarmużu skutkowało obniżeniem omawianego składnika od 35 do 58%. W badaniach Kapusty-Duch i in. [2017] w przypadku kalafiora składowanego w torebkach z PE-LD, po trzecim miesiącu zamrażalnictwa zaobserwowano istotny statystycznie ($p < 0,05$) spadek zawartości witaminy C, o 69%, w stosunku do warzywa blanszowanego. Dużo wyższe straty omawianego składnika (o 80%) stwierdzono w kalafiorze składowanym zamrażalnictwo przez 3 miesiące w pudełkach z orientowanego polistyrenu (OPS), niż w kalafiorze przechowywanym w workach z PE-LD, w porównaniu do warzyw blanszowanych. Podobne wyniki uzyskali Kapusta-Duch i in. [2019a] w przypadku brokuła składowanego zamrażalnictwo przez 3 miesiące w ww. opakowaniach. Dużo większe straty witaminy C stwierdzono w przypadku tego warzywa przechowywanego w opakowaniu z orientowanego polistyrenu (średnio o 68%), niż w brokule składowanym w workach z PE-LD, w stosunku do warzywa blanszowanego. Badania ww. autorów nie wykazały istotnego wpływu ($p > 0,05$) rodzaju opakowania użytego do zamrażalnictwa składowania na zawartość witaminy C w analizowanym warzywie. W innych badaniach Kapusty-Duch i in. [2019b] zamrażalnictwo przechowywanie kalafiora fioletowego przez 4 miesiące w sposób tradycyjny (w workach strunowych PE-LD) spowodowało obniżenie zawartości witaminy C średnio o 68%, a magazynowanie w próżni średnio o 62%, w porównaniu do warzywa blanszowanego.

Znaczne ubytki składników odżywczych oraz witaminy C podczas przechowywania mrożonego produktu mogą być spowodowane niewystarczającą inaktywacją enzymów oksydoredukcyjnych podczas blanszowania. Efektywna inaktywacja peroksydaz wyraża się wyższą zawartością kwasu askorbinowego. Prawidłowo przeprowadzone blanszowanie jest niezbędnym zabiegiem technologicznym przed zamrażalnictwem przechowywaniem. Należy jednak zwrócić uwagę na parametry blanszowania, w tym szczególnie na czas tego zabiegu [Xiao i in. 2017]. Powstające podczas zamrażania kryształki lodu także mogły negatywnie wpłynąć na zawartość witaminy C, poprzez uszkodzenie tkanki warzyw.

W niniejszej pracy pakowanie próżniowe spowodowało statystycznie istotne ($p < 0,05$) niższe straty witaminy C w stosunku do warzyw zapakowanych w worki PE-LD. Straty składników w warzywach mogą być spowodowane zarówno przez czyn-

niki wewnętrzne (procesy życiowe roślin), jak i zewnętrzne (środowiskowe), takie jak m.in.: temperatura, wilgotność względna powietrza, skład gazowy otaczającej atmosfery. Pakowanie próżniowe zmniejsza dostęp tlenu do materiału, tym samym chroniąc go przed stratami wybranych składników, w tym witaminy C [Van Ooijen i in. 2016].

Wnioski

1. Wszystkie zastosowane zabiegi technologiczne, tj. blanszowanie, gotowanie tradycyjne i w piecu konwekcyjno-parowym, a także zamrażalnicze składowanie w workach z PE-LD i w próżni skutkowały obniżeniem zawartości witaminy C w badanym jarmużu.
2. Zaobserwowano istotnie mniejsze straty omawianego składnika w przypadku gotowania na parze, w porównaniu z gotowaniem w wodzie, o 3%.
3. Stwierdzono, że lepszym sposobem zamrażalniczego składowania jarmużu, pod względem zachowania wysokiej zawartości witaminy C, jest zastosowanie pakowania próżniowego, niż tradycyjnych worków strunowych (PE-LD).

Literatura

- Aguero M.V., Pereda J., Roura S.I., Moreira M.R., del Valle C.E. 2005. Sensory and biochemical changes in Swiss chard (*Beta vulgaris*) during blanching. *LWT – Food Science and Technology*, 38, 772–778.
- Ambrosone C.B., Tang L. 2009. Cruciferous vegetable intake and cancer prevention: role of nutrigenetics. *Cancer Prevention Research*, 2, 4, 298–300.
- Antoniades C., Tousoulis D., Tentolouris C., Toutouzias P., Stefanadis C. 2003. Oxidative stress, antioxidant vitamins, and atherosclerosis. *Herz*, 28, 7, 628–638.
- Bąk-Sypień I.I., Karmańska A., Kubiak K., Karwowski B.T. 2017. Aktywność przeciwutleniająca świeżego i termicznie przetworzonego zielonego i czerwonego jarmużu. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 50, 3, 246–251.
- Becerra-Moreno A., Alanís-Garza P.A., Mora-Nieves J.L., Mora-Mora J.P., Jacobo-Velázquez D.A. Kale. 2014. An excellent source of vitamin C, pro-vitamin A, lutein and glucosinolates. *CyTA – Journal of Food*, 12, 3, 298–303.
- Cieślik E., Pisulewski P.M., Filipiak-Florkiewicz A., Leszczyńska T., Sikora E. 2005. Antioxidant potential of selected cruciferous vegetables. *Żywnienie Człowieka i Metabolizm*, 1, 2, 1093–1097.
- Davey M.W., Montagu M.V., Inze D., Sanmartin M., Kanellis A., Smirnoff N., Benzie I.J.J., Strain J.J., Favell D., Fletcher J. 2000. Plant L-ascorbic acid: chemistry, function, metabolism, bioavailability and effects of processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 7, 825–860.

- Francisco M., Tortosa M., Martínez-Ballesta M.D.C., Velasco P., García-Viguera C., Moreno D.A. 2017. Nutritional and phytochemical value of *Brassica* crops from the agri-food perspective. *Annals of Applied Biology*, 170, 2, 273–285.
- Gębczyński P. 2008. Zmiany zawartości wybranych związków przeciwutleniających w mrożonych warzywach w zależności od obróbki wstępnej, warunków składowania i sposobu przygotowywania do spożycia. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie. Rozprawy*, 322.
- Grajek W. (red.). 2007. *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne technologiczne molekularne i analityczne*. WNT, Warszawa.
- Kapusta-Duch J., Kusznierewicz B., Leszczyńska T., Borczak B. 2016. Effect of culinary treatment on changes in the contents of selected nutrients and non-nutrients in curly kale (*Brassica oleracea* var. *acephala*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 40, 6, 1280–1288.
- Kapusta-Duch J., Leszczyńska T., Borczak B., Florkiewicz A., Ambroszczyk A. 2019a. Impact of different packaging systems on selected antioxidant properties of frozen-stored broccoli. *Ecological Chemistry and Engineering*, 26, 383–396.
- Kapusta-Duch J., Leszczyńska T., Borczak B., Florkiewicz A., Załubska A. 2017. Impact of different packaging systems on selected antioxidant properties of frozen-stored cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis*). *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 67, 3, 211–218.
- Kapusta-Duch J., Szelaż-Sikora A., Sikora J., Niemiec M., Gródek-Szostak Z., Kuboń M., Leszczyńska T., Borczak B. 2019b. Health-Promoting Properties of Fresh and Processed Purple Cauliflower. *Sustainability*, 11, 15, 4008.
- Kmiecik W., Budnik A. 1997. Wpływ dwóch sposobów gotowania brokuła na poziom wybranych wskaźników fizykochemicznych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 4, 303–309.
- Kmiecik W., Lisiewska Z. 1997. Wpływ sposobu gotowania kalafiora na zawartość witaminy C oraz azotanów i azotynów. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej*, 9, 67–75.
- Korus A. 2011. Effect of preliminary processing, method of drying and storage temperature on the level of antioxidants in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *LWT – Food Science and Technology*, 44, 8, 1711–1716.
- Korus A., Lisiewska Z. 2011. Effect of preliminary processing and method of preservation on the content of selected antioxidative compounds in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *Food Chemistry*, 129, 1, 149–154.
- Kunachowicz H., Nadolna I., Iwanow K., Przygoda B. 2018. *Tabele składu i wartości odżywczej żywności*. PZWL, Wydawnictwo Lekarskie.
- Miglio C., Chiavaro E., Visconti A., Fogliano V., Pellegrini N. 2008. Effects of Different Cooking Methods on Nutritional and Physicochemical Characteristics of Selected Vegetables. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56, 139–147.
- Pfendt L., Vukasinovic V.L., Blagojevic N.Z. 2003. Second order derivative spectrophotometric method for determination of vitamin C content in fruits, vegetables and fruit juices. *European Food Research and Technology*, 217, 3, 269–272.

- PN-A-04019. 1998. Produkty spożywcze. Ogólne metody badań i analiz produktów spożywczych. Oznaczanie zawartości witaminy C.
- Šamec D., Urlič B., Salopek-Sondi B. 2019. Kale (*Brassica oleracea* var. *acephala*) as a superfood: Review of the scientific evidence behind the statement. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59, 15, 2411–2422.
- Sikora E., Bodziarczyk I. 2012. Composition and antioxidant activity of kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) raw and cooked. *Acta Scientiarum Polonorum, ser. Technologia Alimentaria*, 11, 239–248.
- Soares A., Carrascosa C., Raposo A. 2017. Influence of different cooking methods on the concentration of glucosinolates and vitamin C in broccoli. *Food and Bioprocess Technology*, 10, 8, 1387–1411.
- Van Ooijen I., Fransen M.L., Verlegh P.W.J., Smit E.G. 2016. Atypical food packaging affects the persuasive impact of product claims. *Food Quality and Preference*, 48, 33–40.
- Xiao H.W., Pan Z., Deng L.Z., El-Mashad H.M., Yang X.H., Mujumdar A.S., Gao Z.J., Zhang, Q. Recent developments and trends in thermal blanching. A comprehensive review. *Information Processing in Agriculture*. 2017, 4, 2, 101–127.

Summary

The aim of this study was to evaluate the effect of processing (blanching, cooking in the water and steam cooking and also 1- and 3-months period of frozen storage in two types of packaging), to changes in content of vitamin C of kale. All technological processes applied the effect of statistically significant ($p < 0.05$) lowering the content of vitamin C. Statistically significant smaller reduction of the content of vitamin C was observed in the case of traditional cooking in water in comparison to steam cooking. Vacuum packing also resulted in statistically significant ($p < 0.05$) smaller decrease of the vitamin C content in relations to the kale stored in zipper bags (PE-LD).

Zmiany zawartości azotanów (III) i (V) w jarmużu kędzierzawym (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) pod wpływem obróbki kulinarno-technologicznej

Joanna Kapusta-Duch

Katedra Żywienia Człowieka i Dietetyki, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Kumulacja azotanów (III) i (V) w warzywach zależy od szeregu czynników egzo- i endogennych, m.in. od nawożenia, warunków klimatycznych i glebowych, okresu uprawy oraz od czynników genetycznych. Najmniejsze ilości tych zanieczyszczeń gromadzą organy generatywne, więcej korzenie, a najwięcej zielone liście. Celem pracy była ocena wpływu obróbki technologicznej (blanszowanie, gotowanie tradycyjne oraz w piecu konwekcyjno-parowym, zamrażalnicy składowanie w dwóch rodzajach opakowań) na zmiany zawartości azotanów (III) i (V) w jarmużu kędzierzawym. Wszystkie zastosowane procesy hydrotermiczne skutkowały obniżeniem ww. zanieczyszczeń. Zamrażalnicy przechowywanie warzyw przez zakładane okresy badawcze, niezależnie od rodzaju opakowania, przyczyniło się do obniżenia ilości azotanów (V). Jednocześnie 3-miesięczny okres zamrażalnicy przechowywania jarmużu spowodował istotny statystycznie wzrost azotanów (III), średnio o 74,5%, w porównaniu z warzywem blanszowanym. Stwierdzono istotnie mniejsze obniżenie zawartości tych niepożądanych związków w jarmużu składowanym zamrażalnicy w próżni w stosunku do przechowywanego w workach strunowych (PE-LD).

Słowa kluczowe: jarmuż kędzierzawy • azotany (III) i (V) • obróbka kulinarno-technologiczna

Wprowadzenie

Azotany (III) oraz azotany (V) są związkami występującymi naturalnie w większości spożywanych warzyw i ich przetworów, a także sporadycznie w produktach mlecz-

nych. Ich obecność w roślinach może być wynikiem naturalnego obiegu azotu w przyrodzie, co jest zjawiskiem normalnym (azotany są wykorzystywane naturalnie przez rośliny do syntezy własnego białka). Jednakże stosowanie związków chemicznych, takich jak nawozy mineralne lub przedostawanie się ścieków do wód powierzchniowych, a następnie do gleb, często powoduje nadmierną kumulację tych związków w tkankach roślin. Stopień naturalnego gromadzenia omawianych zanieczyszczeń może zależeć do gatunku lub odmiany rośliny, a także rodzaju gleby, jej pH, wilgotności, obecności w niej makro- i mikroelementów oraz nasłonecznienia czy okresu uprawy. Przykładowo, niedobór molibdenu oraz kwaśny odczyn gleby może powodować wzrost kumulacji azotanów (III) i (V) w roślinach warzywniczych [Leszczyńska i in. 2009; Lucarini et al. 2012].

Szczególnie dużą zawartością azotanów (III) i (V) charakteryzują się rośliny młode, ponieważ proces redukcji jonów azotanowych nie nadąża za ich pobieraniem. Najwyższą zdolność do kumulowania azotanów (V) mają takie warzywa, jak: pietruszka, sałata, szpinak, rzodkiewka, buraki, seler oraz por [Iammarino 2014]. Szczegółowy podział warzyw na grupy, ze względu na kumulację azotanów (V), przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Zawartość azotanów (V) w wybranych grupach warzyw [Hord i in. 2009]

Table 1. The content of nitrates in selected groups of vegetables [Hord et al. 2009]

Zawartość azotanów (V) [mg/kg świeżej masy]	Rodzaj warzywa
Bardzo niska < 20	karczoch, szparag, bób, czosnek, cebula, zielona fasolka, grzyby, pomidory, ziemniaki, bataty, bakłażan, groch, pieprz
Niska 20–50	brokuł, marchewka, kalafior, ogórek, dynia, cykorja
Średnia 50–100	kapusta, kapusta włoska, koper, rzepa
Wysoka 100–250	seler korzeniowy, kapusta pekińska, endywia, koper włoski, kalarepa, por, pietruszka
Bardzo wysoka > 250	seler, rzeżucha, trybula, sałata, czerwone buraki, szpinak, rukola

Azotany (V) nie zagrażają bezpośrednio ludzkiemu zdrowiu, gdyż pobrane z żywnością są dość szybko wchłaniane oraz wydalane z moczem w postaci niezmienionej. Jednak ok. 5% tych związków może być zredukowana do azotanów (III) przez mikroflorę przewodu pokarmowego. Powstające związki są 6–10 razy bardziej toksyczne. Azotany (III) mogą reagować z hemoglobina krwi, utleniając ją do methemoglobiny, oraz z mioglobina, tworząc nitrozylomioglobina. Szczególnie niebezpieczny jest pierwszy z przypadków ze względu na nieodwracalne zaburzenia przenoszenia tlenu i przekazywania go do tkanek ciała. Zagrożone są głównie dzieci do 10. miesiąca

życia, gdyż w okresie tym w ich krwi znajduje się hemoglobina płodowa, która łatwiej ulega utlenianiu. Azotany (III) mogą także unieczynnić substancje biologicznie czynne (karoteny, witaminę A, witaminy z grupy B oraz niektóre białka). Związki te zwiększają zagrożenie wystąpienia zaburzeń tarczycy oraz nieodwracalnych zmian w mózgu. Dodatkowo mogą wchodzić w reakcje z aminami drugo- i trzeciorzędowymi, tworząc kancero-, terato- oraz mutagenne nitrozoaminy [Korus i Lisiewska 2009; Leszczyńska i in. 2009; Norman i in. 2009]. Innymi objawami niebezpiecznego działania azotanów (III) na organizm człowieka jest niedokrwistość, spowodowana zaburzeniem enzymatycznym krwinek czerwonych, co skraca ich czas przeżycia oraz ułatwia hemolizę. Duża zawartość tych związków w diecie kobiet może doprowadzić do poronień lub problemów z zająciem w ciąży. Według ekspertów Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) dopuszczalne dzienne pobranie (ADI – *Acceptable Daily Intake*) azotanów (V) nie powinno przekraczać 5 mg/kg masy ciała, a azotanów (III) 0,1 mg/kg [FAO/WHO 2003]. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1258/2011 z 2 grudnia 2011 r. w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów azotanów (V) w środkach spożywczych określa taką wartość jedynie dla wybranych warzyw, m.in.: dla świeżego i mrożonego szpinaku, świeżej sałaty, sałaty lodowej czy rokitety siewnej (rukoli) [Rozporządzenie KE 2011].

Istnieją także teorie głoszące, że opisywane związki mają korzystne działanie na organizm człowieka. Azotany (III), powstające z azotanów (V), w następnej kolejności przechodzą w tlenek azotu (NO). Związek ten jest najmniejszą aktywną biologicznie cząsteczką, która rozszerza naczynia krwionośne, hamuje agregację płytek krwi oraz przekazuje informacje pomiędzy komórkami. Pozytywnie wpływa na organizm poprzez obniżanie ciśnienia tętniczego krwi, a także zwiększenie wydolności, głównie w czasie wysiłku fizycznego. Maleje wtedy wysiłek mięśnia sercowego oraz zmniejsza się zużycie tlenu [Joshiyura 2011; Filipiak-Florkiewicz 2013; Weightman i Hudson 2013].

Celem pracy była ocena wpływu podstawowych metod kulinarno-technologicznych, tj. gotowania tradycyjnego w wodzie oraz w piecu konwekcyjno-parowym, blanszowania, a także zamrażalniczego składowania przez zakładane okresy badawcze w różnych rodzajach opakowań na zmiany zawartości azotanów (III) i (V) w jarmużu kędzierzawym. W niniejszych badaniach oceniono i porównano wpływ powszechnie stosowanego materiału opakowaniowego do przechowywania warzyw, tj. polietylenu małej gęstości (PE-LD) oraz pakowania próżniowego, w specjalnie do tego przeznaczonych torebkach.

Materiał i metody

Materiałem badawczym był jarmuż kędzierzawy odmiany *Winterbor F₁*, który pochodził z Krakowskiej Hodowli i Nasiennictwa Ogrodniczego „Polan” Sp. z o.o. W odpowiednio przygotowanych reprezentatywnych próbkach warzyw: świeżych,

blanszowanych, gotowanych, a także składowanych zamrażalniczo przez jeden i trzy miesiące oznaczono azotany (III) i (V) zgodnie z PN-92/A-75112 odpowiadającą normie ISO 6635-1984. Materiał do badań poddano procesowi blanszowania w urządzeniu konwekcyjno-parowym firmy Hendi (model G715RXSD) (czas – 4 minuty, 10° zaparowania) oraz gotowaniu do miękkości konsumpcyjnej przy użyciu tego samego pieca (czas – 9 minut, 10° zaparowania). Część warzyw ugotowano w tradycyjny sposób, w naczyniu ze stali nierdzewnej na elektrycznym trzonie kuchennym, w niesolonej wodzie, w początkowej fazie obróbki termicznej bez przykrycia. Czas gotowania wyniósł 20 minut.

Materiał zblanszowany (po obeschnięciu na sitach w temperaturze pokojowej) przy użyciu pieca konwekcyjno-parowego został następnie podzielony na cztery części (średnio po ok. 0,7 kg warzyw) i umieszczony w dwóch rodzajach opakowań w celu zamrażalniczego przechowywania. Pierwszymi z nich były tradycyjne woreczki polietylenowe (PE-LD), o gęstości 0,91–0,92 g/cm³ i wymiarach 230 × 320 mm, z zamknięciem strunowym. Kolejna część warzyw została zapakowana za pomocą pakowarki próżniowej firmy Ramon (60% próżni) pod ciśnieniem 0,96 bara, w specjalne do tego celu przystosowane worki próżniowe z PA/PE (o tych samych wymiarach), które zostały zakupione w firmie Novpac (Sopot, Polska). Zapakowany materiał przechowywano w zamrażarce komorowej Liebherr (Niemcy) w temperaturze –22°C przez kolejno 1 i 3 miesiące. Po upływie ustalonego czasu z każdego opakowania pobierano materiał, a następnie wykonywano oznaczenia zawartości azotanów (III) i (V).

Zasada oznaczenia polegała na wywołaniu reakcji barwnej azotanów (III) z dwuchlorowodorkiem N-[1-naftylo]etylenodwuaminy w środowisku kwaśnym, poprzez dodanie do analizowanego roztworu odczynników Griessa I (sulfanilamid w środowisku kwaśnym) i Griessa II (roztwór wodny dwuchlorowodoru N[1naftylo]etylenodwuaminy), a następnie kolorymetrycznym pomiarze powstałego kompleksu, przy długości fali 538 nm. Azotany (V) uprzednio zredukowano do azotanów (III) bezpośrednio sproszkowanym kadmem.

Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech równoległych powtórzeniach, a dla uzyskanych wartości średnich obliczono odchylenie standardowe (SD). W celu sprawdzenia istotności różnic między zawartością azotanów (III) i (V), w zależności od zastosowanych procesów technologicznych, przeprowadzono analizę wariancji jednoczynnikowej. W celu sprawdzenia istotności różnic zastosowano test post-hoc Duncana, przy krytycznym poziomie istotności $p \leq 0,05$. Wszystkie obliczenia wykonano za pomocą programu Statistica 9.1.PL.

Tabela 2. Rodzaj zastosowanej obróbki technologicznej**Table 2.** Type of applied technological treatment

Akronim	Analizowany produkt
S	świeży
B	blanszowany
GW	gotowany w wodzie
GP	gotowany w piecu konw.-par.
Z1 PE	zamrażalniczo składowany przez 1 miesiąc (PE-LD)
Z1 V	zamrażalniczo składowany przez 1 miesiąc (próżniowo)
Z3 PE	zamrażalniczo składowany przez 3 miesiące (PE-LD)
Z3 V	zamrażalniczo składowany przez 3 miesiące (próżniowo)

Wyniki i dyskusja

Omówienie wyników przeprowadzono w oparciu o suchą masę, eliminując w ten sposób wpływ rozcieńczenia wodą na zmiany poziomu składnika w materiale badawczym, a wykazując jedynie wpływ zastosowanego procesu technologicznego.

W wyniku procesu blanszowania, gotowania tradycyjnego w wodzie, a także gotowania na parze zaobserwowano istotne statystycznie obniżenie zawartości azotanów (V), kolejno o 22; 33 i 28%, w stosunku do warzywa surowego. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku azotanów (III), gdzie procesy blanszowania, gotowania konwencjonalnego i parowego skutkowały istotną statystycznie redukcją ilości omawianych zanieczyszczeń chemicznych, kolejno o 17; 46 i 37%. Zaobserwowano statystycznie istotne większe obniżenie zawartości azotanów (III) i (V) w przypadku warzywa gotowanego tradycyjnie w wodzie, w stosunku do poddawanego tej obróbce w piecu konwekcyjno-parowym (tabela 3).

Po jednym i trzech miesiącach zamrażalniczego składowania jarmużu w workach strunowych z PE-LD (polietylen niskiej gęstości) stwierdzono istotne statystycznie obniżenie zawartości azotanów (V), kolejno o 17 i 18%, w porównaniu z warzywem blanszowanym. Podobnie w przypadku zamrażalniczego składowania w próżni zaobserwowano istotne statystycznie obniżenie zawartości omawianych związków po 1- i 3-miesięcznym okresie przechowywania, kolejno o 9 i 13%, w stosunku do warzywa blanszowanego. Stwierdzono, że przechowywanie zamrażalnicze jarmużu w tradycyjny sposób, w torebkach z PE-LD, w większym stopniu przyczynia się do redukcji zawartości omawianych zanieczyszczeń, niż przechowywanie w próżni (tabela 3).

Tabela 3. Zawartość azotanów (III) i (V) w jarmużu kędzierzawym w zależności od obróbki technologicznej

Table 3. Content of nitrites and nitrates in curly kale depending on technological treatment

Analizowany produkt	Zawartość azotanów(III) [mg/kg s.m.]	Zawartość azotanów(V) [mg/kg s.m.]
S	19,2 ^d ±2,62	1555,1 ^a ±2,38
B	16,1 ^c ±0,64	1207,1 ^b ±2,26
GW	10,4 ^a ±1,70	1034,8 ^f ±0,99
GP	12,2 ^b ±0,99	1118,6 ^c ±1,91
Z1 PE	12,3 ^b ±1,03	1003,2 ^g ±4,67
Z1 V	19,9 ^e ±2,77	1101,6 ^d ±4,74
Z3 PE	26,2 ^f ±2,92	987,1 ^h ±11,31
Z3 V	30,2 ^g ±2,67	1053,4 ^e ±11,53

a, b, c... – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie przy $p \leq 0,05$; $X \pm SD$ – wartość średnia \pm odchylenie standardowe ($n = 3$)

W przypadku zanieczyszczeń, których obecność jest zbędna, tj. azotanów (III), zaobserwowano ich istotny statystycznie wzrost po jednym i trzech miesiącach zamrażalniczego składowania w workach próżniowych, kolejno o 24 i 87%, w porównaniu z warzywem blanszowanym. W analizowanym jarmużu składowanym zamrażalniczo w workach z PE-LD stwierdzono po 1 miesiącu składowania statystycznie istotne obniżenie tych związków, o 24%, w porównaniu z warzywem blanszowanym. Po trzech miesiącach składowania w ww. opakowaniu zaobserwowano istotny statystycznie wzrost omawianych związków, o 62%, w porównaniu z blanszowanym warzywem.

Kumulacja azotanów (V) w roślinach jest zależna od bardzo wielu czynników, do których można zaliczyć m.in.: odmianę, stadium rozwoju, metody upraw (nasłonecznienie, wilgotność i pH gleby, stosowanie nawozów) czy też obecność lub brak niektórych składników odżywczych (np. magnez i molibden). Poziom azotanów (V) w warzywach zależy nie tylko od warunków uprawy, ale również od ich biologicznych cech. Poszczególne fragmenty rośliny kumulują zróżnicowane ich zawartości. Z korzeni są one transportowane przede wszystkim do liści. Tam zachodzi ich biotransformacja, dlatego w warzywach liściastych jest ich na ogół więcej niż w innych. Najwięcej azotanów (V) gromadzi się w roślinach w pierwszych dniach po nawożeniu azotem, a także w roślinach, w których nastąpiło ograniczenie procesu fotosyn-

tezy, dlatego w porze rannej ich zawartość w roślinach jest większa niż po południu [Shahid Umar i Iqbal 2007; Aires i in. 2013].

W niniejszej pracy oznaczono zawartość azotanów (V) na poziomie 162,8 mg/kg, a azotanów (III) – 1,9 mg/kg świeżej masy warzywa. Wyniki te odbiegają od rezultatów prezentowanych przez Korus i Lisiewską [2009], które w swoich badaniach oznaczały poziom azotanów (III) i (V) (NO_2^-) w liściach jarmużu odmian: *Winterbor F₁*, *Redbor F₁* i *Średnio Wysoki Zielony Kędzierzawy* kolejno przez dwa lata. W 1 kg świeżej masy warzyw ilość azotanów (V) według autorek mieściła się w zakresie 248–2810 mg, a azotanów (III) w granicach od 0,14 do 0,95 mg. Najwyższą zawartością omawianych związków charakteryzowała się odmiana *Redbor F₁*. W pracy Leszczyńskiej i in. [2009] oceniono zmiany zawartości azotanów (III) i (V) w wyniku nie tylko procesu blanszowania i gotowania, ale także zamrażania, zamrażalniczego przechowywania oraz gotowania po uprzednim mrożeniu wybranych warzyw kapustnych. Najwyższy poziom azotanów (V) wykazano w jarmużu (302,0 mg/kg), najniższy w kalafiorze zielonym (61,0 mg/kg), a azotanów (III) w kalafiorze białym (3,49 mg/kg) i zielonym (1,47 mg/kg). Sikora i Bodziarczyk [2012] natomiast podają średnią z trzech lat zawartość azotanów (III) i (V), tj. 3,36 mg i 1206,37 mg/kg świeżego warzywa, co odbiega od wyników uzyskanych w niniejszej pracy.

Proces blanszowania jarmużu spowodował obniżenie ilości azotanów (III) i (V), kolejno o 22 i 17%, w stosunku do materiału blanszowanego. W przypadku badań Leszczyńskiej i in. [2009] zarówno w wyniku blanszowania, jak i gotowania warzyw kapustnych stwierdzono istotny spadek ogólnej ilości azotanów (V) i równocześnie nie stwierdzono jednoznacznych zmian w poziomie azotanów (III). W badaniach opisanych w niniejszej pracy, pod wpływem zastosowanej obróbki hydrotermicznej, w wodzie i w parze, nastąpiło obniżenie ilości azotanów (III) w stosunku do warzywa przed obróbką. Wyniki te są zbliżone do rezultatów uzyskanych przez Filipiak-Florkiewicz i in. [2007] – o 22,9% (kalafior biały) oraz częściowo przez Leszczyńską i in. [2009] – o 22,9% (kalafior o białych różach) i o 17% (odmiana *Romanesco*). W pracy Sikory i Bodziarczyk [2012] proces gotowania jarmużu obniżył zawartość azotanów (III) i (V), kolejno o 67 i 78%, w stosunku do świeżego warzywa. W pracy Kapusty-Duch i in. [2016] analizowano wpływ procesu gotowania jarmużu na zmiany poziomu omawianych zanieczyszczeń i stwierdzono istotne statystycznie obniżenie tych związków o 20,8% (azotany (V)) i 73,7% (azotany (III)), w porównaniu z warzywem przed obróbką. W innych badaniach Kapusty-Duch i in. [2019] gotowanie tradycyjne oraz w piecu konwekcyjno-parowym spowodowało istotne statystycznie ($p \leq 0,05$) obniżenie azotanów (V), kolejno o 63,8 i 22,2%, w porównaniu ze świeżym warzywem. Podobnie, pod wpływem ww. obróbki, ilość azotanów (III) zmniejszyła się o 37,3% (gotowanie tradycyjne) i o 21,5% (gotowanie konwekcyjno-parowe), w stosunku do materiału świeżego.

Przechowywanie materiału przyczynia się do zwiększenia zawartości azotanów (III) w warzywach na skutek redukcji azotanów (V), które zachodzą w tkankach

roślinnych pod wpływem działania enzymów lub bakterii [Sikora i Bodziarczyk 2012]. Podobną tendencję do uzyskanej w toku tej pracy, tj. zwiększania się obecności azotanów (III) w warzywach kapustnych, odnotowali Leszczyńska i in. [2009] w przypadku kalafiora o zielonych różach, zamrożonego i przechowywanego przez 4 miesiące (o 151%) czy Filipiak-Florkiewicz i in. [2007] (o 105,7%) w porównaniu do warzywa nieprzechowywanego. W pracy Leszczyńskiej i in. [2009] podano, że w warzywach przechowywanych przez 48 godzin w stanie zamrożenia, po uprzednim ich blanszowaniu, stwierdzono wzrost lub nie odnotowano zmian poziomu azotanów (V), w przypadku azotanów (III) zmiany były nieregularne. W warzywach przechowywanych przez 4 miesiące w stanie zamrożenia, po uprzednim ich blanszowaniu, odnotowano na ogół spadek poziomu azotanów (V) oraz wzrost poziomu azotanów (III) w stosunku do ich zawartości w warzywie blanszowanym. W pracy Kapusty-Duch i in. [2019] zamrażalnicze składowanie przez okres 2 i 4 miesięcy w dwóch rodzajach opakowań (tradycyjne PE-LD, opakowanie próżniowe) spowodowało istotne statystycznie obniżenie zawartości azotanów (V) w porównaniu z warzywami blanszowanymi, kolejno o 63,5 i 74,5% oraz o 49,8 i 59,7%. W przypadku przechowywania kalafiora przez 4 miesiące nastąpił, podobnie jak w niniejszej pracy, istotny statystycznie wzrost zawartości azotanów (III) o 33% (materiał pakowany tradycyjnie w worki PE-LD) oraz 91,8% (materiał pakowany próżniowo) w stosunku do materiału blanszowanego.

Wnioski

1. Wszystkie zastosowane procesy hydrotermiczne, tj. blanszowanie i gotowanie tradycyjne oraz w piecu konwekcyjno-parowym, skutkowały istotnym statystycznie obniżeniem ilości azotanów (III) i (V) w analizowanym jarmużu w stosunku do warzywa surowego.
2. Zaobserwowano istotnie mniejsze obniżenie zawartości omawianych zanieczyszczeń w przypadku gotowania na parze w porównaniu z gotowaniem w wodzie.
3. Zamrażalnicze składowanie jarmużu, niezależnie od użytego opakowania, przyczyniło się do istotnego obniżenia poziomu azotanów (V) w porównaniu z blanszowanym warzywem.
4. Trzymiesięczny okres zamrażalniczego składowania jarmużu spowodował statystycznie istotny wzrost azotanów (III), niezależnie od rodzaju opakowania, w stosunku do blanszowanego warzywa.

Literatura

- Aires A., Carvalho R., Rosa E.A., Saavedra M.J. 2013. Effects of agriculture production systems on nitrate and nitrite accumulation on baby-leaf salads. *Food Science and Nutrition*, 1(1), 3–7.
- FAO/WHO. 2003. Safety evaluation of certain food additives. WHO Food Additives Series, 50, 1053–1071.
- Filipiak-Florkiewicz A. 2013. Działania azotanów na organizm człowieka – jaki jest dotychczasowy stan wiedzy? *Food Forum*, 2, 36–40.
- Filipiak-Florkiewicz A., Cieślak E., Florkiewicz A. 2007. Wpływ obróbki technologicznej na zawartość azotanów(V) i azotanów(III) w kalafiorze. *Żywność Człowieka i Metabolizm*, 3(34), 1197–1201.
- Hord N.G., Tang Y., Bryan N.S. 2009. Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic context for potential health benefits. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 90, 1–10.
- Iammarino M., Di Taranto A., Cristino M. 2014. Monitoring of nitrites and nitrate levels in leafy vegetables (spinach and lettuce): a contribution to risk assessment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 15, 773–778.
- Joshiyura, K.J., Hu F.B., Manson J.E., Stampfer M.J., Rimm E.B., Speizer F.E., Willett W.C. 2001. The effect of fruit and vegetable intake on risk for coronary heart disease. *Annals of Internal Medicine*, 134, 1106–1114.
- Kapusta-Duch J., Kusznierevicz B., Leszczyńska T., Borczak B. 2016. Effect of culinary treatment on changes in the contents of selected nutrients and non-nutrients in curly kale (*Brassica oleracea* var. *acephala*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 40(6), 1280–1288.
- Kapusta-Duch J., Szeląg-Sikora A., Sikora J., Niemiec M., Gródek-Szostak Z., Kuboń M., Leszczyńska T., Borczak B. 2019. Health-Promoting Properties of Fresh and Processed Purple Cauliflower. *Sustainability*, 11(15), 4008.
- Kmiecik W., Lisiewska Z. 1997. Wpływ sposobu gotowania kalafiora na zawartość witaminy C oraz azotanów i azotynów. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej*, 9, 67–75.
- Korus A., Lisiewska Z. 2009. Effect of the cultivar and the harvest date of kale (*Brassica oleracea* var. *acephala*) on the content of nitrogen compounds. *Polish Journal Environmental Studies*, 18, 235–241.
- Leszczyńska T., Filipiak-Florkiewicz A., Cieślak E., Sikora E., Pisulewski P.M. 2009. Effects of some processing methods on nitrate and nitrite changes in cruciferous vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(4), 315–321.
- Lucarini M., Dèvoli L., Tufi S., Gabrielli P., Paoletti S., Di Ferdinando S., Lombardi-Boccia G. 2012. Influence of growing system on nitrate accumulation in two varieties of lettuce and red radicchio of Treviso. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 2796–2799.
- Norman G., Hord N.G., Tang Y., Bryan N.S. 2009. Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic context for potential health benefits. *American Journal of Clinical Nutrition*, 90(1), 1–10.

- PN-A-75112:1992. 1992. Owoce, warzywa i ich przetwory – Oznaczanie zawartości azotynów i azotanów.
- Rozporządzenie. 2011. Rozporządzenie Komisji Europejskiej nr 1258/2011 z dnia 2 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów azotanów w środkach spożywczych.
- Shahid Umar A., Iqbal M. 2007. Nitrate accumulation in plants, factors affecting the process, and human health implications. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 27, 45–57.
- Sikora E., Bodziarczyk I. 2012. Composition and antioxidant activity of kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) raw and cooked. *Acta Scientiarum Polonorum, ser. Technologia Alimentaria*, 11, 239–248.
- Weightman R.M., Hudson E.M. 2013. Noxious or nutritious? Progress in controlling nitrate as a contaminant in leafy crop species. *Food and Energy Security*, 2(2), 141–156.

Summary

Accumulation of nitrates and nitrites in vegetables depends on a number of exogenous and endogenous factors, including on fertilization, climatic and soil conditions, cultivation period and genetic factors. The lowest amounts of these pollutants accumulate the generative organs, more the roots, and the most green leaves. The aim of this study was to evaluate the effect of processing (blanching, cooking in the water and steam cooking and also 1- and 3-months period of frozen storage in two types of packaging), to changes in content of nitrates and nitrites of kale. All the hydrothermal processes used resulted in the reduction of the above-mentioned pollution. The freezing storage of vegetables for the assumed research periods, regardless of the type of packaging, contributed to the reduction of the amount of nitrates. At the same time, the 3-month freezing period of kale caused a statistically significant increase in nitrites, on average by 74.5%, compared to blanched vegetables. Significantly lower reduction in the content of these undesirable compounds was found in kale stored in a vacuum freezer, compared to the kale stored in string bags (PE-LD).

Wpływ zamienników sacharozy na właściwości fizykochemiczne dżemów truskawkowych

Angelika Kosiorowska, Sławomir Pietrzyk, Anna Potyrak

Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Celem pracy było określenie wpływu dodatku zamienników sacharozy na właściwości fizykochemiczne dżemów truskawkowych. Materiał badawczy stanowiły dżemy truskawkowe z dodatkiem sacharozy oraz z dodatkiem jej zamienników (ksylitol, erytrytol, słodzik – „Stewia z inuliną”). W próbkach oznaczono zawartość: suchej masy, popiołu, białka, tłuszczu, cukrów redukujących, błonnika surowego, związków polifenolowych, a także poziom pH, ekstraktu oraz aktywności wody. Ponadto analizie poddano parametry barwy ($L^*a^*b^*$) oraz właściwości teksturalne badanych dżemów. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że zastąpienie sacharozy jej zamiennikami nie wpłynęło istotnie na zawartość białka, tłuszczu oraz popiołu w badanych dżemach truskawkowych. Natomiast dodatek zamienników sacharozy wpłynął na zawartość suchej masy oraz zawartość błonnika surowego w badanych dżemach truskawkowych. W dżemach z dodatkiem ksylitolu i erytrytolu wykazano wzrost wartości pH oraz obniżenie aktywności wody. Ponadto dżemy z dodatkiem „Stewii z inuliną” i erytrytolu charakteryzowały się mniejszą jasnością oraz większą intensywnością barwy w porównaniu z pozostałymi badanymi dżemami. Zastąpienie sacharozy jej zamiennikami spowodowało także obniżenie twardości dżemów. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że dodatek zamienników sacharozy wpłynął na właściwości fizykochemiczne i teksturalne dżemów, jednak zmiany te nie powodowały obniżenia jakości badanych produktów, które mogłyby być nieakceptowalne dla konsumentów.

Słowa kluczowe: zamienniki sacharozy • dżemy truskawkowe • właściwości fizykochemiczne

Wstęp

Truskawki (*Fragaria* × *ananasa* Duch.) są owocami powszechnie spożywanymi na całym świecie, zarówno w formie świeżej, jak i przetworzonej, szczególnie w postaci

dżemów. Dżemy truskawkowe charakteryzują się nie tylko walorami sensorycznymi, ale należą także do produktów będących bogatym źródłem związków polifenolowych, które decydują o ich właściwościach prozdrowotnych. Zawartość związków polifenolowych w dżemach zależy głównie od receptury, technologii produkcji oraz czasu i warunków przechowywania. Rosnąca świadomość konsumentów oraz zmiany, jakie zachodzą w ich nawykach żywieniowych, powodują, że producenci żywności wciąż poszukują nowych sposobów otrzymywania produktów charakteryzujących się zarówno wysoką wartością odżywczą, jak i niską kalorycznością. Jednym z takich rozwiązań jest zastąpienie sacharozy innymi substancjami słodzącymi (naturalnymi lub syntetycznymi). Pod względem struktury chemicznej zamienniki sacharozy można zaliczyć do: białek, alkoholi, węglowodanów, glikozydów oraz aminokwasów. W porównaniu z sacharozą wykazują one różne stopnie słodczy, a także charakteryzują się mniejszą wartością energetyczną oraz mniejszym indeksem glikemicznym [Kalisz i in. 2004; Basu i in. 2011; Nowicka i Wojdyło 2015].

Celem pracy było określenie wpływu zamienników sacharozy: ksylitolu, erytrytolu i słodzika „Stewia z inuliną” na właściwości fizykochemiczne oraz parametry barwy i tekstury dżemów truskawkowych.

Materiały i metody badań

Materiał badawczy stanowiły przygotowane w skali laboratoryjnej dżemy niskosłodzone otrzymane z truskawek mrożonych (WZPOW Kwidzyn). Do produkcji przetworów wykorzystano sacharozę (Polski Cukier) oraz jej zamienniki: ksylitol (Anagram), erytrytol (Anagram), słodzik „Stewia z inuliną” (Domos Polska Sp. z o.o.), zawierający w składzie 97,7% inuliny oraz 2,3% glikozydów stewiolowych. W dżemach z dodatkiem zamienników sacharozę zastąpiono w stosunku 1:1. Ilość dodawanych do dżemów substancji słodzących przeliczono w odniesieniu do słodkości sacharozy (ksylitol – 1, erytrytol – 0,7, słodzik „Stewia z inuliną” – 200). Do 300 g owoców dodano część substancji słodzących i wodę. Całość gotowano do momentu wysycenia owoców cukrem (ok. 30 min.). Następnie do gorącej mieszaniny dodano roztwór pektyny cytrusowo-jabłkowej (stopień estryfikacji: ED 34,4%, stopień amidacji: AD 19,7%, Naturex). Gotowe dżemy rozlano na gorąco do szklanych słoików i po schłodzeniu do temperatury pokojowej przechowywano w temperaturze 4°C do momentu analiz, nie dłużej jednak niż 30 dni.

W dżemach oznaczono zawartość: suchej masy (PN-90/A-75101/03:1990), popiołu (PN-A-75101-08:1990/Az1:2002), błonnika surowego – metodą Scharrera i Kurschnera, białka ogółem – metodą Kjeldahla (PN-EN 12135:2001), tłuszczu surowego – metodą Soxhleta (PN-ISO-3947:2001), cukrów redukujących (PN-90/A-75101/07:1990), kwasowość aktywną (PN-90/A-75101/06:1990), zawartość ekstraktu (PN-90/A75101/06:1990), aktywność wody – urządzeniem LabSwiftaw (Novasina, Szwajcaria), zawartość polifeno-

li ogółem – metodą Folina-Ciocalateu w przeliczeniu na kwas galusowy (GAE). Dodatkowo, wykorzystując spektrofotometr CM 600D (Konica Minolta, Japonia), wyznaczono parametry barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$ (geometria pomiarowa $d/8^\circ$, iluminat D65, zakres 400–700 nm, obserwator 10°), a następnie dla produktów z dodatkiem zamienników sacharozy wyliczono całkowitą różnicę barwy (ΔE). Test ekstruzji wstecznej wykonano za pomocą teksturometru EZ-Test-500N (Shimatzu, Japonia), używając jako elementu pomiarowego walca o wysokości 30 mm i średnicy 30 mm. Do naczynka pomiarowego o średnicy wewnętrznej 32 mm odważono 30 g dżemu. Głębokość zanurzenia elementu pomiarowego w próbce wynosiła 30 mm, a prędkość zanurzenia 10 mm/min. Na podstawie pomiaru zostały określone trzy wielkości: praca [$N \cdot mm$], siła [N] oraz naprężenie [N/mm^2].

Przedstawione w tabelach wyniki stanowią średnią z trzech oznaczeń \pm odchylenie standardowe. W celu określenia istotności różnic pomiędzy średnimi zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test Tukeya na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono wyniki zawartości poszczególnych składników odżywczych w otrzymanych produktach. Badane dżemy nie różniły się od siebie pod względem zawartości popiołu, białka i tłuszczu. Uzyskane wyniki zawartości białka i tłuszczu były zbliżone do wartości, jakie dla dżemów truskawkowych oraz truskawek w żelu uzyskali odpowiednio Macaires i in. [2007], Mohd Naeem i in. [2015] oraz Pająk i Fortuna [2010]. Zastosowane substancje słodzące wpłynęły na zawartość suchej masy w badanych dżemach truskawkowych. Dżemy z dodatkiem słodzika „Stewia z inuliną” i erytrytolu charakteryzowały się odpowiednio najmniejszą – 39,47 g/100 g oraz największą – 65,63 g/100 g zawartością suchej masy. Różnice w zawartości suchej masy w badanych produktach wynikały z tego, że zastosowane substancje słodzące charakteryzują się różną słodkością, podczas produkcji dżemów dodano więc ich różną ilość. Uzyskane wyniki zawartości suchej masy były wyższe niż w dżemach truskawkowych badanych przez Mohd Naeem i in. [2015]. Może to wynikać z różnic odmianowych truskawek, a także z technologii produkcji dżemów.

Zawartość błonnika surowego w badanych dżemach mieściła się w granicach od 2,37 g/100 g dla dżemu z sacharozą do 5,00 g/100 g dla dżemu z dodatkiem erytrytolu. We wszystkich badanych dżemach z dodatkiem zamienników sacharozy wykazano wzrost zawartości błonnika surowego w odniesieniu do dżemu słodzonego sacharozą. Może to wynikać z zachodzących pomiędzy substratami interakcji, w wyniku których powstają związki nierozpuszczalne w kwasach. Brak istotnych różnic w zawartości błonnika w przypadku dżemów z dodatkiem ksylitolu i erytrytolu może wynikać z podobnej budowy obu tych związków. Wzrost zawartości błonnika w dżemie słodzonym słodzikiem „Stewia z inuliną” był spowodowany obecnością inuliny w tym dodatku.

Dodatek zamienników sacharozy, z wyjątkiem erytrytolu, nie wpłynął w znaczący sposób na zawartość cukrów redukujących w badanych dżemach truskawkowych. Wzrost zawartości cukrów redukujących w przypadku dżemu z erytrytolem może wynikać z obecności licznych grup redukujących w jego cząsteczce [Juszczak i in. 2012].

Tabela 1. Skład chemiczny dżemów truskawkowych (g/100 g) z sacharozą i jej zamiennikami
Table 1. Chemical composition of strawberry jam (g/100 g) with sucrose and its substitutes

Dżem z dodatkiem:	Sucha masa	Popiół	Błonnik surowy	Białko	Tłuszcz	Cukry redukujące
sacharozy	58,92±0,24 ^b	0,18±0,03 ^a	2,37±0,10 ^c	0,63±0,03 ^a	0,13±0,03 ^a	8,15±0,04 ^c
sacharozy + ksylitolu	56,82±0,18 ^c	0,15±0,02 ^a	4,99±0,64 ^a	0,62±0,04 ^a	0,15±0,04 ^a	8,38±0,03 ^b
sacharozy + „Stewii z inuliną”	39,47±0,75 ^d	0,15±0,02 ^a	3,68±0,35 ^b	0,69±0,04 ^a	0,12±0,00 ^a	8,31±0,01 ^b
sacharozy + erytrytolu	65,63±0,28 ^a	0,13±0,02 ^a	5,00±0,40 ^a	0,71±0,02 ^a	0,07±0,02 ^a	9,81±0,01 ^a

Wartości oznaczone tą samą literą w kolumnie nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha = 0,05$

Właściwości fizykochemiczne dżemów truskawkowych przedstawiono w tabeli 2. Dodatek ksylitolu oraz erytrytolu spowodował istotny wzrost wartości pH w dżemach. Może to wynikać z reakcji wyżej wymienionych polioli z kwasami organicznymi występującymi naturalnie w truskawkach. Jednak wartość pH zależy przede wszystkim od ilości i gatunku użytych owoców [Fugel i in. 2005]. Zastosowanie „Stewii z inuliną” i ksylitolu wpłynęło na obniżenie zawartości ekstraktu w badanych produktach.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne dżemów truskawkowych z sacharozą i jej zamiennikami
Table 2. Physicochemical properties of strawberry jams with sucrose and its substitutes

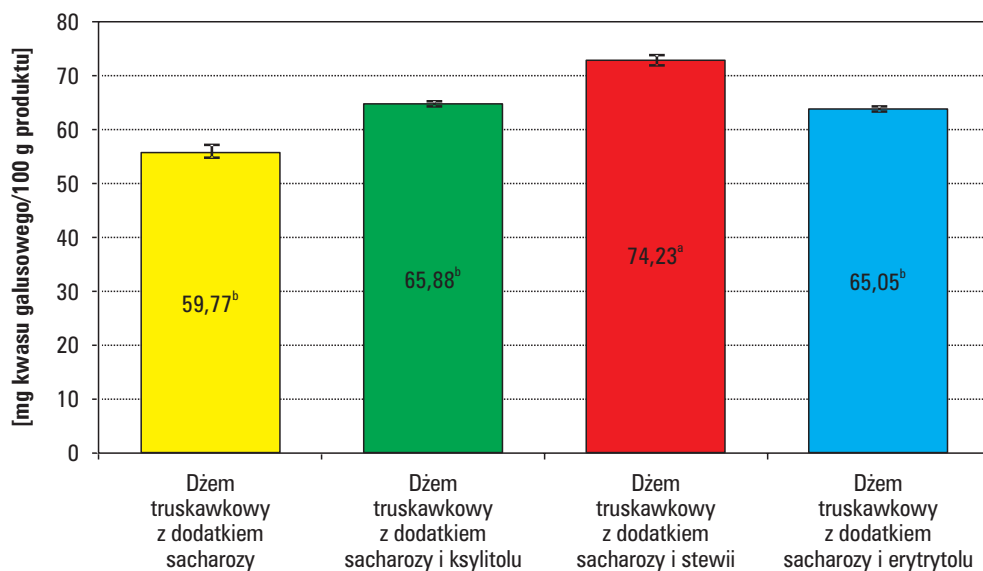
Dżem z dodatkiem:	pH	Ekstrakt (°Bx)	Aktywność wody
sacharozy	3,20±0,0 ^c	38,67±0,29 ^a	0,915±0,001 ^b
sacharozy + ksylitolu	3,43±0,03 ^a	26,17±0,76 ^b	0,891±0,001 ^c
sacharozy + „Stewii z inuliną”	3,30±0,02 ^b	25,00±0,00 ^b	0,943±0,011 ^a
sacharozy + erytrytolu	3,40±0,02 ^a	39,50±0,50 ^a	0,863±0,008 ^d

Wartości oznaczone tą samą literą w kolumnie nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha = 0,05$

Różnice w zawartości ekstraktu wynikały z mniejszej zawartości substancji słodzącej w produkcie – „Stewia z inuliną”, a także mogły być związane z ich różną rozpuszczalnością w wodzie – ksylitol [Rutkowski i in. 2003]. Nowicka i Wojdyło [2015] także zaobserwowały obniżenie zawartości ekstraktu w puree wiśniowym słodzonym stewią.

Aktywność wody w badanych produktach mieściła się w granicach od 0,863 dla dżemu słodzonego erytrytolem do 0,934 dla dżemu słodzonego „Stewią z inuliną”. Na zmniejszenie aktywności wody w dżemach w znaczący sposób wpływa cukier, który poprzez wiązanie wody indukuje żelatynizację pektyn [Vilela i in. 2015]. Dodatek poszczególnych zamienników sacharozy wpłynął na aktywność wody badanych dżemów.

Zawartość związków polifenolowych w badanych dżemach przedstawiono na rycinie 1. Produkty słodzone sacharozą, ksylitolem oraz erytrytolem nie różniły się statystycznie istotnie pod względem zawartości związków polifenolowych. Zwiększona zawartość polifenoli w dżemie z dodatkiem „Stewii z inuliną” mogła wynikać z dużej zawartości tych związków w liściach stewii, z których pozyskiwane są glikozydy steviolowe, co potwierdzają badania Shukla i in. [2009].



Ryc. 1. Zawartość związków fenolowych w dżemach truskawkowych z sacharozą i jej zamiennikami

Fig. 1. The content of phenolic compounds in strawberry jams with sucrose and its substitutes

Barwa owoców stanowi jedną z najważniejszych cech jakościowych podczas produkcji dżemów. Głównym czynnikiem wpływającym na barwę owoców jago-

dowych jest ich odmiana oraz stopień ich dojrzałości. Za czerwoną barwę owoców odpowiadają głównie antocyjany, należące do związków polifenolowych. Barwa produktu gotowego zależy od naturalnych barwników oraz produktów ich degradacji, a jej stabilność od pH, temperatury, zawartości cukrów, kwasu askorbinowego oraz jonów metali [Wicklund i in. 2005]. Wartości parametrów barwy dla dżemów truskawkowych z dodatkiem zamienników sacharozy przedstawiono w tabeli 3. Wartość parametru L^* w badanych produktach mieściła się w granicach od 28,83 dla dżemu słodzonego sacharozą do 31,47 dla dżemu z dodatkiem „Stewii z inuliną”. Dżemy z dodatkiem „Stewii z inuliną” oraz erytrytolu charakteryzowały się jaśniejszą barwą w odniesieniu do dżemu z dodatkiem sacharozy. Wszystkie przebadane dżemy truskawkowe wykazały dodatnie wartości parametru a^* oraz b^* . Oznacza to, że na ich barwę wpływ miały składowa czerwona oraz żółta. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że dżemy z dodatkiem „Stewii z inuliną” i erytrytolu charakteryzowały się większą intensywnością barwy niż pozostałe dżemy. Wartość parametru ΔE (całkowitej różnicy barwy), wyliczona dla dżemów z dodatkiem zamienników sacharozy, mieściła się w granicach od 1,52 dla dżemu słodzonego ksylitolem do 6,31 dla dżemu słodzonego „Stewią z inuliną”. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że wszystkie produkty słodzone zamiennikami sacharozy różniły się barwą od dżemu słodzonego sacharozą. W przypadku dżemu z dodatkiem ksylitolu otrzymana wartość świadczy o niewielkim odchyleniu barwy ($1 < \Delta E < 2$), które rozpoznawane jest wyłącznie przez osoby odpowiednio do tego przeszkolone. Dżemy z dodatkiem erytrytolu oraz „Stewii z inuliną”, w porównaniu z dżemem słodzonym sacharozą, charakteryzowały się znaczną różnicą barwy ($3,5 < \Delta E < 5$), która zauważalna jest nawet przez niedoświadczony obserwatora [Rogowska 2015].

Tabela 3. Parametry barwy dżemów truskawkowych z sacharozą i jej zamiennikami

Table 3. Color parameters of strawberry jams with sucrose and its substitutes

Dżem z dodatkiem:	Parametry barwy			ΔE
	L^*	a^*	b^*	
sacharozy	28,83±0,09 ^c	8,24±0,23 ^c	4,31±0,19 ^c	Wzorzec
sacharozy + ksylitolu	28,85±0,05 ^c	7,03±0,05 ^d	3,42±0,03 ^d	1,52±0,34
sacharozy + „Stewii z inuliną”	31,47±0,11 ^a	10,53±0,15 ^b	9,25±0,55 ^a	4,35±0,51
sacharozy + erytrytolu	29,98±0,21 ^b	11,38±0,09 ^a	6,81±0,14 ^b	4,17±0,38

Wartości oznaczone tą samą literą w kolumnie nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha = 0.05$

W tabeli 4 przedstawiono wyniki analizy parametrów tekstury poszczególnych dżemów truskawkowych. Wszystkie zamienniki sacharozy spowodowały zmniejsze-

nie wartości pracy, siły i naprężenia w ocenianych dżemach. Świadczy to o zmniejszeniu twardości dżemów z dodatkiem zamienników w porównaniu z dżemem z sacharozą. Podobną zależność wykazano w badaniach przeprowadzonych przez Pietrzyka i in. [2013] oraz Gałkowską i in. [2012], którzy badali odpowiednio wiśnie i ananasy w żelu skrobiowym z dodatkiem zamienników sacharozy.

Tabela 4. Parametry teksturalne dżemów truskawkowych z sacharozą i jej zamiennikami

Table 4. Textural parameters of strawberry jams with sucrose and its substitutes

Dżem z dodatkiem:	Praca [N · mm]	Siła [N]	Naprężenie [N · mm ²]
sacharozy	120,1±2,5 ^a	4,74±0,04 ^a	0,49±0,00 ^a
sacharozy + ksylitolu	62,9±1,1 ^c	2,35±0,04 ^c	0,24±0,00 ^c
sacharozy + „Stewii z inuliną”	65,7±2,3 ^c	2,47±0,07 ^c	0,25±0,01 ^c
sacharozy + erytrytolu	75,3±0,5 ^b	2,90±0,19 ^b	0,30±0,02 ^b

Wartości oznaczone tą samą literą w kolumnie nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha = 0,05$.

Wnioski

1. Zastosowanie zamienników sacharozy nie wpłynęło istotnie na zawartość popiołu, białka i tłuszczu w dżemach. Dodatek substancji słodzących spowodował zwiększenie zawartości błonnika surowego.
2. Zastosowanie ksylitolu i erytrytolu wpłynęło istotnie na wzrost wartości pH oraz zmniejszenie aktywności wody. Dodatek „Stewii z inuliną” spowodował wzrost aktywności wody. Częściowe zastąpienie sacharozy ksylitolem i słodzikiem „Stewia z inuliną” spowodowało zmniejszenie zawartości ekstraktu w badanych dżemach.
3. Dodatek słodzika „Stewia z inuliną” wywołał wzrost zawartości związków polifenolowych w badanym dżemie truskawkowym.
4. Wszystkie zastosowane zamienniki sacharozy wpłynęły na zmianę parametrów barwy oraz zmniejszenie twardości badanych dżemów.

Literatura

- Basu S., Shivhare U.S., Singh T.V., Beniwal V.S. 2011. Rheological, textural and spectra characteristics os sorbitol substituted mango jam. *Journal of Food Engineering*, 105, 503–512.
- Fugel R., Carle R., Schieber A. 2005. Quality and authenticity control of fruit purees, fruit preparations and jams – a review. *Trends in Food Science and Technology*, 16(10), 433–441.

- Gałkowska D., Fortuna T., Bojdo-Tomasik I., Glonek J. 2012. Physicochemical properties of “pineapple in gel” products. XVIII Międzynarodna Konferencja „Laboralim 2012”. Zbornik vedeckých prác. Eds. L. Staruch, S. Sekretar. Slovenská technická univerzita, Bratislava, 129–134.
- Juszczak P., Marcinkiewicz M., Rywińska A., Rymowicz A. 2012. Biosynteza erytrytolu z gliceryny przez drożdże *Yarrowia lipolytica* w hodowli okresowej. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 51(4), 133–134.
- Kalisz S., Wolniak M., Mitek M. 2004. Zmiany wybranych składników bioaktywnych w dżemach truskawkowych w trakcie ich przechowywania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3(40), 119–126.
- Maceiras R., Alvarez E., Cancela M.A. 2007. Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering*, 80, 763–769.
- Mohd Naeem M.N., Mohd Fairunizal M.N., Norhayati M.K., Zaitona A., Norliza A.H., Wan Syuriahti W.Z., Mohd Azerulazree J., Aswir A.R., Rusidah S. 2017. The nutritional composition of fruits jams in the Malaysian market. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(1), 89–96.
- Nowicka P., Wojdyło A. 2015. Bioactive compounds and sensory attributes of sour cherry puree sweetened with natural sweeteners. *International Journal of Food Science and Technology*, 50, 585–591.
- Obiedziński M. 2009. Wybrane zagadnienia w analizie żywności. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
- Pająk P., Fortuna T. 2010. Ocena właściwości fizykochemicznych i jakości sensorycznej wybranych żeli z owocami. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 69(2), 85–94.
- Pietrzyk S., Fortuna T., Bojdo-Tomasik I., Płaczek D. 2013. Wpływ zamienników sacharozy na właściwości fizykochemiczne i sensoryczne wiśni w żelu skrobiowym. *Nauka, Przyroda, Technologia*, 7(4), 1–11.
- PN-90/A-75101/02:1990. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie zawartości ekstraktu ogólnego.
- PN-90/A-75101/03:1990. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie zawartości suchej masy metodą wagową.
- PN-90/A-75101/06:1990. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie pH metodą potencjometryczną.
- PN-90/A-75101/07:1990. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie zawartości cukrów.
- PN-A-75101-08:1990/Az1:2002. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie zawartości popiołu ogólnego i jego alkaliczności.
- PN-EN 12135:2001. Soki owocowe i warzywne – Oznaczanie zawartości azotu – Metoda Kjeldahla.
- PN-ISO-3947:2001. Skrobie naturalne i zmodyfikowane. Oznaczanie całkowitej zawartości tłuszczu.
- Rogowska A.M. 2015. Synaesthesia and individual differences. Cambridge University Press, Cambridge.

- Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K. 2003. Kompendium dodatków do żywności. Hortimex, Konin.
- Shukla S., Mehta A., Bajpai V.K. 2009. *In vitro* antioxidant activity and total phenolic content of ethanolic leaf extract of *Stevia rebaudiana* Bert. Food and Chemical Technology, 47, 2338–2343.
- Vilela A., Matos S., Abraao A.S., Lemos A.M., Nunes F.M. 2015. Sucrose replacement by sweeteners in strawberry, raspberry, and cherry jams: Effect on the textural characteristics and sensorial profile – a chemometric approach. Journal of Food Processing. Article ID 749740.
- Wicklund T., Rosenfeld H.J., Martinsen B.K., Sundfor M.W., Lea P., Bruun T., Blomhoff R., Haffner K. 2005. Antioxidant capacity and colour of strawberry jam as influenced by cultivar and storage condition. LWT, 38, 387–391.

Summary

The aim of this work was to investigate the effect of sucrose substitutes on physico-chemical properties of strawberry jams. Strawberry jams with saccharose and saccharose substitutes (xylitol, erythritol, sweetener „Stevia with inulin”) were used as the research material. The content of dry matter, ash, protein, fats, reducing sugar, crude fiber, polyphenolic compounds, pH, extract and water activity were measured. Moreover, the color parameters ($L^*a^*b^*$) and texture properties of the jams were determined. In the conducted research it was found that the replacement of sucrose with its substitutes did not significantly affect the content of protein, fat and ash. The addition of sucrose substitutes affected the dry matter and the raw fiber content in the strawberry jams. In jams with the addition of xylitol and erythritol, an increase pH value and a decrease in water activity has been demonstrated. Jams with the addition of sweetener “Stevia with inulin” and erythritol were characterized by lower brightness and higher color saturation compared to the other examined jams. Furthermore replacing saccharose with its substitutes resulted in lowering the hardness of jams. Based on the results obtained, it was found that the addition of sucrose substitutes affects the physicochemical and texture properties of jams, but these changes do not reduce the quality of the tested products, which could be unacceptable to consumers.

Wpływ warunków przechowywania na jakość mikrobiologiczną wybranych napojów aloesowych

Anita Kukułowicz, Malwina Sokołowska

Katedra Towaroznawstwa i Zarządzania Jakością,
Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Uniwersytet Morski w Gdyni

Streszczenie. Obecnie na rynku istnieje szeroka gama napojów, które oprócz zaspokojenia pragnienia mają za zadanie dostarczać organizmowi związki korzystnie wpływające na zdrowie. Aloes to przykład dobrze znanej rośliny coraz częściej stosowanej w napojach. Sukulent ten posiada ponad 200 substancji czynnych, mających dobroczynny wpływ na zdrowie człowieka. Konsument często nie wypija zakupionych napojów w ciągu 24 godzin, tylko przechowują je dłużej, w różnych warunkach temperaturowych. Celem badań była ocena wpływu temperatury przechowywania na jakość mikrobiologiczną napojów aloesowych. Badane produkty podzielono na dwie części. Pierwszą część stanowiły napoje przechowywane w temperaturze pokojowej $21\pm 2^{\circ}\text{C}$, natomiast drugą część napoje przechowywane w temperaturze chłodniczej $4\pm 1^{\circ}\text{C}$. Napoje poddawano analizom w dniu zakupu, a następnie po 48 h i 7 dniach przechowywania od ich otwarcia. W badanych produktach oznaczano: ogólną liczbę drobnoustrojów mezofilnych tlenowych (OLD), liczbę drożdży i grzybów strzępkowych, jak również wykonywano pomiar pH. W badanych napojach bezpośrednio po ich otwarciu stwierdzono ogólną liczbę drobnoustrojów oraz grzybów odpowiednio na poziomie $1,35 \log \text{ jtk/ml}$ i $< 1,0 \log \text{ jtk/g}$. Po 7-dniowym przechowywaniu produktów w temperaturze pokojowej wykazano wyższą o około 0,8 cyklu logarytmicznego liczbę OLD niż w próbach przechowywanych w warunkach chłodniczych. W końcowym okresie przechowywania średnia liczba grzybów w napojach trzymany w temperaturze $4\pm 1^{\circ}\text{C}$ wzrosła do $1,45 \log \text{ jtk/ml}$ i była wyższa o ok. 0,2 cyklu logarytmicznego od ilości tych drobnoustrojów stwierdzonych w pozostałych produktach.

Słowa kluczowe: napoje • aloes • drobnoustroje • wartość pH • czas przechowywania • temperatura

Wstęp

Obecnie na rynku znajduje się wiele napojów, które oprócz zaspokojenia pragnienia mają za zadanie dostarczać organizmowi związki korzystnie wpływające na zdrowie. Wśród nich istotną rolę odgrywają m.in. antocyjany i proantocyjanidyny, flawonole (kwercetyna) i kwas elagowy, działające nie tylko przeciwutleniająco, ale także zapewniające właściwości przeciwdrobnoustrojowe, przeciwzapalne i przeciwmutagenne. Coraz częściej, jako dodatek do napojów, producenci wykorzystują rośliny zawierające składniki bioaktywne, tj. owoce jagodowe, noni, mangostan, werbenę, aloes [Gruenwald 2009]. Na półkach sklepowych znaleźć można napoje aloesowe różnych producentów, posiadające w swoim składzie oprócz czystego aloesu (często w postaci płynących cząsteczek) również inne dodatki roślinne, mające za zadanie uatrakcyjnić produkt. Sharma i in. [2015] wykazali, że napoje produkowane na bazie *Aloe vera* odznaczają się wysokim potencjałem, dzięki któremu mogą stanowić produkt zdrowotny/funkcjonalny, a ich dostępność na rynku z pewnością przyniesie korzyści osobom dbającym o zdrowie. Zgodnie z prawem napoje aloesowe muszą być wytwarzane z gatunku *Aloe barbadensis* Miller (*Aloe vera*), który należy do roślin tropikalnych lub subtropikalnych [Lachenmeier i in. 2005].

Aloes odgrywa duże znaczenie w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym i kosmetycznym. Liście tej rośliny zawierają biologicznie aktywne związki, które wymagają starannego zbioru i obsługi. Większość korzyści zdrowotnych związanych z aloesem przypisuje się polisacharydom zawartym w żelu, m.in. acemannanowi będącemu mieszaniną różnej długości polimerów, składających się z: mannozy (93,4%), galaktozy (3,1%) i glukozy (3,0%). Aloes zawiera również kwasy tłuszczowe, enzymy, aminokwasy, witaminy, minerały, kwasy organiczne, związki polifenolowe i inne korzystnie działające substancje [Chandegara i Varshney 2013; Sharma i in. 2015; Gołąb i in. 2016]. Żel ma wiele działań biologicznych i leczniczych: przyspiesza gojenie się ran, ma właściwości przeciwgrzybicze, antyseptyczne, hipoglikemiczne, przeciwzapalne, immunomodulujące i gastroochronne. Autorzy potwierdzają korzyści ze stosowania soku z *Aloe vera* w produktach spożywczych, takich jak napoje, dżemy, cukierki, wina i produkty mleczne. Badaniami potwierdzone zostały również właściwości przeciwdrobnoustrojowe soku wobec bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych oraz grzybów [Sharma i in. 2015].

Po wycięciu liścia enzymy zaczynają rozkładać niektóre długołańcuchowe cukry, które sprawiają, że żel aloesowy jest skutecznym produktem leczniczym. Podczas przetwarzania aloesu należy zwrócić szczególną uwagę na parametry czasu, temperatury i warunki higieniczne. Proces obróbki i przetwarzania powinien odbywać się w niskiej temperaturze, aby w pełni zachować aktywne składniki aloesu. Aktywność biologiczna związków pozostaje zasadniczo nienaruszona, gdy żel ogrzewa się w temperaturze 65°C przez czas krótszy niż 15 minut [Chandegara i Varshney 2013]. W procesie produkcji soków i żeli *Aloe vera* producenci, w celu ustabilizowania ekstraktu

roślinnego i zachowania cennych składników, często stosują sztuczne środki konserwujące (np. kwas benzoesowy lub kwas sorbinowy). Oprócz stosowania w napojach aloesowych konserwantów, często w sprzedaży oferuje się produkty, w których ilość dodanego aloesu bywa zafałszowana. Produkty nadają się do spożycia przez ludzi tylko wtedy, gdy są wolne od aloiny, natywnego składnika *Aloe vera*, który działa przeczyszczająco i może być czynnikiem uszkadzającym DNA i rakotwórczym. Produkty z dodatkiem aloesu można uznać za wolne od aloiny, jeżeli nie zostanie przekroczony w nich maksymalny limit 0,1 mg/l [Lachenmeier i in. 2005].

Napoje zaliczane są, wraz z sokami i nektarami, do grupy napojów bezalkoholowych, których spożycie w ciągu roku jest nieregularne. Największą popularnością cieszą się nie tylko w sezonie letnim, ale także podczas okresów świątecznych. Z danych wynika, że ponad 50% Polaków zwraca uwagę na etykiety produktów, eliminując ze swojej diety produkty kojarzone jako niezdrowe. Przyczynia się to do wzrostu zainteresowania produktami prozdrowotnymi. Konsument, dokonując zakupu soków, nektarów czy napojów, najczęściej sięgają po butelki typu PET o pojemności 1,0 litra [Rynek napojów... 2019]. Pojemność opakowania wpływać może na czas przechowywania produktów. Konsument często nie wypijają napoju bezpośrednio po otwarciu, tylko przechowują go dłużej, w różnych warunkach temperaturowych, wracając do niego w późniejszym czasie. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne w niedokończonych napojach mogą wystąpić podczas picia bezpośrednio z butelki [Watanabe i in. 2014]. Przyczynia się to nie tylko do zmian organoleptycznych produktu, ale także wpływa na rozwój drobnoustrojów. Różne mikroorganizmy, w tym drobnoustroje patogenne, mogą rosnąć w tych napojach podczas ich przechowywania w temperaturze pokojowej lub w lodówce [Watanabe i in. 2014].

Celem badań była ocena wpływu temperatury i czasu przechowywania na jakość mikrobiologiczną napojów aloesowych.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły zakupione w sieciach handlowych 3 napoje z cząstkami aloesu jednego producenta i rodzaju (zawierające: sok z aloesu 14% i pulpę aloesową 6% oraz wodę, fruktozę, cukier, stabilizator – gumę Gella i mleczan wapnia, regulator kwasowości – kwas cytrynowy i cytrynian sodu, aromat winogronowy, słodzik – sukralozę). Produkty te można zakwalifikować do grupy napojów owocowo-warzywnych z minimum 20% zawartością soku/przecieru. Transport napojów ze sklepu do laboratorium mikrobiologicznego nie wymagał zachowania temperatury chłodniczej. Butelki, w których znajdował się napój, wykonane były z tworzywa sztucznego (PET) o zielonej barwie i pojemności 1500 ml. Przed przystąpieniem do badań każdą z butelek poddano kontroli pod względem ewentualnych nieszczelności i uszkodzeń.

Analizy mikrobiologiczne prowadzono w okresie zimowo-wiosennym. Badane produkty podzielono na dwie części. Pierwszą część stanowiły napoje przechowywane na blacie szafki (bez narażenia na promienie słoneczne), w temperaturze pokojowej $21\pm 2^{\circ}\text{C}$, natomiast drugą część przechowywano w chłodziarce w temperaturze $4\pm 1^{\circ}\text{C}$. Napoje aloesowe poddawano analizom w dniu zakupu, a następnie już otwarte – po 48 godzinach i 7 dniach przechowywania w podanych wyżej warunkach temperaturowych w 2 powtórzeniach. Do badań mikrobiologicznych pobierano 10 ml napoju, a następnie przenoszono do 90 ml płynu Ringera i dokładnie mieszano. W badanych produktach metodą zalewową oznaczano: ogólną liczbę drobnoustrojów mezofilnych tlenowych (OLD) na agarze odżywczym firmy Merck (inkubacja w temperaturze 30°C przez 72h), liczbę drożdży i grzybów strzępkowych na agarze YGC z chloramfenikolem firmy Merck (inkubacja w temperaturze 25°C przez 120 h), jak również wykonywano pomiar kwasowości czynnej, wykorzystując do tego celu pehametr HANNA HI 9321. Analizy mikrobiologiczne wykonywano metodą rozcieńczeń, zgodnie z odpowiednimi normami metodycznymi.

Dane dotyczące ogólnej liczby drobnoustrojów (OLD) poddano logarytmowaniu. Po weryfikacji założeń analizę oparto na modelu ANOVA z pomiarami powtarzanymi wraz z testem *post hoc* HSD Tukeya. W celu oszacowania związku między log OLD a pH napoju wykorzystano współczynnik korelacji Pearsona. Zbadano również istotność różnic między współczynnikami korelacji pH a log OLD w różnych temperaturach. Ponieważ jedynie w części prób (te same napoje pochodzące z różnych butelek) wykryto grzyby strzępkowe i drożdże (8/36), dane przekodowano i analizowano je z wykorzystaniem narzędzi dla danych jakościowych. Związek między występowaniem drobnoustrojów w różnych dniach badania a temperaturą przechowywania napojów oszacowano na podstawie testu χ^2 Yatesa ($\chi^2\text{Y}$). W określeniu powiązania między zmienną zależną dychotomiczną (występowanie drobnoustrojów – 1; brak – 0) a zmienną ilościową (pH) wykorzystano regresję logistyczną. W opracowaniu wykorzystano procedurę estymacji quasi-Newtona, szacując istotność wpływu pH na obecność grzybów strzępkowych i drożdży oraz wielkość OR (iloraz szans) [StatSoft Inc. 2011].

Wyniki i dyskusja

Przeprowadzone badania wskazują na różny stopień zanieczyszczenia analizowanych napojów badanymi drobnoustrojami. Bezpośrednio po otwarciu butelki średnia wartość pH napojów wynosiła 3,66. Po 48 godzinach przechowywania produktów pH najpierw wzrastało, natomiast w 7. dniu badania spadało poniżej wartości stwierdzonej w dniu otwarcia (tabela 1). Taka tendencja obserwowana była zarówno dla $21\pm 2^{\circ}\text{C}$, jak i dla $4\pm 1^{\circ}\text{C}$. Bezpośrednio po otwarciu produktów stwierdzono średni poziom ogólnej liczby drobnoustrojów mezofilnych tlenowych oraz grzybów odpowiednio

na poziomie: 1,15 i 0,20 log jtk/ml. Po dwóch dobach w napojach przechowywanych w warunkach chłodniczych stwierdzono wzrost OLD o około 1,0 cyklu logarytmicznego. Po tym samym czasie przetrzymywania produktów w temperaturze pokojowej wykazano prawie 2,5-krotnie większą liczbę tych bakterii (tabela 1). Po kolejnych 5 dniach przechowywania zaobserwowano dla obydwu temperatur mniejsze tempo wzrostu liczby drobnoustrojów mezofilnych tlenowych, a różnica w ich przyroście była na podobnym poziomie.

Tabela 1. Zmiany liczebności badanych drobnoustrojów oraz wartości pH w czasie przechowywania napojów aloesowych w różnej temperaturze (wartości średnie \pm SD)

Table 1. Changes in the number of the tested microorganisms and pH values during storage of aloe vera beverages at different temperatures (average values \pm SD)

Temperatura przechowywania	Ogólna liczba drobnoustrojów			Grzyby strzępkowe i drożdże			pH		
	log ₁₀ jtk/ml								
	czas 0	48 h	7 dni	czas 0	48 h	7 dni	czas 0	48 h	7 dni
temp. 4°C, n = 6	1,15 ±	2,17 ±0,29	3,03 ±0,16	0,20 ±	0,52 ±0,80	0,64 ±1,00	3,66 ±	3,74 ±0,25	3,53 ±0,21
temp. 21°C, n = 6	0,59	3,01 ±0,23	3,70 ±0,43	0,46	0,22 ±0,54	0,34 ±0,83	0,27	3,77 ±0,30	3,54 ±0,27

Czas „0” – produkt bezpośrednio po otwarciu

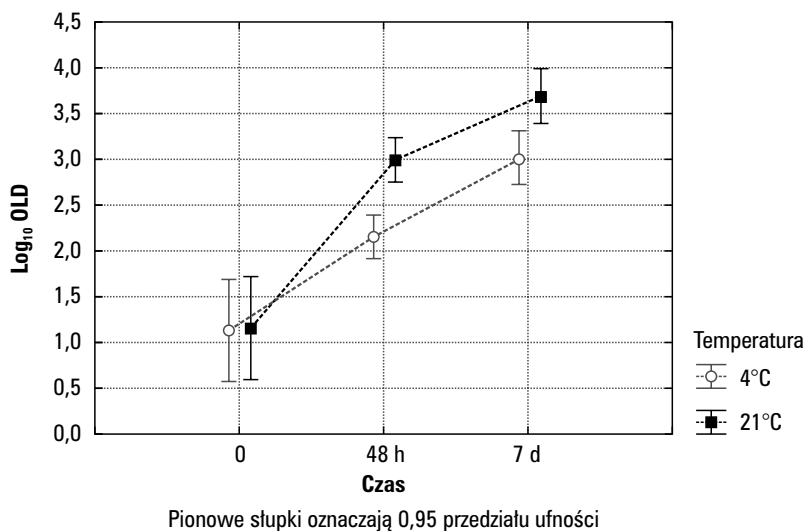
Po przeprowadzonej analizie statystycznej odnotowano istotny wpływ czasu przechowywania oraz temperatury przechowywania na log ogólnej liczby drobnoustrojów mezofilnych tlenowych. Interakcja między czynnikami (temperaturą i czasem) okazała się nieistotna statystycznie, choć bliska granicznej wartości $\alpha = 0,05$ (ryc. 1).

Nie odnotowano istotnego związku między log OLD a wartością pH napoju bezpośrednio po otwarciu produktu oraz po 48 godzinach i 7 dniach przechowywania (ryc. 2–4).

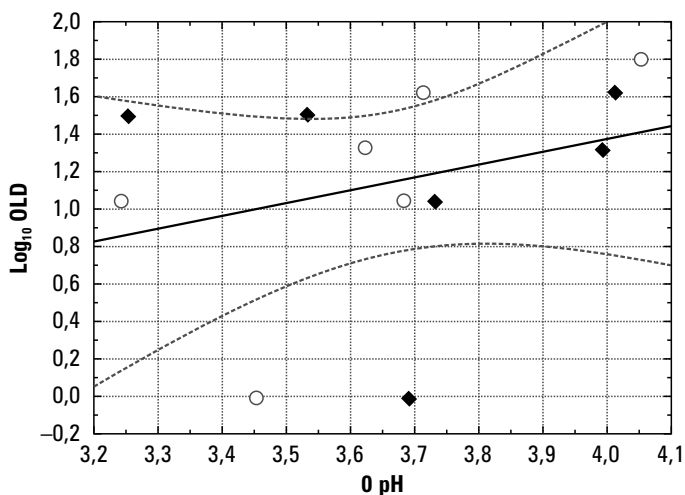
Po przeprowadzonej analizie statystycznej nie odnotowano istotnej różnicy między współczynnikami korelacji ($p = 0,3268$).

Różnica między wskaźnikami korelacji (wartością pH i log ogólnej liczby drobnoustrojów) w napojach przechowywanych w różnych temperaturach okazała się nieistotna statystycznie ($p = 0,4175$).

Liczba drożdży i grzybów strzępkowych po 48 godzinach przechowywania napojów w warunkach chłodniczych wzrosła o około 0,3 cyklu logarytmicznego, podczas gdy w temperaturze pokojowej wykazano prawie 2,5-krotnie niższą liczbę grzybów (tabela 1). Po kolejnych 5 dniach przechowywania zaobserwowano dla obu temperatur takie samo tempo wzrostu tych drobnoustrojów. Na koniec okresu prze-

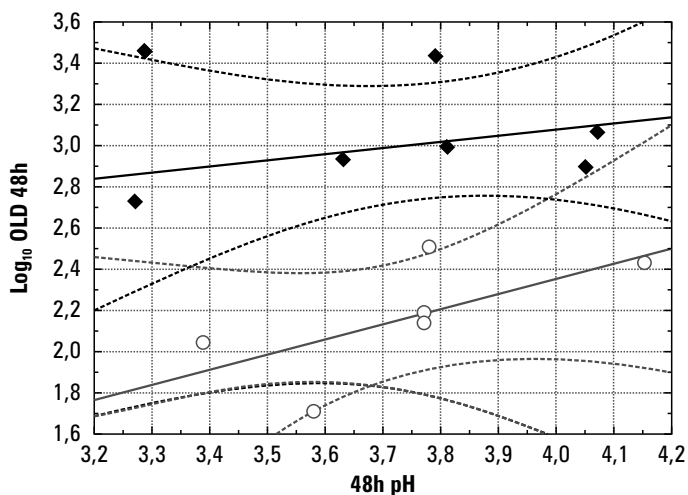


Ryc. 1. Zmiany log OLD w czasie przechowywania w zależności od temperatury przechowywania
 Fig. 1. Changes in OLD log during storage depending on storage temperature



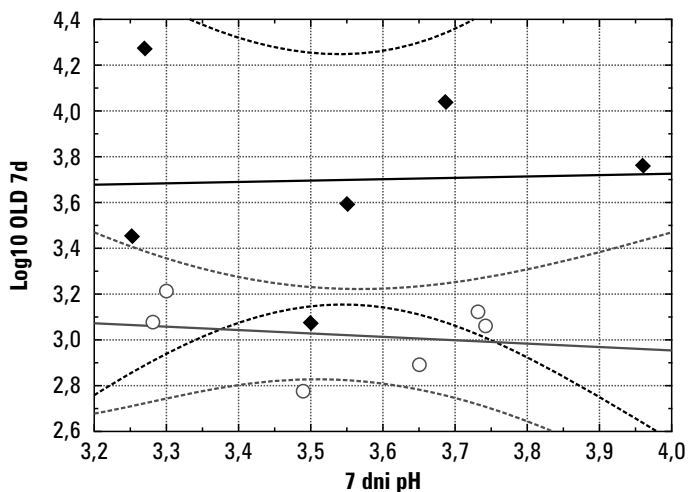
Ryc. 2. Współzależność między wartością pH a log OLD bezpośrednio po otwarciu produktu „0”
 ($r_{xy} = 0,31$; $p = 0,3260$; $r^2 = 0,096$; na czarno: próbka utrzymywana po otwarciu w 21°C,
 na szaro w 4°C)

Fig. 2. Relation between pH value and OLD log immediately after opening the product '0' ($r_{xy} = 0,31$; $p = 0,3260$; $r^2 = 0,096$; black: sample held at 21°C after opening, grey at 4°C)



Ryc. 3. Współzależność między wartością pH a log OLD po 48 godzinach przechowywania (na czarno: próbka utrzymywana po otwarciu w 21°C: $r_{xy} = 0,3862$; $p = 0,4495$; $r^2 = 0,1491$; na szaro w 4°C: $r_{xy} = 0,6572$; $p = 0,1562$; $r^2 = 0,4319$)

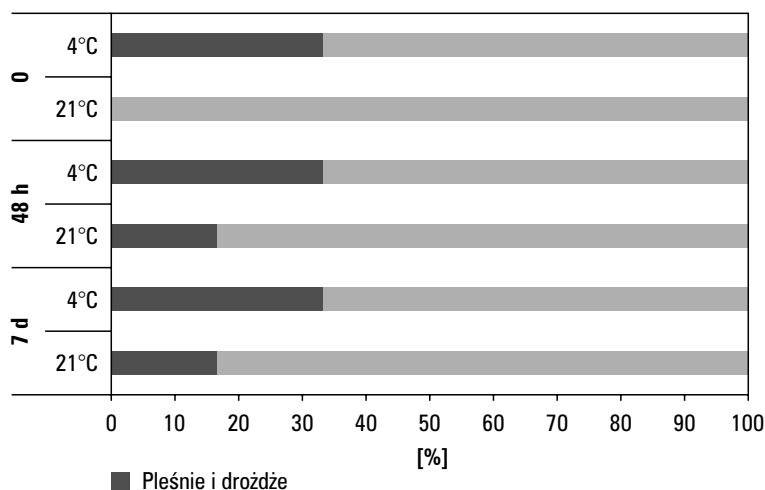
Fig. 3. Relation between pH value and OLD log after 48 hours of storage (black: sample held at 21°C after opening: $r_{xy} = 0,3862$; $p = 0,4495$; $r^2 = 0,1491$; grey at 4°C: $r_{xy} = 0,6572$; $p = 0,1562$; $r^2 = 0,4319$)



Ryc. 4. Współzależność między wartością pH a log OLD po 7 dniach przechowywania (na czarno: próbka utrzymywana po otwarciu w 21°C: $r_{xy} = 0,0314$; $p = 0,9530$; $r^2 = 0,0010$; na szaro w 4°C: $r_{xy} = -0,2043$; $p = 0,6978$; $r^2 = 0,0417$)

Fig. 4. Relation between pH value and OLD log after 7 days of storage (black: sample held at 21°C after opening $r_{xy} = 0,0314$; $p = 0,9530$; $r^2 = 0,0010$; grey at 4°C: $r_{xy} = -0,2043$; $p = 0,6978$; $r^2 = 0,0417$)

chowywania różnica w ilości grzybów zanieczyszczających napoje przechowywane w dwóch zakresach temperatur wyniosła 0,3 cyklu logarytmicznego (tabela 1). Po 7 dniach przechowywania mniej zanieczyszczone okazały się produkty trzymane w temperaturze pokojowej. Różnica w procencie grzybów zanieczyszczających napoje w dniu „0” wynikała z czystości danej próby. Pomimo że badane grzyby częściej zanieczyszczają napoje aloesowe przechowywane w obniżonej temperaturze 4°C (ryc. 5), nie odnotowano istotnego związku ($p = 0,4358$) między występowaniem grzybów strzępkowych i drożdży w napojach bezpośrednio po otwarciu (czas 0), przeznaczonych do utrzymywania w różnych temperaturach. Taki związek nie występował również po 48 godzinach i po 7 dniach przechowywania.



Ryc. 5. Procent prób zanieczyszczonych grzybami w zależności od czasu i temperatury przechowywania

Fig. 5. Percentage of samples contaminated with fungi depending on storage time and storage temperature

Zarówno w dniu otwarcia (czas „0”), jak i po 48 godzinach i 7 dniach przechowywania napojów w różnych temperaturach nie odnotowano istotnego wpływu pH produktu na występowanie grzybów strzępkowych i drożdży (regresja logistyczna odpowiednio: $\chi^2 = 0,038$, $p = 0,8449$; $\chi^2 = 0,051$; $p = 0,8214$; $\chi^2 = 0,013$; $p = 0,90903$).

Obecność drobnoustrojów, stwierdzona bezpośrednio po otwarciu napojów aloesowych, wynikać może z niezachowania właściwych zasad higieny podczas procesu produkcyjnego. Surowce, hala produkcyjna, stan mikrobiologiczny sprzętu i opakowań to możliwe czynniki zanieczyszczenia produktów spożywczych [Kregiel 2015]. Duży wpływ na czas generacji i fazę opóźnienia drobnoustrojów wywiera wartość pH oraz temperatura środowiska [Kim i in. 2018]. Przeprowadzona analiza staty-

styczna wykazała istotny wpływ temperatury przechowywania na wzrost ogólnej liczby drobnoustrojów mezofilnych tlenowych. Badane napoje charakteryzowały się niskim pH kształtującym się na poziomie 3,53–3,77. Po 48 godzinach przechowywania obserwowano wzrost wartości pH, co mogło być spowodowane spadkiem kwasowości soków. Czarnowska i in. [2015] w badanych przez siebie napojach multiwitaminowych stwierdziły wartości pH na poziomie 3,20–3,83. Kwasowość ogólna, oprócz wpływu na wzrost drobnoustrojów, świadczyć może o jakości i świeżości produktów [Nabrdalik i Świsłowski 2017], jednak w obowiązującej normie PN-A-79034 brakuje wymagań dla pH napojów. Zazwyczaj pH napojów bezalkoholowych ustalane jest poniżej wartości 4,6. Jednak samo niskie pH nie zapewni bezpieczeństwa i stabilności produktu. Obecność słabych kwasów, które obejmują lotne kwasy tłuszczowe, tj. masłowy, propionowy oraz octowy, w znacznym stopniu wpływają na przeżywalność drobnoustrojów w środowiskach o niskim pH. Uważa się, że wrażliwość produktu na psucie może znacznie wzrosnąć przy pH 3,5–4 [Riikka i in. 2011]. Wahania pH podczas składowania produktów mogą wynikać ze zmian właściwości chemicznych, na które wpływają warunki przechowywania [Sasikumar 2015]. W dostępnych danych literaturowych znaleźć można zakresy pH oraz temperatur, które ograniczają wzrost drobnoustrojów chorobotwórczych. Jednocześnie istnieją doniesienia naukowców mówiące o wysokiej tolerancji bakterii i możliwości ich rozwoju w żywności o nieoptymalnych dla nich wartościach pH i temperatury. Drobnoustroje zawdzięczają to wysokiej odporności i mechanizmom obronnym komórki [Kim i in. 2018]. Ohnishi i in. [2013] wykazali w prowadzonych przez siebie badaniach, że pH napoju wpłynęła na wzrost bakterii, natomiast w niniejszych badaniach nie odnotowano istotnego związku między wzrostem liczebności drobnoustrojów oraz grzybów a wartością pH produktu. Na wzrost mikroorganizmów oprócz pH i temperatury wpływać mogą komponenty organiczne (zwłaszcza pochodzenia roślinnego) [Watanabe i in. 2014]. W omawianym przypadku są to sok i pulpa aloesowa. Obecność drożdży i grzybów strzępkowych w analizowanych napojach wynikać może zarówno z ich tolerancji na niskie pH (minimalne wartości pH dla tych drobnoustrojów wynoszą odpowiednio 1,5–3,5 i 0,5–3,5) [Riikka i in. 2011], ale także ze zdolności niektórych psychrofilnych drożdży i pleśni, m.in.: *Zygosaccharomyces bailii*, *Torulopsis*, *Candida*, *Penicillium* i *Cladosporium*, do wzrostu w temperaturach chłodniczych [Turkiewicz 2006; Kregiel 2015]. Plastikowe butelki umożliwiają przechowywanie niedokończonych produktów, co sprzyja wzrostowi zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Pozostawienie rozpoczętych napojów w temperaturze pokojowej dodatkowo pobudza ich rozwój [Ohnishi i in. 2013; Watanabe i in. 2014]. Analizowane napoje aloesowe przechowywane w $21 \pm 2^\circ\text{C}$ charakteryzowały się intensywniejszym wzrostem liczby drobnoustrojów mezofilnych tlenowych niż przechowywane w $4 \pm 1^\circ\text{C}$ (tabela 1). Najwyższy poziom OLD wynoszący $3,70 \log \text{ jtk/ml}$ stwierdzono po 7 dniach przechowywania produktów w temperaturze pokojowej. Rozwój drobnoustrojów prowadzić może do pogorszenia jakości sensorycznej napojów. Riikka i in. [2011]

sugerują, że do tych niekorzystnych zmian doprowadzić może liczba komórek wynosząca 5–6 log jtk/ml (10^5 – 10^6 jtk/ml).

Wnioski

1. Stwierdzono istotny wpływ czasu przechowywania oraz temperatury przechowywania na wzrost ogólnej liczby drobnoustrojów mezofilnych tlenowych.
2. Nie odnotowano istotnego wpływu pH napojów aloesowych na występowanie grzybów strzępkowych i drożdży oraz ogólnej liczby drobnoustrojów mezofilnych tlenowych.
3. Z uwagi na szybkie tempo wzrostu drobnoustrojów konieczne jest spożywanie napojów jak najszybciej po otwarciu butelki.

Badania zostały sfinansowane ze środków Zespołowego Projektu Badawczego nr KTIZJ-WPIT/2020/PZ/04

Literatura

- Chandegara V.K., Varshney A.K. 2013. *Aloe vera* L. processing and products: A review. *International Journal of Medicinal and Aromatic Plants*, 3(4), 492–506.
- Czarnowska M., Gujska E., Stocka J., Michalak J., Urbaniak M. 2015. Ocena wybranych wyróżników autentyczności soków i napojów typu multiwitamina. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, 88, 142–149.
- Gołąb K., Gburek J., Warwas M. 2016. Acemannan – właściwości i użyteczność w lecznictwie. *Postępy Fitoterapii*, 17(4), 268–273.
- Gruenwald J. 2009. Novel botanical ingredients for beverages. *Clinics in Dermatology*, 27, 210–216.
- Kim C., Wilkins K., Bowers M., Wynn C., Ndegwa E. 2018. Influence of pH and temperature on growth characteristics of leading foodborne pathogens in a laboratory medium and select food beverages. *Austin Food Sciences*, 3(1), 1031.
- Kregiel D. 2015. Health safety of soft drinks: contents, containers, and microorganisms. *BioMed Research International*. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/128697>, <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2015/128697/>
- Lachenmeier K., Kuepper U., Musshoff F., Madea B., Reusch H., Lachenmeier D.W. 2005. Quality control of aloe vera beverages. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 4(4), 1033–1042. <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.438136>.
- Nabrdalik M., Świsłowski P. 2017. Ocena mikrobiologiczna niepasteryzowanych soków owocowych i warzywnych. *Proceedings of ECOpole*, 11(2), 541–551. [http://dx.doi.org/10.2429/proc.2017.11\(2\)062](http://dx.doi.org/10.2429/proc.2017.11(2)062).

- Ohnishi T., Goto K., Kanda T., Kanazawa Y., Ozawa K., Sugiyama K., Watanabe M., Konuma H., Hara-Kudo Y. 2013. Microbial contamination associated with consumption and the growth in plastic bottled beverage. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(7), 781–790. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2013.744647>.
- Riikka J., Virkajärvi V., Priha O., Laitila A. 2011. Microbiological spoilage and safety risks in non-beer beverages produced in a brewery environment. VTT Technical Research Centre of Finland. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2011/T2599.pdf>
- Rynek napojów bezalkoholowych w Polsce. The Nielsen Company (US). 2019. <https://www.nielsen.com/wp-content/uploads/sites/3/2019/04/market-of-non-alcoholic-beverages.pdf>
- Sasikumar R. 2015. Preparation of therapeutic RTS beverage from *aloe vera* gel and aonla fruit juice and evaluation of storage stability. *Asian Journal Dairy & Food Research*, 34(2), 151–155. <http://dx.doi.org/10.5958/0976-0563.2015.00030.5>
- Sharma R., Tandon D., Joshi V.K., Attri S. 2015. Development and evaluation of different beverages from *Aloe vera* (L.) Burm. for their nutritional, functional and sensory qualities. *Indian Journal of Natural Products and Resource*, 6(4), 278–282.
- StatSoft Inc. 2011. Statistica (data analysis software system), version 10. www.statsoft.com
- Turkiewicz M. 2006. Drobnoustroje psychrofilne i ich biotechnologiczny potencjał. *Kosmos – Problemy Nauk Biologicznych*, 55(4), 307–320.
- Watanabe M., Ohnishi T., Araki E., Kanda T., Tomita A., Ozawa K., Goto K., Sugiyama K., Konuma H., Hara-Kudo Y. 2014. Characteristics of bacterial and fungal growth in plastic bottled beverages under a consuming condition model. *Journal of Environmental Science and Health. Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 49(7), 819–826, <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2014.882644>.

Summary

Nowadays, there is a wide range of drinks on the market which, apart from satisfying one's thirst, are designed to provide the body with compounds that are beneficial to health. *Aloe vera* is an example of a well known plant increasingly used in drinks. This succulent has more than 200 active substances, which have beneficial effects on human health. However, consumers often do not drink purchased beverages within 24 hours, but store them longer, in different temperature conditions. The aim of the study was to assess the influence of storage temperature on microbiological quality of *Aloe vera* drinks. The tested products were divided into two groups. The first one consisted of drinks stored at room temperature of $21 \pm 2^\circ\text{C}$, while the second one was stored at a cooling temperature of $4 \pm 1^\circ\text{C}$. The drinks were analysed on the day of purchase, after 48 hours and after 7 days of storage. The total number of aerobic mesophilic microorganisms (OLD), the number of yeasts and moulds, as well as the

measurement of pH were determined in the studied products. The total number of microorganisms and fungi in the tested drinks, immediately after opening, was at the level of 1.15 log cfu/ml and < 1.0 log cfu/g respectively. After 7 days of storage at room temperature, the number of OLD was about 0,7 logarithmic cycle higher than in refrigerated samples. During the final storage period, the average number of fungi in beverages stored at a temperature of $4\pm 1^{\circ}\text{C}$ increased to 0.64 log cfu/ml and was higher by approx. 0.3 logarithmic cycle from the amount of these microorganisms found in the other products.

Wpływ maltodekstryny jako zamiennika tłuszczu na właściwości fizykochemiczne i sensoryczne ciastek biszkoptowo-tłuszczowych

Joanna Sobolewska-Zielińska, Izabela Paszuk

Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Celem pracy było zbadanie wpływu maltodekstryny jako zamiennika tłuszczu na właściwości fizykochemiczne i sensoryczne ciastek biszkoptowo-tłuszczowych, zwanych muffinami. Materiałem badawczym były muffiny cytrynowe, o różnym udziale maltodekstryny (0%, 20%, 30%, 40% i 50% masy masła). W badanych próbkach oznaczono zawartość składników odżywczych (białka, tłuszczu oraz składników mineralnych) oraz wilgotność w produkcie. Zmierzono objętość i wysokość oraz twardość wypieczonych ciastek. Analizę sensoryczną badanych muffinów przeprowadzono za pomocą metody parzystej oraz 9-punktowej skali hedonicznej pożądalności produktu. Nie stwierdzono różnic w zawartości popiołu, białka, natomiast udział maltodekstryny kosztem masła spowodował zmniejszenie zawartości tłuszczu, przez co wpłynął na obniżenie kaloryczności wyrobu. Ciastka z maltodekstryną po wypieku charakteryzowały się większą objętością i wysokością. Wraz z czasem przechowywania wzrosła twardość ciastek. Stosując metodę parzystą, nie wykazano intensyfikacji smaku cytrynowego pod wpływem maltodekstryny, natomiast wzrost zawartości tego zamiennika tłuszczu spowodował pogorszenie walorów smakowych w porównaniu z ciastkiem wysokotłuszczowym, chociaż nadal próbki były akceptowalne sensorycznie.

Słowa kluczowe: maltodekstryny • zamiennik tłuszczu • ciastka biszkoptowo-tłuszczowe

Wstęp

Konsumpcja produktów o wysokiej zawartości tłuszczu i cukru powoduje wiele chorób dietozależnych, takich jak choroby układu sercowo-naczyniowego, cukrzyca, a przede wszystkim nadwaga i otyłość. Problem ten dotyka zarówno kraje roz-

winięte, jak i rozwijające się, wśród których znajduje się również Polska [Zgliczyński 2017].

Jednym z działów przemysłu, produkującym wyroby o wysokiej kaloryczności, jest przemysł piekarski i ciastkarski. Ze względu na jego dynamiczny rozwój, popularność wyrobów ciastkarskich wśród konsumentów, atrakcyjność sensoryczną produktów, należałoby poszukać sposobów na redukcję zbędnych kalorii, zwłaszcza że rynek słodczy cechuje się dużą innowacyjnością [Szwacka-Mokrzycka i Kociszewski 2013]. W celu ograniczenia kaloryczności produktu należy usunąć najbardziej skoncentrowane źródło energii, jakim jest tłuszcz. Odpowiada on za wiele właściwości funkcjonalnych, takich jak: tekstura, kremistość, smarowność, zapach i smak. Aby go zastąpić, a jednocześnie zachować odpowiednie cechy produktu, stosuje się zamienniki tłuszczu [Gibiński i Korus 2006; Ratusz i Wroniak 2009]. Jednym z zamienników tłuszczu jest maltodekstryna, czyli produkt częściowej hydrolizy skrobi. W przemyśle spożywczym odgrywa ona rolę czynnika emulgującego, wypełniającego, stabilizującego, spulchniającego, przedłużającego świeżość [Fortuna i Sobolewska 2000]. Niskoscukrzona maltodekstryna ze względu na zdolność do tworzenia termoodwracalnych żeli o konsystencji bardzo zbliżonej do tłuszczów z powodzeniem są stosowane jako niskokaloryczne zamienniki tłuszczowe [Roller 1996].

Cel pracy

Celem pracy było zbadanie wpływu zróżnicowanego udziału maltodekstryny w miesce tłuszczu na właściwości fizykochemiczne i sensoryczne cytrynowych ciastek biszkoptowo-tłuszczowych.

Materiał badawczy

Materiałem badawczym były cytrynowe ciastka biszkoptowo-tłuszczowe. Różniły się od siebie udziałem maltodekstryny, która została zastosowana jako zamiennik tłuszczu. Zawartość hydrolizatu skrobiowego w próbkach wynosiła 20, 30, 40 i 50% pierwotnej masy masła. Próbą kontrolną było ciastko bez udziału maltodekstryny. Muffiny wyprodukowano w Katedrze Analizy i Oceny Jakości Wydziału Technologii Żywności UR w Krakowie przy zachowaniu odpowiednich warunków higienicznych.

Ciastka sporządzono i wypieczono według własnej receptury. Do ich przygotowania użyto: mąkę pszenną tortową typu 450 „Castello”, jaja klasy A rozmiar L „Moja kurka”, cukier biały „Słodka Łyzeczka”, masło ekstra o zawartości tłuszczu 82% „Mleczna Dolina”, maltodekstrynę ziemniaczaną DE 10,5 (PPZ Nowamyl SA), mleko prawdziwe 3,2% tłuszczu „Mleczna Dolina”, proszek do pieczenia „Castello”, cukier wanilinowy „Castello”, sól oraz świeżo wyciśnięty sok z cytryny. Wszystkie ciastka

przygotowywano w jednakowy sposób, a różnice w recepturze występowały tylko pomiędzy zmienną ilością dodawanej maltodekstryny i masła. Po dodaniu kolejnych składników ciastek miksowano uzyskaną masę za pomocą miksera Zelmer, na najwyższych obrotach, kontrolując czas. Żółtka utarto z cukrem białym i wanilinowym, kolejno dodawano masło, mleko i sok z cytryny. Do dobrze wymieszanej i napowietrzonej masy dodano mąkę, proszek do pieczenia oraz maltodekstrynę (oprócz próby kontrolnej), mieszając składniki na najniższych obrotach miksera. W osobnej misce ubito na sztywno białka z dodatkiem soli. Następnie delikatnie połączono uzyskaną masę z pianą z białek. Przygotowaną masę nałożono do formy silikonowej na 12 ciastek, odważając do każdej dokładnie po 60 g ciasta. Formę wstawiono do wcześniej nagrzanego do temperatury 180°C pieca elektrycznego (Amica) i pieczono przez 22 minuty. Po ostudzeniu do przechowywania ciastek używano specjalnych pojemników do przechowywania żywności.

Skróty używane w pracy do kodowania badanych muffin cytrynowych:

- MC0 – muffin z 0% udziałem maltodekstryny (próba kontrolna),
- MC20 – muffin z 20% udziałem maltodekstryny względem pierwotnej masy masła,
- MC30 – muffin z 30% udziałem maltodekstryny względem pierwotnej masy masła,
- MC40 – muffin z 40% udziałem maltodekstryny względem pierwotnej masy masła,
- MC50 – muffin z 50% udziałem maltodekstryny względem pierwotnej masy masła.

Metodyka badań

Objętość badanych muffin zmierzono w materiale sypkim (drobnym żółtym grochu). Naczynie o znanej objętości wypełniono materiałem sypkim, wyrównując od góry jego powierzchnię. Następnie opróżniono go, zachowując odmierzoną ilość ziaren. Ponownie wsypano do połowy naczynia ziarna i umieszczono w nim muffina, po czym przesypano ziarnem grochu do wyrównania u góry powierzchni naczynia. Nadmiar grochu przesypano do cylindra miarowego i odczytano jego objętość. Odczytana objętość ziarna grochu odpowiada objętości badanej próbki. Kolejno zmierzono, przy użyciu suwmiarki, wysokość ciastka w najwyższym miejscu. Pomiary wykonano dla 24 ciastek każdego rodzaju, a za wynik końcowy uznano średnią tych rezultatów.

Otrzymane muffiny cytrynowe poddano analizie składu chemicznego, oznaczając metodami:

- zawartości wody i substancji lotnych metodą suszarkową [PN-A-74108:1996],
- zawartość popiołu całkowitego [AOAC 930.05],

- zawartości białka metodą Kjeldahla [AOAC 950.36],
- zawartości tłuszczu metodą Weibulla-Stoldta z hydrolizą w 1M HCl [PN-A-74108:1996].

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono wartość energetyczną produktów, stosując współczynniki Atwatera.

Analizę TPA przeprowadzono przy zastosowaniu aparatu Texture Analyser-EZ Test (Shimadzu, Japonia) w 1. i 3. dniu przechowywania. Próbki w kształcie sześciangu o boku 20 mm poddano testowi podwójnego ściskania z prędkością 50 mm/min. w sposób osiowy za pomocą tłoka o średnicy 30 mm do połowy swojej wysokości (50% odkształcenia).

Przeprowadzono ocenę sensoryczną, zachowując wymagania zgodne z normami: PN-EN ISO 8589:2010; PN-ISO 8586-1:1996. W analizie wziął udział przeszkolony 14-osobowy panel, o wysokiej wrażliwości sensorycznej, a same badania przeprowadzono zgodnie z wymogami analizy sensorycznej. Analizę wykonano po 24 godzinach od wypieku ciastek. Do analizy użyto: metody parzystej do wykrywania różnic jakościowych [PN-EN ISO 5495:2007], a badaną cechą była nuta cytrynowa, oraz metody 9-punktowej skali hedonicznej pożądalności produktu.

Analizę statystyczną wyników wykonano przy użyciu arkusza kalkulacyjnego Microsoft Excel 2007. Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Istotność różnic analizowano testem Tukeya.

Wyniki i dyskusja

Na objętość i wysokość ciastek wpływają m.in.: receptura produktu, sposób przygotowania oraz warunki pieczenia. Od zawartości cukru i wilgotności masy zależy natomiast temperatura kleikowania skrobi, która ma wpływ na objętość wypieczonego produktu. Na strukturę ciasta i jego wyrośnięcie oddziałuje również gluten zawarty w mące oraz ewentualny dodatek proszku do pieczenia [Wilderjans i in. 2013]. W trakcie przygotowywania wszystkich rodzajów ciast biszkoptowych następuje ubijanie masy jajecznej, a dobór czasu i prędkości obrotów miksera decyduje o uzyskaniu dobrej jakości produktu końcowego [Edoura-Gaena i in. 2007]. Mohamad i in. [2015] wykazali w swoich badaniach, że wraz ze wzrostem temperatury piekarnika rośnie wysokość i objętość ciastek, a maleje wraz z wydłużeniem czasu wypieku. W niniejszych badaniach przygotowanie ciasta, jak i pieczenie odbywało się w kontrolowanych warunkach, a różnice w badanych parametrach wynikały jedynie z zastąpienia części masła maltodekstryną.

Analizując wyniki (tabela 1), zauważono, że próbka kontrolna charakteryzowała się najmniejszą objętością i wysokością. Wraz ze zwiększeniem ilości maltodekstryny w próbce, a zarazem zmniejszeniem udziału masła, próbki zwiększały swoją ob-

jętość i wysokość. Ciastka wypiekano w silikonowych formach, wzrost objętości był zatem możliwy jedynie poprzez ich wyższe wyrośnięcie. Wyniki te znajdują potwierdzenie w licznych badaniach produktów ciastkarskich i piekarskich. Karolini-Skaradzińska i in. [2012] zauważyli zwiększenie objętości otrzymanego pieczywa przy zastosowaniu niewielkiego, 1–4%, dodatku hydrolizatu skrobiowego. Witczak i in. [2010] badali wpływ maltodekstryny na ciasto bezglutenowe. Przy zastosowaniu maltodekstryny o DE 3,6 objętość chleba malała ze wzrostem dodatku tego składnika do receptury, natomiast zastosowanie maltodekstryny o DE 15,3–21,8 powodowało wzrost objętości wraz ze wzrostem ilości hydrolizatu skrobiowego w składzie ciasta. Badania dotyczące produktów ciastkarskich wykonywali Sobolewska-Zielińska i in. [2017], dodając maltodekstrynę w ilościach od 3–15% i zastępując mąkę pszeną w biszkopcie. Największą objętością spośród wszystkich ciastek charakteryzował się produkt z 3% udziałem maltodekstryny. Wraz z jej większym udziałem w produkcie objętość gotowego produktu malała, jednak zawsze była większa niż biszkopu standardowego.

Tabela 1. Objętość i wysokość badanych muffin

Table 1. Volume and height of the tested muffins

Próbka	Objętość [cm ³]	Wysokość [mm]
MC0	90,42±4,47a*	39,88±1,07a
MC20	100,08±4,62b	40,87±1,30bc
MC30	100,92±3,56bc	41,31±0,98bc
MC40	102,58±4,14bcd	41,51±1,05bc
MC50	105,17±5,38d	41,73±0,84c
NIR	3,21	0,85

* W kolumnach tymi samymi literami zaznaczono różnice statystycznie nieistotne na poziomie $\alpha = 0,05$

W badanych próbkach, aby określić wartość energetyczną produktu, oznaczono zawartość popiołu, wody, białka i tłuszczu (tabela 2), natomiast zawartość węglowodanów obliczono z różnicy wcześniej wymienionych składników.

Badane próbki nie różniły się zawartością popiołu. Na zawartość popiołu wpływają zawartość i typ mąki, dodatek jaj, cukier oraz proszek do pieczenia. Według specyfikacji producenta zawartość popiołu w maltodekstrynie wynosi od 0,2 do 0,4% [<http://nowamyl.com.pl>], natomiast masło zawiera przeciętnie 0,45% substancji mineralnych [Czechowska-Liszka 2005]. Dodatek hydrolizatu skrobiowego kosztem masła nie powinien zatem wpłynąć na zmianę zawartości popiołu w badanych próbkach. Badania Gambuś i in. [2006], w których zastąpiono margarynę maltodekstry-

ną owsianą w proporcjach 5, 10, 15%, pozwoliły stwierdzić zawartość popiołu całkowitego od 0,67% dla standardu (0% dodatku) do 0,76% w przypadku największego jej stężenia w wyrobie, jednak autorzy wyraźnie zaznaczają, że do produktu nie był dodawany proszek do pieczenia.

Tabela 2. Zawartość składników żywieniowych w badanych próbkach

Table 2. The content of nutrients in the tested samples

Próbka	Zawartość składników w badanych próbkach [%]				Wartość energetyczna [kcal/100 g]
	popiół	woda	białko	tłuszcz	
MC0	1,11±0,02a*	28,75±0,55a	7,88±0,07a	15,99±0,22a	361
MC20	1,09±0,02a	26,96±0,46bc	7,80±0,05ab	13,26±0,30b	354
MC30	1,08±0,01a	27,80±0,07b	7,71±0,04b	11,72±0,34c	343
MC40	1,10±0,02a	27,65±0,31b	7,65±0,05b	10,61±0,20d	338
MC50	1,09±0,01a	26,75±0,27c	7,65±0,06b	8,88±0,33e	333
NIR	0,03	0,93	0,15	0,55	–

* W kolumnach tymi samymi literami zaznaczono różnice statystycznie nieistotne na poziomie $\alpha = 0,05$

Różnice w zawartości wody pomiędzy próbkami były niewielkie. Największą zawartością wody charakteryzowała się próbka kontrolna, a najmniejszą próbka z największym udziałem hydrolizatu skrobiowego. Według Gibińskiego i Korusa [2006] maltodekstryny zwiększają wilgotność produktu, dzięki swoim możliwościom wiązania i zatrzymywania wody. Z drugiej strony Kusińska [2007], badając wpływ środków spulchniających na cechy teksturalne ciasta półkruchego, wykazała, że spośród wszystkich zastosowanych produktów najwięcej wody podczas wypieku utraciło ciasto z dodatkiem proszku do pieczenia. W niniejszej pracy receptura ciastek zawiera proszek do pieczenia. Niewielkie zmniejszenie zawartości wody może wynikać z lepszego wyrastania ciastek, przez co zwiększa się powierzchnia parowania w trakcie pieczenia.

W analizowanych muffinach zaobserwowano niewielką tendencję spadkową zawartości białka wraz ze wzrostem udziału ilościowego maltodekstryny (MC0–MC40), ale w obrębie próbek z zamiennikiem tłuszczu nieistotną statystycznie. Gaikwad i Jadhao [2016] badali wpływ zamiany masła na maltodekstrynę (otrzymaną z prosa perłowego) w recepturze na właściwości ciastek niskokalorycznych. Tłuszcz zastąpiono węglowodanowym zamiennikiem w proporcji 10, 20 i 30%. W poszczególnych rodzajach badanych ciastek zawartość białka była zbliżona do siebie i mieściła się w przedziale od 6,12% do 6,15%, przy zawartości białka w próbce kontrolnej 6,14%. Nie stwierdzono zatem wpływu maltodekstryny na ten parametr.

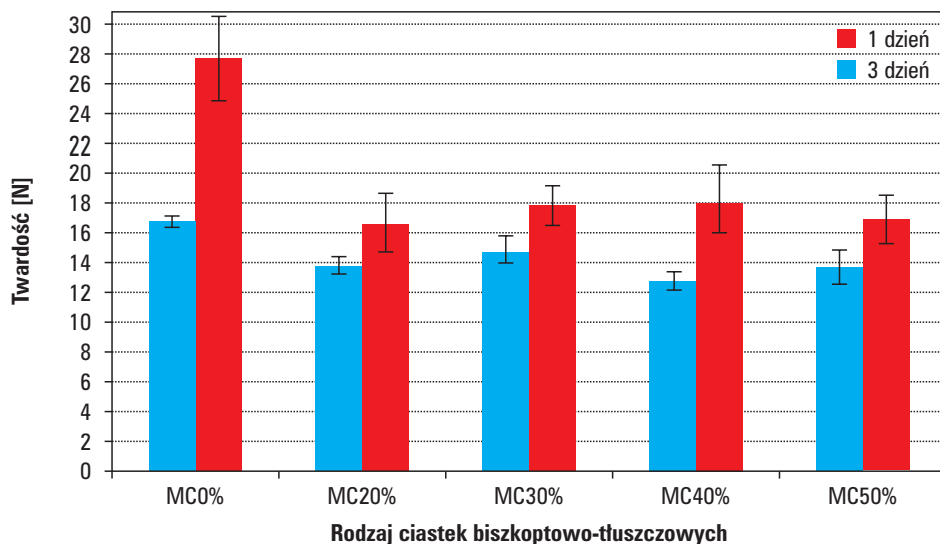
Głównym źródłem tłuszczu w analizowanych ciastkach było masło. To ono decyduje o ogólnej zawartości lipidów w wyrobie. Maltodekstryna jako zamiennik tłuszczu jest stosowana do ograniczenia jego zawartości w produktach [Gibiński i Korus 2006; Grzelak i in. 2017]. Zgodnie z oczekiwaniami, zawartość tłuszczu wraz z zamianą masła na hydrolizat skrobiowy zdecydowanie malała, a co za tym idzie zmniejszała się wartość energetyczna produktu (tabela 2).

Badane muffiny poddano analizie tekstury, stosując test TPA. Najbardziej interesującym parametrem uzyskanym podczas analizy była twardość muffinów (ryc. 1). Twardość jest cechą tekstury, siłą potrzebną do deformacji produktu [Surówka 2002]. Z punktu widzenia konsumenta w przypadku ciasta biszkoptowo-tłuszczowego bardziej pożądanym jest produkt miękki i elastyczny. Największą twardością charakteryzowała się próbka kontrolna. Twardość pozostałych próbek była mniejsza, a ciastka pod względem twardości nie różniły się istotnie statystycznie. W trakcie przechowywania nastąpił wzrost twardości. Szczególnie duży (prawie dwukrotny) wzrost tego parametru stwierdzono dla muffina MC0. Zauważona tendencja wzrostowa twardości wraz z dłuższym czasem ich przechowywania pozostaje zgodna z badaniami Das i in. [2017] oraz Gambuś i in. [2006], a tłumaczona jest spadkiem zawartości wody w przechowywanym produkcie. Gambuś i in. [2006] swoje badania poświęcili wpływowi maltodekstryny owsianej, jako zamiennika tłuszczu, na wypieczone herbatniki. Wykazano, że najmniejszą twardością w pierwszym dniu przechowywania charakteryzowały się próby kontrolne – herbatniki bez dodatku maltodekstryny owsianej. Das i in. [2017] po dodaniu do ciastek ryżowych maltodekstryny w ilości 0,5%, 1% i 2% zaobserwowali, że produkt bez dodatku tego hydrolizatu skrobiowego ma również znacznie wyższą twardość. W przypadku ich badań dodatek maltodekstryny miał na celu wprowadzenie do produktu przyswajalnego cukru, a okazało się, że przynosi również inne pozytywne aspekty, chociażby reologiczne. Na twardość biszkoptów ma zatem wpływ oddawanie wody w trakcie przechowywania, jak i procesy retrogradacji skrobi. Maltodekstryny cechują się mniejszą zdolnością do retrogradacji niż skrobie wyjściowe [Sobolewska-Zielińska i Fortuna 2010], w związku z czym mogą wpływać na zmniejszenie twardości podczas przechowywania.

Maltodekstryny są stosowane również jako nośniki smaku i zapachu [Gibiński i Korus 2006]. Podobną rolę podczas wypieku odgrywa tłuszcz, który polepsza walory smakowo-zapachowe wyrobu [Żbikowska 2010]. Z tego powodu podjęto w pracy próbę ustalenia wpływu maltodekstryny na wzmocnienie smaku cytrynowego. Do tego celu wykorzystano metodę parzystą, stosując test niehedoniczny dwustronny różnicy, zgodnie z normą [PN-EN ISO 5495:2007].

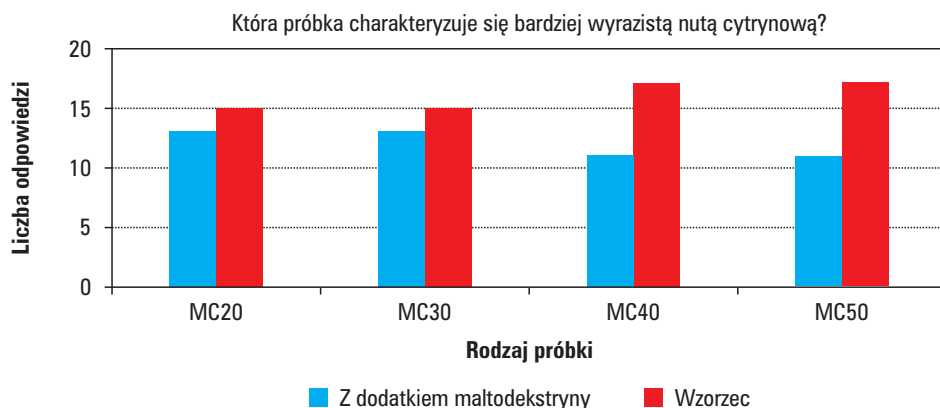
Podczas testu porównywano próbki parami: próbę kontrolną MC0 kolejno z ciastkami MC20, MC30, MC40 i MC50. W celu stwierdzenia, czy istnieje różnica w odczuciu nuty cytrynowej po wskazaniu intensywniejszej próbki, otrzymane wyniki należy porównać z wartościami z tablic zawartymi w normie. Wartość świadcząca

o różnicy próbek dla $n = 28$ wynosi 20. W żadnej z prób nie wskazano 20 pozytywnych odpowiedzi, jedynie można było zauważyć tendencję do przewagi wyboru próby kontrolnej (ryc. 2). W związku z tym dodatek maltodekstryny w przypadku badanych ciastek biszkoptowo-tłuszczowych nie wpłynął na intensyfikację nuty smakowej.



Ryc. 1. Twardość badanych próbek

Fig. 1. Hardness of tested samples



Ryc. 2. Metoda parzysta do określenia różnic pomiędzy odczuciem nuty cytrynowej

Fig. 2. Paired comparison test to determine the difference between the feeling of a lemon note

Do oceny preferencji badanych ciastek wykorzystano 9-punktową skalę hedonicznej pożądalności produktu. Wyniki oceny przedstawiono w tabeli 3. Najwyższą średnią ocenę przyznano próbie kontrolnej, co w skali słownej oznaczało „umiarkowanie lubię”. Najniżej oceniono ciastka MC50, co odpowiada – „ani lubię, ani nie lubię”. Pozostałe próbki uzyskały oceny na podobnym poziomie – „dość lubię”. Podobnie w badaniach Sudha i in. [2007] w ocenie sensorycznej próbki z zamiennikiem tłuszczu uzyskały niższe oceny od próby kontrolnej, wraz z jego większym udziałem akceptowalność ciastek malała.

Tabela 3. 9-punktowa skala hedoniczna pożądalności produktu

Table 3. 9-point hedonic scale of product desire

Wyjątkowo nie lubię	Bardzo nie lubię	Umiarkowanie nie lubię	Trochę nie lubię	Ani lubię, ani nie lubię	Trochę lubię	Umiarkowanie lubię	Bardzo lubię	Wyjątkowo lubię
				MC50 (5,2)*	MC20 (6,1)* MC30 (6,2)* MC40 (6,1)*	MC0 (7,1)*		

* Średnia nota przyznana badanej próbce przez panelistów

Wnioski

Maltodekstryna może pełnić funkcję zamiennika tłuszczu w ciastkach biszkoptowo-tłuszczowych. Wprowadzenie jej do muffina nie wpłynęło istotnie na zawartość popiołu, białka i wody, za to efektywnie zmniejszyło zawartość tłuszczu. Wraz ze wzrostem udziału maltodekstryny kosztem masła w próbce zauważalny był wzrost objętości i wysokości analizowanych ciastek. Dodatek zamiennika tłuszczu wywarł korzystny wpływ na zmniejszenie twardości muffinów względem próbki kontrolnej. Przechowywanie ciastek spowodowało wzrost tego parametru, ale zmniejszenie zawartości tłuszczu wpłynęło korzystnie na ten parametr, ponieważ twardość wzrastała, choć w mniejszym stopniu. Stosując metodę parzystą, nie wykazano wpływu maltodekstryny na intensyfikację smaku cytrynowego. Natomiast wzrost zawartości hydrolizatu skrobiowego kosztem masła powodował nieznaczne pogorszenie akceptowalności produktu, jednak wszystkie ciastka nadal były dla konsumentów produktem akceptowalnym sensorycznie.

Literatura

- AOAC. 2006. *Official Methods of Analysis*. 18th ed. Association of Analytical Chemists International. Gaithersburg.
- Czechowska-Liszka M. 2005. Badanie i ocena jakości różnych rodzajów masła dostępnego na rynku. *Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie*, 678, 177–187.
- Das A., Ray S., Raychaudhuri U., Chakraborty R. 2017. Effect of maltodextrin and storage time on overall quality of wheat grass fortified rice cake. *International Food Research Journal*, 24(2), 720–725.
- Edoura-Gaena R.B., Allais I., Trystram G., Gros J.B. 2007. Influence of aeration conditions on physical and sensory properties of aerated cake batter and biscuits. *Journal of Food Engineering*, 79, 1020–1032.
- Fortuna T., Sobolewska J. 2000. Maltodekstryny i ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(23), 100–109.
- Gaikwad Y.A., Jadha V.G. 2016. Studies on Preparation of Low Calorie Cookies Using Maltodextrin as a Fat Replacer. *International Journal of Innovations in Engineering and Technology*, 8(4), 703–708.
- Gambuś H., Gibiński M., Gambuś F. 2006. Możliwość zastąpienia tłuszczu w herbatnikach maltodekstryną owsianą. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 239, 319–328.
- Gibiński M., Korus J. 2006. Maltodekstryny jako skrobiowe zamienniki tłuszczu. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 239, 303–318.
- Grzelak T., Grupińska J., Pelczyńska M., Sperling M., Czyżewska K. 2017. The merits of fat replacers in low-calorie food. *Acta Scientiarum Polonorum, ser. Hortorum Cultus*, 16(2), 87–94. <http://nowamyl.com.pl/wp-content/uploads/2016/08/specyfikacja-maltodekstryna-2017.pdf>.
- Karolini-Skradzińska Z., Czubaszek A., Stanisławska M., Szewców P. 2012. Zmiany właściwości wypiekowych mąki pszennej pod wpływem dodatku maltodekstryny. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4(83), 108–121.
- Kusińska E., Kobus Z. 2015. Wpływ dodatku margaryny na wybrane właściwości tekstualne ciasta kruchego przechowywanego w kontrolowanych warunkach. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 583, 65–74.
- Mohamad R.A., Taip F.S., Kamal S.M.M., Bejo S.K. 2015. Color and Volume Development of Cake Baking and Its Influence on Cake Qualities. *Journal of Applied Science and Agriculture*, 10(5), 63–68.
- PN-A-74108:1996. *Pieczyno. Metody badań*.
- PN-ISO 8586-1: 1996. *Analiza sensoryczna – Ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania oceniających – Część 1. Wybrani oceniający*.
- PN-EN ISO 5495:2007. *Analiza sensoryczna – Metodologia – Metoda parzysta*
- PN-EN ISO 8589:2010. *Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne dotyczące projektowania pracowni analizy sensorycznej*.
- Ratusz K., Wronika M. 2009. Próba ograniczenia tłuszczu w wyrobach biszkoptowo-tłuszczowych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLII, 329–333.
- Roller S. 1996. Starch-derived fat mimetics: maltodextrin. In: *Handbook of Fat Replacers*. CRC Boca Raton, New York, London, Tokyo.

- Sobolewska-Zielińska J., Fortuna T. Retrogradation of starches and maltodextrines of origin various *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 2010, 9 (1) 71–81
- Sobolewska-Zielińska J., Królikowska K., Pająk P., Fortuna T., Ścieszka K. 2017. Effect of maltodextrin addition on selected physical properties of sponge cakes. *Proceedings of the 13th International Conference on Polysaccharides-Glycoscience*. Praga, 210–213.
- Sudha M.L., Srivastava A.K., Vetrmani R., Leelavathi K. 2007. Fat replacement in soft dough biscuits: Its implications on dough rheology and biscuits quality. *Journal of Food Engineering*, 80, 922–930.
- Surówka K. 2002. Tekstura żywności i metody jej badania. *Przemysł Spożywczy*, 10, 12–17.
- Szwacka-Mokrzycka J., Kociszewski M. 2013. Zagrożenia i szanse rozwojowe rynku cukierniczego w Polsce. *Zeszyty Naukowe SGGW w Warszawie. Ekonomia i Organizacja Gospodarki Żywnościowej*, 103, 119–130.
- Wilderjans E., Luyts A., Brijs K., Delcour J.A. 2013. Ingredient functionality in batter type cake making. *Trends in Food Science & Technology*, 30, 6–15.
- Witczak M., Korus J., Ziobro R., Juszcak J. 2010. The effects of maltodextrins on gluten-free dough and quality of bread. *Journal of Food Engineering*, 2, 258–265.
- Zgliczyński W.S. 2017. Nadwaga i otyłość w Polsce. *INFOS Biuro Analiz Sejmowych*, 4(227), 1–4.
- Żbikowska A. 2010. Bez tłuszczu ani rusz. *Przegląd Gastronomiczny*, 4, 12–13.

Summary

The aim of the study was to investigate the effect of maltodextrin as a fat substitute on the physicochemical and sensory properties of biscuit-fat cookies, called muffins. The research material was lemon muffins with a different proportion of maltodextrin (0%, 20%, 30%, 40% and 50% of the weight of butter). The content of nutrients (protein, fat and minerals) and moisture in the product were determined in the tested samples. The volume and height as well as the hardness of the baked biscuits were measured. The sensory analysis of the tested muffins was carried out using the paired comparison test and the 9-point scale of hedonic product desirability. There were no differences in the content of ash, protein, while, the addition of maltodextrin at the expense of butter reduced the fat content, which reduced the caloric content of the product. Cakes with maltodextrin after baking were characterized by greater volume and height. The hardness of the biscuits increased with the storage time. Using the paired method, the intensification of the lemon flavor under the influence of maltodextrin was not shown. While, an increase in the content of this fat replacer resulted in a deterioration of the taste values compared to the high-fat cake, although the samples were still sensory acceptable.

Część 4

Inne trendy i wybrane metody badań w przetwórstwie żywności

Potencjalne zastosowanie drożdży killerowych i ich toksyn podczas fermentacji winiarskiej

Urszula Błaszczuk

Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Alternatywą dla chemicznych środków konserwujących może być wykorzystanie drożdży killerowych i produkowanych przez nie białek o aktywności antagonistycznej wobec mikroorganizmów skażających żywność. Intensywnie bada się możliwość zastosowania drożdży killerowych i ich toksyn do całkowitej eliminacji bądź ograniczenia rozwoju niepożądanych drobnoustrojów, a także poprawy cech jakościowych produktów. Jednak w próbach praktycznego stosowania białek killerowych należy brać pod uwagę, że ich działanie w znacznym stopniu ograniczone jest do środowiska o stosunkowo niskim pH oraz niskiej temperaturze. Takie warunki występują podczas fermentacji winiarskiej. Wyniki badań laboratoryjnych wskazują na skuteczność działania niektórych toksyn killerowych produkowanych przez gatunki takie jak: *Kluyveromyces wickerhamii*, *Wickerhamomyces anomalus* i *Pichia membranifaciens*, wobec mikroorganizmów zanieczyszczających wino, w tym *Dekkera bruxellensis*. Analizuje się również możliwość zastosowania drożdży o fenotypie killerowym do poprawy cech jakościowych wina.

Słowa kluczowe: winiarstwo • drożdże killerowe • toksyny killerowe

Wstęp

W celu ograniczenia rozwoju niepożądanych mikroorganizmów i zapewnienia bezpieczeństwa mikrobiologicznego produktu w przemyśle spożywczym wykorzystuje się rozmaite strategie. Jedną z nich jest stosowanie dodatku związków konserwujących. Strategia ta budzi jednak obawy konsumentów ze względu na potencjalnie niekorzystny wpływ niektórych z tych substancji na zdrowie. Nierzadko, aby skutecznie eliminować rozwój niepożądanych mikroorganizmów, środki konserwujące muszą

być użyte w stosunkowo wysokich stężeniach, ponadto mogą zmieniać cechy organoleptyczne produktu. Stąd też poszukiwane są bezpieczne, inne rozwiązania. Związkami przeciwdrobnoustrojowymi najczęściej używanymi podczas produkcji wina są SO_2 i kwas sorbowy [Escott i in. 2017]. Tlenek siarki(IV) jest stosowany w trakcie winifikacji jako przeciwutleniacz i środek konserwujący. Jednak w ostatnich dziesięcioleciach zastosowanie SO_2 bywa ograniczane ze względu na rosnące obawy co do niekorzystnego wpływu na organizm człowieka poprzez wywoływanie alergii. Dodatkowo rozwój niektórych mikroorganizmów skażających wino powstrzymują jedynie stosunkowo wysokie dawki SO_2 . Do takich drobnoustrojów należą drożdże z rodzaju *Dekkera/Brettanomyces*, których obecność w procesie produkcyjnym, szczególnie podczas starzenia wina, stanowi poważny problem, ponieważ prowadzi do pogorszenia jakości organoleptycznej produktu końcowego. Barata i in. [2008] wykazali, że aby zapobiec rozwojowi *Dekkera bruxellensis* podczas dojrzewania czerwonego wina w dębowych beczkach potrzeba średnio 1 mg cząsteczkowego SO_2 na litr. Natomiast Benito i in. [2009] odnotowali, że w pH 3,5 minimalne stężenie wolnego tlenu siarki(IV) wymagane do hamowania aktywności enzymatycznej *D. bruxellensis* i zatrzymania produkcji etylofenoli wynosi 20 mg/dm³ [Escott i in. 2017]. Inne gatunki drożdży, takie jak: *Saccharomyces ludwigii* i *Zygosaccharomyces bailii*, również charakteryzują się silną odpornością na tlenek siarki(IV), a *Z. bailii* dodatkowo na kwasy organiczne [Escott i in. 2017]. Ponadto niektóre drożdże wykształciły mechanizmy obronne ograniczające działanie SO_2 . W przypadku drożdży *D. bruxellensis* zaobserwowano, że niekorzystne warunki środowiskowe, w tym obecność tlenu siarki(IV), mogą indukować stadium VBNC (ang. *viable but nonculturable*). Stan VBNC oznacza brak wzrostu mikroorganizmów na podłożach hodowlanych, jednak pozostają one aktywne metabolicznie, co w przypadku *D. bruxellensis* oznacza syntezę i uwalnianie niepożądanych lotnych fenoli [Agnolucci i in. 2010]. Stężenie cząsteczkowego SO_2 , wynoszące 0,2–0,4 mg/dm³, może indukować stadium VBNC [Agnolucci i in. 2010]. Celem niniejszego rozdziału jest przedstawienie możliwości zastosowania drożdży killerowych i produkowanych przez nie białek jako alternatywy dla chemicznych środków konserwujących, a także do poprawy jakości organoleptycznej wina.

Drożdże killerowe

Drożdże killerowe są mikroorganizmami szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie. Uważa się, że szczególnie ważnym ich siedliskiem są owoce: jedna czwarta szczepów drożdży izolowanych z owoców ma fenotyp killerowy [Magliani i in. 1997]. Cechą charakterystyczną drożdży killerowych jest synteza i wydzielanie toksyn killerowych – cytotoksycznych białek, zwykle glikoprotein, które działają bójczo w stosunku do komórek drożdży wrażliwych. Początkowo uważano, że toksyny są aktywne jedynie

wobec szczepów drożdży blisko spokrewnionych z producentem. Jednak obecnie wiadomo, że niektóre białka killerowe działają cytotoksycznie również wobec komórek drożdży z innych rodzajów, a także grzybów strzępkowych. W zależności od gatunku i rodzaju drożdży, które je wytwarzają, toksyny killerowe różnią się od siebie właściwościami, masą cząsteczkową, mechanizmami działania, a także lokalizacją genów, które je kodują. Występowanie zjawiska killerowego wśród drożdży wiąże się z rywalizacją o składniki pokarmowe. Białka killerowe wydzielane są przez komórki w fazie wzrostu, a także cechują się najwyższą aktywnością bójącą w stosunku do komórek w tej samej fazie rozwoju [Magliani i in. 1997]. Fenotyp killerowy opisano wśród wielu rodzajów drożdży, m.in.: *Saccharomyces*, *Wickerhamomyces*, *Pichia*, *Debaryomyces*, *Williopsis*, *Kluyveromyces*, *Mrakia*, *Torulopsis*, *Zygosaccharomyces*, *Cryptococcus* oraz *Candida* [Liu i in. 2015].

Potencjał drożdży killerowych próbuje się wykorzystać w przemyśle fermentacyjnym. Prowadzone są badania, w których ocenia się możliwość ich zastosowania do eliminacji czy też ograniczenia rozwoju niepożądanych mikroorganizmów, a także poprawy cech jakościowych produktu.

Ograniczenie rozwoju niepożądanych mikroorganizmów podczas fermentacji winiarskiej

Obecność drożdży killerowych w istotny sposób może wpłynąć na przebieg procesu fermentacji winiarskiej. Wrażliwe szczepy drożdży szlachetnych *S. cerevisiae* mogą zostać zdominowane przez szczepy drożdży dzikich o fenotypie killerowym, co może doprowadzić do spowolnienia, a nawet zablokowania procesu [Pérez i in. 2001]. Z drugiej strony zastosowanie szczepów *S. cerevisiae* o fenotypie killerowym jako kultur starterowych podczas fermentacji winiarskiej może korzystnie wpłynąć na proces produkcji wina, skutecznie ograniczyć rozwój niepożądanych drożdży dzikich i przyczynić się do poprawy jakości otrzymanego napoju alkoholowego. Pewnym ograniczeniem bezpośredniego stosowania toksyn killerowych K1, K2 i K28, produkowanych przez *S. cerevisiae*, jest dość wąskie spektrum ich działania. Wykazują one aktywność antagonistyczną przede wszystkim w stosunku do wrażliwych szczepów z rodzaju *Saccharomyces* [Ciani i Fatichenti 2001]. Wyjątek stanowią szczepy *S. cerevisiae*, wytwarzające toksynę Klus, które działają bójąco również wobec drożdży należących do innych niż producent toksyny gatunków, np. *Candida albicans* czy *Kluyveromyces lactis* [Rodríguez-Cousiño i in. 2011].

Grupą mikroorganizmów, których rozwój próbuje się ograniczyć podczas procesu fermentacji winiarskiej, są drożdże *Hanseniaspora/Kloeckera*. Mikroorganizmy te dominują na powierzchni winogron oraz w świeżo tłoczonym soku. Wzrost drożdży *Hanseniaspora/Kloeckera* w niesterylnym środowisku, np. w moszczu gronowym,

redukuje się przez stosowanie tlenku siarki (IV). Alternatywą dla chemicznych środków konserwujących może być stosowanie białek killerowych wykazujących aktywność bójczą wobec *Hanseniaspora/Kloeckera* [Ciani i Fatichenti 2001]. Z nielicznymi wyjątkami toksyny killerowe są stabilne i aktywne jedynie w niskim pH (4–4,6) oraz w niskich temperaturach (przeważnie poniżej 40°C), co ogranicza możliwości ich szerokiego zastosowania. Jednak podczas fermentacji winiarskiej występują takie warunki, które pozwalają wykorzystać potencjał antimikrobiologiczny toksyn. Białkiem killerowym potencjalnie użytecznym w ograniczaniu rozwoju drożdży *Hanseniaspora/Kloeckera* w świeżym moszczu i podczas pierwszego etapu fermentacji jest toksyna Kpkt, produkowana przez *Tetrapisispora phaffii* DBVPG 6076. Ciani i Fatichenti [2001] odnotowali, że działanie Kpkt w moszczu gronowym było porównywalne ze skutecznością tlenku siarki(IV).

Inna toksyna, zwana PMKT, która jest wytwarzana przez *Pichia membranifaciens*, może znaleźć potencjalne zastosowanie w winiarstwie do zwalczaniu drożdży z rodzaju *Zygosaccharomyces*. Drożdże *Zygosaccharomyces* są szczególnie niepożądane podczas produkcji win słodkich, ponieważ mogą powodować ich wtórną fermentację. Drożdże te są odporne nie tylko na wysokie stężenia cukrów, etanolu, ale także na środki konserwujące, takie jak sorbinian potasu. Alonso i in. [2015] zaobserwowali, że białko PMKT wykazuje aktywność antagonistyczną przeciwko różnym szczepom z rodzaju *Zygosaccharomyces*, podczas gdy *S. cerevisiae* jest w pełni odporny na jego działanie w warunkach fermentacji winiarskiej. Ponadto odnotowano, że toksyna PMKT działa synergistycznie z pirosiarczynem potasu, umożliwiając skuteczne hamowanie rozwoju drożdży *Zygosaccharomyces* i obniżenie stężenia konserwantów w wysokocukrowych napojach [Alonso i in. 2015].

Zanieczyszczenie wina drożdżami *Dekkera/Brettanomyces* stanowi poważny problem w procesie winifikacji. Wzrost drożdży *Dekkera/Brettanomyces* szczególnie podczas dojrzewania wina może znacznie obniżyć jakość produktu końcowego. Chociaż w warunkach panujących podczas winifikacji drożdże te rozwijają się powoli, jednak w sprzyjających okolicznościach, np. podczas starzenia się wina w beczkach, gdy zawartość składników odżywczych jest ograniczona, a stężenie SO₂ niskie, *Dekkera/Brettanomyces* rosną, wykorzystując etanol i resztkowe ślady cukru jako źródła węgla. Drożdże te wytwarzają enzymy – dekarboksylazę hydroksycynamonową oraz reduktazę winylofenolową, które umożliwiają im przekształcanie kwasów hydroksycynamonowych w etylofenole, takie jak: 4-etylofenol, 4-etylogwajakol i 4-etylolokatechol. Prowadzi to do pojawienia się w winie niepożądanych aromatów (określanych jako apteczne, stajenne, ziemiste, „mysi” posmak). Próg wyczuwalności zapachowej dla etylofenoli jest niski i nawet niewielkie ilości tych związków mogą istotnie obniżyć jakość sensoryczną wina. Jednym ze sposobów eliminowania zanieczyszczeń *Dekkera/Brettanomyces* w winie może być wykorzystanie potencjału białek killerowych: Kwkt (wytwarzanego przez *Kluyveromyces wickerhamii* DBVPG 6077) oraz Pikt (produkowanego przez *Wickerhamomyces anomalus* DBVPG 3003) [Comitini

i in. 2004; Comitini i Ciani 2011]. W doświadczeniu opisanym przez Comitini i in. [2004] odnotowano, że po zastosowaniu toksyn Kwkt i Pikt zahamowany został rozwój drożdży *D. bruxellensis* w winie przez 10 dni. W innym badaniu zaobserwowano, że dodatek oczyszczonego białka Kwkt do moszczu gronowego, w stężeniach wynoszących 40 oraz 80 mg/dm³, skutecznie eliminował wzrost *Dekkera/Brettanomyces*, a w otrzymanym winie nie wykazano obecności wytwarzanych przez te drożdże etylofenoli. Comitini i Ciani [2011] stwierdzili, że zastosowanie toksyny Kwkt może być skuteczną metodą zatrzymania rozwoju tych drożdży podczas fermentacji, dojrzewania i przechowywania wina. W kolejnym doświadczeniu dotyczącym toksyn killerowych badano aktywność antagonistyczną białka Pkqp, produkowanego przez *Pichia kluyveri* DBVPG 5826, wobec szeregu mikroorganizmów zanieczyszczających produkty spożywcze [Labani i in. 2015]. Odnotowano, że skuteczność toksyny Pkqp w eliminowaniu *D. bruxellensis* była wielokrotnie większa niż powszechnie stosowanego w winiarstwie pirosiarczynu potasu. Nie zaobserwowano natomiast synergizmu działania białka killerowego z równocześnie aplikowanym pirosiarczynem potasu, sorbinianem potasu lub etanolem [Labani i in. 2015]. Obiecujące wyniki odnotowano również w badniu dotyczącym toksyn CpKT1 oraz CpKT2, wydzielanych przez drożdże killerowe *Candida pyralidae*. Białka te nie hamowały rozwoju drożdży szlachetnych *S. cerevisiae* ani bakterii kwasu mlekowego, a ich aktywność bójcza wobec *D. bruxellensis* nie zmniejszała się w obecności etanolu oraz cukru, w zakresie stężeń typowych dla moszczu gronowego i wina [Mehlomakulu i in. 2014]. Skuteczność hamowania rozwoju *D. bruxellensis* odnotowano także w przypadku innej toksyny killerowej – PMK2 i jej producenta *P. membranifaciens* CYC 1086 [Santos i in. 2009]. Kolejnym przykładem drożdży, które wykazują aktywność antagonistyczną wobec mikroorganizmów niepożądanych w winiarstwie, jest szczep killerowy *Torulaspora delbrueckii* NPCC 1033, wytwarzający toksynę TdKT. Szczep ten i jego toksyna ograniczają rozwój *D. bruxellensis*, jak również innych mikroorganizmów, takich jak: *Pichia guilliermondii*, *Pichia manshurica* i *P. membranifaciens* [Villalba i in. 2016].

Poprawa jakości organoleptycznej wina

Zastosowanie drożdży *Torulaspora delbrueckii* podczas fermentacji moszczów gronowych może wpłynąć pozytywnie na jakość otrzymanego wina poprzez zapewnienie większej złożoności jego aromatu. Ponadto drożdże te mogą przyczynić się do zwiększenia zawartości niektórych składników wina, takich jak: glicerol i mannoproteiny. Co więcej, stwierdzono, że zastosowanie mieszanych kultur *T. delbrueckii* i *S. cerevisiae* może prowadzić do obniżenia zbyt dużej kwasowości lotnej, stężenia aldehydu octowego i acetoiny, natomiast zwiększyć zawartość 2-fenylotanolu, terpenoli i laktonów [Velázquez i in. 2015]. Jednak w trakcie fermentacji etanolowej szczepy *T. delbrueckii* łatwo zostają zdominowane przez inne gatunki drożdży uczestniczące

w procesie [Ramírez i Velázquez 2018]. Aby wyeliminować ten problem, Velázquez i in. [2015] wykorzystali do produkcji białych win stołowych szczepy killerowe *T. delbrueckii* Kbarr, które wykazują aktywność antagonistyczną również w stosunku do *S. cerevisiae*. W wariancie doświadczenia, w którym zastosowano sekwencyjną inokulację niejałowego moszczu, najpierw kulturą *T. delbrueckii*, a następnie *S. cerevisiae*, nie stwierdzono dominacji szczepów *T. delbrueckii* podczas fermentacji alkoholowej ani poprawy jakości uzyskanego wina. Jedynie w przypadku próby, w której moszcz inokulowano równocześnie, w proporcji 9:1, kulturami *T. delbrueckii* i *S. cerevisiae*, szczepy killerowe *T. delbrueckii* zdominowały środowisko fermentacyjne i otrzymano wino o stężeniu etanolu wynoszącym ponad 11%. Ocena sensoryczna uzyskanych napojów alkoholowych wykazała, że wina, w których proces fermentacji zdominowany został przez szczepy *S. cerevisiae*, były preferowane w porównaniu z winami, gdzie dominowały drożdże *T. delbrueckii*. W pierwszym przypadku otrzymane wina charakteryzowały się intensywnymi aromatami świeżych owoców, natomiast wina, gdzie w trakcie fermentacji dominowały drożdże *T. delbrueckii*, miały mniej intensywne aromaty suszonych owoców [Velázquez i in. 2015].

Szczepy killerowe *T. delbrueckii* zastosowano również w doświadczeniu dotyczącym produkcji czerwonych win stołowych [Ramírez i in. 2016]. Badano wpływ wspomnianych drożdży na przebieg fermentacji jabłkowo-mlekowej i jakość otrzymanych win. W przeciwieństwie do moszczów gronowych inokulowanych wyłącznie drożdżami *S. cerevisiae*, we wszystkich próbach fermentowanych z udziałem *T. delbrueckii* (także szczepów pozbawionych fenotypu killerowego), zaobserwowano wystąpienie fermentacji malolaktycznej. Bakterie kwasu mlekowego były obecne w winach otrzymanych z udziałem *T. delbrueckii*, natomiast nie występowały wcale lub były obecne w niewielkich ilościach w moszczach inokulowanych drożdżami *S. cerevisiae*. Degradacja kwasu jabłkowego była największa w winach zaszczepionych drożdżami killerowymi i dla tych win obserwowano najwolniejszą kinetykę fermentacji. W aromatach win fermentowanych z udziałem drożdży *T. delbrueckii* przeważały nuty suszonych owoców, a wina te charakteryzowały się niską intensywnością aromatów świeżych owoców. Różnice pomiędzy aromatami win fermentowanych przez *T. delbrueckii* lub *S. cerevisiae* wynikały z odmiennej zawartości związków lotnych, takich jak: octan izoamylu, heksanian etylu oraz oktanian etylu. Zastosowanie szczepów killerowych *T. delbrueckii* podczas produkcji win czerwonych typu Cabernet-Sauvignon przyczyniło się do poprawy ich jakości organoleptycznej [Ramírez i in. 2016]. Wnioski wypływające z tych badań wskazują, że jeżeli podczas fermentacji winiarskiej pożądane jest uzyskanie istotnej przewagi lub całkowitej dominacji drożdży *T. delbrueckii* w stosunku do *S. cerevisiae*, należy zastosować drożdże o aktywności killerowej, a inokulum *T. delbrueckii* powinno charakteryzować się wysoką gęstością (ok. 10^7 komórek/cm³). Dodatkowo moszcz gronowy może zawierać jedynie niewielką ilość (mniejszą niż 10^5 komórek/cm³) rodzimych drożdży *Saccharomyces* [Ramírez i Velázquez 2018].

Drożdże *S. cerevisiae* o fenotypie killerowym zostały również użyte w badaniach skupiających się na poprawie cech jakościowych tradycyjnych win musujących [Velázquez i in. 2016]. Jakość wina musującego w istotnym stopniu zależy od przebiegu procesu jego starzenia. Komórki drożdży podlegają powolnemu procesowi autolizy, co prowadzi do uwalniania niektórych związków, takich jak polisacharydy i mannoproteiny, które istotnie wpływają na właściwości piany i odczucia smakowe. Zastosowanie szczepów killerowych *S. cerevisiae* do produkcji wina musującego miało na celu przyspieszenie procesu autolizy drożdży w próbach zaszczepionych kulturami mieszanymi. Dodatek drożdży killerowych, który przyspieszał śmierć komórek podczas wtórnej fermentacji, w istotnym stopniu przyczynił się do polepszenia struktury piany i odczuć smakowych. Poprawa jakości otrzymanego wina musującego nie korelowała jednak ze wzrostem stężenia polisacharydów i białek [Velázquez i in. 2016].

W kolejnym doświadczeniu dotyczącym produkcji wina musującego zbadano przydatność szczepów killerowych z gatunku *T. delbrueckii* [Velázquez i in. 2019]. Zastosowanie monokultury *T. delbrueckii* nie dało pożądanego efektu, wtórna fermentacja została zatrzymana. Jedynie użycie kultury mieszanej *S. cerevisiae* i *T. delbrueckii* pozwoliło na prawidłowy przebieg tego procesu oraz poprawiło jakość organoleptyczną otrzymanego wina musującego w stosunku do prób, w których zastosowano monokulturę *S. cerevisiae*. W winie otrzymanym po użyciu kultury mieszanej stwierdzono zwiększoną zawartość propanianu etylu i niektórych kwasów (m.in. izomasłowego i masłowego) oraz alkoholi (m.in. 3-etoksypropanolu) [Velázquez i in. 2019].

W innych badaniach podjęto próbę oceny wpływu drożdży killerowych *W. anomalus* CBS 1982 oraz CBS 5759 na skład chemiczny oraz cechy organoleptyczne wina jabłkowego. W doświadczeniu posłużono się niepasteryzowanymi oraz pasteryzowanymi moszczami jabłkowymi, które zostały inokulowane kulturą mieszaną drożdży killerowych oraz *S. cerevisiae*. W przypadku niepasteryzowanych moszczów jabłkowych zastosowanie drożdży killerowych *Wickerhamomyces* pozytywnie wpłynęło na skład chemiczny win jabłkowych. Podobną zależność odnotowano w odniesieniu do pasteryzowanych moszczów – stwierdzono wzrost wydajności fermentacji oraz stężenia polifenoli. Użycie kultury mieszanej poprawiło także cechy sensoryczne otrzymanych win jabłkowych [Satora i in. 2014].

Wnioski

Wciąż poszukiwane są skuteczne sposoby zapobiegania rozwojowi niepożądanych mikroorganizmów, szczególnie *Dekkera/Brettanomyces*, oraz ograniczania chemicznych środków konserwujących, takich jak SO₂, podczas fermentacji winiarskiej. Alternatywą jest zastosowanie drożdży killerowych i ich białek. Udokumentowano skuteczność działania toksyn killerowych produkowanych przez *K. wickerhamii*,

W. anomalus i *P. membranifaciens* wobec mikroorganizmów skażających wino i moszcze owocowe. Jednak zastosowanie oczyszczonych białek killerowych na skalę przemysłową podczas procesów fermentacji wydaje się ograniczone z powodu wysokich kosztów ich izolacji oraz pracochłonności oczyszczania. Prostsze i znacznie tańsze wydaje się użycie szczepów drożdży będących ich producentami. Wymaga to jednak dalszych, szczegółowych badań i opracowania skutecznych strategii ich stosowania.

Literatura

- Agnolucci M., Rea F., Sbrana C., Cristani C., Fracassetti D., Tirelli A., Nuti M. 2010. Sulphur dioxide affects culturability and volatile phenol production by *Brettanomyces/Dekkera bruxellensis*. *International Journal of Food Microbiology*, 143, 76–80.
- Alonso A., Belda I., Santos A., Navascués E., Marquina D. 2015. Advances in the control of the spoilage caused by *Zygosaccharomyces* species on sweet wines and concentrated grape must. *Food Control*, 51, 129–134.
- Barata A., Caldeira J., Botelho R., Pagliara D., Malfeito-Ferreira M., Loureiro V. 2008. Survival patterns of *Dekkera bruxellensis* in wines and inhibitory effect of sulphur dioxide. *International Journal of Food Microbiology*, 121, 201–207.
- Benito S., Palomero F., Morata A., Calderón F., Suárez-Lepe J. 2009. Factors affecting the hydroxycinnamate decarboxylase/vinylphenol reductase activity of *Dekkera/Brettanomyces*: Application for *Dekkera/Brettanomyces* control in red wine making. *Journal of Food Science*, 74, M15–M22.
- Ciani M., Fatichenti F. 2001. Killer toxin of *Kluyveromyces phaffii* DBVPG 6076 as a bio-preservative agent to control apiculate wine yeasts. *Applied and Environmental Microbiology*, 67, 3058–3063.
- Comitini F., Ciani M. 2011. *Kluyveromyces wickerhamii* killer toxin: purification and activity towards *Brettanomyces/Dekkera* yeasts in grape must. *FEMS Microbiology Letters*, 316, 77–82.
- Comitini F., De Ingeniis J., Pepe L., Mannazzu I., Ciani M. 2004. *Pichia anomala* and *Kluyveromyces wickerhamii* killer toxins as new tools against *Dekkera/Brettanomyces* spoilage yeasts. *FEMS Microbiology Letters*, 238, 235–240.
- Escott C., Loira I., Morata A., Bañuelos M., Suárez-Lepe J. 2017. Wine spoilage yeasts: control strategy. In: *Yeast-industrial applications*. Eds. A. Morata, I. Loira. InTech, London, UK, 89–116.
- Labani F.Z.K., Turchetti B., Bennamoun L., Dakhmouche S., Roberti R., Corazzi L., Meraihi Z., Buzzini P. 2015. A novel killer protein from *Pichia kluyveri* isolated from an Algerian soil: purification and characterization of its *in vitro* activity against food and beverage spoilage yeasts. *Antonie van Leeuwenhoek*, 107, 961–970.
- Liu G.L., Chi Z., Wang G.Y., Wang Z.P., Li Y., Chi Z.M. 2015. Yeast killer toxins, molecular mechanisms of their action and their applications. *Critical Reviews in Biotechnology*, 35, 222–234.

- Magliani W., Conti S., Gerloni M., Bertolotti D., Polonelli L. 1997. Yeast killer systems. *Clinical Microbiology Reviews*, 10, 369–400.
- Mehlomakulu N.N., Setati M.E., Divol B. 2014. Characterization of novel killer toxins secreted by wine-related non-*Saccharomyces* yeasts and their action on *Brettanomyces* spp. *International Journal of Food Microbiology*, 188, 83–91.
- Pérez F., Ramírez M., Regodón J.A. 2001. Influence of killer strains of *Saccharomyces cerevisiae* on wine fermentation. *Antonie van Leeuwenhoek*, 79, 393–399.
- Ramírez M., Velázquez R. 2018. The yeast *Torulaspora delbrueckii*: An interesting but difficult-to-use tool for winemaking. *Fermentation*, 4, 94, 1–15.
- Ramírez M., Velázquez R., Maqueda M., Zamora E., López-Piñeiro A., Hernández L.M. 2016. Influence of the dominance of must fermentation by *Torulaspora delbrueckii* on the malolactic fermentation and organoleptic quality of red table wine. *International Journal of Food Microbiology*, 238, 311–319.
- Rodríguez-Cousiño N., Maqueda M., Ambrona J., Zamora E., Esteban R., Ramirez M. 2011. A new wine *Saccharomyces cerevisiae* killer toxin (Klus), encoded by a double-stranded RNA virus, with broad antifungal activity is evolutionarily related to a chromosomal host gene. *Applied and Environmental Microbiology*, 77, 1822–1832.
- Santos A., San Mauro M., Bravo E., Marquina D. 2009. PMKT2, a new killer toxin from *Pichia membranifaciens* and its promising biotechnological properties for control of the spoilage yeast *Brettanomyces bruxellensis*. *Microbiology*, 155, 624–634.
- Satora P., Tarko T., Sroka P., Błaszczuk U. 2014. The influence of *Wickerhamomyces anomalus* killer yeast on the fermentation and chemical composition of apple wines. *FEMS Yeast Research*, 14, 729–740.
- Velázquez R., Zamora E., Álvarez M.L., Hernández L.M., Ramírez M. 2015. Effects of new *Torulaspora delbrueckii* killer yeasts on the must fermentation kinetics and aroma compounds of white table wine. *Frontiers in Microbiology*, 3, 1222.
- Velázquez R., Zamora E., Álvarez M.L., Ramírez M. 2016. Using mixed inocula of new killer strains of *Saccharomyces cerevisiae* to improve the quality of traditional sparkling-wine. *Food Microbiology*, 59, 150–160.
- Velázquez R., Zamora E., Álvarez M.L., Ramírez M. 2019. Using *Torulaspora delbrueckii* killer yeasts in the elaboration of base wine and traditional sparkling. *International Journal of Food Microbiology*, 289, 134–144.
- Villalba M.L., Sáez J.S., del Monaco S., Lopes C.A., Sangorrín M.P. 2016. TdKT, a new killer toxin produced by *Torulaspora delbrueckii* effective against wine spoilage yeasts. *International Journal of Food Microbiology*, 217, 94–100.

Summary

One potential alternative to chemical preservatives may be the use of killer yeasts and their proteins that are antagonistic to food contaminating microorganisms. The possibility of using killer yeast and their toxins for the elimination or reduction of undesirable microorganisms, as well as the improvement of the quality characteristics of products, is being intensively researched. However, when trying to use killer proteins in practice, it should be taken into account that their activity is largely limited to an environment with a relatively low pH and low temperature. Such conditions occur during wine fermentation. The results of laboratory studies show the effectiveness of some killer toxins produced by species such as *Kluyveromyces wickerhamii*, *Wickerhamomyces anomalus* and *Pichia membranifaciens* against wine-contaminating microorganisms, including *Dekkera bruxellensis*. The possibility of using yeast with a killer phenotype to improve the quality characteristics of wine is also intensively researched.

Charakterystyka tłuszczu wybranych ryb dostępnych na rynku warszawskim

Rita Brzezińska¹, Magdalena Wirkowska-Wojdyła¹, Agata Górską¹,
Ewa Ostrowska-Ligęza¹, Joanna Bryś¹, Ewa Wojnar, Marianna Raczyk²

¹ Katedra Chemii, Instytut Nauk o Żywności,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

² Katedra Technologii i Oceny Żywności, Instytut Nauk o Żywności,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie W pracy dokonano charakterystyki tłuszczu wybranych ryb hodowlanych i dziko żyjących, dostępnych na rynku warszawskim. Przeprowadzono analizę profilu kwasów tłuszczowych za pomocą chromatografii gazowej oraz określono stabilność oksydacyjną badanych tłuszczów rybich. Ponadto oznaczono liczbę kwasową i zawartość składników polarnych.

Badane ryby charakteryzowały się zróżnicowanym udziałem procentowym kwasów tłuszczowych. Sumaryczny udział procentowy kwasów tłuszczowych nasyconych wynosił około 25–45%, kwasów tłuszczowych jednonienasyconych 25–52%, a kwasów tłuszczowych wielonienasyconych 11–40%. Stwierdzono, że sumaryczny udział procentowy kwasów tłuszczowych nasyconych w tłuszczu ryb hodowlanych i dziko żyjących kształtował się na zbliżonym poziomie, natomiast sumaryczny udział procentowy kwasów tłuszczowych wielonienasyconych był wyższy w tłuszczu ryb dziko żyjących. Zaobserwowano również, że udziały procentowe kwasu eikozapentaenowego i dokozaheksaenowego były niższe w tłuszczu ryb hodowlanych w porównaniu z tłuszczem ryb dziko żyjących. Liczby kwasowe tłuszczu wyekstrahowanego z ryb dziko żyjących oraz hodowlanych nie przekraczały wartości granicznej, podanej przez Codex Alimentarius. W badanych tłuszczach rybich zawartość składników polarnych kształtowała się na poziomie około 2–6%. Równocześnie nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy zawartościami związków wchodzących w skład frakcji polarnej badanych tłuszczów rybich. Tłuszcze wyekstrahowane z makreli oraz suma afrykańskiego charakteryzowały się najwyższą stabilnością oksydacyjną, czas indukcji w przypadku tych ryb wynosił odpowiednio 11 minut i 9 minut. Otrzymane wyniki nie pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie, tłuszcz których ryb (hodowlanych czy dziko żyjących) jest bardziej podatny na utlenianie.

Słowa kluczowe: ryby • kwasy tłuszczowe • stabilność oksydacyjna • liczba kwasowa • związki polarne

Wstęp

Tłuszcz rybi jest źródłem zarówno energii, jak i witamin A, D, E, K [Kołożyn-Krajewska i Sikora 2004; Lebedzińska 2006; Gawęcki i Hryniewiecki 2008]. Ryby bogate są również w jod i kwasy tłuszczowe omega-3 [Casperek-Türkann 1999; Gawęcki i Hryniewiecki 2008]. Spożywanie kwasów eikozapentaenowego (EPA) i dokozaheksaenowego (DHA), należących do grupy kwasów omega-3, pozytywnie wpływa na funkcjonowanie organizmu ludzkiego, m.in. przez zmniejszanie ryzyka chorób serca [Wcisło i Rogowski 2006; Mazaffarian 2008], obniżanie stężenia cholesterolu całkowitego i obniżanie ciśnienia tętniczego [Wcisło i Rogowski 2006]. Kwas DHA jest niezbędny do rozwoju układu nerwowego u noworodków [Horrocks i Yeo 1999; Bojarowicz i Woźniak 2008]. Jego ilość w mózgu człowieka zmniejsza się wraz z wiekiem, dlatego osobom w podeszłym wieku zalecana jest suplementacja [Bojarowicz i Woźniak 2008]. Kwas EPA niezbędny jest do przekazywania sygnału między komórkami mózgowymi. Wpływa również na syntezę eikozanoidów, które wykazują działanie przeciwzapalne i przeciwzakrzepowe [Wcisło i Rogowski 2006; Kolankowski 2007].

Organizm człowieka jest w stanie syntezować kwasy EPA i DHA z kwasu α -linolenowego, jednak wydajność syntezy jest niewielka, na poziomie około 5%. Spowodowane jest to obecnością w diecie dużych ilości kwasu linolenowego, który konkuruje z kwasem α -linolenowym o enzymy niezbędne do przemian metabolicznych. W związku z tym kwasy EPA i DHA muszą być dostarczane do organizmu wraz z dietą [Kolankowski 2007].

Najlepszym źródłem kwasów EPA i DHA są tłuste ryby morskie. Jakość mięsa i skład tłuszczu rybiego zależną od wielu czynników, takich jak: warunki środowiskowe, stan fizjologiczny, sezon odłowu czy dostępność i rodzaj pokarmu. Tłuste i średnio tłuste ryby morskie, takie jak śledź, makrela, łosoś i szprot, są najlepszym źródłem kwasów EPA i DHA [Kołożyn-Krajewska i Sikora 2004].

Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności ustalił zalecane spożycie EPA i DHA na co najmniej 200 mg/dobę. Jednak optymalny poziom spożycia EPA i DHA jest znacząco wyższy – na poziomie około 1 g/dobę, a w grupach podwyższonego ryzyka do około 1,5 g/dobę [Naruszewicz i in. 2011; Jarosz 2017]. Statystyczne spożycie tych kwasów w Polsce jest względnie niskie, wynosi jedynie średnio 0,10–0,15 g/dobę. Z tego względu, w celu pokrycia zapotrzebowania na te kwasy, istotne jest włączenie do diety co najmniej 200–300 g ryb tygodniowo [Marciniak-Łukasiak i Krygier 2004; Jarosz 2017]. Celem pracy było więc dokonanie charakterystyki tłuszczu wybranych ryb hodowlanych i dziko żyjących, dostępnych na rynku warszawskim.

Materiał i metody badań

Materiał doświadczalny

W badaniach wykorzystano 11 gatunków ryb zakupionych w sklepach na terenie Warszawy. Spośród ryb hodowlanych wybrano barramundi, karpia, łososia norweskiego, okonia, pstrąga tęczowego i suma afrykańskiego. Natomiast wybrane ryby dziko żyjące to: dorsz, łosoś bałtycki, makrela, szprot i śledź. Do badań wykorzystano co najmniej dwie ryby z każdego gatunku. Do 12 h po zakupie ryb dokonywana była ekstrakcja tłuszczu. Tuż przed ekstrakcją ryby pozbawiano ości, głowy i skóry.

Ekstrakcja tłuszczu

Tłuszcz z badanych ryb ekstrahowano metodą Folcha [Folch i in. 1957]. Badaną próbkę ryby zalewano mieszaniną metanolu i chloroformu w stosunku 1:2, a następnie całość homogenizowano. Do uzyskanej mieszaniny dodawano chlorek sodu i rozdzielano w rozdzielniku. Chloroformową fazę zbierano do kolby i dodawano bezwodny siarczan magnezu, w celu usunięcia resztek wody. Rozpuszczalnik odparowywano w wyparce próżniowej Büchi Rotovapor R-200 przy ciśnieniu 500–300 hPa. Uzyskane próbki tłuszczu przechowywano w temperaturze -18°C .

Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych

Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych przeprowadzono metodą chromatografii gazowej według PN-EN 5508:1996. W pierwszym etapie przygotowano estry metylowe kwasów tłuszczowych według EN ISO 5509:2201. Do analizy składu kwasów tłuszczowych wykorzystano chromatograf gazowy YL6100GC z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Warunki rozdziału: kolumna kapilarna Intercap Pure WAX o wymiarach $60\text{ m} \times 0,32\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$, gaz nośny – azot, temperatura początkowa kolumny 65°C ze stopniowym wzrostem $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. do 250°C , temperatura detektora 250°C , temperatura dozownika 225°C , wielkość nastrzyku próbki $2\text{ }\mu\text{l}$. Poszczególne kwasy tłuszczowe zidentyfikowano na podstawie czasów retencji, porównując je ze wzorcem.

Oznaczanie liczby kwasowej

Liczbę kwasową badanych tłuszczów rybich oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 660:2010. Wyniki przedstawiano jako miligramy wodorotlenku potasu na 1 g tłuszczu.

Oznaczenie zawartości frakcji polarnej

Oznaczenie zawartości składników polarnych wykonano przy wykorzystaniu zmodyfikowanej metody Standard IUPAC Method 2.507, opisanej przez Marquez-Ruiz [2009]. Do przygotowania zawiesiny wykorzystano 5 g żelu krzemionkowego i 10 ml eluentu. Frakcję polarną wymywano, stosując 60 ml mieszaniny eteru dietylowego i naftowego, przy przepływie 1,5 ml/min. W oznaczeniu zastosowano minikolumnę o średnicy wewnętrznej 10 mm i długości 150 mm.

Oznaczenie stabilności oksydacyjnej

Stabilność oksydacyjną tłuszczu rybiego określono metodą ciśnieniowej, różnicowej kalorymetrii skaningowej PDSC. Do analizy wykorzystano aparaturę Thermo Analysis DSCQ20. Masa próbek wynosiła 3–4 mg. Proces prowadzono w warunkach izotermicznych. Temperatura w komorze grzejnej wynosiła 100°C, ciśnienie w zakresie 1350–1400 kPa. Prędkość przepływu tlenu nad próbką wynosiła 6 dm³/min.

Analiza statystyczna

Obliczenia statystyczne wykonano z wykorzystaniem programu Statgraphics 4.0. Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (test Tukeya), w celu stwierdzenia istotności różnic między wynikami.

Wyniki i dyskusja

Skład kwasów tłuszczowych

Analizę składu kwasów tłuszczowych przeprowadzono przy wykorzystaniu chromatografii gazowej. W badanych próbkach tłuszczu rybiego zaobserwowano znaczne międzygatunkowe zróżnicowanie składu kwasów tłuszczowych, co przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Udział kwasów tłuszczowych nasyconych (SFA) oraz udział kwasów tłuszczowych jednonienasyconych (MUFA) w tłuszczu badanych ryb hodowlanych wynosił odpowiednio od 26,9 do 45,50% oraz od 35,20 do 52,4%. Natomiast w badanych rybach dziko żyjących udział SFA zawierał się w zakresie od 24,8 do 36,6%, a udział MUFA wynosił od 25,2 do 50,10%. Tłuszcze ryb hodowlanych i dziko żyjących charakteryzowały się udziałem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) średnio na poziomie odpowiednio 17,3 i 27,2%. Otrzymane dane wskazują, że tłuszcz ryb dziko żyjących jest bogatszy w korzystne z żywieniowego punktu widzenia kwasy tłuszczowe w porównaniu z tłuszczem ryb hodowlanych.

Tabela 1. Skład kwasów tłuszczowych tłuszczu badanych ryb hodowlanych [% sumy kwasów tłuszczowych]

Table 1. Fatty acid composition of tested farmed fish fats [% of total fatty acids]

Kwasy tłuszczowe [%]	Gatunek ryb hodowlanych					
	Barramundi	Karp	Łosoś norweski	Okoń	Pstrąg tęczowy	Sum afrykański
Nasycone (SFA)						
C 12:0	*	*	*	*	*	3,10±0,19
C 14:0	8,00±0,50	2,80±1,06	6,20±0,27	7,40±0,25	5,30±0,76	5,30±0,42
C 15:0	0,30±0,08	0,30±0,19	0,50±0,09	1,40±0,28	0,30±0,10	0,50±0,24
C 16:0	29,20±0,33	24,10±0,75	23,00±0,45	29,10±0,49	17,10±0,98	25,20±0,57
C 17:0	0,30±0,17	0,40±0,31	0,50±0,18	0,80±0,24	0,40±0,23	0,40±0,14
C 18:0	4,80±0,31	5,80±0,32	5,90±0,23	5,00±0,43	3,80±0,45	8,50±0,52
C 20:0	2,00±0,42	*	1,40±0,41	1,80±0,29	*	*
Σ SFA	44,60	33,40	37,50	45,50	26,90	43,00
Monoenowe (MUFA)						
C 15:1	0,70±0,17	0,60±0,25	1,20±0,14	1,10±0,43	0,60±0,08	0,30±0,09
C 16:1	9,70±0,50	11,40±0,38	12,50±0,45	13,70±0,35	6,30±0,45	4,80±0,38
C 17:1	0,20±0,08	*	0,40±0,09	*	0,30±0,05	*
C 18:1	26,20±0,38	39,70±0,63	26,90±0,32	25,30±0,54	42,40±0,83	26,30±0,52
C 20:1	4,10±0,08	0,70±0,19	3,80±0,05	3,30±0,31	0,10±0,02	2,50±0,24
C 22:1	*	*	0,50±0,08	*	0,20±0,11	1,30±0,28
Σ MUFA	40,90	52,40	45,30	43,40	49,90	35,20
Polienowe (PUFA)						
C18:2	9,00±0,50	4,30±0,33	5,50±0,50	4,00±0,36	14,40±0,61	13,40±0,66
C18:3	*	6,30±0,56	0,70±0,18	1,10±0,37	*	2,10±0,19
C18:4	0,30±0,17	*	*	*	0,30±0,07	*
C20:4	1,70±0,25	2,00±0,25	*	3,20±0,34	0,40±0,23	0,70±0,24
C20:5	2,10±0,08	0,50±0,24	3,10±0,27	2,10±0,20	2,90±0,30	1,70±0,52
C22:5	0,40±0,08	*	0,30±0,09	*	0,20±0,06	0,70±0,19
C22:6	1,70±0,17	1,30±0,25	7,80±0,23	0,70±0,22	5,30±0,38	3,40±0,28
Σ PUFA	15,20	14,40	17,40	11,10	23,50	22,00

* Śladowe ilości poniżej progu oznaczalności

Na podstawie uzyskanych profili kwasów tłuszczowych badanych tłuszczów ryb hodowlanych i dziko żyjących zauważono, że w grupie kwasów tłuszczowych nasyconych dominujący był kwas palmitynowy (14,2–29,2%), a w grupie kwasów tłuszczowych nienasyconych – oleinowy (19,9–42,4%). Ponadto zaobserwowano, że najwyższym udziałem procentowym kwasów tłuszczowych jednonienasyconych, na poziomie 52,4%, charakteryzował się tłuszcz wyekstrahowany z karpia. Udział ten był niższy niż w analogicznych badaniach prowadzonych przez Bieniarza i in. [2001] oraz Bienkiewicza i in. [2008], którzy wykazali udział procentowy MUFA w tłuszczu karpia na poziomie odpowiednio 54,2–61% oraz 68,6%. Wysoki udział procentowy MUFA w tłuszczu karpia wynika ze względnie wysokiego udziału procentowego kwasu oleinowego (18:1), który wynosił 39,7% w badaniach własnych, a według Bieniarza i in. [2001] sięgał 47,4%. Jednocześnie tłuszcz karpia charakteryzuje się niskim udziałem procentowym PUFA (14,4%).

Pośród wszystkich badanych próbek tłuszcz dorsza wykazywał jednocześnie najniższy udział procentowy MUFA (25,2%) i najwyższy PUFA (40,4%). Wiąże się to najprawdopodobniej z wysokim udziałem kwasów EPA i DHA, wynoszącym odpowiednio 11,9 i 17,4%. Według Simopoulou [1991] udział kwasu EPA w tłuszczu dorsza wynosi 14,3%, a DHA 28,6%, co w przeliczeniu na 100 g ryby daje zawartość EPA na poziomie 0,1 g, a DHA 0,2 g. W porównaniu z zalecanym spożyciem wartości te są wysokie.

Próbka tłuszczu okonia zawierała jednocześnie najwięcej SFA (45,5%) i najmniej PUFA (11,1%). Wyniki te różnią się od danych prezentowanych w literaturze. Łuczyńska i in. [2008] wykazali udział SFA w tłuszczu dorsza na poziomie 37,4%, a PUFA około 40%. Natomiast Zakęś i in. [2010], porównując tłuszcz okonia hodowlanego i dziko żyjącego, w obydwu przypadkach udokumentowali udział SFA na poziomie około 27,1%, przy różnicy w udziale PUFA – 43 i 35% odpowiednio w tłuszczu okonia dziko żyjącego i hodowlanego. Różnice udziału procentowego kwasów tłuszczowych w badanych próbkach w porównaniu z danymi literaturowymi wynikać mogą z odmiennych łowisk, czasu odławiania i pokarmu danej ryby.

Odpowiednie spożycie kwasów eikozapentaenowego (EPA) i dokozaheksaenowego (DHA) jest istotne z żywieniowego punktu widzenia. Kwasy te powodują m. in. obniżenie stężenia cholesterolu całkowitego, zmniejszenie ryzyka nagłego zgonu spowodowanego chorobami serca czy obniżenie ciśnienia krwi [Wcisło i Rogowski 2006]. Zalecane spożycie ryb szacuje się na około 200–300 g tygodniowo [Marciniak-Łukasiak i Krygier 2004].

Zaobserwowano istotne różnice udziału procentowego kwasów EPA i DHA w tłuszczu ryb hodowlanych i dziko żyjących. Udział EPA w rybach hodowlanych zawierał się w przedziale od 0,5% w tłuszczu karpia do 3,1% w tłuszczu łosia norweskiego. Natomiast w rybach dziko żyjących zaobserwowano udział EPA od 5,3% w tłuszczu łosia bałtyckiego do 11,9% w tłuszczu dorsza. Podobnie udział DHA był w większości przypadków niższy w tłuszczu ryb hodowlanych (0,7–7,8%) niż dziko żyjących (5,2–17,4%).

Tabela 2. Skład kwasów tłuszczowych tłuszczu badanych ryb dziko żyjących [% sumy kwasów tłuszczowych]

Table 2. Fatty acid composition of tested wild living fish fats [% of total fatty acids]

Kwasy tłuszczowe [%]	Gatunek ryb dziko żyjących				
	Dorsz	Łosoś bałtycki	Makrela	Szprot	Śledź
Nasycone (SFA)					
C 14:0	4,50±0,21	6,00±0,41	5,30±0,46	7,50±0,19	3,40±0,27
C 15:0	0,40±0,13	0,30±0,07	1,00±0,44	0,90±0,28	1,40±0,24
C 16:0	24,1±0,83	14,20±0,34	24,20±0,56	24,80±0,90	28,80±0,65
C 17:0	0,40±0,17	0,40±0,20	0,60±0,19	0,40±0,19	0,50±0,16
C 18:0	4,90±0,58	3,20±0,27	3,90±0,23	2,80±0,33	2,50±0,21
C 20:0	*	0,70±0,34	*	*	*
Σ SFA	34,30	24,80	35,00	36,40	36,60
Monoenowe (MUFA)					
C 15:1	0,50±0,13	0,40±0,14	1,40±0,42	0,70±0,19	*
C 16:1	1,90±0,54	4,10±0,27	6,10±0,46	8,20±0,24	9,20±0,27
C 17:1	*	0,30±0,20	1,20±0,32	*	0,90±0,29
C 18:1	20,90±0,63	39,40±0,61	19,90±0,97	24,50±0,52	26,20±1,03
C 20:1	1,30±0,29	4,40±0,64	11,10±0,88	9,40±0,57	3,40±0,33
C 22:1	0,60±0,17	1,50±0,47	*	*	*
Σ MUFA	25,20	50,10	39,70	42,80	39,70
Polienowe (PUFA)					
C18:2	5,30±0,21	14,0±0,34	0,30±0,19	3,70±0,28	3,90±0,25
C18:3	0,80±0,13	0,20±0,07	*	*	*
C18:4	0,70±0,17	0,20±0,08	3,60±0,23	*	0,60±0,16
C20:4	1,60±0,67	*	2,70±0,37	2,20±0,24	1,60±0,33
C20:5	11,90±0,83	5,30±0,41	8,70±0,56	6,10±0,61	7,10±0,38
C22:5	2,70±0,33	0,40±0,20	0,50±0,32	0,70±0,19	0,50±0,22
C22:6	17,40±1,08	5,20±0,27	9,50±0,34	8,30±0,66	10,10±0,34
Σ PUFA	40,40	25,30	25,30	21,00	23,80

* Śladowe ilości poniżej progu oznaczalności

Bezpośrednie porównanie tłuszczu ekstrahowanego z dwóch typów łososia atlantyckiego, tj. łososia bałtyckiego (dziko żyjącego) i norweskiego (hodowlanego), również wskazuje na istotne różnice w procentowym udziale EPA i DHA. W tłuszczu łososia bałtyckiego zaobserwowano 1,7 raza wyższy udział EPA oraz 1,5 raza niższy udział DHA w porównaniu z łososem norweskim. Wyniki te są odmienne od przedstawionych przez Simopoulou [1991], który nie zaobserwował różnic w udziale EPA ryb hodowlanych i dziko żyjących, a zawartość DHA określał na około 1,4 raza mniejszą w tłuszczu ryb hodowlanych.

Wybrane parametry jakościowe tłuszczu rybiego

W celu określenia podatności badanego tłuszczu rybiego na utlenianie przeprowadzono analizy zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i związków wchodzących w skład frakcji polarnej oraz analizy stabilności oksydacyjnej (tabela 3). Pomiar liczby kwasowej określa stopień zhydrolizowania badanych próbek tłuszczów. W wyniku procesu hydrolizy powstają kwasy tłuszczowe oraz mono- i diacyloglicerole. Powstałe w trakcie reakcji kwasy tłuszczowe ulegać mogą dalszym przemianom, które mają charakter oksydacyjny [Zielmański i Budzyńska-Topolowska 1991].

Tabela 3. Liczba kwasowa, zawartość związków wchodzących w skład frakcji polarnej oraz stabilność oksydacyjna tłuszczu badanych ryb hodowlanych i dziko żyjących

Table 3. The acid value, the content of polar fraction compounds and the oxidative stability of tested fats from farmed and wild living fish

Gatunek ryby	Liczba kwasowa [mg KOH/g tłuszczu]	Zawartość frakcji polarnej [%]	Czas indukcji [min]
Barramundi	1,2±0,15 ^{abc}	4,0±0,17 ^{de}	1,64±0,34 ^{abc}
Dorsz	0,9±0,1 ^{ab}	2,7±0,11 ^{abc}	1,11±0,08 ^{abc}
Karp	1,1±0,16 ^{ab}	3,7±0,25 ^{cde}	0,43±0,37 ^a
Łosoś bałtycki	0,8±0,16 ^a	3,4±0,24 ^{bcd}	4,55±0,46 ^d
Łosoś norweski	0,9±0,06 ^{ab}	2,5±0,24 ^{ab}	4,41±0,76 ^d
Makrela	0,9±0,11 ^{ab}	2,3±0,30 ^a	11,02±0,80 ^f
Okoń	1,3±0,09 ^{bc}	4,0±0,24 ^{de}	0,38±0,28 ^a
Pstrąg tęczowy	1,6±0,13 ^{cd}	4,4±0,23 ^e	0,83±0,01 ^{ab}
Sum afrykański	2,2±0,08 ^e	5,7±0,28 ^f	9,09±0,21 ^e
Szprot	1,3±0,15 ^{bc}	3,8±0,25 ^{de}	2,82±0,34 ^{cd}
Śledź	2,0±0,13 ^{de}	4,6±0,26 ^e	2,42±0,49 ^{bc}

Dane oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie ($p < 0,05$)

Liczba kwasowa tłuszczu ekstrahowanego z badanych ryb zawierała się w przedziale 0,8–2,2 mg KOH/g. Najniższą wartość liczby kwasowej zaobserwowano w przypadku tłuszczu łosia bałtyckiego (0,8 mg KOH/g) oraz makreli, dorsza i łosia norweskiego (0,9 mg KOH/g). Najwyższym poziomem liczby kwasowej charakteryzowały się natomiast tłuszcze śledzia (2,0 mg KOH/g) oraz suma afrykańskiego (2,2 mg KOH/g). Pod względem wartości liczby kwasowej badane próbki tłuszczów mieszczą się w zakresie określonym przez Codex Alimentarius. Standard Codex Alimentarius [2019], dotyczący tłuszczów jadalnych, olejów pochodzenia roślinnego, zwierzęcego i morskigo określa, że wartość liczby kwasowej wymienionych tłuszczów powinna przyjmować wartość poniżej 4,0 mg KOH/g. Tłuszcze zawierają mogą niewielkie ilości fosfatydów, substancji niezmydlających i naturalnie występujących w tłuszczu wolnych kwasów tłuszczowych. Porównując ryby hodowlane i dziko żyjące, nie wykazano istotnych różnic między wartościami liczby kwasowej.

Związki polarne są określane jako całkowita ilość produktów utleniania powstających wskutek ogrzewania tłuszczu oraz substancje o charakterze polarnym zawarte w tłuszczu niepoddawany działaniu kwasów tłuszczowych, tj. wolne kwasy tłuszczowe, mono-, diacyloglicerole. W wyniku procesów utleniania wolne kwasy tłuszczowe mogą być przekształcane w szkodliwe dla zdrowia związki [Zielmański i Budzyńska-Topolowska 1991]. W badanych próbkach tłuszczu zawartość frakcji polarnej zawierała się pomiędzy 2,3 a 5,7%. Najniższą zawartością związków polarnych charakteryzował się tłuszcz z makreli, łosia norweskiego i dorsza – odpowiednio 2,3, 2,5, i 2,7% badanego tłuszczu rybiego. Otrzymane wartości są znacznie niższe od umownej granicy 30% zawartości związków polarnych, powyżej której tłuszcz uznaje się za zjełczały. Wysoka zawartość związków polarnych w tłuszczu wynika najczęściej z długiego ogrzewania lub niewłaściwego stosowania procesu technologicznego [Zielmański i Budzyńska-Topolowska 1991]. Nie wykazano istotnych różnic w zawartości związków polarnych tłuszczów ryb hodowlanych i dziko żyjących.

Do określenia stabilności oksydacyjnej badanych próbek tłuszczu rybiego zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową DSC. Technika DSC umożliwia rejestrację efektów cieplnych zachodzących w badanej próbce względem próbki wzorcowej. Spośród badanych próbek najbardziej stabilnymi były tłuszcze z sumą afrykańskiego i z makreli, których czas indukcji wynosił odpowiednio 9,1 min. i 11 min. Najmniej stabilny okazał się tłuszcz wyekstrahowany z karpia i okonia, bowiem czas indukcji wynosił 0,4 min. Nie stwierdzono istotnej różnicy w stabilności oksydacyjnej tłuszczu ryb hodowlanych i dziko żyjących.

Ze względu na niewielką dostępność danych literaturowych dotyczących stabilności oksydacyjnej tłuszczów rybich uzyskane wyniki porównywano do czasu indukcji olejów roślinnych. Kowalski [1994], badając stabilność oksydacyjną olejów rzepakowego, sojowego, kukurydzianego i słonecznikowego w 120°C, zaobserwował czasy indukcji na poziomie odpowiednio 27,4 min., 28 min., 20,4 min. oraz 12,1 min.

Wyniki te wskazują na wyższą stabilność oksydacyjną olejów roślinnych w porównaniu z tłuszczami rybimi. Oleje roślinne zawierają znaczne ilości kwasu oleinowego i linolowego, a nie zawierają cztero-, pięcio- i sześciolenasyconych kwasów występujących w badanych tłuszczach rybich. Proces autooksydacji stanowi łańcuchową reakcję łańcuchową, w której można wyróżnić trzy etapy, takie jak inicjacja, propagacja i terminacja. Podczas propagacji zostaje utworzony rodnik nadtlenkowy, który następnie wchodzi w reakcję z nienasyconym lipidem. Dlatego też proces autooksydacji jest indukowany stopniem nienasycenia łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego. Szybkość procesu autoksydacji rośnie wraz ze stopniem nienasycenia kwasu tłuszczowego. Kwas linolowy utlenia się 10–40-krotnie szybciej niż kwas oleinowy, a kwas linolenowy utlenia się 2–4-krotnie szybciej niż kwas linolowy. Wysoki udział wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w tłuszczu rybim zwiększa jego podatność na utlenianie [Mińkowski 2008].

Wnioski

Tłuszcze ryb hodowlanych i dziko żyjących różniły się istotnie pod względem udziału procentowego kwasów EPA i DHA. Najniższym udziałem EPA charakteryzował się tłuszcz karpia hodowlanego (0,5%), a w przypadku udziału DHA – tłuszcz hodowlanego okonia (0,70%). Najwyższy udział procentowy obydwu kwasów tłuszczowych zaobserwowano w tłuszczu dziko żyjącego dorsza, odpowiednio 11,9 i 17,4%. Zawartość kwasów EPA i DHA w tłuszczu ryb hodowlanych zależy może od stosowanej paszy. Tłuszcz pstrąga hodowlanego charakteryzował się względnie wysokim udziałem kwasu DHA, na poziomie porównywalnym z tłuszczem łososia bałtyckiego. Tłuszcz ryb hodowlanych zawierał średnio 5% więcej nasyconych kwasów tłuszczowych oraz o 10% mniej wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w porównaniu z rybami dziko żyjącymi. Biorąc powyższe pod uwagę, z żywieniowego punktu widzenia konsument powinien częściej spożywać ryby dziko żyjące. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych oraz zawartość frakcji polarnej w tłuszczach ryb hodowlanych i dziko żyjących nie różniła się statystycznie i nie przekraczała ogólnie przyjętych norm. Tłuszcze rybie charakteryzowały się niskimi czasami indukcji. Związane jest to z wysokim udziałem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, zwłaszcza długołańcuchowych kwasów EPA i DHA. Podatność na utlenianie tłuszczów ryb hodowlanych i dziko żyjących nie różniła się istotnie.

Literatura

Bieniarz K., Kołdras M., Kamiński J., Mejza T. 2001. Fatty acids, fat and cholesterol in some lines of carp (*Cyprinus carpio* L.) in Poland. Archives of Polish Fisheries, 9(1), 5–24.

- Bienkiewicz G., Domiszewski Z., Kuszyński T. 2008. Ryby słodkowodne jako źródło niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych NNKT. *Technologia Przemysłu Rybnego*, 3(63), 58–59.
- Bojarowicz H., Woźniak B. 2008. Wielonienasycone kwasy tłuszczowe oraz ich wpływ na skórę. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 89(4), 471–475.
- Casperek-Türkkkan E. 1999. Ryby i owoce morza. Oficyna Wydawnicza MAK, Wrocław.
- Codex Alimentarius. 2019. Standard for Edible Fats and Oils not Covered by Individual Standards. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/list-standards/en/> [dostęp: 07.06.2020].
- Folch J., Less M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *The Journal of Biological Chemistry*, 1957, 226(1), 497–509.
- Gawęcki J., Hryniewiecki L. 2008. Żywność człowieka. T. 1. Podstawy nauki o żywieniu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Horrocks L.A., Yeo T.K. 1999. Health benefits of docosahexaenoic acid (DHA). *Pharmacological Research*, 40(3), 211–225.
- Jarosz M. 2017. Normy żywienia dla populacji polskiej. Instytut Żywności i Żywienia, 81–85.
- Kolankowski W. 2007. Długołańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe omega-3 – znaczenie zdrowotne w obniżaniu ryzyka chorób cywilizacyjnych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 3, 229–237.
- Kołożyn-Krajewska D., Sikora T. 2004. Towaroznawstwo żywności. Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
- Kowalski B. 1994. Termokinetyczna analiza olejów i tłuszczów jadalnych. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
- Lebiedzińska A. 2006. Łososie wędzone cennym źródłem składników odżywczych. *Magazyn Przemysłu Rybnego*, 2(50), 33–36.
- Łuczyńska J., Borejszo Z., Łuczyński M.J. 2008. The composition of fatty acids in muscles of six freshwater fish species from the Mazurian Great Lakes (northeastern Poland). *Archives of Polish Fisheries*, 16(2), 167–178.
- Marciniak-Łukasiak K., Krygier K. 2004. Charakterystyka kwasów omega 3 i ich zastosowanie w żywności funkcjonalnej. *Przemysł Spożywczy*, 12, 32–36.
- Márquez-Ruiz G. 2020. Determination of polar compounds in used frying oils and fats by adsorption chromatography. <https://lipidlibrary.aocs.org/chemistry/physics/frying-oils/determination-of-polar-compounds-in-used-frying-oils-and-fats-by-adsorption-chromatography> [dostęp: 08.06.2020]
- Mińkowski K. 2008. Studia nad stabilnością oksydacyjną olejów roślinnych bogatych w polienowe kwasy tłuszczowe o budowie trienowej. *Roczniki Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego*. T. XLVI/4, Warszawa.
- Mozaffarian D. 2008. Fish and n-3 fatty acids for the prevention of fatal coronary heart disease and sudden cardiac death. *American Journal Clinical Nutrition*, 87(suppl.), 1991S–6S.
- Naruszewicz M., Kozłowska-Wojciechowska M., Kornacewicz-Jach Z., Członkowska A., Januszewicz A., Steciwko A. 2007. Rekomendacje grupy ekspertów dotyczące spożycia

- i suplementacji diety kwasami omega-3 w populacji ludzi dorosłych. *Family Medicine & Primary Care Review*, 9, 175–176.
- PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metyloowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- PN-EN ISO 5509:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metyloowych kwasów tłuszczowych.
- PN-EN ISO 660:2010. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- Simopoulos A.P. 1991. Omega-3 fatty acids in health and disease and growth and development. *American Journal of Clinical Nutrition*, 54, 438–463.
- Wcisło T., Rogowski W. 2006. Rola wielonienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3 w organizmie człowieka. *Cardiovascular Forum*, 11(3), 39–43.
- Zakęś Z., Jankowska B., Żmijewski T., Szczepkowski M. 2010. Porównanie składu chemicznego wybranych części ciała dzikiego i hodowlanego okonia. *Komunikaty Rybackie*, 2, 22–24.
- Zielmański Ś., Budzyńska-Topolowska J. 1991. *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.

Summary

In this paper, the quality assessment of fats extracted from farmed and wild living fish, available on the Warsaw market, was performed. Fatty acids profile was determined by using GC method and the oxidative stability of the tested fish fats was defined. Additionally, the acid value and the content of polar fraction compounds were measured.

The tested fish fats were characterized by a diversified share of fatty acids. The analysed fish fats contained from 25 to 45% of saturated fatty acids, from 25 to 52% of monounsaturated fatty acids and from 11 to 40% of polyunsaturated fatty acids. It was noticed that the total percentage share of saturated fatty acids in farmed and wild living fish fats occurred in a comparable level, whereas the total percentage share of polyunsaturated fatty acids was determined at the higher level in the wild living fish fat. Also the comparison of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid content indicated that farmed fish fats were significantly poorer in these fatty acids. The acid values of farmed and wild living fish fats did not exceed the Codex Alimentarius requirements. The content of polar fraction compounds in the tested fish fats ranged from 2 to 6%. It also can be seen, that there was no significant difference in the polar compounds amount between the fish fat samples. Among tested fat samples, the fats isolated from mackerel and African catfish were characterized by the highest oxidative stability. The induction time for these fats reached 11 minutes

and 9 minutes, respectively. According to the obtained results it cannot be stated unequivocally which the fish fat (farmed or wild living) is more resistant to oxidation process.

Współczesne trendy na rynku czekolad

Karolina Dolatowska-Żebrowska, Ewa Ostrowska-Ligęza,
Magdalena Wirkowska-Wojdyła, Agata Górską, Joanna Bryś

Katedra Chemii, Wydział Technologii Żywności,
Szkola Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Czekolada jest przysmakiem wielu ludzi bez względu na wiek i narodowość. Postęp technologiczny w przemyśle cukierniczym, a także w obszarze logistyki i transportu, umożliwia rosnącej grupie konsumentów dostęp do zagranicznych producentów słodczy. Zapewnia to konkurencyjne ceny i wymusza na przedsiębiorcach kreatywność w tworzeniu nowych wyrobów. Jednocześnie niebezpieczeństwem, które wynika z dużej różnorodności na rynku czekolad, jest obniżenie jakości handlowej wyrobów. Niezbędne w przemyśle cukierniczym stały się szybkie i precyzyjne metody analizy czekolad potwierdzające rzetelność producenta.

Słowa kluczowe: tłuszcz kakaowy • jakość czekolady • DSC • TGA • GC

Wprowadzenie

Tabliczkę czekolady po raz pierwszy wyprodukowano w Holandii w pierwszej połowie XIX wieku i stała się wówczas produktem dostępnym dla wszystkich, a nie tylko dla arystokracji. Mimo że dzisiaj większość etapów produkcji czekolady została zautomatyzowana dzięki postępowi technologicznemu, czekolada należy wciąż do najchętniej spożywanych słodczy w Polsce i na świecie, notując stabilny wzrost w tempie kilku procent rocznie [Cocoa Market Review 2020]. Znajomość zmieniających się preferencji konsumenckich pozwala producentom czekolad na szybką reakcję i wprowadzanie rozmaitych ulepszeń oraz innowacji.

Celem pracy było omówienie najważniejszych zagadnień dotyczących rynku czekolad, ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień prawnych związanych ze stosowaniem zamienników tłuszczu kakaowego oraz metod analitycznych, które mogą być zastosowane w celu analizy składu i jakości czekolad.

W pracy posłużono się wtórnymi danymi, których źródłem była literatura fachowa, prasa branżowa oraz publikacje internetowe.

Rynek czekolad

Z punktu widzenia jakości i ceny rynek czekolad w formie tabliczek można podzielić na trzy segmenty: luksusowy (wyroby typu premium o wysokiej cenie i doskonałej jakości będące flagowym produktem producenta), ekonomiczny (tzw. średnia półka to wyroby o średniej cenie i dobrej jakości) oraz marki własne sieci handlowych (tzw. private label) to wyroby o niskiej cenie i nie dość dobrej jakości [portalspozywczy.pl].

W ostatnich kilku latach coraz więcej producentów wyrobów ze średniej półki, tj. Cadbury, Wedel, aspiruje do segmentu premium, kreując nowy wizerunek. Z kolei segment wyrobów ekonomicznych odczuwa w ostatnich latach spadek sprzedaży. Zamożniejsza część społeczeństwa skłania się ku wyrobom luksusowym, a z drugiej strony najliczniejsza niezamożna część społeczeństwa kieruje się w stronę marek własnych sieci handlowych, których ceny są nawet dwukrotnie niższe od porównywalnych jakościowo i smakowo wyrobów markowych. Według magazynu „Candy Industry” największym producentem czekolady w 2015 roku był Mars Inc. Na polskim rynku wyrobów czekoladowych przoduje Stollwerck z marką AlpenGold, Kraft Foods (z marką Cadbury), Lotte Group (właściciel Wedla), koncern Nestlé Polska oraz Mars Polska, którzy wspólnie posiadają 50% udziału w tym rynku [Pracownia Badań Rynków Zagranicznych 2015].

Polska, w której rynek czekolady jest wart 13 miliardów złotych, stanowi największy rynek zbytu wyrobów czekoladowych w Europie Środkowo-Wschodniej. Na Portalu Spożywczym można znaleźć informację, że według firmy analitycznej Mintel Polska w 2016 roku znalazła się na drugim miejscu najszybciej rozwijających się rynków wyrobów czekoladowych na świecie. Producenci, chcąc zachować cenę produktu, są zmuszeni do obniżania zawartości kakao czy miazgi w wyrobach czekoladowych, a w przypadku pralinek zmniejszają zawartość tradycyjnej czekolady na rzecz nadzienia. Masło kakaowe, które jest jednym z najdroższych tłuszczów świata, bywa zastępowane lub mieszane z innymi tańszymi tłuszczami w różnych proporcjach, mimo iż dyrektywa unijna 2000/36/WE dotycząca wyrobów czekoladowych umożliwia stosowanie innych tłuszczów roślinnych w produkcji czekolady do maksymalnego poziomu 5%. Według poprzedniej regulacji tłuszcz kakaowy był klasyfikowany do różnych kategorii w zależności od rodzaju surowca i metody jego pozyskiwania, co dawało producentowi czekolady gwarancję, iż otrzymuje produkt dobry jakościowo. W nowej dyrektywie 2000/36/WE nabywca musi być znacznie bardziej świadomy precyzyjnej specyfikacji tłuszczu i na jej podstawie dokonuje weryfikacji jakości. Wspomniane zmiany mogą mieć znaczący wpływ na jakość

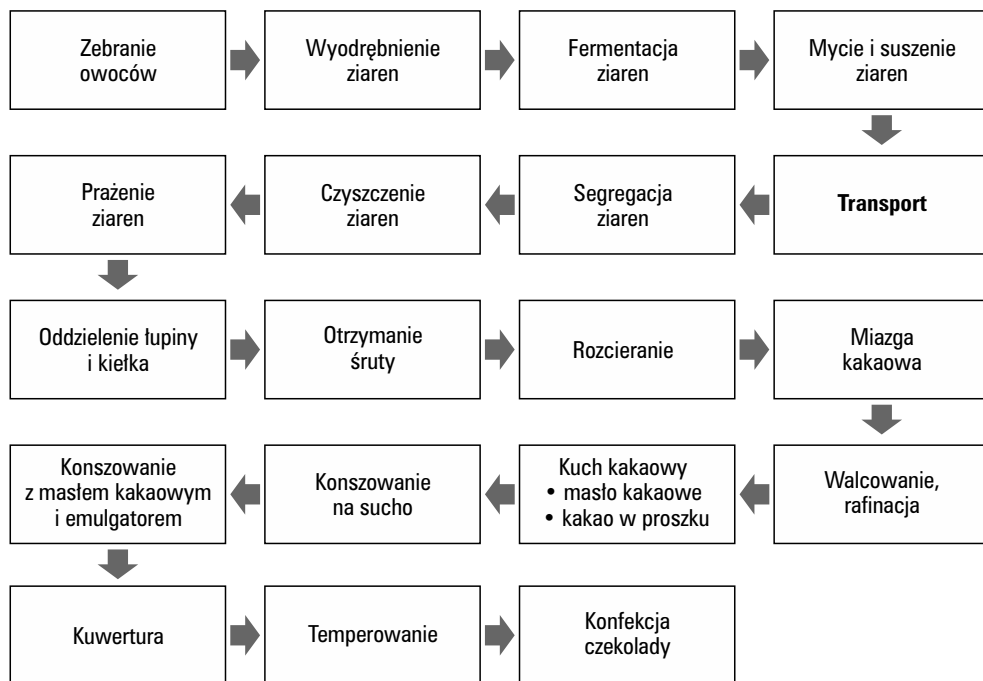
wyrobów czekoladowych, a klienci, którzy kiedyś kupowali odruchowo ulubione czekolady, są zmuszeni do czytania etykiet, gdyż skład czekolad zmienia się w zależności od sytuacji rynkowej.

Rodzaje czekolad

Konkurencja na polskim rynku czekolad jest coraz większa. Powstają nowe rodzaje czekolad, otwierają się ekskluzywne pijalnie, a przemysł dynamicznie rozwija gałąź słodczy typu „fit”. Zmieniają się również konsumenckie gusta, co zmusza producentów do czujności, kreatywności i konkurencyjności, aby utrzymać dotychczasowych, a także pozyskać nowych odbiorców. Warto również zaznaczyć, że dla rynku czekolad charakterystycznym zjawiskiem jest sezonowość. Najwięcej czekolady sprzedaje się w sklepach wielkopowierzchniowych w okolicach Świąt Bożego Narodzenia i Wielkanocy. Tylko 20% całkowitej wartości sprzedaży odnotowują małe sklepy detaliczne [portalspozywczy.pl].

Do najchętniej kupowanych tabliczek czekolady w Polsce wciąż należą czekolady mleczne, ale z roku na rok wzrasta popularność czekolad gorzkich. Najmniejszą popularnością cieszą się czekolady białe. Pomimo drobnych różnic większość czekolad produkuje się według podobnego schematu [Beckett 2008], w którym kluczowymi etapami jest fermentacja ziaren na liściach bananowca, prażenie ziaren, a także wystarczająco długie konszowanie i temperowanie czekolady (ryc. 1). Istotnym czynnikiem wpływającym na smak czekolady jest również pochodzenie ziarna kakaowego. Przykładowo ziarna kakaowe z Ghany i Ekwadoru charakteryzują się innym profilem kwasów tłuszczowych [Torres-Moreno i in. 2015].

Coraz większą popularnością cieszą się produkty łączone, czyli mieszanki smakowe czekolady z przeróżnymi suszonymi owocami i warzywami, takimi jak jarmuż czy marchewka, czekolady z dodatkiem herbatników lub pokruszonych ciasteczek, praliny i czekolady nadziewane. Stanowi to dodatkowe wyzwanie na etapie kontroli jakości i nierzadko powoduje skrócenie okresu przydatności do spożycia ze względu na przenikanie wilgoci pochodzącej od suszonych owoców czy warzyw do czekolady, jak i migracją tłuszczu w stronę dodatków. Stwierdzono, że dyfuzja tłuszczu z nadzienia do otaczającej czekolady może odbywać się zarówno przez ciekłą fazę tłuszczową, jak i na powierzchni zawieszonych cząstek [Rothkopf i Danzl 2015]. W konsekwencji tłuszcz kakaowy, a w przypadku czekolad mlecznych również tłuszcz mleczny, zaczyna rozpuszczać się w tłuszczu pochodzącym z nadzienia i ztraca strukturę krystaliczną oraz uzyskaną na etapie temperowania formę polimorficzną, co czyni czekoladę bardziej podatną na wykwit tłuszczowy. Analiza czekolady podczas testów przechowalniczych pozwala oszacować optymalny czas przydatności do spożycia, tak aby klient otrzymywał zawsze produkt o prawidłowych właściwościach sensorycznych i reologicznych.



Ryc. 1. Schemat ideowy procesu produkcji czekolady

Fig. 1. Schematic diagram of the chocolate manufacturing process

We wrześniu 2017 roku szwajcarsko-belgijski koncern czekoladowy Barry Callebaut poinformował o pojawieniu się nowej czekolady, tzw. rubinowej, sugerując że powstaje ona z nowej rubinowej odmiany ziarna kakaowego. Producent (i właściciel patentu) zapewnia, że do różowej czekolady nie dodaje żadnych barwników ani innych substancji mających wpływać na kolor, a mocny różowy odcień rubinowej czekolady jest całkowicie naturalny. Smak różowej czekolady w niczym nie przypomina autentycznej ciemnej czy mlecznej czekolady. Producent opisuje ją jako kremową czekoladę z niezwykłymi nutami owoców jagodowych, co zasadniczo odbiega od smaku czekolady, do którego przyzwyczaili się konsumenci. Analiza patentu [WO 2009/093030 A1] wykazała, że czekolada rubinowa powstaje z niefermentowanych lub bardzo krótko fermentowanych ziaren klasycznego kakaowca *Theobroma cacao*. Ziarna wszystkich odmian kakaowca mają przed procesem fermentacji naturalnie różowy kolor i dużą zawartość związków polifenolowych. Celem innowacji firmy Callebaut była retencja jak największej ilości antyoksydantów w trakcie procesu produkcji czekolady.

Innym ciekawym rozwiązaniem na rynku są czekolady typu raw, czyli surowe. W trakcie procesu produkcji tych czekolad obowiązuje podobne etapy produkcji jak

przy produkcji klasycznych czekolad, jednak na żadnym etapie nie przekracza się temperatury 40°C. Ziarno prażone w niskich temperaturach charakteryzuje się innym składem związków bioaktywnych [SuJung Hu i in. 2016] i łagodniejszym, bardziej kremowym smakiem. Warto wspomnieć, że wysokie temperatury podczas obróbki ziarna kakaowego wiążą się z niebezpieczeństwem interstryfikacji triacylogliceroli. W jej wyniku kwasy tłuszczowe losowo zmieniają swoje położenie w cząsteczce triacyloglicerolu, co zmienia budowę triacyloglicerolu i jednocześnie zmienia zdolność do krystalizacji tłuszczu kakaowego, co może utrudnić uzyskanie najbardziej pożądanego V formy polimorficznej podczas temperowania [Kattenberg 2004]. Obróbka ziaren w niskich temperaturach zapobiega przypadkowej interstryfikacji oraz sprzyja retencji karotenoidów w finalnym produkcie, które nadają tłuszczowi kakaowemu charakterystyczną żółtą barwę i działają jak naturalny konserwant. Już od kilku lat surowa czekolada jest produkowana w wielu krajach, m.in. w Polsce, w małych fabrykach, jednak rynek zbytu cały czas się rozwija [confectionerynews.com].

W odpowiedzi na coraz częstsze alergie pośród konsumentów na rynku czekolad pojawiły się również czekolady mleczne na bazie mleka koziego, znacznie lepiej tolerowanego przez ludzi, a także czekolady, w których mleko w proszku zostało zastąpione sproszkowanym mleczkiem kokosowym. Natomiast osoby unikające cukru, np. diabetycy, mogą znaleźć dla siebie czekolady z zamiennikami cukru pochodzenia naturalnego (stewia) i syntetycznego (np. maltitol czy ksylitol). Według unijnych wytycznych, czekoladą można nazwać wyrób otrzymywany z wyrobów kakaowych i cukrów, który zawiera nie mniej niż 35% suchej masy kakaowej ogółem, w tym nie mniej niż 18% masła kakaowego i nie mniej niż 14% suchej odtłuszczonej masy kakaowej. W przypadku czekolady mlecznej suchej masy kakaowej powinno być nie mniej niż 30%, a suchej masy mlecznej nie mniej niż 18%, w tym tłuszczu mlecznego nie mniej niż 4,5% [Dyrektywa 2000/36/WE]. Należy pamiętać, że zastosowanie powyższych wytycznych, a jednocześnie dodatek tłuszczów roślinnych innych niż tłuszcz kakaowy w ilości powyżej 5%, zmusza producenta do nazwania produktu wyrobem czekoladopodobnym.

Ocena jakości czekolad

Przy tak dużej różnorodności rynku czekolad istnieje konieczność opracowania szybkich i rzetelnych metod ich analizy, aby spełnić wymogi jakościowe i zagwarantować autentyczność czekolady [Afoakwa i in. 2008]. Zawartość magnezu, miedzi i żelaza w czekoladach można zbadać za pomocą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (Flame Atomic Absorption Spectrometry, F-AAS) po uprzedniej mineralizacji próbek techniką spoielenia w piecu muflowym [Olechnowicz i Staniek 2017] albo za pomocą spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (*Inductively Coupled Plasma* – Mass Spectrometer, ICP-MS) [Dico i in. 2018].

Zawartość polifenoli w czekoladach można mierzyć przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (*High-Performance Liquid Chromatography*, HPLC) przy użyciu wzorca wewnętrznego [Natsume 2000] albo spektrofotometrii bliskiej podczerwieni (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) czy spektrofotometrii UV-VIS metodą Folina-Ciocalteu [Batista i in. 2016]. Analiza polifenoli może okazać się przydatna, aby potwierdzić prawidłowość produkcji czekolady surowej lub czekolady rubinowej.

Jedną z metod detekcji obcych tłuszczów w tłuszczu kakaowym jest analiza triacylogliceroli za pomocą chromatografii gazowej (*Gas Chromatography*, GC) opisana po raz pierwszy przez Younga w 1984 r. Obecnie najlepsze efekty, w ocenie ewentualnych zafalszowań, daje zastosowanie chromatografii gazowej z detektorem płomieniowym lub z detektorem mas. Analizie podlegają zawsze czasy retencji estrów metylowych poszczególnych kwasów tłuszczowych i ewentualnie ich charakterystyczne widma masowe. Od wielu dekad trwają poszukiwania zamienników, ekwiwalentów i substytutów tłuszczu kakaowego, który jest jednym z najdroższych tłuszczów na świecie. O ile substytuty tłuszczu kakaowego (tj. olej kokosowy, olej z nasion palmy) mają zupełnie inny profil kwasów tłuszczowych (dominują kwas laurynowy i kwas mirystynowy), o tyle zamienniki (tj. olej sojowy, olej rzepakowy) i ekwiwalenty (tj. olej palmowy, masło shea, masło kokum) mają zbliżony albo niemal identyczny profil kwasów tłuszczowych jak tłuszcz kakaowy, w którym dominują kwasy palmitynowy, stearynowy i oleinowy. Przy zastosowaniu zamienników i ekwiwalentów tłuszczu kakaowego w ilościach dopuszczonych przez UE do 5%, ich obecność może być niewykrywalna za pomocą metod chromatografii gazowej. Doskonałą alternatywą dla metod chromatograficznych są metody termiczne [Kerti 2001]. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) jest jedną z metod termoanalitycznych, która pozwala na:

1. Oznaczenie parametrów utleniania tłuszczów bez udziału środków chemicznych.
2. Wyznaczenie pojemności cieplnej płynnej czekolady.
3. Optymalizację procesu produkcji czekolady poprzez wyznaczenie profilu mięknienia tłuszczu w celu wykrycia ewentualnych domieszek.
4. Kontrolę poprawnego przeprowadzenia procesów konszowania i temperowania czekolady poprzez wyznaczenie temperatury topnienia czekolady, a w konsekwencji dominującej formy polimorficznej.

Prawidłowe temperowanie jest bardzo istotne dla zapewnienia dobrej krystalizacji. Masę czekoladową o dużej lepkości, z niestabilnymi kryształkami tłuszczu, trudno się pompuje, a finalny produkt ma gorszy połysk, łamie się bez charakterystycznego trzasku, a po przełamaniu widoczne są grudki. Niewłaściwie zatemperowana czekolada jest także podatna na powstawanie wykwitów tłuszczowego oraz pozostawanie na jej powierzchni różnych śladów np. odcisków palców [Kattenberg 2004]. Wielokrotne manipulowanie temperaturą czekolady w temperówce ma na celu otrzy-

manie w masie czekoladowej jak największej ilości kryształów tłuszczu w V formie polimorficznej, która topi się w 33,8°C. Zamierzony efekt łatwiej osiągnąć przy dobrej jakości tłuszczu kakaowego, w którym rekrystalizacja z formy II, III i IV do formy V zachodzi szybko. Dodane tłuszcze, inne niż tłuszcz kakaowy, a w szczególności zamienniki, mogą zmieniać smak czekolady i utrudnić proces prawidłowego temperowania albo spowodować zmianę zakresu topnienia czekolady. Będzie to dawało niekorzystne wrażenia konsumentowi podczas konsumpcji, tj. nierównomierne mięknienie czekolady w ustach czy mydlany posmak [Torbica i in. 2016].

Dodane emulgatory to kolejny czynnik, który może wpływać na właściwości reologiczne czekolady. W trakcie procesu wytwarzania czekolady emulgator pokrywa hydrofilowe cząstki cukru, które zaczynają rozpraszać się w fazie ciągłej razem z tłuszczem. Najbardziej popularnym emulgatorem przy produkcji czekolady jest lecytyna sojowa, mieszanina naturalnych fosfoglicerydów. Dodatek lecytyny w ilości od 0,1 do 0,3% redukuje lepkość czekolady, podczas gdy dodatek w ilości 0,5% ponownie zwiększa jej lepkość [Schantz i Rohm 2005]. Dodatek emulgatora należy również dopasować do rozkładu wielkości cząstek w czekoladzie. Mniejsze cząstki wymagają dodania większej ilości lecytyny, aby mieć pewność, że wszystkie cząsteczki cukru zostały równomiernie pokryte emulgatorem. Innym popularnym emulgatorem jest polirycynooleinian poliglicyrolu PGPR (E476), który powstaje na drodze kondensacji glicerolu i oleju rycynowego. Może być stosowany w żywności w ilości do 0,5% [Afoakwa i in. 2007]. Działanie tego emulgatora polega na wiązaniu resztek wody, tak by nie zwilżała cząstek stałych, uniemożliwiając im połączenie się. Najlepszy efekt przy stabilizacji lepkości osiąga się, stosując jednocześnie niewielkie ilości lecytyny oraz PGPR.

Krzywe DSC przedstawiające topnienie czekolady białej, mlecznej i gorzkiej mają zdecydowanie inny przebieg [Ostrowska-Ligęza i in. 2019]. Topnienie czekolad białych i mlecznych jest dwuetapowe ze względu na obecność tłuszczu mlecznego, pierwszy endotermiczny pik pojawia się przy maksimum 28,0–28,14°C, a drugi osiąga maksimum w temperaturach 31,2–31,5°C. Krzywa topnienia czekolady gorzkiej wskazywała na jednoetapowy proces o maksimum piku w zakresie 32,3–32,5°C.

Termogravimetria (TGA) to kolejna technika przydatna w analizie czekolad, za pomocą której można zmierzyć ubytek masy próbki w trakcie wzrostu temperatury. Przeprowadzając analizę DSC i TGA przy takich samych prędkościach ogrzewania i w takich samych zakresach temperatur, można zidentyfikować, które przemiany i zdarzenia widoczne na krzywej DSC wiążą się, a które nie wiążą się z ubytkiem masy z próbki. Zakres obserwacji termogravimetrycznej prowadzi się najczęściej w zakresie temperatur 50–700°C w atmosferze azotu, tlenu lub powietrza. Każdy składnik czekolady ulega rozkładowi w innym zakresie temperatur, a procentowy ubytek masy odpowiada procentowej zawartości danego składnika w próbce. Analiza termogravimetryczna może stanowić o zawartości miazgi kakaowej, tłuszczu kakaowego i cukru w czekoladach [Materazzi i in. 2014], a więc być użytecznym narzędziem w kontroli jakości czekolady.

Ważnym parametrem jakości czekolady jest jej tekstura, którą badano już w latach 80. XX wieku [Tscheuschner i in. 1986]. Prostota i powtarzalność tej metody pozwalała na sprawną optymalizację warunków wytwarzania i przetwarzania czekolady. Aby ocenić właściwości mechaniczne czekolady, przeprowadza się test penetracji cienką sondą [Afoakwa i in. 2008]. Za pomocą teksturometru możliwe jest również zastosowanie metody kontaktowej emisji akustycznej, która polega na nagrywaniu dźwięków generowanych przez produkt poddany deformacji, np. pękaniu [Ostrowska-Ligęza i in. 2019]. Nagrane dźwięki są wzmacniane, a następnie przetwarzane na parametry akustyczne, tj. amplituda dźwięku, liczba zdarzeń, energia akustyczna czy widmo, przy użyciu odpowiednich programów komputerowych.

Literatura

- Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., Vieira J. 2008. Characterization of melting properties in dark chocolates from varying size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Research International*, 41, 751–757.
- Afoakwa E., Paterson A., Fowler M. 2007. Factors influencing textural qualities in chocolate – a review. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 290–298.
- Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., Vieira J. 2008. Relationships between rheological, textural and melting properties of dark chocolates as influenced by particle size distribution and composition. *European Food Research and Technology*, 227, 1215–1223.
- Batista N.N., Andrade D.P.D., Ramosa C.L., Dias D.R., Schwan R.F. 2016. Antioxidant capacity of cocoa beans and chocolate assessed by FTIR. *Food Research International*, 90, 313–319.
- Beckett S. 2008. *The Science of Chocolate*. 2nd ed. The Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, Cambridge.
- Dico G.M.L., Galvano F., Dugo G., D'ascenzi C., Macaluso A., Vella A. 2018. Toxic metal levels in cocoa powder and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion. *Food Chemistry*, 245, 1163–1168.
- Dumarche A., Troplin P., Bernaert H., Lechevalier P., Beerens H., Landuyt A. 2009. Patent międzynarodowy. WO 2009/093030 A1.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/36/WE z dnia 23 czerwca 2000 r. odnosząca się do wyrobów kakaowych i czekoladowych przeznaczonych do spożycia przez ludzi.
- <https://www.confectionerynews.com/Article/2018/06/22/Fine-Raw-Chocolate-redesigns-chocolate-bars-and-packaging> [dostęp: 14.09.2020].
- <https://www.portalspozywczy.pl/slodycze-przekaski/wiadomosci/czekolada-nadrabia-spadki-produkcja-wzrosla-w-lipcu-2020-r,188663.html> [dostęp: 14.09.2020].
- <https://www.portalspozywczy.pl/slodycze-przekaski/wiadomosci/slodycze-w-grudniu-szykuje-sie-na-wielkanoc,166118.html> [dostęp: 14.09.2020].

- Kattenberg H. 2004. Znaczenie tłuszczu kakaowego dla jakości czekolady. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 5, 48–51.
- Kerti K. 2001. Investigating isothermal DSC method to distinguish between cocoa butter and cocoa butter alternatives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 205–219.
- Materazzi S., De Angelis Curtis S., Vecchio Cipriotti S., Risoluti R., Finamore J. 2014. Thermogravimetric characterization of dark chocolate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, 93–98.
- Natsume M., Osakabe N., Yamagishi M., Takizawa T., Nakamura T., Miyatake H., Hatano T., Yoshida T. 2000. Analyses of Polyphenols in Cacao Liquor, Cocoa, and Chocolate by Normal-Phase and Reversed-Phase HPLC. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 64(12), 2581–2587.
- Olechnowicz J., Staniek H. 2017. Ocena zawartości wybranych pierwiastków w różnych rodzajach czekolad. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 24, 1(110), 70–77.
- Ostrowska-Ligeza E., Marzec A., Górska A., Wirkowska-Wojdyła M., Bryś J., Rejch A., Czarkowska K. 2019. A comparative study of thermal and textural properties of milk, white and dark chocolates. *Thermochimica Acta*, 671, 60–69.
- Pracownia Badań Rynków Zagranicznych. <http://www.pbrz.pl/artykul/najwieksi-na-swiecie-producenci-czekolady> [dostęp: 14.09.2020].
- Rothkopf I., Danzl W. 2015. Changes in chocolate crystallization are influenced by type and amount of introduced filling lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(11), 1714–1721.
- Schantz B., Rohm H. 2005. Influence of lecithin – PGPR blend on the rheological properties of chocolate. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 38, 41–45.
- SuJung H., Byung-Yong K., Moo-Yeol B. 2016. Physicochemical properties and antioxidant capacity of raw, roasted and puffed cacao beans. *Food Chemistry*, 194, 1089–1094.
- Torbica A., Jambrec D., Tomić J., Pajin B., Petrović J., Kravić S., Lončarević I. 2016. Solid Fat Content, Pre-Crystallization Conditions, and Sensory Quality of Chocolate with Addition of Cocoa Butter Analogues. *International Journal of Food Properties*, 19, 5, 1029–1043.
- Tscheuschner H., Markov E. 1986. Instrumental texture studies on chocolate. I. Methods of measurement and texture characteristics. *Journal of Texture Studies*, 17, 37–50.
- Tscheuschner H., Markov E. 1986. Instrumental texture studies on chocolate. II. Processing conditioned factors influencing the texture. *Journal of Texture Studies*, 17, 377–399.
- Torres-Moreno M., Torrescasana E., Salas-Salvado J., Blanch C. 2015. Nutritional composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and processing conditions. *Food Chemistry*, 125–132.
- Young C.C. 1984. The interpretation of GLC triglyceride data for the determination of cocoa butter equivalents in chocolate: A new approach. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61, 576–581.

Summary

This paper aimed to discuss the most relevant issues related to the chocolate market, with particular emphasis on legal issues associated with the use of cocoa butter substitutes as well as analytical methods that can be applied to determine the composition and quality of chocolates. In the study, secondary data were used, the source of which were professional literature, trade press, and internet publications.

Wpływ mieszanych kultur bakterii mlekowych na biologiczne odkwaszanie win chłodnego klimatu

Iwona Drożdż

Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Celem pracy była izolacja i identyfikacja bakterii kwasu mlekowego (LAB) z czerwonego, młodego wina, pyłku pszczelego i pierzgi pszczelej, a w kolejnym etapie zbadanie potencjału odkwaszającego wybranych szczepów *Lactobacillus* i *O. oeni* (pojedynczo lub w kulturach mieszanych) w winach chłodnego klimatu. W pierwszej części badań zidentyfikowano różne szczepy *L. brevis* oraz *L. plantarum*. Szczepy te wykorzystano do odkwaszania win chłodnego klimatu – Regent i Marechal Foch. Można sugerować, że najlepiej swoją rolę odegrał *L. plantarum* w winie Regent, co może być spowodowane optymalnym dla jego działania pH. Dlatego też w przyszłości gatunek ten może stanowić kulturę starterową i spełniać swoje funkcje podobnie do komercyjnego szczepu *O. oeni*.

Słowa kluczowe: bakterie kwasu mlekowego • RAPD-PCR • MLF • wina chłodnego klimatu

Wstęp

W 2005 roku Polska została wpisana na listę krajów mających potencjał winiarski i zaliczona do strefy A, obok Kanady, Niemiec, Czech czy Austrii [Rozporządzenie Rady WE 2165/2005]. Na właściwy smak wina wpływa siedlisko winnicy, tzw. *Terroir*, czyli czynniki oddziałujące na rozwój winorośli, tj. klimat, ukształtowanie terenu (mikroklimat), wysokość nad poziomem morza, gleba oraz skała macierzysta, na której zakładana jest winnica. Warunki do uprawy winorośli w Polsce różnią się znacznie od tych panujących w krajach śródziemnomorskich. Ze względu na ostrzejszy klimat produkowane w naszym kraju wina nazywane są winami chłodnego klimatu [Lasik-Kurdyś 2014]. Ich cechami charakterystycznymi są wysoka kwasowość,

niskie stężenie cukrów oraz mało wytworny, świeży smak [Dobrowolska-Iwanek i in. 2014]. Dlatego w celu lepszego dostosowania takiego wina do wysokich wymagań konsumentów wykorzystuje się mikrobiologiczne odkwaszanie. Odkwaszanie, czyli fermentacja jabłkowo-mlekowa (MLF), to bardzo ważny etap w trakcie całego procesu technologicznego. Podczas MLF dochodzi do przekształcenia kwasu L-jabłkowego do kwasu L-mlekowego. Pierwszy z nich jest silnie zdysocjowany, co powoduje w dojrzałym winie świeży smak o dużej kwasowości, drugi natomiast jest słabo zdysocjowany. Konwersja ta sprawia, że otrzymywany napój ma niższą zawartość kwasów, a przez to łagodniejszy smak [Miller i in. 2011]. MLF zapewnia też stabilizację mikrobiologiczną, dzięki czemu nie rozwijają się szkodliwe szczepy bakterii i drożdży, które mogłyby negatywnie wpłynąć na produkt końcowy. Ponadto przemiany chemiczne podczas MLF wpływają na powstanie związków chemicznych kształtujących walory smakowo-zapachowe win.

MLF to proces spontaniczny lub kontrolowany za pomocą kultur starterowych bakterii kwasu mlekowego (LAB) [Bonin i Bielawska 2013]. Do biologicznego odkwaszania najczęściej stosowaną kulturą starterową jest *Oenococcus oeni* [Costantini i in. 2009; Dicks i Endo 2009; Lasik-Kurdyś 2014]. Obok niego w winach obecne są również inne LAB, które mogłyby mieć potencjał odkwaszający, np. *Lactobacillus brevis*, *L. plantarum*, *L. hilgardii* [Du Toit i in. 2011], różne gatunki *Pediococcus* oraz *Leuconostoc* [Costantini i in. 2009]. LAB są obecne w różnych produktach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, wykorzystywane w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym czy w winiarstwie. W ostatnich latach pojawia się coraz więcej prac, w których z różnych środowisk lub produktów izoluje się i identyfikuje bakterie kwasu mlekowego pod kątem wykorzystania ich jako kultury starterowe, np. do mikrobiologicznego odkwaszania win [Testa i in. 2014]. Ma to duże znaczenie szczególnie w produkcji win chłodnego klimatu, które mają wysoką kwasowość ogólną [Knoll i in. 2012; Drożdż i in. 2014]. Szczepy komercyjne bakterii mlekowych w takich winach często nie podejmują odkwaszania ze względu na niesprzyjające środowisko [Drożdż i in. 2014]. Celowe wydaje się poszukiwanie nowych szczepów bakterii mlekowych występujących w tej samej strefie klimatycznej co produkowane wina. Źródłem takich bakterii mogą być młode wina [López i in. 2008; Lasik 2013] czy produkty pszczele (pyłek i pierzga pszczela) bogate w LAB [Vásquez i Olofsson 2009; Tajabadi i in. 2011; Neveling i in. 2012]. Ponadto wydaje się, że kultury mieszane bakterii mlekowych homo- i heterofermentatywne z powodzeniem mogłyby być stosowane jako kultury starterowe do MLF win chłodnego klimatu. Dlatego celem pracy była izolacja i identyfikacja LAB z czerwonego, młodego wina, pyłku pszczelego i pierzgi pszczelnej, a w kolejnym etapie zbadanie potencjału odkwaszającego wybranych szczepów *Lactobacillus* i *O. oeni* (pojedynczo lub w kulturach mieszanych) w winach chłodnego klimatu.

Materiał i metody

Materiały do izolacji LAB. Do izolacji LAB wykorzystano świeże: pierzgę pszczelą (pasieka PPH Bartnik Jarosław Pieńko) i pyłek pszczeli (Pasieka Kazimierza Sondej) oraz wino czerwone Marechal Foch (Winnica Garlicki Lamus).

Izolacja LAB. W celu izolacji LAB produkty pszczele, po 5 g każdy, inkubowano w 45 cm³ De Man, Rogosa and Sharpe (MRS) Broth (Biocorp) przez 5 dni w temperaturze 32°C. W czasie inkubacji co 24 h wykonywano posiewy wgłębne na agar MRS (Biocorp) z dodatkiem nystatyny (100 mg/l, Pliva Kraków) i cykloheksymidu (100 mg/l, Merck). Posiewy produktów pszczelich wykonywano z rozcieńczeń dziesiętnych 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ i 10⁻⁴ w 0,85% NaCl, a próbki wina z rozcieńczeń 10¹, 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ i 10⁻⁴ [OIV 2017] w trzech powtórzeniach. Szalki inkubowano w warunkach beztlenowych w temperaturze 32°C przez 5 dni. Z hodowli wyprowadzono czyste kultury LAB. Do dalszych analiz wybrano Gram-dodatnie i katalazo-ujemne laseczki i ziarniaki. Czyste kultury LAB przechowywano do dalszych analiz w warunkach chłodniczych (+4°C).

Izolacja genomowego DNA bakterii. W celu wyizolowania genomowego DNA analizowanych bakterii LAB namnażano w hodowli płynnej na MRS Broth przez 48 h w 32°C. Po wypłukaniu komórek zmierzono gęstość optyczną zawiesin przy pomocy densytometru McFarlanda Den-1B (Biosan). Izolację bakteryjnego DNA przeprowadzono za pomocą zestawu do izolacji DNA na kolumnkach (Genomic Mini AX BacteriaSPIN Plus; A&A Biotechnology) według protokołu producenta.

Łańcuchowa Reakcja Polimerazy i RAPD-PCR. W skład mieszaniny reakcyjnej do PCR wchodziły: woda nuclease free (EUR_v), OneTaq Standard Reaction Buffer (5×, BioLabs), dNTP mix (GeneDireX), starter: LPW 57 (5'-AGTTTGATCCTGGCTCAG-3') i LPW 205 (5'-CTTGTACGACTTCACCC-3') (Genomed) [Sagdic i in. 2014], OneTaq DNA Polymerase (BioLabs) oraz matrycowy DNA. Końcowa objętość mieszaniny wynosiła 50 µl. Amplifikację wykonano przy użyciu termocyklera Multi-Gene Mini (Labnet Inter. Inc.). Parametry amplifikacji: początkowa denaturacja 94°C przez 1 min., denaturacja 94°C przez 1 min., przyłączenie 55,5°C przez 1 min., wydłużanie 68°C przez 3 min. (30 cykli), wydłużanie końcowe 68°C przez 5 min. Do mieszaniny reakcyjnej RAPD-PCR użyto wymienionych przy PCR związków oraz starterów: M13 (5'-GAGGGTGGCGTTCT-3') (Genomed) lub D8635 (5'-GAGCGCCAAAGGGAGCAGAC-3') (Genomed). Parametry amplifikacji: początkowa denaturacja 95°C przez 5 min., denaturacja 95°C przez 1 min., przyłączenie 36°C przez 1 min., wydłużanie 68°C przez 2 min. (35 cykli), wydłużanie końcowe 68°C przez 7 min. Rozdziały elektroforetyczne, po PCR i RAPD-PCR, przeprowadzono w 2% żelu agarozowym (Bioskop) z dodatkiem bromku etydyny (Sigma) w buforze 1×TAE (Bioskop) przez 70 min., 100 V (Labnet Inter. Inc., BioRad Power Pac Basic). Wyniki rozdziału elektroforetycznego odczytano na transiluminatorze z Systemem do Archiwizacji i Dokumentacji Żeli (Argus biostep X1). Zdjęcia obrazów żeli wykonano

aparatem (Canon EOS 600D). Do identyfikacji prążków wykorzystano wzorce mas Perfect 100–1000 bp Ladder (EUR,) i 1 Kb DNA Ladder RTU (GeneDireX). Analizę prążków uzyskanych w obrazach elektroforetycznych dla obu markerów w RAPD-PCR rozpoczęto od oszacowania obecności lub braku prążków, które traktowano jako pojedynczą cechę (obecność prążka – przypisano wartość 1, brak prążka – 0). Wzory prążków po RAPD-PCR pogrupowano za pomocą analizy skupień, wykorzystując współczynnik momentu korelacji Pearsona [Palomino i in. 2015] przy użyciu średnich arytmetycznych metody grupy nieważonych par ze średnią arytmetyczną (UPGMA) przy użyciu programu DendroUPGMA: A dendrogram construction utility [Garcia-Vallve i in. 1999].

Szczepami referencyjnymi, wykorzystanymi do PCR-RAPD, były: *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* ATCC 19435, *Lactobacillus pentosus* ATCC 8041, *L. paraplantarum* DSM 10667, *L. brevis* ATCC 14869, *L. fermentum* ATCC 14931, *L. casei* ATCC 393, *L. plantarum* ATCC 8014, *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *mesenteroides* ATCC 8293, *Pediococcus pentosaceus* ATCC 33316 i *P. damnosus* ATCC 29358 (DSMZ, Berlin).

Fermentacja jabłkowo-mlekowa. Do MLF wybrano wyizolowane i zidentyfikowane we wcześniejszych badaniach szczepy *L. brevis* z pyłku kwiatowego, *L. plantarum* z pierzgi pszczelej oraz *O. oeni* szczep komercyjny (VINIFLORA OENOS szczep DSM 7008, Chr. Hansen, Dania), który stanowił też kontrolę pozytywną. Wybrane szczepy LAB namnożono na MRS Broth w temperaturze 32°C, przez 48 h, w warunkach beztlenowych, a *O. oeni* rozbankowano według wytycznych producenta. Do MLF wykorzystano czerwone wina gronowe Maréchal Foch i Regent, po fermentacji alkoholowej, które pochodziły z Winnicy Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie „Garlicki Lamus” w Garlicy Murowanej koło Krakowa. Wina Marechal Foch i Regent po 150 cm³, w trzech powtórzeniach, umieszczono w kolbach stożkowych i zaszczepiono wybranymi szczepami LAB według schematu: kontrola bez bakterii (K), bakterie *O. oeni*, bakterie *L. plantarum*, bakterie *L. brevis*, bakterie *O. oeni* oraz *L. plantarum*, bakterie *O. oeni* oraz *L. brevis*, bakterie *L. plantarum* oraz *L. brevis*, bakterie *O. oeni* oraz *L. plantarum* i *L. brevis*. Gęstość komórek LAB oznaczono przy użyciu densytometru McFarlanda, która wynosiła ok. 10⁸ jtk/cm³. MLF prowadzono w temperaturze 20°C, przez 3 tygodnie, bez dostępu światła.

Analizy fizyko-chemiczne win po MLF. W próbkach wina kontrolnych i odkwaszonych wybranymi szczepami LAB, pojedynczymi bądź w różnych kombinacjach, oznaczono pH (Elmetron CP-505) wg OIV-MA-AS313-15 [2017], kwasowość ogólną za pomocą titratora (TitroLine alpha, Schott) wg OIV-MA-AS313-01 [2017] i kwasowość lotną wg OIV-MA-AS313-02 [2017].

Analiza statystyczna. Oznaczenia zostały wykonane w trzech powtórzeniach. W celu określenia różnic i zależności pomiędzy średnimi wartościami wykonano jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA z testem *post hoc* Tukeya, poziom istotności $p < 0,05$. Normalność rozkładu określono przy użyciu testu Kołgamorowa-Smirnowa, wykorzystując program SAS Enterprise Guide.

Wyniki i dyskusja

Mikroflora produktów pszczelich i wina jest bardzo liczna i różnorodna oraz zmienna sezonowo. W badaniach makroskopowych brano pod uwagę małe, białe kolonie, czyli LAB, ale identyfikowano również inne drobnoustroje, np. *Bacillus*. Z czystych kultur LAB, na podstawie badań mikroskopowych i biochemicznych, wybierano te, które były Gram-dodatnimi oraz katalazo-ujemnymi ziarniakami lub laseczkami. Do badań molekularnych wybrano 25 szczepów LAB, z czego 8 wyizolowano z pyłku, 10 z pierzgi pszczelej i 7 z wina. Analiza PCR wykorzystująca primery LPW205 i LPW57 [Sagdic i in. 2014] badanych bakterii pozwoliła stwierdzić ich przynależność do bakterii mlekowych. Uzyskano w każdej ścieżce po jednym prążku o wielkości około 1400 par zasad. Potwierdza to obecność bakterii z rodzaju *Lactobacillus* [Guarneri i in. 2001].

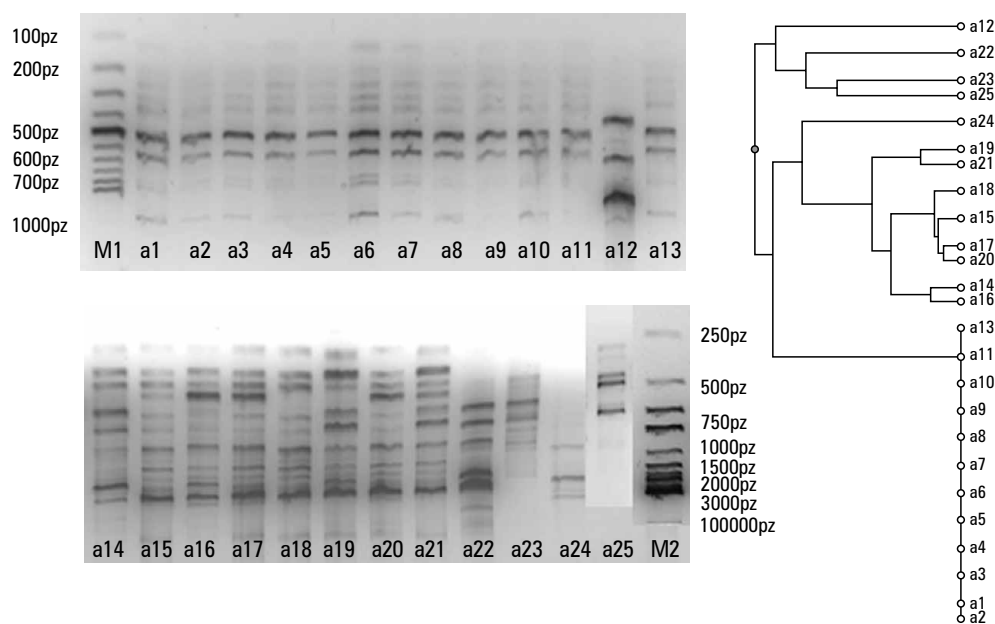
Analiza RAPD-PCR została wykonana przy zastosowaniu primerów M13 i D8635. Szczepy LAB zostały zgrupowane w klastry za pomocą UPGMA przy współczynniku korelacji równym 0,97. Jest to wartość podana przez UPGMA jako minimalna dla zgodnego i wiarygodnego grupowania klastrów. Drzewo filogenetyczne szczepów LAB otrzymane przy wykorzystaniu primera M13 wskazuje na ich przyporządkowanie do jednego klastra (ryc. 1). Prążki wygenerowane przez ten primer zawierają się w przedziale od 130 do 5 000 pz, zaś liczba prążków od 5 do 15. Nie wyznaczono żadnego wspólnego prążka, choć w większości szczepów obecne były prążki o wielkości 200, 510, 650, 950 oraz 1 400 pz (ryc. 1). Podobnie drzewo filogenetyczne wyznaczone dla produktów reakcji

RAPD-PCR dla primera D8635 klasyfikuje wszystkie szczepy LAB do jednego klastra (ryc. 2). Prążki dla tego primera zawierają się w przedziale od 280 do 5 000 pz, a liczba prążków wygenerowanych z tym starterem wynosi od 4 do 8. I w tym przypadku nie uzyskano wspólnego prążka dla wszystkich szczepów LAB (ryc. 2).

Po amplifikacji i elektroforezie dla każdego drobnoustroju widoczne są charakterystyczne układy prążków, dzięki którym zidentyfikowano *L. plantarum* oraz *L. brevis*. Najjaśniej świeący prążek dla pierwszego z nich, który znajdował się w 25. ścieżce, miał wielkość około 700 pz, co potwierdzają Rossetti i Giraffa [2005]. Z kolei w ścieżce 21 uzyskany rozkład prążków potwierdza, że wyizolowano *L. brevis*, gdyż obserwowano charakterystyczny dla tego gatunku prążek 1 400 par zasad [Pulido i in. 2005].

LAB są bardzo liczną grupą mikroorganizmów sklasyfikowaną pod względem pokrewieństwa filogenetycznego [Stiles i Holzapfel 1997]. W wielu badaniach poświęconych izolacji i identyfikacji LAB z różnych produktów opisano szczepy *O. oeni*, *L. brevis*, *Pediococcus parvulus*, *Enterococcus faecium*, *L. acidophilus*, *Leuconocstoc mesenteroides*, *L. plantarum* w winach południowych [Spano i in. 2007; Perez-Martin i in. 2014; Rodriguez i in. 2017], *O. oeni* w winach i moszczu [Mesas i in. 2011], *Lactobacillus* i *Bifidobacterium* w wolu pszczół miodnych [Ellegaard i in. 2015], czy

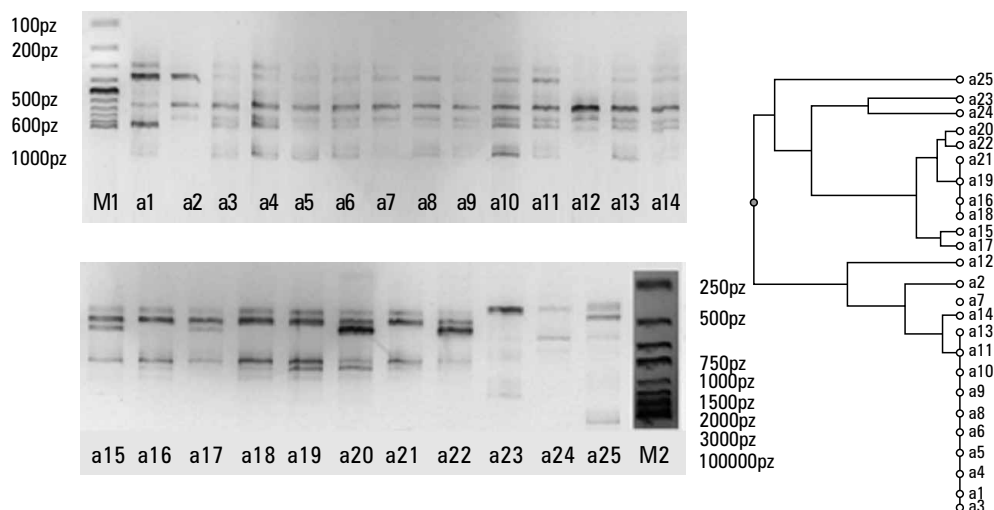
różne szczepy LAB w pyłku i pierdze pszczelej [Vásquez i Olofsson 2009; Tajabadi i in. 2011; Neveling i in. 2012]. Do identyfikacji tych mikroorganizmów wykorzystuje się na wstępie metody klasyczne, a później metody molekularne, np. PCR [González-Arenzana i in. 2016], RAPD-PCR i PCR-DGGE [Spano i in. 2007; Vigentini i in. 2009; Perez-Martin i in. 2014; González-Arenzana i in. 2016], RT-PCR i ELISA [Constable i in. 2012], ale też spektroskopię Ramana [Rodriguez i in. 2017].



Ryc. 1. Analiza RAPD-PCR bakterii mlekowych ze starterem M13. A. Ścieżki M1 – 1 Kb DNA Ladder RTU i M2 – Perfect 100–1000 pz Ladder; a1-a25 – szczepy LAB izolowane z produktów pszczelich i wina. B. Drzewo filogenetycznych pokrewieństw analizowanych LAB po RAPD-PCR po UPGMA

Fig. 1. RAPD-PCR analysis of lactic acid bacteria with the M13 primer. A. Lanes M1 – 1 Kb DNA Ladder RTU and M2 – Perfect 100–1000 bp Ladder; a1-a25 – LAB strains isolated from bee products and wine. B. Tree of phylogenetic relationships of analyzed LABs after RAPD-PCR after UPGMA

W winach chłodnego klimatu biologiczne odkwaszanie jest przeprowadzane głównie w celu obniżenia zawartości kwasów, nadania odpowiednich cech organoleptycznych i stabilności mikrobiologicznej. Przeprowadzany proces odkwaszania w warunkach laboratoryjnych miał za zadanie określić, czy zastosowanie różnych gatunków bakterii pochodzących z rodziny *Lactobacillaceae* będzie wpływało i w jaki sposób na podstawowe parametry, tj. pH, kwasowość ogólną i lotną win Marechal Foch i Regent (tabela 1).



Ryc. 2. Analiza RAPD-PCR bakterii mlekowych ze starterem D8635. A. Ścieżki M1 – 1 Kb DNA Ladder RTU i M2 – Perfect 100–1000 pz Ladder; a1–a25 szczepy LAB izolowane z produktów pszczelich i wina. B. Drzewo filogenetycznych pokrewieństw analizowanych LAB po RAPD-PCR po UPGMA

Fig. 2. RAPD-PCR analysis of lactic acid bacteria with the D8635 primer. A. Lanes M1 – 1 Kb DNA Ladder RTU and M2 – Perfect 100–1000 bp Ladder; a1–a25 LAB strains isolated from bee products and wine. B. Tree of phylogenetic relationships of analyzed LABs after RAPD-PCR after UPGMA

W przypadku wina Marechal Foch w próbie kontrolnej pH wynosiło 4,78. Tylko w próbce wina, które było odkwaszane bakteriami *L. plantarum*, odnotowano niewielki wzrost pH o 0,02. W pozostałych próbach zaobserwowano spadek pH. Największy, wynoszący 0,14 jednostki, był w winie odkwaszanym przez *O. oeni*, *L. brevis* i *L. plantarum*.

Oznaczana w winach kwasowość ogólna przeliczana na zawartość g kwasu winowego w 1 dm³ wina musi, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [2013a i b] mieścić się w zakresie 3,5–9 g/dm³. Kwasowość ogólna w próbce kontrolnej wina Marechal Foch wyniosła 3,99 g kwasu winowego/dm³. W dwóch próbkach wina, jednej odkwaszanej *O. oeni* z *L. plantarum*, oraz drugiej odkwaszanej *O. oeni* z *L. brevis*, stwierdzono wzrost kwasowości w porównaniu z kontrolą. Podobnie niewielki wzrost kwasowości odnotowano dla wina odkwaszanego trzema szczepami LAB.

Dla win czerwonych kwasowość lotna przeliczana na g kwasu octowego w 1 dm³ nie powinna przekraczać 1,3 g/dm³ [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi 2013 a i b]. Kwasowość lotna dla wina kontrolnego Marechal Foch wynosiła 1,28 g kwasu octowego/dm³. Po zakończeniu MLF we wszystkich próbkach wina kwaso-

wość lotna zmniejszyła się. Najniższy poziom obserwowano dla wina odkwaszanego *O. oeni* (tabela 1).

Tabela 1. pH, kwasowość ogólna i lotna win Marechal Foch i Regent odkwaszanych pojedynczymi i mieszanymi szczepami LAB

Table 1. pH, total and volatile acidity of Marechal Foch and Regent wines deacidified with single and mixed LAB strains

	pH		Kwasowość ogólna [g kwasu winowego/l]		Kwasowość lotna [g kwasu octowego/l]	
	Marechal Foch	Regent	Marechal Foch	Regent	Marechal Foch	Regent
Kontrola	4,78±0,06 a,b	3,97±0,03a	3,99±0,03a	4,54±0,23a	1,28±0,02a	0,31±0,04 b,c
<i>O. oeni</i>	4,77±0,06 a,b	4,02±0,02a	3,93±0,10a	4,56±0,07a	1,10±0,05b	0,43±0,07a,b,c
<i>L. plantarum</i>	4,80±0,02 a	4,04±0,02a	3,85±0,06a	4,55±0,09a	1,23±0,04a,b	0,28±0,11c
<i>L. brevis</i>	4,76±0,04 a,b	3,97±0,05a	3,99±0,08a	4,58±0,05a	1,27±0,03a	0,86±0,01a
<i>O. oeni</i> + <i>L. plantarum</i>	4,67±0,05 a,b	3,99±0,04a	4,06±0,04a	4,58±0,02a	1,22±0,07a,b	0,77±0,10a,b
<i>O. oeni</i> + <i>L. brevis</i>	4,72±0,01 a,b	4,01±0,01a	4,00±0,12a	4,67±0,16a	1,25±0,03a	0,86±0,17a
<i>L. plantarum</i> + <i>L. brevis</i>	4,72±0,07 a,b	4,01±0,04a	3,96±0,09a	4,59±0,04a	1,24±0,02a	0,47±0,11a,b,c
<i>O. oeni</i> + <i>L. plantarum</i> + <i>L. brevis</i>	4,64±0,02 b	3,99±0,01a	4,03±0,10a	4,60±0,10a	1,25±0,02a	0,47±0,01a,b,c

a–b – takie same litery w obrębie jednego parametru i jednego rodzaju wina oznaczają brak różnic statystycznie istotnych na poziomie $p < 0,05$

Oznaczenia pH w próbach wina Regent poddanych odkwaszaniu pojedynczymi lub mieszanymi kulturami LAB wskazują, że wartość pH dla wina kontrolnego wynosiła 3,97. Podobny wynik otrzymano w winie odkwaszanym przez *L. brevis*. Natomiast we wszystkich pozostałych próbach pH wzrosło, a największy wzrost o 0,07 zaobserwowano w próbce odkwaszanej przez *L. plantarum*.

Wartości kwasowości ogólnej w próbach wina Regent były zbliżone do próby kontrolnej (4,54 g/dm³), w której nie przeprowadzono odkwaszania. Tylko w winie odkwaszanym przez *O. oeni* z *L. brevis* kwasowość ogólna przekroczyła 4,6 g/dm³ i był to największy zaobserwowany przyrost, o 0,13 g/dm³. Wszystkie pozostałe wyniki wahały się pomiędzy 4,56 g/dm³ a 4,60 g/dm³.

Wyniki dla kwasowości lotnej były zróżnicowane. W porównaniu do średniej wartości kontroli 0,31 g/dm³ tylko próbka szczepiona *L. plantarum* wykazała niższą

zawartość kwasu octowego w 1 dm³. W pozostałych próbach wina był zauważalny wzrost wartości tego parametru. W trzech z nich odkwaszanych przez *L. brevis*, *O. oeni* wraz z *L. plantarum* oraz w próbce odkwaszanej przez *O. oeni* z *L. plantarum* kwasowość lotna była ponad dwa razy wyższa niż w próbie kontrolnej (tabela 1).

Parametry chemiczne wi zwykle różnią się i zależą od szczepu winorośli (ciepłego lub zimnego klimatu). Istotny też jest dany rok pod względem temperatury, opadów, wilgotności itp. Analizowane wina chłodnego klimatu wyjściowo miały parametry pH, kwasowości ogólnej i lotnej raczej niecharakterystyczne dla win chłodnego klimatu, dla których zwykle pH jest niskie, kwasowość ogólna wysoka, a lotna różna, zależna od szczepu winogron [Lasik-Kurdyś i in. 2017]. Mimo to autorka zdecydowała się wykonać odkwaszanie, aby sprawdzić, czy stosowanie nie tylko komercyjnego szczepu odkwaszającego *O. oeni*, ale też innych bakterii heterofermentatywnych osobno lub w różnych zestawach wpłynie korzystnie na badane parametry win. Powszechnie w literaturze spotykać się można z zastosowaniem procesu odkwaszania win chłodnego klimatu o wysokiej kwasowości za pomocą komercyjnych szczepów *O. oeni* [Knoll i in. 2012; Lasik-Kurdyś i in. 2017; Wojdyło i in. 2020]. Czasem jednak te szczepy nie podejmują odkwaszania niektórych win o bardzo wysokiej kwasowości [Drożdż i in. 2014]. Różne gatunki bakterii mają odmienny czas przeprowadzania całkowitego biologicznego odkwaszania. Omawiany eksperyment trwał 21 dni, co pozwala wnioskować, że każda kultura starterowa miała wystarczający czas, aby zainicjować i przeprowadzić MLF. Literatura potwierdza, że rodzaj *Lactobacillus* przeprowadza odkwaszanie wina w zależności od wykorzystanego szczepu w czasie od 26 do 33 dni, a rodzaj *Oenococcus* ma ten czas krótszy i wynosi on od 18 do 24 dni [Pozo-Bayón i in. 2005].

Zmiany, jakie zaszły w winach, są spowodowane tylko działaniem dodawanej mikroflory odkwaszającej, ponieważ warunki, w jakich prowadzono ten proces, były identyczne dla wszystkich próbek i nie mogły wpłynąć na jego przebieg. Badania innych naukowców potwierdzają, że w zależności od dodanego szczepu można uzyskać pożądane cechy wina, ale istnieje ryzyko powstania produktów ubocznych, które w zbyt dużych stężeniach zmieniają smak i aromat napoju.

O. oeni powoduje zmniejszanie kwasowości ogólnej, ilości związków aldehydowych i ketonowych oraz trawiastego posmaku w winie, poprawia stabilność mikrobiologiczną, zwiększa kwasowość lotną. Jednak może wpłynąć na powstawanie szkodliwego dla zdrowia karbaminianu etylu i utratę barwy [Volschenk i in. 2006]. Jak wskazują badania Wojdyły i in. [2020], różne szczepy *O. oeni* wykorzystywane do MLF win chłodnego klimatu odmian Rondo i Regent powodowały obniżenie zawartości kwasu L-jabłkowego przy jednoczesnym wzroście ilości kwasu L-mlekowego. MLF nie miała znaczącego wpływu na zawartość fenoli lub pojemność antyoksydacyjną. Proces produkcji wina oraz jego dojrzewanie przyczyniły się do zmniejszenia ilości polifenoli, a w konsekwencji do zmniejszenia aktywności przeciwutleniającej win. Podczas MLF związki fenolowe, zwłaszcza

antocyjany i flavan-3-ole, uległy zmniejszeniu, ale poziom kwasu fenolowego i flavonolu był bardziej stabilny. Zawartość antocyjanów w tych winach zależała od całej procedury technologicznej, a nie tylko od jednego etapu (MLF). Należy podkreślić, że wina dojrzałe nadal charakteryzowały się dużą ilością związków fenolowych i silnymi zdolnościami przeciwutleniającymi. Efekty szybkości MLF zależą od użytego szczepu bakteryjnego. Największy spadek i konwersję kwasu L-jabłkowego oznaczono w okresie od 2 do 7 dni w przypadku wina Rondo i od 16 do 21 dni w przypadku Regent [Wojdyła i in. 2020].

W innych badaniach do procesu MLF wybrano LAB o aktywności glikozydazy (*O. oeni*, *L. brevis*, *L. casei*). Proces odkwaszania w winach modelowych trwał 45 dni, ale przez ten czas aktywny był tylko szczep *O. oeni*. Po MLF w winie oznaczono związki lotne należące do terpenów, norisoprenoidów, fenoli i wanilin. Zaobserwowano różnice jakościowe i ilościowe między różnymi bakteriami, które można przypisać glikozydazom. Enzymy te działały nawet wtedy, kiedy MLF nie miała miejsca. Sugeruje to, że badane bakterie, jeśli są obecne w winie, mogą przyczynić się do powstania końcowych zmian organoleptycznych trunku [Hernandez-Orte i in. 2009].

Stosowanie do MLF szczepu *L. brevis* może stanowić pewne ryzyko, gdyż oprócz zmniejszania kwasowości występują pewne zagrożenia. Należy do nich produkcja m.in.: karbaminianu etylu, amin biogennych, kwasu octowego oraz zapachów gnilnych w winie [Volschenk i in. 2006].

Curiel i in. [2010] zbadali kilka szczepów *L. brevis* pod kątem ich zdolności metabolizowania kwasów fenolowych. W przeciwieństwie do *L. plantarum*, szczepy *L. brevis* nie były zdolne do metabolizmu tych związków. *L. brevis* metabolizowały kwas kumarowy do fenolu winylowego, kwas kawowy do katecholu winylowego, a kwas ferulowy do gwajakolu winylowego, jako końcowych metabolitów. Podobnie wykazano, że w przeciwieństwie do *L. plantarum*, *L. brevis* metabolizował, spośród kwasów benzoesowych, tylko kwasy galusowy i protokatechuikowy do odpowiednio topyrogallolu i katecholu. Enzymy biorące udział w metabolizmie kwasów fenolowych u *L. brevis* nie są do końca zbadane [Curiel i in. 2010]. Jak podaje Stead [1993], kwasy hydroksycynamonowe występujące naturalnie w winogronach i winie (kwas kumarynowy, kawowy i ferulowy), wyraźnie hamowały wzrost *L. brevis*, przy czym kwasy kumarynowy i ferulowy były bardziej skuteczne niż kwas kawowy. Taki metabolizm *L. brevis* może generować związki związane z aromatem (np. fenole winylowe) lub zwiększać właściwości przeciwutleniające żywności.

Kolejny gatunek to *L. plantarum*, który również redukuje kwasowość ogólną i nie produkuje kwasu octowego z heksoz, ale toleruje tylko max. 5% zawartość alkoholu oraz może produkować niepożądane metabolity, które negatywnie wpływają na cechy sensoryczne wina [Volschenk i in. 2006]. Szczepy *L. plantarum* mają mechanizmy oporności, które umożliwiają im przetrwanie i proliferację w winie, co czyni je potencjalnymi kulturami starterowymi MLF. W swojej pracy Iorizzo i in. [2016] wyizolowali z win południowych i poddali charakterystyce technologicznej 11 szczepów

L. plantarum. Wybranymi szczepami *L. plantarum* przeprowadzono MLF w winie Cabernet Sauvignon. Testowane szczepy *L. plantarum* nie wytwarzały amin biogenych, w szczególności szczep M10 wykazywał dobrą odporność na wysokie stężenie etanolu i niskie pH, miał dobrą wydajność malolaktyczną i aktywność b-glukozydazy, w tym uwalnianie lotnych aglikonów z komercyjnych i naturalnych bezzapachowych prekursorów glikozydowych z winogron. Wyniki te wykazały potencjalną możliwość zastosowania M10 jako nowej kultury startowej MLF, szczególnie w przypadku win o wysokim stężeniu etanolu (12% v/v) i pH 3,5, poprawiając smak wina poprzez uwalnianie różnych rodzajów aromatów [Iorizzo i in. 2016].

Niepożądane właściwości metaboliczne *L. plantarum* opisali Frasn i in. [2014]. W swojej pracy zaobserwowali, że obecność wina w pożywce hodowlanej zmieniała stężenie lotnych fenoli metabolizowanych przez szczep *L. plantarum* NCFB 1752. Związki te nadają winom nieprzyjemne zapachy i smaki oraz są głównie produkowane przez drożdże *Brettanomyces/Dekkera*. Szczepy LAB mogą przyczyniać się do produkcji lotnych fenoli głównie poprzez tworzenie 4-winylofenolu. Produkcja tych związków przez *L. plantarum* czy inne LAB jest słabo zbadana. Wiadomo, że granica percepcji 4-winylofenolu jest wyższa niż 4-etylofenolu, stąd bakterie te w niewielkim stopniu mogą wpłynąć negatywnie na cechy organoleptyczne wina. Ponadto winylofenole mogą reagować z winantocyjaninami z wytworzeniem winylofenolowego piroantocyjaninstanu, które prawdopodobnie zmniejszają stężenie wolnego 4-winylofenolu i jego efekty sensoryczne [Benito i in. 2009].

Wnioski

W pierdze, pyłku kwiatowym i winie Marechal Foch naturalnie występuje charakterystyczna dla danego produktu mikroflora. Największą grupę w każdym z nich stanowiły bakterie z rodziny *Lactobacillaceae*, w których zidentyfikowano różne szczepy *L. brevis* oraz *L. plantarum*. W przypadku wina Marechal Foch po MLF uzyskano zaskakujące wyniki. Mikrobiologiczne odkwaszanie powinno spowodować wzrost pH, a w pracy oznaczono jego spadek we wszystkich próbach wina, z wyjątkiem wina odkwaszanego przez *L. plantarum*. Kwasowość ogólna pozostawała bez zmian lub była nieistotnie obniżona. Jedynie w winie odkwaszanym *O. oeni* i *L. plantarum* zanotowano niewielki statystyczny wzrost jej poziomu. Kwasowość lotna badanych win była bliska górnej, dopuszczalnej wartości i po MLF obniżyła się istotnie w próbach odkwaszanych *O. oeni*, *L. plantarum* oraz *O. oeni* i *L. plantarum*. W winie Regent obserwowano wzrost pH w próbach odkwaszanych przez *O. oeni*, *L. plantarum*, *O. oeni* i *L. brevis*, *L. plantarum* i *L. brevis* oraz *O. oeni* z *L. plantarum* i *L. brevis*. Poziom kwasowości ogólnej nie zmienił się. Kwasowość lotna była na niskim poziomie i po MLF wzrosła istotnie w przypadku win odkwaszanych przez *L. brevis*, *O. oeni* i *L. plantarum* oraz *O. oeni* i *L. brevis*. Można sugerować, że najlepiej swoją rolę odegrał *L. plantarum*

w winie Regent, co może być spowodowane optymalnym dla jego działania pH. Dlatego też w przyszłości gatunek ten może stanowić kulturę starterową i spełniać swoje funkcje podobnie do komercyjnego szczepu *O. oeni*.

Projekt został sfinansowany ze środków DS-3706/KTFiMT/2017

Literatura

- Benito S., Palomero F., Morata A., Uthurry C., Suarez-Lepe J.A. 2009. Minimization of ethylphenol precursors in redwines via the formation of pyranoanthocyanins by selected yeasts. *International Journal of Food Microbiology*, 132, 145–152.
- Bonin S., Bielawska M. 2013. Rola bakterii fermentacji jabłkowo-mlekowej w winiarstwie. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 5–6, 57–58.
- Constable F.E., Connellan J., Nicholas P., Rodoni B.C. 2012. Comparison of enzyme-linked immunosorbent assays and reverse transcription-polymerase chain reaction for the reliable detection of Australian grapevine viruses in two climates during three growing seasons. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 18, 239–244.
- Costantini A., Garcia-Moruno A., Moreno-Arribas M.V. 2009. Biochemical Transformations Produced by Malolactic Fermentation. In: *Wine Chemistry and Biochemistry*. Eds. M.V. Moreno-Arribas, C. Polo. Springer Science+Business Media. New York, USA, 27–57.
- Curiel J.A., Rodriguez H., Landete J.M., de las Rivas B., Munoz R. 2010. Ability of *Lactobacillus brevis* strains to degrade food phenolic acids. *Food Chemistry*, 120, 225–229.
- Dicks L.M.T., Endo A. 2009. Taxonomic Status of Lactic Acid Bacteria in Wine and Key Characteristics to Differentiate Species. Department of Microbiology, Stellenbosch University, Private Bag X1, 7602 Matieland (Stellenbosch), South Africa.
- Dobrowolska-Iwanek J., Gąstoł M., Wanat A., Krośniak M., Jancik M., Zagrodzki P. 2014. Wine of Cool-climate Areas in South Poland. *South African Journal for Enology and Viticulture*, 35, 1, 1–9.
- Drożdż I., Słowik M., Sroka P., Makarewicz M. 2014. Wpływ *Oenococcus oeni* na parametry enologiczne polskich win gronowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3, 94, 165–178.
- Du Toit M., Engelbrecht L., Lerm E., Krieger-Weber S. 2011. *Lactobacillus*: the Next Generation of Malolactic Fermentation Starter Cultures-an Overview. *Bioprocess Technology*, 4, 876–906.
- Ellegaard K.M., Tamarit D., Javelind E., Olofsson T.C., Andersson S.G.E., Vásquez A. 2015. Extensive intra-phylo-type diversity in lactobacilli and bifidobacteria from the honeybee gut. *BMC Genomics*, 16, 284–305.
- Fras P., Compos F.M., Hogg T., Couto J.A. 2011. Production of volatile phenols by *Lactobacillus plantarum* in wine conditions. *Biotechnology Letters*, 36, 281–285.
- Garcia-Vallve S., Palau J., Romeu A. 1999. Horizontal gene transfer in glycosyl hydrolases inferred from codon usage in *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*. *Molecular Biology and Evolution*, 16, 1125–1134.

- González-Arenzana L., Santamaría P., Gutiérrez A.R., López R., López-Alfaro I. 2016. Lactic acid bacteria communities in must, alcoholic and malolactic Tempranillo wine fermentations, by culture-dependent and culture-independent methods. *European Food Research and Technology*, 243, 41–48.
- Guarneri T., Rossetti L., Giraffa G. 2001. Rapid identification of *Lactobacillus brevis* using the polymerase chain reaction. *Letters in Applied Microbiology*, 33, 5, 377–381.
- Hernandez-Orte P., Cersosimo M., Loscos N., Cacho J., Garcia-Moruno E., Ferreira V. 2009. Aroma development from non-floral grape precursors by wine lactic acid bacteria. *Food Research International*, 42, 773–781.
- Iorizzo M., Testa B., Lombardi S.J., Garcia-Ruiz A., Munoz-Gonzalez C., Bartolome B., Moreno-Arribas M.V. 2016. Selection and technological potential of *Lactobacillus plantarum* bacteria suitable for wine malolactic and grape aroma release. *LWT – Food Science and Technology*, 73, 557–566.
- Knoll C., Fritsch S., Schnell S., Grossmann M., Krieger-Weber S., du Toit M., Rauhut D. 2012. Impact of different malolactic fermentation inoculation scenarios on Riesling wine aroma. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 28, 1143–1153.
- Lasik M. 2013. The application of malolactic fermentation process to create good-quality grape wine produced in cool-climate countries: a review. *European Food Research and Technology*, 237, 843–850.
- Lasik-Kurdyś M. 2014. Produkcja win gronowych w krajach chłodnego klimatu. *Przemysł Spożywczy*, 68, 6.
- Lasik-Kurdyś M., Gumienna M., Nowak J. 2017. Influence of malolactic bacteria inoculation scenarios on the efficiency of the vinification process and the quality of grape wine from the Central European region. *European Food Research and Technology*, 243, 2163–2173.
- López I., López R., Santamaria P., Torres C., Ruiz-Larrea F. 2008. Performance of malolactic fermentation by inoculation of selected *Lactobacillus plantarum* and *Oenococcus oeni* strains isolated from Rioja red wines. *Vitis*, 47, 2, 123–129.
- Mesas J.M., Rodriguez M.C., Alegre M.T. 2011. Characterization of lactic acid bacteria from musts and wines of three consecutive vintages of Ribeira Sacra. *Letters in Applied Microbiology*, 52, 258–268.
- Miller B.J., Franz C.M., Cho G.S., Du Toit M. 2011. Expression of malolactic enzyme gene (MLF) from *Lactobacillus plantarum* under winemaking conditions. *Current Microbiology*, 62, 1682–1688.
- Neveling D.P., Endo A., Diks L.M.T. 2012. Fructophilic *Lactobacillus kunkeei* and *Lactobacillus brevis* isolated from fresh flowers, bees and bee-hives. *Current Microbiology*, 65, 507–515.
- OIV – Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. 2017.
- Palomino J.M., Árbol J.T., Benomar N., Abriouel H., Cañamero M.M., Gálvez A., Pulido R.P. 2015. Application of *Lactobacillus plantarum* Lb9 as starter culture in caper berry fermentation. *LWT – Food Science Technology*, 60, 788–794.
- Pérez-Martín F., Seseña S., Fernández-González M., Arévalo M., Palop M.L. 2014. Microbial communities in air and wine of a winery at two consecutive vintages. *International Journal of Food Microbiology*, 190, 44–53.

- Pozo-Bayón M.A., Alegria E.G., Polo M.C., Tenorio C., Martinez-Alvarez P.J., Calvo de la Banda M.T., Ruiz-Larrea F., Moreno-Arribas M.V. 2005. Wine volatile and amino acid composition after malolactic fermentation: effect of *Oenococcus oeni* and *Lactobacillus plantarum* starter cultures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8729–8735.
- Pulido R.P., Omar N.B., Abriouel H., López R.L., Martínez-Canámero M., Gálvez A. 2005. Microbiological Study of Lactic Acid Fermentation of Caper Berries by Molecular and Culture-Dependent Methods. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 12, 7872–7879.
- Rodriguez S.B., Thornton M.A., Thornton R.J. 2017. Discrimination of wine lactic acid bacteria by Raman spectroscopy. *Journal do Industrial Microbiology and Biotechnology*, 44, 1167–1175.
- Rosetti L., Giraffa G. 2005. Rapid identification of dairy lactic acid bacteria by M13-generated, RAPD-PCR fingerprint databases. *Journal of Microbiological Methods*, 63, 135–144.
- Rozporządzenie 2013a. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 maja 2013 r. w sprawie szczegółowego sposobu wyrobu fermentowanych napojów winiarskich oraz metod analiz tych napojów do celów urzędowej kontroli w zakresie jakości handlowej [Dz. U. 2013 poz. 624].
- Rozporządzenie 2013b. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 22 maja 2013 r. w sprawie rodzajów fermentowanych napojów winiarskich oraz szczegółowych wymagań organoleptycznych, fizycznych i chemicznych, jakie powinny spełniać te napoje [Dz.U. 2013 poz. 633].
- Rozporządzenie 2005. Rozporządzenie Rady (WE) nr 2165/2005 z dnia 20 grudnia 2005 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1493/1999 w sprawie wspólnej organizacji rynku wina.
- Sagdic O., Ozturk I., Yapar N., Yetim H. 2014. Diversity and probiotic potentials of lactic acid bacteria isolated from gilaburu, a traditional Turkish fermented European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruit drink. *Food Research International*, 64, 537–545.
- Spano G., Lonvaud-Funel A., Claisse O., Massa S. 2007. *In Vivo* PCR-DGGE Analysis of *Lactobacillus plantarum* and *Oenococcus oeni* Populations in Red Wine. *Current Microbiology*, 54, 9–19.
- Stead D. 1993. The effect of hydroxycinnamic acids on the growth of wine-spoilage lactic acid bacteria. *Journal of Applied Bacteriology*, 75, 135–141.
- Stiles M.E., Holzapfel W.E. 1997. Lactic acid bacteria of foods and their current taxonomy. *International Journal of Food Microbiology*, 36, 1–29.
- Tajabadi N., Mardan M., Abdul Manap M.Y., Shuhaimi M., Meimandipour A., Nateghi L. 2011. Detection and identification of *Lactobacillus* bacteria fund in the honey stomach of the giant honeybee *Apis dorsata*. *Apidologie*, 42, 642–649.
- Testa B., Lombardi S.J., Tremonte P., Succi M., Tiplaldi L., Pannella G., Sorrentino E., Iorizzo M., Coppola R. 2014. Biodiversity of *Lactobacillus plantarum* from traditional Italian wines. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 30, 2299–2305.
- Vásquez A., Olofsson T.C. 2009. The lactic acid bacteria involved in the production of bee pollen and bee bread. *Journal of Apicultural Research*, 48, 189–195.

- Vigentini I., Picozzi C., Tirelli A., Giugni A., Foschino R. 2009. Survey on indigenous *Oenococcus oeni* strains isolated from red wines of Valtellina, a cold climate wine-growing Italian area. *International Journal of Food Microbiology*, 136, 123–128.
- Volschenk H., van Vuuren H.J.J., Viljoen-Boom M. 2006. Malic Acid in Wine: Origin, Function and Metabolism during Vinification. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 27(2), 123–136.
- Wojdyło A., Samoticha J., Chmielewska J. 2020. The influence of different strains of *Oenococcus oeni* malolactic bacteria on profile of organic acids and phenolic compounds of red wine cultivars Rondo and Regent growing in a cold region. *Journal of Food Science*, 85(4), 1070–1081.

Summary

The aim of the study was to isolate and identify lactic acid bacteria (LAB) from red, young wine, bee pollen and bee bread. In the next stage, the deacidification potential of selected *Lactobacillus* and *O. oeni* strains (individually or in mixed cultures) in cold climate wines was investigated. In the first part of the study, various strains of *L. brevis* and *L. plantarum* were identified. These strains were used to deacidify cold climate wines – Regent and Marechal Foch. It may be suggested that *L. plantarum* played its role best in Regent wine, which may be due to the optimal pH for its action. Therefore, in the future, this species may constitute a starter culture and perform its functions similar to the commercial strain of *O. oeni*.

Wpływ dodatku inuliny na właściwości reologiczne żeli kosmetycznych

Urszula Goik¹, Daniel Żmudziński¹, Tomasz Goik²

¹ Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

² Zakład Dynamiki Układów Materialnych, Instytut Mechaniki Stosowanej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska

Streszczenie. Surowce pochodzenia roślinnego mają bogaty skład chemiczny, predysponujący do ich wielorakiego wykorzystania. Inulina jest jednym z wielu surowców pochodzenia roślinnego stosowanych w preparatach kosmetycznych. Jedną z zalet inuliny wykorzystywanych w przemyśle kosmetycznym są jej właściwości prebiotyczne. Inulina stosowana w preparatach do mycia ciała znacznie zmniejsza ich potencjał do podrażniania i uczulania skóry. Celem pracy było określenie właściwości reologicznych żeli kosmetycznych z dodatkiem inuliny. Konsystencja kosmetyku jest jednym z kluczowych elementów przy jego wyborze przez konsumentów. Właściwości reologiczne preparatów kosmetycznych w dużym stopniu decydują o ich cechach użytkowych, a tym samym wpływają na ich jakość. Badania reologiczne prowadzono z rosnącą szybkością ścinania w zakresie wartości od 1 s^{-1} do 800 s^{-1} . Do danych eksperymentalnych dopasowano model potęgowy Ostwalda de Waele'a. Zakres liniowej lepkości określono, wyznaczając zależność modułu magazynowania (G') i modułu stratności (G'') od naprężenia w zakresie $0,1\text{--}100 \text{ Pa}$ przy stałej częstotliwości 1 Hz . Spektra mechaniczne określono w zakresie liniowej lepkości przy stałej amplitudzie odkształcenia ($\gamma = 0,02$) dla częstotliwości w zakresie $0,1 \text{ Hz}$ do 10 Hz . Badane żele należą do płynów rozrzedzanych ścinaniem, których właściwości są korzystne podczas aplikacji kosmetyku na skórę. Wzrost dodatku inuliny wpływa na wzrost wartości modułów G' i G'' .

Słowa kluczowe: żele kosmetyczne • inulina • reologia

Wstęp

Przemysł kosmetyczny jest obecnie jednym z najszybciej rozwijających się sektorów gospodarki zarówno w Polsce, jak i na całym świecie. Naturalne, roślinne surowce ko-

smetyczne odgrywają bardzo ważną rolę ze względu na zawartość biologicznie czynnych składników o szerokim spektrum działania, bezpieczeństwo stosowania i ich dostępność.

Inulina to dobrze znany polisacharyd, który gromadzony jest przede wszystkim w podziemnych organach spichrzowych (korzenie, bulwy, kłącza) oraz w liściach roślin z rodziny *Asteraceae*, *Campanulaceae*, *Iridaceae*, *Alliaceae*, *Agavaceae* [Kiełtyka-Dadasiewicz i in. 2014]. Po raz pierwszy inulinę otrzymano w 1804 roku z korzenia omanu wielkiego (*Inula helenium* L.). Wyodrębniana może być z surowców roślinnych na drodze ekstrakcji, np. poprzez wymywanie ciepłą wodą wspomaganą przez użycie fal ultradźwiękowych. W wyniku modyfikacji enzymatycznych może być również syntetyzowana przez drobnoustroje [Kubik i in. 2006; Lou i in. 2009; Milani i in. 2011]. Typ wybranej techniki ma wpływ na ilość i jakość wyodrębnionego surowca [Shoaib i in. 2016].

Inulina występuje m.in. w omanie wielkim (*Inula helenium* L.), słoneczniku bulwiastym (*Helianthus tuberosus* L.), cykorii (*Cichorium inthybus* L.), mniszku lekarskim (*Taraxacum officinale* Web.) [LamerZarawska i Niedworek 2007; Lingyun i in. 2007] oraz w pszenicy, karczochach, czosnku, cebuli, porze, dalii i bananach [Cieślik i Gębusia 2011].

Inulina to związek zaliczany do fruktooligosacharydów. Chemicznie należy do rodziny fruktanów, złożonej z 2–60 β -(2,1) połączonych jednostek fruktozy i najczęściej końcowej cząsteczki glukozy [Shoaib i in. 2016]. Stopień polimeryzacji cząsteczki inuliny zależy od źródła, z którego pochodzi. Rozkład długości łańcucha jest stosunkowo szeroki i waha się od monosacharydowej fruktozy do łańcuchów składających się z 2–60 jednostek fruktozy [Cieślik i Gębusia 2011]. Stosowana odżywczo jako błonnik pokarmowy charakteryzuje się niską kalorycznością oraz właściwościami prebiotycznymi. Dyspersja w postaci zawiesiny inulina/woda może tworzyć żele o strukturze podobnej do tłuszczu. Powstanie stabilnego żelu odbywa się w odpowiednich warunkach. Dłuższy łańcuch polimerowy inuliny DP > 23 powoduje otrzymanie żeli [Chiavaro i in. 2007]. Jej zdolność żelowania w dużej mierze zależy od temperatury i stężenia. Inulina przy stężeniu powyżej 15% jest w stanie utworzyć strukturę żelową. Podczas tworzenia żeli czas ogrzewania nie odgrywa większego znaczenia, ważne jest, by inulina była dobrze rozpuszczona [Glibowski i Wasko 2008]. Struktura otrzymanego żelu zależy od temperatury, stężenia, pH oraz innych dodatków, np. roztworu chlorku sodu [Mensinks i in. 2015]. Podczas tworzenia żeli inulina zmienia swoją barwę z przezroczystej na białą do lekko mlecznej. Poprzez dodatek różnych substancji można zwiększyć twardość lub polepszyć strukturę żeli. Chlorek sodu dodany w ilości 1–3% do żeli inulinowych wykazuje właściwości polepszające strukturę powstającego żelu [Florowska i in. 2004]. Żel inulinowy znalazł w przemyśle spożywczym zastosowanie jako niskokaloryczny zamiennik tłuszczu w takich produktach, jak pianki, lody lub czekolada [Florowska i in. 2004]. Podaje się, że 1 g inuliny może zastąpić 4 g tłuszczu [Zychnowska i in. 2015].

W przemyśle spożywczym i kosmetycznym inulina jest stosowana w formie białego proszku, dobrze rozpuszczającego się w ciepłej wodzie o neutralnym zapachu.

Oprócz zdolności żelowania inulinie przypisuje się szereg innych właściwości, takich jak: pochłanianie wody, wpływ na tworzenie emulsji, poprawa właściwości sensorycznych oraz możliwość zagęszczania. W produktach spożywczych z dodatkiem inuliny zauważono poprawę smaku, zapachu oraz lepszą stabilizację produktów w postaci pian lub emulsji [Dybrowska i Zalewska 2015]. W badaniach [Glibowski i in. 2011] dotyczących zastosowania inuliny do otrzymywania emulsji z dodatkiem olejów roślinnych stwierdzono, że układy zawierające 20% inuliny, 20% oleju rzepakowego i 3% lecytyny mają podobne właściwości do tłuszczowych produktów spożywczych służących do smarowania pieczywa.

Inulina również charakteryzuje się właściwością prebiotyczną cenną dla organizmu ludzkiego. Wiązania β -glikozydowe w inulinie powodują, że staje się ona odporna na hydrolizę wywołowaną przez enzymy trawienne w jelicie cienkim. Inulina w stanie niezmienionym może przechodzić do jelita grubego, gdzie stanowi podłoże dla rozwoju bakterii *Bifidobacterium* sp. i *Lactobacillus* sp. Wpływa na zmniejszenie pH treści jelita grubego, redukuje procesy gnilne, a przede wszystkim ochrania przed wrzodziejącym zapaleniem okrężnicy oraz prawdopodobnie również przed występowaniem nowotworów jelita grubego [Gramza-Michałowska i Górecka 2009].

W przemyśle kosmetycznym inulina jest stosowana jako czynnik stabilizujący postaci kosmetyków zarówno ciekłych, jak i sypkich. Stanowi również barierę ochronną dla skóry i śluzówek przed drobnoustrojami patogennymi [Kiełtyka-Dadasiewicz i in. 2014]. Inulinę i jej pochodne jako surfaktanty można stosować do produkcji mydeł przeciwbakteryjnych, które skutecznie usuwają bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne oraz wirusy [Anwar i in. 2008; Bot 2014; Skiba i Sawicka 2016]. Inulina znalazła również zastosowanie kosmetyczne w produkcji szamponów do włosów. Zaletą jej stosowania jako składnika szamponu jest to, że umożliwia eliminację jonowych środków powierzchniowo czynnych z formułacji szamponów, co ma korzystny wpływ na środowisko naturalne [Sobolewska i in. 2012; Chyc i Ogonowski 2014]. Ponadto inulina jest stosowana jako stabilizator w klasycznych emulsjach kosmetycznych, nanoemulsjach i detergentach. Nadaje się jako baza proszków, zasypek, pudrów oraz jako surowiec odżywczy w kosmetykach [Franck 2002; Saengthongpinit i Sajanantakul 2005; Kiełtyka-Dadasiewicz i in. 2014]. W połączeniu z kwasami tłuszczowymi inulina tworzy bezpieczne składniki powierzchniowo czynne, które nie powodują podrażnienia skóry.

Żele można traktować jako układy stałe lub półstałe, czasami transparentne. W trakcie procesu żelowania, wskutek oddziaływań fizycznych lub chemicznych, cząsteczki tworzą trójwymiarową sieć złożoną z uporządkowanych łańcuchów czynnika żelującego, w której unieruchomiona zostaje faza ciekła. Na rynku występuje duża różnorodność produktów kosmetycznych określanymi jako żele. Można wyróżnić układy zaliczane do żeli bazujące na roztworach wodnych (hydrożele), komponentach tłuszczowych oraz na emulsjach O/W. Układy bazujące na wodzie są zagęszczane polimerami syntetycznymi lub polimerami naturalnymi, jak również bazującymi na surfaktantach,

które często nazywane są żelami mikroemulsyjnymi lub terminem „ringing gel”. W pracy Nizioł-Łukaszewskiej i in. [2019] inulinę dodawano do modelowych preparatów żelowych do mycia ciała, jej obecność znacznie zmniejszała potencjał podrażnienia i uczulania skóry. Ryzyko podrażnień skóry jest jedną z największych wad związanych ze stosowaniem kosmetyków do mycia ciała. Ich potencjał podrażnienia skóry wynika z obecności surfaktantów w preparacie. Środki powierzchniowo czynne mogą wchodzić w interakcje z białkami powierzchniowymi naskórka, powodować ich degradację poprzez denaturację. Potencjał podrażnienia skóry żeli do mycia ciała zależy przede wszystkim od rodzaju środków myjących stosowanych w preparacie. Kosmetyczne układy żelowe to przede wszystkim wodne roztwory związków powierzchniowo czynnych lub ich mieszaniny. Mają one dobre właściwości myjące i pieniące się, a także są odporne na twardą wodę. Ze względu na to, że inulina ma szereg ważnych i przydatnych właściwości kosmetycznych, podjęto się przygotowania z jej dodatkiem preparatów żelowych do codziennej pielęgnacji ciała. Ponadto zbadano wpływ dodatku inuliny na właściwości reologiczne wytworzonych preparatów.

Materiały i metody badań

Materiały

Do otrzymania żelu kosmetycznego z dodatkiem inuliny wykorzystano następujące surowce: wodę destylowaną, inulinę (wysokowydajna inulina HPX (DP > 23) BENEORafti, Belgia), karboksylometylocelulozę (Welding GmbH & Co. KG), kwas laktobionowy (Fagron sp. z o.o.), d-panthenol (SIGMA-Aldrich Chemie GmbH), betainę kokamidopropylową (Croda Poland sp. zo.o.), glukozyd kaprylowo-kaprynowy (Croda Poland sp. zo.o.) oraz ekstrakt wodny z liofilizowanych, ciemnych owoców winogron (przygotowywany bezpośrednio przed wytwarzaniem preparatów).

Przygotowanie żelu kosmetycznego

Opracowano receptury żeli kosmetycznych (A, B i C) z dodatkiem inuliny o składzie podanym w tabeli 1. Najpierw przygotowywano roztwory wodne z dodatkiem inuliny o stężeniu 15, 20 i 25%. Próbkę 15% mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 70°C, a próbki 20% i 25% w temperaturze 80°C (temperatura, przy której otrzymano stabilny żel). Mieszanie wykonywano przez 10 minut do całkowitego rozpuszczenia inuliny. Powstały żel pozostawiono do całkowitego ostygnięcia i przechowywano w lodówce. Kolejnym etapem było przygotowanie trzech roztworów karboksymetylocelulozy w wodzie destylowanej. Do każdego roztworu karboksymetylocelulozy dodano przygotowane roztwory z dodatkiem inuliny i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego do całkowitego połączenia składników, mieszanie wykonywano w temperaturze 25°C. Następnie dodawano sufraktanty, które stano-

wiły surowce myjące i pianotwórcze, oraz składniki aktywne, takie jak: ekstrakt wodny z liofilizowanych owoców winogron, d-pantenol i kwas laktobionowy. Ekstrakt wodny z liofilizowanych owoców winogron przygotowano w sposób następujący: odważano 25 g materiału, który zalewano 75 g wody destylowanej o temperaturze 25°C. Następnie próbkę wytrząsano przez 2 h, po tym czasie ekstrakt przesączano przez bibułę filtracyjną. W otrzymanym ekstrakcie z owoców winogron następnie rozpuszczano kwas laktobionowy.

Tabela 1. Składniki badanych żeli

Table 1. Ingredients of the tested gels

Składniki [INCI, International Nomenclature of Cosmetic Ingredients]	[g]		
	A	B	C
Caprylyl/Capryl Glucoside	5	5	5
Cocamidopropyl Betaine	5	5	5
<i>Vitis vinifera</i> (Grape) Fruit Extract	5	5	5
Inulin	2,25	3	3,75
Panthenol	2	2	2
Lactobionic Acid	1	1	1
Carboxymethylcellulose, CMC	0,87	0,87	0,87
Aqua	do 100		

Charakterystyka właściwości otrzymanych żeli

Pomiar pH otrzymanych preparatów przeprowadzono za pomocą pH-metru firmy ELMETRON CP-551.

Badania właściwości reologicznych

Właściwości reologiczne żeli badano w temperaturze 2, 10, 20 oraz 32°C (temperatura skóry ludzkiej podczas nakładania preparatu kosmetycznego). Pomiar reologiczne prowadzono przy użyciu reometru RS-6000 (ThermoFischer, Karlsruhe, Niemcy), stosując układ stożek-płytkę o średnicy 35 mm, kącie 2° i szczelinie 0,2 mm. Badania reologiczne otrzymanych preparatów kosmetycznych przeprowadzono zaraz po ich przygotowaniu. Badania prowadzono z rosnącą szybkością ścinania w zakresie wartości od 1 s⁻¹ do 800 s⁻¹. Do opisu właściwości reologicznych posłużono się modelem potęgowym Ostwalda de Waele'a. Model ten został wybrany ze względu na jego prostotę i dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Zakres liniowej lepkości określono, wyznaczając zależność modułu magazynowania (G') i modułu stratności (G'') od naprężenia w zakresie 0,1–100 Pa przy stałej częstotliwości 1 Hz.

Spektra mechaniczne określono w zakresie liniowej lepkości przy stałej amplitudzie ($\gamma = 0,02$) dla częstotliwości w zakresie od 0,1 Hz do 10 Hz.

Wyniki i dyskusja

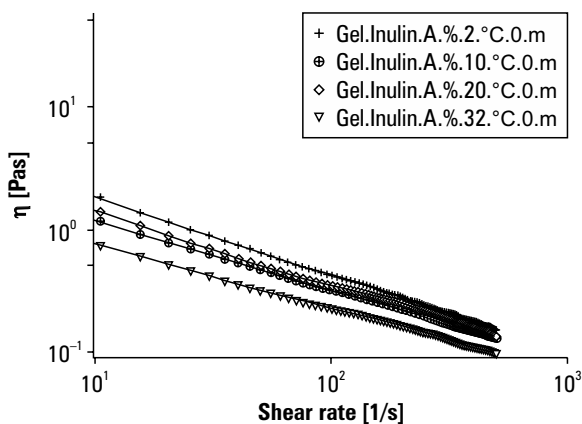
Kwasowość preparatów powinna być zbliżona do pH skóry człowieka. Naskórek człowieka na powierzchni ma pH, które waha się w granicach 5,0 i 6,0. Kwaśne środowisko tworzy barierę ochronną przeciw drobnoustrojom i pomaga w utrzymaniu prawidłowej flory fizjologicznej skóry. Stosowanie kosmetyków o odczynie zasadowym przez dłuższy czas może prowadzić do podrażnienia, zaczerwienienia, swędzenia, obrzmienia i odczucia dyskomfortu, szczególnie w przypadku osób ze schorzeniami skóry, takimi jak trądzik różowaty czy atopowe zapalenie skóry [Chomiczewska i in. 2010].

Kwasowość otrzymanych preparatów żelowych była zbliżona do kwasowości skóry ludzkiej i preparatów dostępnych w sprzedaży detalicznej. Wartości pH preparatów wahały się między 5,20 a 5,29.

Właściwości reologiczne żeli

Badania właściwości reologicznych preparatów kosmetycznych, w tym również żeli, są ważnym wyznacznikiem jakości preparatów kosmetycznych. Pozwalają one na odpowiedni dobór składników, optymalizację i kontrolę operacji jednostkowych procesu technologicznego. Często badania reologiczne zastępują także ocenę sensoryczną tekstury i analizę chemiczną niektórych kosmetyków.

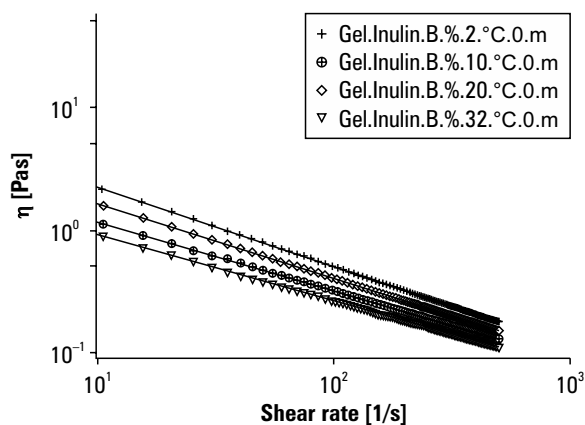
Wyniki badań reologicznych otrzymanych preparatów przedstawiono w formie graficznej na rycinach 1–6.



Ryc. 1. Krzywe lepkości żelu A

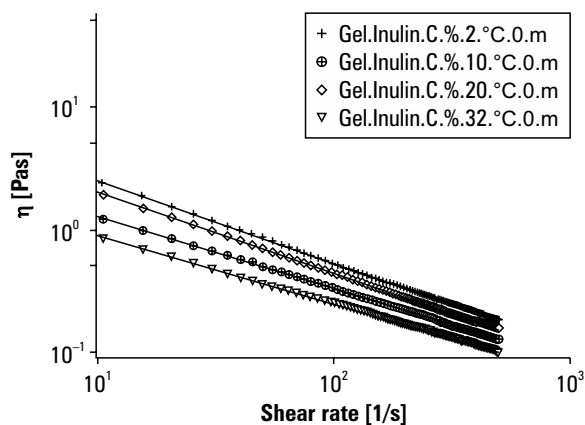
Fig. 1. Gel A viscosity curves

Analiza danych doświadczalnych przedstawionych na rycinach 1–4 dotyczących krzywych lepkości żeli kosmetycznych pozwoliła stwierdzić, że preparaty w analizowanym zakresie szybkości ścinania we wszystkich badanych temperaturach są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem. Wartości lepkości pozornej badanych żeli maleją wraz ze wzrostem temperatury. Najniższe wartości lepkości pozornej uzyskano dla żelu A, który zawierał najmniej inuliny, dla żelu B i C lepkość pozorna była bardzo zbliżona. Do danych eksperymentalnych dopasowano model potęgowej Ostwalda de Waele'a, a parametry reologiczne k i n obliczono przy wykorzystaniu procedur własnych napisanych w Scilabie i zestawiono w tabeli 2.



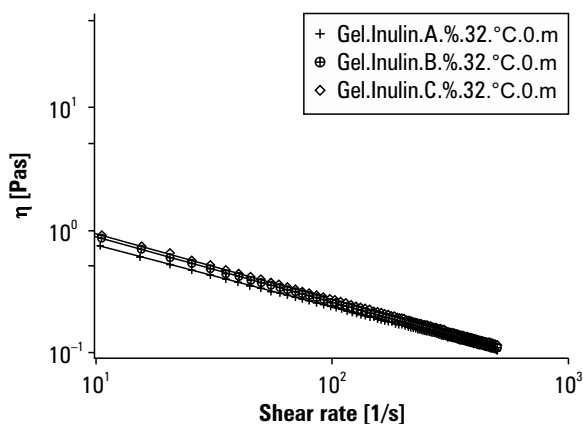
Ryc. 2. Krzywe lepkości żelu B

Fig. 2. Gel B viscosity curves



Ryc. 3. Krzywe lepkości żelu C

Fig. 3. Gel C viscosity curves



Ryc. 4. Krzywe lepkości żeli A, B i C w 32°C

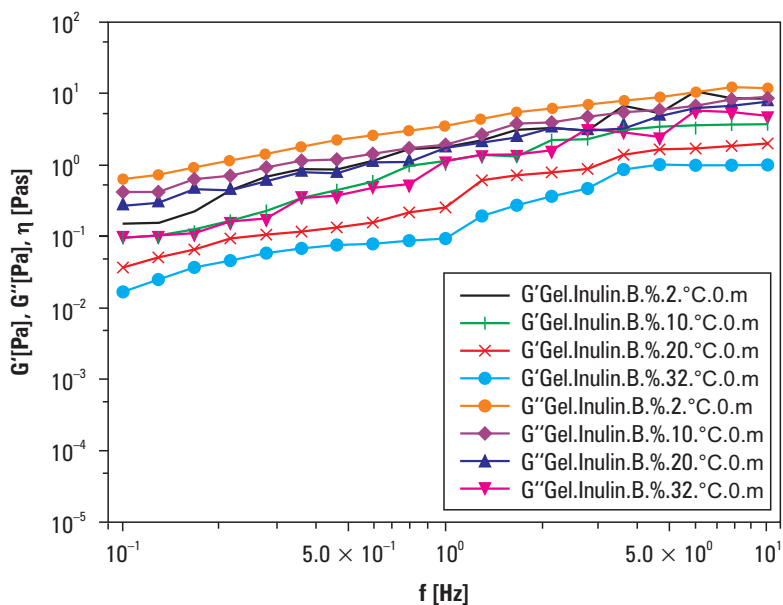
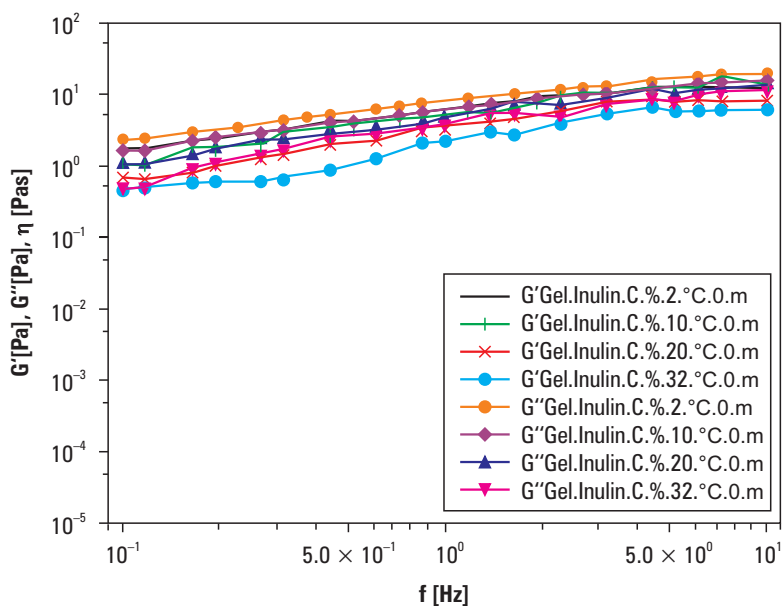
Fig. 4. Gels A, B and C viscosity curves at 32°C

Tabela 2. Parametry reologiczne modelu Ostwalda de Waele'a

Table 2. Rheological parameters of the Ostwald de Waele model

Preparat	T [°C]	k [Pa · s ⁿ]	n [-]	R^2
A	2	8,064 ± 0,15	0,362 ± 0,003	0,994
	10	5,502 ± 0,173	0,388 ± 0,002	0,998
	20	4,829 ± 0,052	0,428 ± 0,001	0,995
	32	2,531 ± 0,352	0,478 ± 0,007	0,999
B	2	10,571 ± 0,378	0,341 ± 0,005	0,995
	10	7,144 ± 0,182	0,382 ± 0,003	0,998
	20	4,398 ± 0,067	0,435 ± 0,001	0,997
	32	3,376 ± 0,275	0,453 ± 0,005	0,999
C	2	12,369 ± 0,542	0,320 ± 0,006	0,997
	10	9,251 ± 0,258	0,346 ± 0,004	0,998
	20	5,563 ± 0,076	0,389 ± 0,001	0,995
	32	3,269 ± 0,285	0,441 ± 0,004	0,999

Właściwości lepkościowe żeli B i C w różnych temperaturach określono przy użyciu właściwości dynamicznych, a moduł zachowawczy (G') i moduł stratności (G'') podano na rycinach 5 i 6.

Ryc. 5. Zależność modułu G' i G'' od częstotliwości dla żelu BFig. 5. Dependence G' and G'' modules from frequency for B gelRyc. 6. Zależność modułu G' i G'' od częstotliwości dla żelu CFig. 6. Dependence G' and G'' modules from frequency for C gel

Żele analizowane we wszystkich badanych temperaturach wykazywały wartości modułów G'' i G' zbliżone do siebie. Można zaobserwować także, że wartości modułu stratności są większe od modułu zachowawczego, co może mieć związek z tym, iż w preparacie znajduje się zbyt małe stężenie polimeru [Brummer 2006]. Wraz ze wzrostem temperatury wartości modułów malały, jednak wraz ze wzrostem stężenia inuliny wartości modułów rosły, a różnice pomiędzy nimi się zmniejszały.

Wnioski

Inulina od dawna jest bardzo popularnym surowcem pochodzenia roślinnego, który znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Bogate właściwości inuliny sprawiają, że coraz częściej można spotkać ją również w preparatach kosmetycznych. Badane żele należą do płynów rozrzedzanych ścinaniem, co jest korzystne podczas aplikacji preparatu na skórę. Dodatek inuliny nie wpływa istotnie na lepkość pozorną badanych żeli. Wzrost dodatku inuliny wpływa na wartości modułów G'' i G' , powodując ich wzrost.

Znajomość zachowania się struktury preparatu w różnych warunkach, np. podczas zmian temperatury czy szybkości ścinania, jest ważną informacją wykorzystywaną przy komponowaniu preparatów kosmetycznych.

Badania zostały sfinansowane z dotacji przyznanej przez MNISW na działalność statutową Uniwersytetu Rolniczego

Literatura

- Anwar M.A., Kralj S., Van der Maarel M.J., Dijkhuizen L. 2008. The probiotic *Lactobacillus johnsonii* NCC 533 produces high molecular-mass inulin from sucrose by using an inulosucrase enzyme. *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 3426–3433.
- Bot A., Erle U., Vreeker R., Agterof W.G.M. 2014. Influence of crystallization conditions on the large deformation rheology of inulin gels. *Food Hydrocolloids*, 18(4), 547–556.
- Brummer R. 2006. *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Chiavaro E., Vittadini E., Corradini C. 2007. Physicochemical characterization and stability of inulin gels. *European Food Research and Technology*, 225, 85–94.
- Chomiczewska D., Kieć-Świerczyńska M., Kręcisz B. 2010. Kontaktowe zapalenie skóry z podrażnienia. Część III. Nieinwazyjne metody oceny właściwości biofizycznych skóry. Instytut Medycyny Pracy w Łodzi, 457–466.
- Chyc M., Ogonowski J. 2014. Jerusalem artichoke as a valuable raw material, especially for food, pharmaceutical and cosmetics industries. *Wiadomości Chemiczne*, 68, 7–8.

- Cieślik E., Gębusia A. 2011. Żywność funkcjonalna z dodatkiem fruktanów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2, 27–37.
- Dybkowska E., Zalewska E. 2015. Właściwości funkcjonalne i technologiczne inuliny i fruktooligosacharydów. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 82–85.
- Franck A. 2002. Technological functionality of inulin and oligofructose. *The British Journal of Nutrition*, 87, 287–291.
- Florowska A., Budyta A., Krygier K. 2004. Powstawanie i właściwości żeli inulinowych. *Żywność. Nauka. Technologia*, 56–67.
- Glibowski P., Wasko A. 2008. Effect of thermochemical treatment on the structure of inulin and its gelling properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 2075–2082.
- Glibowski P., Kordowska-Wiater M., Glibowska A. 2011. Effect of storage on texture and microbiological stability of oil-in-water emulsions with inulin. *Czech Journal of Food Sciences*, 29, 2, 137–144.
- Gramza-Michałowska A., Górecka D. 2009. Wykorzystanie inuliny jako dodatku funkcjonalnego w technologii produkcji potraw. *Katedra Technologii Żywnienia Człowieka Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań*.
- Kiełtyka-Dadasiewicz A., Sawicka B., Bienia B., Krochmal-Marczak B. 2014. Inulin as Product a Food, Feed, Pharmaceutical, Cosmetic and Energy. *Polish Journal of Commodity Science*, 1, 18–26.
- Kubik C., Piasecka K., Anyszka A. 2006. Polifruktany i fruktooligosacharydy (FOS) – występowanie, otrzymywanie i zastosowanie. *Biotechnologia*, 2(73), 103–116.
- Lingyun W., Jianhua W., Xiaodong Z., Da T., Yalin Y., Chenggang C., Tianhua F., Fan Z. 2007. Studies on the extracting technical conditions of inulin from Jerusalem artichoke tubers. *Journal of Food Engineering*, 79, 1087–1093.
- Lou Z., Wang H., Wang D., Zhang Y. 2009. Preparation of inulin and phenols-rich dietary fibre powder from burdock root. *Carbohydrate Polymers*, 78, 666–671.
- Mensinks M.A., Frijlink H.W., Maarschalk K.V., Hinrichs W.L.J. 2015. Inulin. A flexible oligosaccharide I: Review of its physicochemical characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 405–419.
- Milani E., Koocheki A., Golimovahhed Q.A. 2011. Extraction of inulin from Burdock root (*Arctium lappa*) using high intensity ultrasound. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 1699–1704.
- Nizioł-Łukaszewska Z., Bujak T., Wasilewski T., Szmuc E. 2019. Inulin as an effectiveness and safe ingredient in cosmetics. *Polish Journal of Chemical Technology*, 21(1), 44–49.
- Saengthongpinit W., Sajanantakul T. 2005. Influence of harvest time and storage temperature on characteristics of inulin from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) tubers. *Postharvest Biol. Technol.*, 37, 93–100.
- Shoib M., Shehzad A., Omar M., Rakha A., Raza H., Sharif H.R., Shakeel A., Ansari A., Niazi S. 2016. Inulin: Properties, health benefits and food applications. *Carbohydrate Polymers*, 147, 444–454.

- Skiba D., Sawicka B. 2016. Słonecznik bulwiasty (*Helianthus tuberosus* L.) jako źródło substancji biologicznie czynnych o potencjale kosmetycznym. W: Rośliny w nowoczesnej kosmetologii. Red. A. Kiełtyka-Dadasiewicz. Wyd. Akademickie Wyższej Szkoły Społeczno-Przyrodniczej w Lublinie, Lublin, 65–76.
- Sobolewska S., Grela E.R., Skomiał J. 2012. Inulina i jej oddziaływanie u ludzi i zwierząt. W: The use of flax and inulin in nutrition and food production. Red. A. Czech, R. Klebaniuk. Stowarzyszenie Rozwoju Regionalnego i Lokalnego „Progress”, Lublin, 65–88.
- Zychnowska M., Onacik-Gür S., Krygier K. 2015. Właściwości i możliwości wykorzystania zamienników tłuszczów dostępnych na rynku. Wydział Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, 42–50.

Summary

Plants raw materials have a rich chemical composition, which makes them suitable for various applications. Inulin is one of the many plant raw materials used in cosmetic preparations. One of the advantages of inulin used in the cosmetics industry is its prebiotic properties. Inulin used in body wash preparations significantly reduces their potential for skin irritation and sensitization. The aim of the study was to determine the rheological properties of cosmetic gels with the inulin addition. The consistency of a cosmetic is one of the key elements when choosing it by consumers. The rheological properties of cosmetic preparations largely determine their functional properties and thus their quality. Rheological tests were carried out with an increasing shear rate within the value range from 1 s^{-1} to 800 s^{-1} . The Ostwald de Waele power model to the experimental data was fitted. The range of linear viscoelasticity by determining the dependence of the storage modulus (G') and loss modulus (G'') on the stress in the range 0,1–100 Pa at a constant frequency of 1 Hz was determined. The mechanical spectra in the range of linear viscoelasticity at a constant strain amplitude ($\gamma = 0.02$), for frequencies in the range 0,1 Hz to 10 Hz were determined. The tested gels are shear thinning liquids, the properties of which are beneficial when applying the cosmetic to the skin. An increase of the inulin addition increases the value of G' and G'' modules.

Zastosowanie spektroskopii w bliskiej podczerwieni do oznaczania zawartości białka, tłuszczu i wody w produktach mięsnych – poprawność metody w porównaniu z klasycznymi metodami odniesienia

Radostław Kowalski¹, Artur Mazurek¹, Grażyna Kowalska²,
Urszula Pankiewicz¹, Marzena Włodarczyk-Stasiak¹, Monika Sujka¹,
Ewelina Zielińska¹

¹ Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii,
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

² Katedra Turystyki i Rekreacji, Wydział Agrobiotechnologii,
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Streszczenie. Wyeliminowanie kluczowych problemów związanych m.in. z wykwalifikowaniem personelu, czasem analizy, kosztami czy jakością wyniku analitycznego, występujących w laboratoriach świadczących usługi może być rozwiązane przez zastąpienie klasycznych procedur analitycznych alternatywnymi rozwiązaniami. Producenci aparatury analitycznej oferują w tym względzie nieskomplikowane urządzenia, które wykorzystując np. pomiar techniką bliskiej podczerwieni NIR, umożliwiają jednoczesny pomiar wielu parametrów. Celem pracy było wyznaczenie parametrów charakteryzujących poprawność metody z wykorzystaniem techniki spektroskopii w bliskiej podczerwieni (NIR) do oznaczania zawartości białka, tłuszczu i wody w produktach mięsnych. Na podstawie uzyskanych wyników dla certyfikowanych materiałów odniesienia CRM i próbek rzeczywistych, stwierdzono, że metoda NIR charakteryzuje się brakiem statystycznie istotnych różnic w odniesieniu do klasycznych metod oznaczania białka, tłuszczu i wody [PN-EN ISO 20483, 2007; PN-ISO 1442, 2000; PN-ISO 1444, 2000]. Wyniki uzyskane techniką NIR charakteryzowały się odpowiednimi wartościami parametrów analitycznych, tj. powtarzalność oraz poprawność, a jednocześnie technika analityczna oparta na spektroskopii NIR pozwala na znaczne ograniczenie kosztów badań i skrócenie czasu oznaczenia w porównaniu z metodami klasycznymi.

Słowa kluczowe: produkty mięsne • poprawność metody analitycznej • NIR • białko • tłuszcz • woda

Wstęp

Kluczowym zagadnieniem dla wszystkich laboratoriów jest jakość wyników analitycznych, a także dobór właściwych technik, które będą charakteryzowały się odpowiednią przydatnością w zakresie prowadzonych badań. Wzrost świadomości konsumentów na temat jakości spowodował, że laboratoria podejmują różnorodne działania zmierzające do podniesienia jakości oferowanych usług, przez co zwracają uwagę klientów i stają się dla siebie konkurencyjne. Obserwuje się wzrastające zapotrzebowanie na wyniki laboratoryjne, które są podstawą do podejmowania istotnych decyzji w zakresie technologicznym, bezpieczeństwa czy jakości produktu [Bulska 2012; Belouafa i in. 2017]. Przy wzrastającej świadomości pro jakościowej konsumentów chcą mieć pewność, że uzyskane wyniki są rzetelne, bezstronne i wiarygodne, a badania przeprowadzono w laboratorium, którego kompetencje techniczne zostały sprawdzone i formalnie uznane. Aby zaspokoić zapotrzebowanie na informacje analityczne prowadzone są coraz intensywniejsze prace, które mają na celu wskazanie nowych rozwiązań metodycznych i aparaturowych, tak aby wyniki analityczne były źródłem jak największej ilości informacji [Rauf i Hanan 2009; Belouafa i in. 2017]. Laboratoria, nawet te z „długoletnią praktyką”, powinny mieć świadomość, że wyniki analiz nie odzwierciedlają w pełni wartości prawdziwej, lecz podają wartość najbardziej do niej zbliżoną. Do najistotniejszych analiz przeprowadzanych w laboratoriach możemy zaliczyć te odnoszące się do żywności. Moda na zdrowy styl życia, nierozłącznie związany z dietą, spowodowała, iż konsumenci coraz częściej sprawdzają wartość odżywczą (skład chemiczny) kupowanych przez siebie produktów, co staje się ich głównym wyznacznikiem w podejmowaniu wyboru. Niepoprawne wyniki laboratoryjne w tym przypadku mogą spowodować, że żywność dopuszczona do obrotu wcale nie powinna się tam znaleźć, co w efekcie może mieć konsekwencje związane ze zdrowiem społeczeństwa [Dobecki 2004; Konieczka i Namieśnik 2007].

Jednym z istotnych czynników, który może determinować wiele pochodnych związanych z kosztami usług laboratoryjnych, ale także z jakością wyniku analitycznego, jest czas analizy. Zwykle pozostaje on proporcjonalnie skorelowany z ceną usługi oraz z wartością niepewności wyniku analitycznego, gdyż najczęściej długi czas analizy wiąże się ze skomplikowaniem procedury analitycznej oraz z wieloma czynnościami laboratoryjnymi, które wpływają na jakość wyniku analitycznego. Takie problemy można wyeliminować przez zastąpienie klasycznych procedur analitycznych alternatywnymi rozwiązaniami, które nie wymagają np. skomplikowanej obróbki próbki analitycznej, związanej często z zastosowaniem drogich odczynników chemicznych i specjalistycznego sprzętu laboratoryjnego. Producenci aparatury anali-

tycznej oferują w tym względzie nieskomplikowane urządzenia, które wykorzystując np. technikę bliskiej podczerwieni NIR, umożliwiają jednoczesny pomiar wielu parametrów. Spektroskopia NIR wykorzystuje charakterystykę chemiczną badanej substancji. Każdy typ wiązania chemicznego absorbuje w charakterystycznym zakresie w widmie promieniowania elektromagnetycznego. Analiza NIR wykorzystuje promieniowanie w zakresie 780–1400 nm, dostarczając informacji na temat właściwości fizykochemicznych próbki. W zakresie NIR widoczne są pierwsze i drugie nadtony oraz pasma kombinacyjne wiązań C-H, N-H, O-H [Broad i in. 2002].

W poprzedniej pracy wykazano, że zastosowanie analizatora zbóż Infratec 1241 (FOSS) do analizy zawartości białka i wilgotności z wykorzystaniem techniki NIR pozwoliło uzyskać satysfakcjonujące parametry poprawności analitycznej w roślinnej matrycy zbożowej przy jednoczesnym znacznym skróceniu czasu analizy oraz wyeliminowaniu etapu przygotowania próbki oraz przy braku zużycia odczynników chemicznych [Kałwa i in. 2016]. Na rynku aparaturowym znajdują się także aparaty, które umożliwiają badania zawartości składników odżywczych w matrycach mięsnych, dlatego też celem pracy było wyznaczenie parametrów charakteryzujących poprawność metody z wykorzystaniem techniki spektroskopii w bliskiej podczerwieni do oznaczania zawartości białka, tłuszczu i wody w produktach mięsnych w aspekcie możliwości stosowania tej metody jako alternatywnej wobec klasycznych technik zalecanych w odpowiednich regulacjach normatywnych.

Materiał i metody

Materiał do badań stanowiły próbki rzeczywiste – mięso (wołowe i przepiórcze) i jego przetwory (konserwy mięsne typu „Tyrolska” oraz „Luncheon meat”). Materiał badawczy został wstępnie ujednorodniony i zhomogenizowany.

W celach porównawczych zastosowano certyfikowane materiały referencyjne i materiały z badań międzylaboratoryjnych (tabela 1).

Analizy zawartości białka, tłuszczu i wody z wykorzystaniem techniki NIR prowadzono z użyciem analizatora FoodScan™ Meat Analyser (FOSS). Technika pomiaru obejmowała przeprowadzenie automatycznej analizy widma próbki w zakresie podczerwieni (850–1050 nm) z porównaniem spektrum w stosunku do zainstalowanych kalibracji, wykorzystujących sztuczne sieci neuronowe, dla różnych produktów mięsnych zgodnie z wcześniej opisaną metodyką [Anderson 2007]. Według producenta urządzenia (FOSS), zakres pomiarowy analizatora FoodScan™ Meat Analyser wynosi: 1–43% zawartość tłuszczu, 27–74% zawartość wody, 14–25% zawartość białka.

W celach porównawczych przeprowadzono oznaczenia zawartości białka, tłuszczu i wody powszechnie stosowanymi metodami klasycznymi. Oznaczanie zawartości tłuszczu wykonano z zastosowaniem Automatycznego Systemu Ekstrakcyjnego klasyczną metodą Soxhleta zgodnie z normą ISO 1444 Mięso i przetwory mięsne

[PN-ISO 1444, 2000]. Zawartość białka i wody w produktach mięsnych oznaczono metodami Kjeldahla i metodą suszenia w temperaturze 103°C zgodnie z normami: ISO 20483 [PN-EN ISO 20483, 2007] i ISO 1442 [PN-ISO 1442, 2000].

Tabela 1. Zestawienie próbek produktów mięsnych

Table 1. The list of samples of meat products

Rodzaj próbki	Kod próbki
Próbki rzeczywiste	
Mięso przepiórcze	MP
Łosoś wędzony	ŁW
Mięso wołowe	MW
Konserwa „Tyrolska”	KT
Konserwa „Luncheon meat”	KL
Certyfikowane materiały referencyjne (CRM)	
ERM – BB501a (LGC Standards) Processed meat	LSP
T2591QC (FAPAS)	PR
Matrix Meat Reference Material SMRD 2000	MMR (tłuszcz Soxhlet)
Materiał z badań międzylaboratoryjnych	
731139	PT731139
734139	PT734139
734145	PT734145
771145	PT771145

Przeprowadzono ocenę parametrów charakteryzujących poprawność analityczną dla procedur: oznaczania zawartości białka metodami Kjeldahla i NIR, oznaczania zawartości tłuszczu techniką Soxhleta i NIR oraz oznaczania zawartości wody metodami suszenia (temperatura 103°C) i NIR. W tym celu wykonano po 10 analiz: materiałów referencyjnych: LGC ERM – BB501a (białko NIR, tłuszcz NIR, woda NIR), FAPAS T2591QC (tłuszcz Soxhlet, woda suszarka) oraz próbek z badań biegłości. Ponadto wykonano pomiary dla próbek rzeczywistych (mięso wołowe, mięso przepiórcze, łosoś wędzony, konserwy mięsne).

Poprawność jest określana jako stopień zgodności między wartością średnią, którą uzyskuje się w wyniku dużej serii pomiarów, a wartością rzeczywistą lub wartością, która stanowi odniesienie w tym badaniu [Thompson i in. 2002]. Poprawność

liczbowo odpowiada wartości błędu bezwzględnego (b) lub błędu względnego (b_{wzg}) wyrażonego w %:

$$b = |x - X| \quad \text{oraz} \quad b_{wzg} = \frac{b}{X} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- x – średnia wartość uzyskana w serii pomiarów,
- X – wartość rzeczywista.

Poprawność wyznaczono poprzez przeprowadzenie analizy próbki certyfikowanego materiału odniesienia i porównanie wartości pomiaru z wartością certyfikowaną. Porównania dokonano zgodnie z Notą Aplikacyjną nr 1 opracowaną przez Instytut Materiałów Odniesienia i Pomiarów [Linsinger 2010]. W tym celu wyznaczano bezwzględną różnicę między średnią wartością zmierzoną a wartością certyfikowaną według wzoru:

$$\Delta m = |X_m - X_{CRM}| \quad (2)$$

gdzie:

- Δm – bezwzględna różnica między średnią wartością zmierzoną a wartością certyfikowaną,
- X_m – średnia wartość zmierzona,
- X_{CRM} – wartość certyfikowana.

Następnie wyznaczono wartość rozszerzonej niepewności różnicy obliczonej na podstawie wartości niepewności dla porównywanych wartości:

$$U_{\Delta} = k\sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} \quad (3)$$

gdzie:

- U_{Δ} – niepewność rozszerzona różnicy między wynikiem a wartością certyfikowaną,
- u_m – niepewność wyniku pomiaru (wyrażona jako odchylenie standardowe serii pomiarów),
- u_{CRM} – niepewność wartości certyfikowanej,
- k – współczynnik rozszerzenia wynoszący 2 (dla przedziału ufności ok. 95%).

Jeśli $\Delta m \leq U_{\Delta}$, wtedy nie ma statystycznie istotnej różnicy między wynikiem pomiaru i wartością certyfikowaną.

Dodatkowo przeprowadzano porównanie wyników otrzymanych z wykorzystaniem metody NIR i metod odniesienia [PN-EN ISO 20483, 2007; PN-ISO 1442, 2000; PN-ISO 1444, 2000]. W tym celu wykorzystano metodę obliczania stosunku średnich wyników i niepewności ich wyznaczenia [Konieczka i Namieśnik 2007]. Polega ona na obliczeniu stosunku P wartości średnich wyników oznaczeń oraz niepewności

U dla tak wyznaczonej wartości P . Wnioskowanie przebiega w następujący sposób: jeżeli w przedziale wyznaczonej wartości obliczonego stosunku $P \pm$ niepewność U jego wyznaczenia ($P - U, P + U$) zawiera się wartość 1, należy wnioskować, iż porównywane wartości średnie nie różnią się od siebie w sposób statystycznie istotny. Obliczenia wartości P i U wykonywano, korzystając ze wzorów:

$$P = \frac{x_{NIR}}{x_{odn}} \quad (4)$$

$$U = k \frac{\sqrt{s_{NIR}^2 + s_{odn}^2}}{\left(\frac{x_{NIR} + x_{odn}}{2}\right)} \quad (5)$$

gdzie:

- x_{NIR} – średnie stężenie wyznaczone metodą NIR,
- x_{odn} – średnie stężenie wyznaczone metodą odniesienia,
- k – współczynnik rozszerzenia wynoszący 2 (dla przedziału ufności ok. 95%),
- s_{NIR} – odchylenie standardowe wyników uzyskanych metodą NIR,
- s_{odn} – odchylenie standardowe wyników uzyskanych metodą odniesienia.

Precyzja wyników pomiaru oznacza rozrzut uzyskanych wartości wokół wartości średniej i wyrażana jest jako odchylenie standardowe (SD) lub współczynnikiem zmienności (CV). Wartości precyzji wyrażają w sposób matematyczny błędy przypadkowe pomiaru przy użyciu danej metody. Biorąc pod uwagę przedział czasowy między pomiarami, precyzję wyraża się jako: powtarzalność, precyzję pośrednią i odtwarzalność [Konieczka i Namieśnik 2007]. Do wyznaczania precyzji powinno się użyć próbki typowej, która ma być oznaczana daną metodą, zawierającą analit na podobnym poziomie stężeń oraz podobną matrycę. Podczas pomiaru powtarzalności parametry wyjściowe (wyniki pomiarów) uzyskuje się w tzw. warunkach powtarzalności, tzn. uzyskanych w badaniach tego samego obiektu, w tym samym laboratorium, przy użyciu tej samej metody i tego samego wyposażenia oraz w krótkim odstępie czasu, przez tego samego wykonawcę [Konieczka i Namieśnik 2007].

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}{n - 1}} \quad (6)$$

$$CV = \frac{SD}{x} \cdot 100\% \quad (7)$$

gdzie:

- SD – odchylenie standardowe,
- x – średnia wartość uzyskana w serii pomiarów.

Dodatkowo dokonano porównania powtarzalności metody NIR z metodami klasycznymi. W tym celu porównano wartości odchyłeń standardowych wyników oznaczeń próbek rzeczywistych, stosując test F-Snedecora. Wartość parametru F-Snedecora w przypadku zbiorów wyników równolicznych opisana jest wzorem:

$$F = \frac{SD_1^2}{SD_2^2} \quad (8)$$

gdzie:

SD_1, SD_2 – wartości odchylenia standardowego dla dwóch zbiorów wyników.

Obliczoną wartość parametru F-Snedecora porównano z wartością krytyczną F_{kr} odczytaną z tablicy rozkładu testu F-Snedecora dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ oraz liczby stopni swobody 9. Jeżeli obliczona wartość F nie przewyższa wartości krytycznej, należy wyciągnąć wniosek, że obliczone wartości odchylenia standardowego nie różnią się w sposób statystycznie istotny, a co za tym idzie metody charakteryzują się taką samą precyzją.

Wyniki i dyskusja

Tabele 2 i 3 przedstawiają wyniki zawartości badanych składników oraz wartości parametrów charakteryzujących poprawność analityczną dla procedur: oznaczania zawartości białka metodami Kjeldahla i NIR, oznaczania zawartości wody metodami suszenia (temp. 103°C) i NIR oraz oznaczania zawartości tłuszczu metodami Soxhleta i NIR na podstawie 10 powtarzanych analiz: materiałów referencyjnych: LGC ERM – BB501a (białko NIR, tłuszcz NIR, woda NIR), FAPAS T2591QC oraz próbek rzeczywistych (mięso wołowe i przepiórcze, konserwy mięsne „Tyrolska” i „Luncheon meat”).

Wartości odniesienia dla zawartości białka, tłuszczu i wody w badanych próbkach rzeczywistych mieściły się odpowiednio w następujących zakresach: od 18,72% do 26,01%, od 3,54% do 31,91%, 70,86%, natomiast w materiałach referencyjnych oraz w próbkach z badań biegłości wartości odniesienia dla tych składników były następujące: dla białka od 12,06% do 22,08%, dla tłuszczu od 0,40% do 14,92% oraz dla wody od 58,49% do 82,11%.

Na podstawie uzyskanych wyników analizy materiałów odniesienia RM i materiałów z badań biegłości (tabela 2), stwierdzono, że zastosowane metody pomiarowe umożliwiają otrzymywanie poprawnych wyników, ponieważ brakuje istotnych statystycznie różnic pomiędzy otrzymaną wartością średnią w wartością certyfikowaną. Dodatkowo przeprowadzono porównanie wyników analiz próbek rzeczywistych otrzymanych z wykorzystaniem metody NIR i klasycznych metod oznaczania białka, tłuszczu i wody (Kjeldahl, Soxhlet, suszarka) zastosowanych jako metody odniesienia.

Tabela 2. Parametry analityczne wyznaczone dla procedur klasyfikacyjnych [PN-EN ISO 20483, 2007; PN-ISO 1442, 2000; PN-ISO 1444, 2000] i NIR oznaczania zawartości białka, wody i tłuszczu w badanych materiałach referencyjnych i próbkach z badań biegłości

Table 2. Analytical parameters determined for classical procedures [PN-EN ISO 20483, 2007; PN-ISO 1442, 2000; PN-ISO 1444, 2000] and NIR procedures for determining the content of protein, water and fat in tested reference materials and proficiency test samples

Parametr	Kjeldahl (K)	Kjeldahl (K)	Soxhlet (S)	Soxhlet (S)	Soxhlet (S)	Soxhlet (S)	Soxhlet (S)	Suszarka (103°C)	Suszarka (103°C)	NIR	NIR	NIR		
	PT734139*	PT734145	PT771145	MMR	FAPR	PT734139	PT734145	PT731139	PT734139	PT734145	PT771145	LSP	LSP	LSP
Wartość odniesienia	białko 22,08%	białko 15,31%	białko 12,18%	tłuszcz 14,30%	tłuszcz 7,87%	tłuszcz 0,40%	tłuszcz 0,71%	tłuszcz 14,92%	woda 76,11%	woda 82,11%	woda 58,49	białko 14,38%	tłuszcz 15,10%	woda 61,81%
Niepewność wartości odniesienia	0,45%	0,31%	0,75%	0,51%	0,3%	0,15%	0,15%	0,6%	0,4%	0,04%	0,5%	0,44%	0,7%	0,7%
Wartość średnia	22,02%	14,85%	11,77%	14,25%	7,89%	0,33%	0,94%	14,97%	76,91%	82,31%	58,69%	14,05%	15,43%	61,78%
Odczylenie standardowe (SD)	0,33%	0,05%	0,04%	0,09%	0,33%	0,01%	0,05%	0,49%	0,21%	0,21%	0,29%	0,05%	0,03%	0,05%
Powtarzalność, współczynnik zmienności (CV)	1,51%	0,32%	0,34%	0,63%	4,21%	4,10%	5,85%	3,28%	0,27%	0,25%	0,50%	0,08%	0,18%	0,34%
Poprawność b_{reg}	0,26%	3,08%	3,48%	0,35%	0,25%	20%	0,53%	0,30%	1,04%	0,24%	0,34%	2,35%	2,14%	0,05%
Δm	0,06	0,46	0,41	0,05	0,02	0,07	0,23	0,05	0,8	0,2	0,2	0,33	0,33	0,03
$U\Delta$	1,12	0,63	1,50	1,04	0,89	0,30	0,32	1,55	0,90	0,43	1,16	0,89	1,40	1,40
$\Delta m \leq U\Delta$	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak

* Kody próbek zgodnie z tabelą 1

Tabela 3. Parametry poprawności analitycznej dla procedur klasycznych i NIR oznaczania zawartości białka, tłuszczu i wody w badanych próbkach rzeczywistych

Table 3. Parameters of analytical correctness for classical and NIR procedures for determination of protein, fat and water content in the tested real samples

Parametr	Kjeldahl (K)	NIR	Kjeldahl (K)	NIR	Soxhlet (S)	NIR	Soxhlet (S)	NIR	Soxhlet (S)	NIR	Soxhlet (S)	NIR	Soxhlet (S)	NIR	Suszarka	NIR
	MP	MP	MW	MW	MP	MP	FW	FW	KT	KT	KT	KT	KT	KL	MW	MW
	białko	białko	białko	białko	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	tłuszcz	woda	woda
Wartość odniesienia	26,01%	26,01%	18,72%	18,72%	4,43%	4,43%	31,91%	31,91%	16,66%	16,66%	16,66%	16,66%	16,66%	18,79%	3,54%	70,86%
Wartość średnia	26,01%	25,66%	18,64%	18,72%	4,43%	4,62%	32,47%	31,91%	16,66%	16,95%	16,66%	16,95%	18,79%	19,10%	3,85%	70,86%
Odchylenie standardowe (SD)	0,21%	0,07%	0,08%	0,06%	0,25%	0,06%	0,91%	0,04%	0,25%	0,05%	0,25%	0,05%	0,16%	0,06%	0,08%	0,22%
Powtarzalność, współczynnik zmienności (CV)	0,80%	0,28%	0,43%	0,32%	5,63%	1,23%	2,84%	0,12%	1,50%	0,29%	1,50%	0,29%	0,85%	0,314%	2,02%	0,31%
Poprawność b_{reg}	3,38%	0,987	1,52%	0,996	4,11%	1,043	1,72%	1,018	1,71%	1,017	1,017	1,71%	2,67%	10,38%	1,088	1,45%
P	0,017	0,017	0,011	0,011	0,114	0,114	0,057	0,057	0,030	0,030	0,030	0,030	0,018	0,018	0,092	0,008
Zgodność	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak
F	9,00	9,00	1,78	1,78	17,36	17,36	517,56	517,56	25,00	25,00	25,00	25,00	7,11	3,52	3,52	1,21

* Kody próbek zgodnie z tabelą 1

Dane przedstawione w tabeli 3 charakteryzują się brakiem istotnych statystycznie różnic, wskazując na prawidłowość wyników otrzymanych metodą NIR. Wyznaczone wartości parametru F -Snedecora są wyższe niż wartość krytyczna ($F_{kr} = 3,18$) w przypadku wszystkich próbek oprócz analizy zawartości wody i białka w próbce MW. Jednocześnie wartość odchylenia standardowego wyników analiz wszystkich próbek rzeczywistych oprócz analizy białka w próbce MW jest niższa dla metody NIR. Wskazuje to na wyższą precyzję metody NIR w porównaniu z klasycznymi metodami oznaczania białka, tłuszczu i wody (Kjeldahl, Soxhlet, suszarka). Wcześniejsze badania również potwierdzały, że zastosowanie techniki NIR umożliwia uzyskanie wyników z wysokimi współczynnikami korelacji w stosunku do technik klasycznych [Dasiewicz i in. 2017].

Podsumowując, wyniki uzyskane techniką NIR charakteryzowały się odpowiednimi wartościami parametrów analitycznych, tj. powtarzalność i poprawność, a jednocześnie metoda analityczna oparta na spektroskopii NIR pozwala na znaczne ograniczenie kosztów badań oraz skrócenie czasu oznaczenia w porównaniu z metodami klasycznymi.

Wnioski

1. Zastosowana metoda pomiarowa wykorzystująca technikę NIR umożliwia otrzymywanie wyników oznaczeń charakteryzujących się brakiem statystycznie istotnych różnic w porównaniu z wynikami otrzymanymi metodami klasycznymi oraz w odniesieniu do wartości referencyjnych certyfikowanych materiałów odniesienia.
2. Analizy techniką bliskiej podczerwieni wyróżniają się krótkim czasem oznaczenia w przeciwieństwie do metod klasycznych oraz mogą być stosowane do oznaczenia kilku składników jednocześnie, co ma znaczenie w ocenie jakości produktów mięsnych.
3. Zastosowanie techniki bliskiej podczerwieni eliminuje stosowanie odczynników, które są niezbędne w tzw. klasycznych metodach analitycznych.

Literatura

- Anderson S. 2007. Determination of fat, moisture, and protein in meat and meat products by using the FOSS FoodScan™ near-infrared spectrophotometer with FOSS artificial neural network calibration model and associated database: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 90, 1073–1083.
- Belouafa S., Habti F., Benhar S., Belafkih B., Tayane S., Hamdouch S., Bennamara A., Abourriche A. 2017. Statistical tools and approaches to validate analytical methods: methodology

- and practical examples. *International Journal of Metrology and Quality Engineering*, 8, 9. <https://doi.org/10.1051/ijmqe/2016030> [dostęp: 07.05.2020].
- Broad N., Graham P., Hailey P., Hardy A., Holland S., Hughes S., Lee D., Prebble K., Salton N., Warren P. 2002. *Guidelines for the Development and Validation of Nearinfrared Spectroscopic Methods in the Pharmaceutical Industry*. Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- Bulska E. 2012. *Metrologia chemiczna*. Wyd. Malamut, Warszawa.
- Dasiewicz K., Chmiel M., Słowiński M. 2017. Comparison of innovative and non-invasive methods in estimating the fat content in pork trimmings. *Czech Journal of Food Sciences*, 35(3), 208–213.
- Dobecki M. 2004. Metody zapewnienia jakości badań w laboratoriach higieny pracy. *Medycyna Pracy*, 55(1), 19–25.
- Kałwa K., Kowalski R., Góral M. 2016. Ocena zawartości białka i wilgotności w ziarnie zbóż w aspekcie stosowania spektroskopii w bliskiej podczerwieni NIR jako alternatywnej techniki analitycznej. W: *Fizyczne, chemiczne i biologiczne aspekty nauki*. Red. J. Pizoń, M. Szala. Wyd. Naukowe Tygiel, Lublin, 270–279.
- Konieczka P., Namieśnik J. 2007. *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Wyd. Naukowo Techniczne, Warszawa.
- Linsinger T. 2010. Application Note 1: Comparison of a measurement result with the certified value. *European Commission Reference Materials*, 2–3. <https://europa.eu/!qW37kF> [dostęp: 07.05.2020].
- PN-EN ISO 20483:2007. *Produkty rolno-żywnościowe. Oznaczenie azotu metodą Klejdahla i przeliczenie na białko*.
- PN-ISO 1442:2000. *Mięso i przetwory mięsne – Oznaczanie zawartości wody (metoda odwoławcza)*.
- PN-ISO 1444:2000. *Mięso i przetwory mięsne – Oznaczanie zawartości tłuszczu wolnego*.
- Rauf M.A., Hanan A. 2009. Quality assurance considerations in chemical analysis. *The Quality Assurance Journal*, 12(1), 16–21. <https://doi.org/10.1002/qaj.435> [dostęp: 07.05.2020].
- Thompson M., Ellison S.L.R., Wood R. 2002. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 835–855. <https://doi.org/10.1351/pac200274050835> [dostęp: 07.05.2020].

Summary

Key problems related to, among others, staff training, analysis time, costs or quality of the analytical result, occurring in service laboratories can be solved by replacing classical analytical procedures with alternative solutions. Manufacturers of analytical equipment offer in this regard uncomplicated devices that, using e.g. near infrared (NIR) technique, allow the simultaneous measurement of many parameters. The aim

of the study was to determine the parameters characterizing the correctness of the method using the NIR technique for determining the protein, fat and water content in meat products. Based on the results obtained for certified CRM reference materials and real samples, it was found that the NIR method is characterized by the lack of statistically significant differences in relation to classical methods of determining protein, fat and water contents (PN-EN ISO 20483, 2007; PN-ISO 1442, 2000; PN-ISO 1444, 2000). The results obtained with the NIR technique had appropriate values of analytical parameters, i.e. repeatability and correctness, and at the same time, the analytical technique based on NIR spectroscopy allowed to significantly reduce testing costs and shorten the time of determination compared to classical methods.

Ocena rodzaju dodatków do żywności w wybranych produktach bezglutenowych na podstawie informacji na etykietach

Mariola Kozłowska, Sonia Staszewska

Katedra Chemii, Wydział Technologii Żywności, Instytut Nauk o Żywności,
Szkola Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Przeprowadzono ocenę rodzaju dodatków do żywności w wybranych produktach bezglutenowych na podstawie informacji zawartej na etykietach. Produkty te zostały podzielone na trzy grupy, tj. wyroby ciastkarskie i cukiernicze, pieczywo oraz mąki i mieszanki stosowane do wypieku chleba i ciast. Etykiety wyrobów ciastkarskich i cukierniczych zawierały najwięcej rodzajów dodatków do żywności. Najmniej było ich w mąkach i mieszankach stosowanych do wypieku chleba i ciast. Duży udział w ocenianych grupach produktów stanowiły substancje zagęszczające. Z kolei substancje konserwujące, glazurujące i słodzące oraz barwniki były obecne w ilości od ok. 4 do 5% ocenianych produktów. Może to oznaczać, że producenci żywności podążają za trendem tzw. czystej etykiety.

Słowa kluczowe: znakowanie żywności • dodatki do żywności • produkty bezglutenowe

Wstęp

Produkty spożywcze, w które zaopatrują się konsumenci, mogą zawierać substancje chemiczne określane jako dodatki do żywności, czyli substancje, które w normalnych warunkach nie są spożywane samodzielnie jako żywność, ani nie są stosowane jako specyficzne składniki żywności pomimo potencjalnych wartości odżywczych. Natomiast ich dodanie do żywności podczas któregoś z etapów procesu technologicznego może spowodować, że zarówno one, jak i ich pochodne stają się bezpośrednio lub pośrednio składnikami tej żywności [Rozporządzenie Nr 1333/2008]. Dodatki do żywności mają nadane kody, a te dopuszczone przez Unię Europejską zostały oznaczone symbolem „E”. Mają one do spełnienia określone funkcje, m.in.

wydłużają okres przydatności żywności do spożycia, zwiększają jej atrakcyjność oraz zapobiegają niekorzystnym zmianom zapachu, smaku i barwy. Wśród dodatków do żywności znajdują się substancje stabilizujące, zagęszczające, emulgujące, konserwujące, regulatory kwasowości i barwniki. Nad oceną bezpieczeństwa ich stosowania w żywności czuwają eksperci Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), Organizacji ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) oraz Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) [Krzyśko-Łupicka 2016]. W związku z doniesieniami o szkodliwości niektórych substancji dodatkowych, podjęli oni decyzję o ponownej ocenie wszystkich substancji dopuszczonych w 2009 roku. Ocena ta spowodowała m.in. wycofanie barwnika azowego czerwieni 2G oraz ograniczenie stosowania czerwieni koszenilowej A oraz żółcieni pomarańczowej i chinolinowej [Pilarski i Pilarska 2019].

Wraz z rosnącą świadomością konsumentów oraz obserwowaną modą na zdrowy styl życia, opartą na aktywności fizycznej, stosowaniu zbilansowanej diety bogatej w owoce, warzywa i błonnik, której uzupełnieniem mogą być preparaty zawierające w swoim składzie dodatki pochodzenia roślinnego bogate w polifenole, rosną także ich oczekiwania wobec producentów żywności [Kozłowska 2019]. Konsumentów są zainteresowani ograniczeniem stosowania syntetycznych substancji w produktach spożywczych, dlatego pojawił się trend tzw. czystej etykiety. Termin ten nie jest regulowany przepisami prawa żywnościowego, ale przyjęto, że taki produkt powinien zawierać wyłącznie składniki powszechnie stosowane w kuchni, pochodzenia naturalnego, a nie zawierać w swoim składzie dodatków do żywności z numerem poprzedzonym literą „E” [Kajzer i Diowks 2019].

Wśród konsumentów dużym zainteresowaniem zaczęły się cieszyć także produkty bezglutenowe. Swoją wybiórczość tego rodzaju żywności konsumenci motywują m.in. różnorodnymi aspektami poprawy zdrowia psychicznego, zniesieniem bólów stawowych, chęcią oczyszczenia organizmu lub poprawy funkcjonowania przewodu pokarmowego [Michota-Katulaska i in. 2017]. Jednak te produkty stanowią przede wszystkim podstawę diety eliminacyjnej będącej jedynym sposobem leczenia osób z nietolerancją glutenu, m.in. pacjentów z rozpoznaną celiakią i chorobą Dühringa [Ścibor i in. 2015; Dittfeld i in. 2018]. Cechą charakterystyczną produktów do bezpiecznego stosowania dla osób na diecie bezglutenowej jest znak przekreślonego kłosa, którego używanie jest możliwe po zakupieniu licencji. Jednak powszechnie dostępne i często spożywane produkty bezglutenowe na bazie skrobii pszennej bezglutenowej, kukurydzy i ryżu są mniej wartościowym źródłem składników odżywczych niż te przygotowane na bazie amarantusa, miłki abisyńskiej, komosy ryżowej czy sorgo [Rybicka i Gliszczyńska-Świąto 2016]. W zwiększeniu wartości odżywczej produktów bezglutenowych pomaga także dodatek siemienia lnianego, pestek słonecznika, dyni lub nasion szafalii hiszpańskiej. Jednak brak białek glutenowych w produktach wpływa na to, że charakteryzują się one gorszą teksturą, mniej atrakcyjnym smakiem i barwą. Obiecującym surowcem do produkcji wypieków bezglutenowych może być mąka ze świerszczy (*Gryllus assimilis*), która charakteryzuje się wysoką

zawartością białka, lub pyłek pszczele będący źródłem witamin z grupy B, kwasu foliowego czy karotenoidów [Machado da Rosa i Thys 2019; Conte i in. 2020].

W spełnieniu oczekiwań konsumentów istotne stało się stosowanie tych dodatków do żywności, które poprawiają wartość odżywczą oraz cechy organoleptyczne produktu. Do wypieku bezglutenowych produktów piekarskich używane są strukturotwórcze dodatki do żywności z grupy hydrokoloidów, emulgatory lub substancje konserwujące, hamujące rozwój mikroorganizmów, a tym samym wpływające na to, aby produkt dłużej zachował świeżość. Źródłem informacji o składnikach odżywczych, alergizujących i składzie surowcowym w produktach bezglutenowych, w tym zawartości dodatków do żywności lub ewentualnej obecności glutenu, są etykiety. Informacje w nich zawarte powinny być podane w sposób czytelny i zrozumiały dla konsumenta. Dlatego celem pracy była ocena rodzaju dodatków do żywności w wybranych grupach produktów bezglutenowych, obecnych na rynku, na podstawie wykazu składników umieszczonych na etykiecie produktu.

Materiał i metody badań

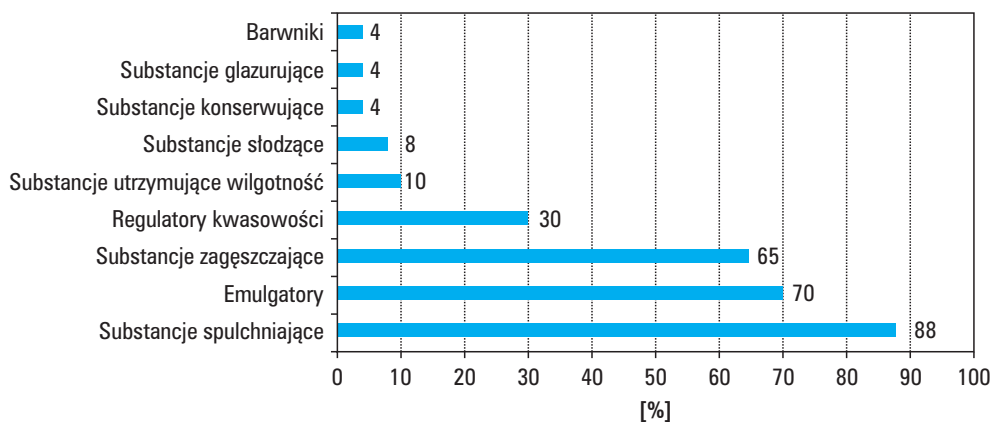
Przeprowadzono ocenę 105 etykiet wybranych produktów bezglutenowych, dostępnych w trzech sieciach handlowych na terenie Warszawy oraz w czterech polskich sklepach internetowych specjalizujących się w sprzedaży żywności bezglutenowej. Wszystkie produkty posiadały na etykiecie znak przekreślonego kłosa. Pochodziły one od różnych producentów i zostały przypisane do trzech grup produktów bezglutenowych, tj. wyrobów ciastkarskich i cukierniczych (40 produktów), pieczywa (37 produktów) oraz mąk i mieszanek stosowanych do wypieku chleba i ciast (28 produktów). Wśród wyrobów ciastkarskich i cukierniczych znalazły się m.in. biszkopty, kruche ciastka lub rogaliki, herbatniki, chrupki, wafelki. Natomiast mieszanki bezglutenowe były przeznaczone przede wszystkim do wypieku muffinek, babeczek, ciasta czekoladowego, chleba razowego, ryżowego i ciemnego.

Wyniki i dyskusja

Ocena zawartości dodatków do żywności w wyrobach ciastkarskich i cukierniczych bezglutenowych

Na etykietach 40 ocenianych produktów z tej grupy wśród dodatków do żywności stwierdzono obecność substancji spulchniających i zagęszczających, substancji konserwujących i glazurujących, substancji słodzących i utrzymujących wilgotność, emulgatorów, regulatorów kwasowości oraz barwników (ryc. 1). Substancje spulchniające były obecne w ok. 88% produktów tej grupy, najczęściej w postaci węglanów

sodu (ok. 85%), m.in. E 500(II), czyli wodorowęglanu sodu (sody oczyszczonej) – głównego składnika proszku do pieczenia. Utrzymuje on odpowiednie pH wyrobu, a ze względu na wydzielanie dużych ilości gazowego dwutlenku węgla pod wpływem temperatury i w kontakcie z innymi substancjami pozwala, aby wyrób uzyskał pożądaną objętość i odpowiednią teksturę. W skład proszku do pieczenia wchodzi także węglany amonu (E 503) i difosforany (E 450), które działają przeciwbrylająco i poprawiają sypkość produktów. Dodatki te były składnikami etykiet ok. 23% ocenianych wyrobów ciastkarskich i cukierniczych bezglutenowych.



Ryc. 1. Zawartość rodzaju dodatków do żywności w produktach ciastkarskich i cukierniczych bezglutenowych

Fig. 1. The content of the type of food additives in gluten-free pastry and confectionery products

Kolejną grupę dodatków, występującą w ok. 70% ocenianych wyrobów, stanowiły emulgatory. Pozwalają one w tych produktach utrzymać wilgotność, aby mogły dłużej zachować trwałość, nie tracąc wody, ograniczyć krystalizację tłuszczu oraz poprawić płynność mas czekoladowych [Szuhaj 1983]. Funkcję emulgatorów w ocenianych wyrobach pełniło 8 różnych substancji. Najczęściej wymienianym emulgatorem, na etykietach tych produktów, była lecytyna sojowa. Występowała ona w składzie ok. 48% zakupionych wyrobów ciastkarskich i cukierniczych bezglutenowych. Pozyskiwana z oleju sojowego, jest ona akceptowanym przez konsumentów dodatkiem również ze względu na swoje właściwości lecznicze. Jest ona wykorzystywana w preparatach stosowanych głównie u osób starszych w zaburzeniach pamięci czy nadmiernej pobudliwości nerwowej [Nowak 2011].

Około 23% z ocenianych produktów zawierało mono- i diglicerydy kwasów tłuszczowych, ok. 10% polirycynooleinian poliglicerolu (E 476), a ok. 5% mono- i diglicerydy kwasów tłuszczowych estryfikowanych kwasem mono- i diacetylowinowym.

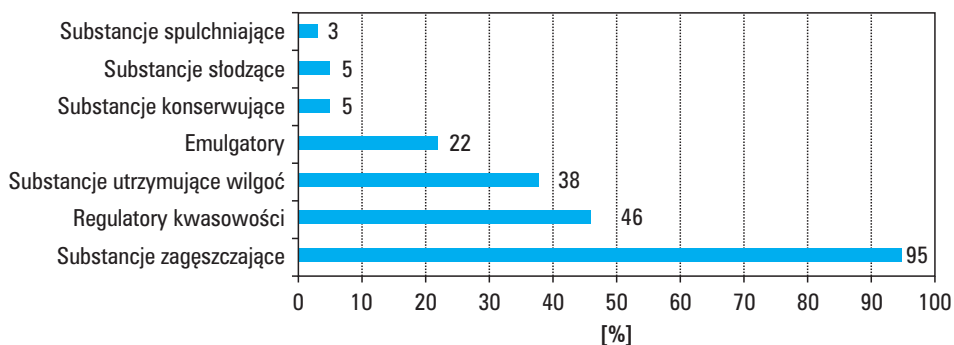
Z kolei w ok. 3% wyrobów rolę emulgatorów odgrywały estry kwasów tłuszczowych i poliglicerolu, mono- i diglicerydy kwasów tłuszczowych estryfikowane kwasem mlekowym oraz lecytyna rzepakowa. Lecytyna deklarowana na liście składników jako dodatek o symbolu E 322 pełni także funkcję środka przeciwpyłającego i dyspergującego w proszkowych koncentratkach spożywczych oraz przeciwutleniacza, który chroni β -karoten zawarty w tłuszczach lub środka ułatwiającego wyrabianie i formowanie ciasta na etapie jego przygotowania [Ławrowski 2018].

Trzecią grupę substancji dodatkowych obecną na etykietach wyrobów ciastkarskich i cukierniczych bezglutenowych stanowiły substancje zagęszczające (ok. 65%). W składzie ok. 45% badanych produktów występowała guma guar (E 412), w ok. 15% guma ksantanowa (E 415), w ok. 8% mączka chleba świętojańskiego (E 410) i pektyny (E 440), a w ok. 3% agar (E 406) i guma arabska (E 416). Guma guar i ksantanowa należą do najczęściej występujących dodatków w żywności bezglutenowej, zapewniających im właściwą strukturę oraz odpowiednią kleistość, lepkość i konsystencję, za którą w tradycyjnych produktach odpowiada gluten. Dodanie ich do produktów bezglutenowych wiąże się z potrzebą minimalizowania niepożądanych właściwości gotowego wyrobu, takich jak suchość, twardość, tendencja do kruszenia lub czerstwienia. Guma guar i guma ksantanowa pełnią także funkcję emulgatorów, przyczyniając się do spajania wody z tłuszczami i zapobiegając ich rozwarstwianiu oraz są doskonałymi węglowodanowymi zamiennikami tłuszczu. Gumę ksantanową charakteryzuje znakomita termostabilność, dobra rozpuszczalność i stabilność w środowisku zasadowym i kwasowym, odporność na działanie enzymów oraz wysoka lepkość wodnych roztworów przy niskim zastosowanym jej stężeniu [Zychnowska i in. 2015]. Z kolei guma guar w produkcji pieczywa i wyrobów ciastkarskich, pełniąc funkcję stabilizatora i zagęstnika, wpływa na większą wydajność ciasta, lepszą jego podatność na obróbkę i rozciągliwość, poprawia porowatość i miękkość ciasta oraz przedłuża czas zachowania świeżości [Słowik 2015].

Regulatory kwasowości występowały w składzie ok. 30% produktów z tej kategorii, a wśród nich w największej ilości kwas cytrynowy (E 330) (ok. 20%), który wspomaga także aktywność wielu przeciwutleniaczy oraz obniża aktywność enzymów powodujących brązowienie owoców i produktów owocowych. W ok. 10% analizowanych produktów były obecne substancje utrzymujące wilgotność w postaci glicerolu (E 422), który oprócz zapewnienia wyrobom cukierniczym miękkości, zapobiega również procesom krystalizacji. Rolę substancji słodzących tylko w ok. 8% ocenianych produktów odgrywały maltitol (E 965) i sorbitol (E 420). Natomiast substancje konserwujące (sorbinian potasu – E 202), hamujące wzrost drożdży i pleśni, jak i substancje glazurowane (szelak – E 904) oraz barwniki (annato – E 160b) zawarte były w 4% ocenianych wyrobów cukierniczych. Analiza etykiet wykazała, że w składzie 2 produktów z tej grupy, tj. w biszkoptach z galaretką oraz w torcikach z konfiturą, zastosowano najwięcej spośród wymienionych rodzajów dodatków do żywności (5 spośród 9 obecnych w składzie).

Ocena zawartości dodatków do żywności w pieczywie bezglutenowym

Pieczywo jest najczęściej kupowaną przez respondentów grupą produktów bezglutenowych [Marszałek 2017]. Wśród dodatków do żywności w grupie 37 produktów z tej kategorii tylko dwa produkty nie zawierały na etykiecie informacji o obecności substancji zagęszczających (ryc. 2). Substancje te należały do najczęściej wymienianych dodatków – stwierdzono ich występowanie w ok. 95% analizowanych produktów. Najczęściej deklarowano obecność hydroksypropylometylocelulozy (ok. 76%), gumy ksantanowej (ok. 65%) i gumy guar (ok. 27%). Chleb królewski ciemny i chleb słonecznikowy bezglutenowy były tymi produktami, w których składzie stwierdzono także użycie mączki chleba świętojańskiego, czyli gumy karobowej (E 410). Dodatki te mogą pełnić funkcję zbliżoną do glutenu lub posiadać podobne właściwości funkcjonalne. Z ich udziałem można otrzymać recepturę koncentratu chleba bezglutenowego, na bazie której możliwe byłoby otrzymanie pieczywa o właściwościach sensorycznych i fizykochemicznych zbliżonych do pieczywa tradycyjnego.



Ryc. 2. Zawartość rodzaju dodatków do żywności w pieczywie bezglutenowym

Fig. 2. The content of the type of food additives in gluten-free bread

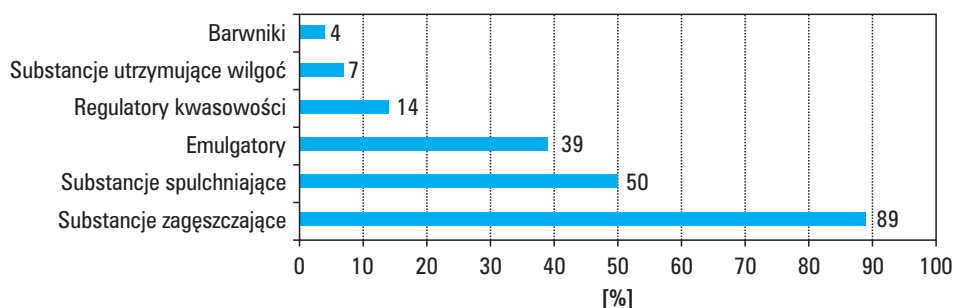
Na opakowaniach ok. 46% analizowanego pieczywa bezglutenowego znajdowały się regulatory kwasowości, m.in. kwas winowy (334) (ok. 19%) oraz kwas cytrynowy (E 330) (ok. 11%). Zbliżoną procentową zawartość tych kwasów w pieczywie podawali także Roman i in. [2019].

W składzie ok. 38% ocenianego pieczywa bezglutenowego występowały substancje utrzymujące wilgotność, a w ok. 22% stwierdzono obecność emulgatorów, m.in. mono- i diglicerydów kwasów tłuszczowych oraz w chlebie rustykalnym ciemnym – lecytyny słonecznikowej. Obecność tego fosfolipidu w chlebie pszennym, w porównaniu z jego odpowiednikiem bez dodatków, wpłynęła na zmniejszenie twardo-

ści i ściśliwości mięksiszu, zwolnienie tempa jego czerstwienia oraz większą objętość bochenków [Fik 2004]. Użycie glicerolu jako substancji utrzymującej wilgotność deklarowano częściej w chlebach niż w bułkach. Z kolei udział substancji słodzących i konserwujących był niewielki i dotyczył zaledwie 2 produktów. Nie odnotowano przypadków użycia substancji glazurujących i barwników. W porównaniu z bezglutenowymi wyrobami ciastkarskimi i cukierniczymi w pieczywie bezglutenowym stwierdzono niewielką ilość środków spulchniających. Węglany sodu znalazły się na etykietach tylko jednego ocenianego produktu. Zadawalające efekty struktury i objętości pieczywa osiągnane w procesie technologicznym sprawiają, że nie ma konieczności stosowania dodatków wspomagających to działanie.

Ocena zawartości dodatków do żywności w mąkach i mieszankach bezglutenowych stosowanych do wypieku chleba i ciast

Analiza artykułów tej grupy wykazała, że na ich etykietach deklarowano obecność 6 rodzajów dodatków do żywności. Najbardziej znaczącą grupę stanowiły substancje zagęszczające (ok. 89%) (ryc. 3), podobnie jak w grupie pieczywa bezglutenowego, a wśród nich ok. 43% przypadło hydroksypropylometylocelulozie (E 464). Substancja ta zwiększa spojność produktu, zmniejszając jego podatność na kruszenie, oraz umożliwia lepsze wiązanie wody przez ciasto. W składzie 5 ocenianych produktów występowała także guma guar i guma ksantanowa.



Ryc. 3. Zawartość rodzaju dodatków do żywności w mąkach i mieszankach bezglutenowych stosowanych do wypieku chleba i ciast

Fig. 3. The content of the type of food additives in flours and gluten-free mixtures used for baking bread and cakes

Połowa mieszanek bezglutenowych stosowanych do wypieku ciast i chleba zawierała substancje spulchniające reprezentowane przez węglany sodu i difosforany. W grupie 28 etykiet analizowanych produktów stwierdzono także obecność emulga-

torów (ok. 39%). Były to przede wszystkim mono- i diglicerydy kwasów tłuszczowych (5 produktów), lecytyna słonecznikowa (4 produkty) i sojowa (2 produkty). Regulatory kwasowości były obecne na etykietach 4 produktów, m.in. mieszanek uniwersalnych stosowanych do wypieku chleba. Najmniej liczną grupę dodatków do żywności umieszczaną przez producentów na etykiecie stanowiły substancje utrzymujące wilgotność i barwniki. W dwóch artykułach typu mieszanka do wypieku ciasta stwierdzono obecność sorbitolu, a w mieszance do wypieku muffinek były obecne karoteny (E 160a). Na etykiecie żadnego z tej grupy produktów nie znaleziono w składzie informacji o zawartości substancji słodzących, glazurujących i konserwujących. Obecność substancji zagęszczających, spulchniających czy emulgatorów niejednokrotnie poprawia jakość ciasta i umożliwia spożywanie chleba przez osoby cierpiące na celiakię, do produkcji którego zastosowano mąkę pochodzenia bezglutenowego [Bubis i Przetaczek-Rożnowska 2016]. Zamienniki glutenu mogą stabilizować jakość ciasta, wpływać na właściwości reologiczne oraz cechy organoleptyczne przygotowanego pieczywa.

Wnioski

Ważnym źródłem informacji o zawartości rodzaju dodatków do żywności w składzie produktów, m.in. bezglutenowych, zakupionych przez konsumentów, są etykiety. Na ich podstawie dokonano oceny rodzaju dodatków do żywności w wybranych produktach bezglutenowych, opatrzonych znakiem przekreślonego kłosa, przypisanych do trzech grup, tj. wyrobów ciastkarskich i cukierniczych, pieczywa oraz mąk i mieszanek stosowanych do wypieku chleba i ciast. Wśród dodatków były obecne substancje stabilizujące, zagęszczające, emulgujące, konserwujące, regulatory kwasowości i barwniki. Substancje zagęszczające były najczęściej występującą grupą dodatków do żywności w składzie wszystkich ocenianych produktów (od ok. 65 do 95%). Natomiast udział w analizowanych produktach bezglutenowych był najmniejszy (od ok. 4 do 5%) w odniesieniu do substancji konserwujących, glazurujących i słodzących oraz barwników. Etykiety wyrobów ciastkarskich i cukierniczych zawierały najwięcej (9 rodzajów) dodatków, a mąki i mieszanki stosowane do wypieku chleba i ciast najmniej dodatków do żywności (6 rodzajów). W grupie wyrobów ciastkarskich i cukierniczych najczęściej stosowane były substancje spulchniające (węglany sodu), a w dwóch pozostałych grupach – substancje zagęszczające (hydroksypropylometyloceluloza, guma guar i guma ksantanowa). Dzięki dodatkom do żywności produkty charakteryzują się odpowiednią teksturą, wilgotnością lub okresem przydatności do spożycia. Zamieszczenie w składzie produktów bezglutenowych informacji o ich rodzaju i ilości ułatwia dokonanie zakupu, zarówno osobom poszukującym żywności bezpiecznej do stosowania w diecie bezglutenowej, jak i tym, które preferują tzw. czystą etykietę.

Literatura

- Bubis E., Przetaczek-Rożnowska I. 2016. Gluten i choroby wynikające z jego nietolerancji. *Kosmos*, 65, 2, 293–302.
- Conte P., Del Caro A., Urgeghe P.P., Petretto G.L., Montanari L., Piga A., Fadda C. 2020. Nutritional and aroma improvement of gluten-free bread: is bee pollen effective? *LWT – Food Science and Technology*, 118, 108711.
- Dittfeld A., Gwizdek K., Parol D., Michalski M. 2018. Dieta bezglutenowa – charakterystyka grup docelowych. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 72, 227–239.
- Fik M. 2004. Czerstwienie pieczywa i sposoby przedłużania jego świeżości. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2, 39, 5–22.
- Kajzer M., Diowksz A. 2019. Dieta bezglutenowa – ograniczenia, ale i szanse dla sektora piekarskiego. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*, 2, 36–39.
- Kozłowska M. 2019. Ocena stosowania suplementów diety zawierających ekstrakty roślinne. *Przegląd badań z zakresu żywienia i technologii żywności*. Wyd. Naukowe Tygiel, Lublin, 76–83.
- Krzyško-Łupicka T., Kręcidło M., Kręcidło Ł. 2016. Barwniki w żywności a zdrowie konsumentów. *Kosmos*, 65, 4, 543–552.
- Ławrowski P. 2018. Lecytyna. Ważny dodatek w produkcji mas czekoladowych. *Cukiernictwo i Piekarstwo*, 3, 48.
- Machado da Rosa C., Thys R.C.S. 2019. Cricket powder (*Gryllus assimilis*) as a new alternative protein source for gluten-free breads. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 56, 102180.
- Marszałek A. 2017. Badanie poziomu wiedzy oraz opinii konsumentów będących na diecie bezglutenowej na temat produktów wchodzących w jej skład. *Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu*, 494, 143–161.
- Michota-Katuliska E., Zegan M., Leydy K. 2017. Zasadność stosowania diety bezglutenowej. *Medycyna Rodzinna*, 20, 4, 259–264.
- Nowak A. 2011. Nasiona soi zwyczajnej – cenny surowiec dietetyczny i leczniczy. *Kosmos*, 60, 1–2, 179–187.
- Pilarski K., Pilarska A.A. 2019. Czym właściwie są dodatki do żywności? *Food Forum*, 2, 30, 112–114.
- Roman L., Belorio M., Gomez M. 2019. Gluten-free breads: the gap between research and commercial reality. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18, 690–702.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności (Dz. U. EU L 354/16).
- Rybicka I., Gliszczyńska-Świągło A. 2016. Niedobory składników odżywczych w diecie bezglutenowej. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 97, 3, 183–186.
- Słowik E. 2015. Guma guar – właściwości prozdrowotne i polepszające jakość pieczywa. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 63, 09, 12–15.
- Szuhaj B.F. 1983. Lecithin production and utilization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60, 306–309.

- Ścibor K., Ostrowska-Nawarycz L., Kopański Z., Brukwicka I., Uracz W., Maslyak Z., Sklyarov I. 2015. Nietolerancja glutenu problemem zdrowotnym XXI wieku. *Journal of Clinical Healthcare*, 1, 18–24.
- Zychnowska M., Onacik-Gür S., Krygier K. 2015. Właściwości i możliwości wykorzystania zamienników tłuszczów dostępnych na rynku. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 96, 1, 42–50.

Summary

An assessment of the type of food additives was carried out in selected gluten-free products based on the information on the labels. These products were divided into three groups, i.e. pastry and confectionery products, bread as well as flours and mixtures used for baking bread and cakes. The confectionery labels contained the biggest and the flours and mixtures used for baking bread and cakes the least amount of food additives. Thickening agents constituted a large share in the evaluated product groups. In turn, preservatives, glazing and sweeteners as well as dyes were present in an amount of 4 to 5% of the evaluated products. This may indicate that food producers are following the so-called 'clean label'.

Kompleksy białkowo-ramnolipidowe jako potencjalne stabilizatory w układach emulsyjnych

Diana Mańko-Jurkowska¹, Ewa Domian², Agata Górską¹

¹ Katedra Chemii, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

² Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Instytut Nauk o Żywności,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Układy emulsyjne to nośniki, które mogą być wykorzystywane w celu wprowadzania substancji bioaktywnych do żywności. Stabilność tego typu systemów jest kluczowym parametrem determinującym ich użyteczność. Celem niniejszej pracy było wykazanie, że kompleksy białkowo-biosurfaktantowe to potencjalnie wysoce efektywne stabilizatory układów emulsyjnych. W rozdziale opisano pochodzenie, budowę chemiczną oraz właściwości wybranego biosurfaktanta (ramnolipidu), a także jego zdolność emulgującą względem różnych substratów hydrofobowych. Zwrócono szczególną uwagę na wpływ warunków środowiskowych (temperatura, pH, siła jonowa) na stabilność ramnolipidowych układów koloidalnych oraz przedstawiono przykładowe sposoby interakcji białko-ramnolipid na granicy faz opisane w literaturze. Potencjał ramnolipidu do tworzenia stabilnych układów emulsyjnych wykazano również w oparciu o dane literaturowe dla różnych systemów koloidalnych, do których został on wprowadzony.

Słowa kluczowe: biosurfaktanty • ramolipidy • systemy dostarczania • emulsje • stabilizatory

Wstęp

Współczesne wyzwania technologii wytwarzania żywności dotyczą m.in. sposobu wprowadzania do niej składników pochodzenia naturalnego, których spożycie pozytywnie wpływa na funkcjonowanie organizmu, a także ogranicza ryzyko wystąpienia chorób cywilizacyjnych. Hydrofobowe substancje bioaktywne o istotnym znaczeniu biologicznym, np. polifenole, karotenoidy, flawonoidy, fitosterole czy

witaminy, mogą być wprowadzane do żywności jako składniki układów zdyspergowanych, np. liposomów, nanoemulsji czy nanocząstek stanowiących systemy dostarczania i kontrolowanego uwalniania substancji biologicznie aktywnych (ang. *delivery systems*) [Sagalowicz i Leser 2010, MacClements 2015]. Systemy tego typu mają wielokierunkowe działanie zapewniające w szczególności ochronę nutraceutyków podczas procesu produkcji, przechowywania i dystrybucji żywności, zwiększenie ich biodostępności, stabilności (chemicznej i fizycznej), przyswajalności, poprawę właściwości sensorycznych, jak również możliwość ich kontrolowanego uwalniania w odpowiednim miejscu w przewodzie pokarmowym przy jednoczesnym zapewnieniu optymalnego czasu ich działania [Aditya i in. 2017]. Wykorzystanie układu emulsyjnego w roli *delivery system* wymaga przede wszystkim doboru odpowiedniego emulgatora (lub ich mieszaniny), który zapewni nie tylko stabilność systemu, ale także zwiększy efektywność jego działania.

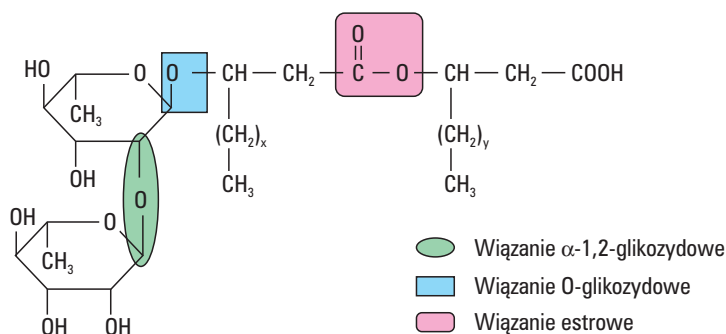
Istnieje wiele rodzajów emulgatorów, które mogą być używane w produktach spożywczych, wśród nich można wymienić m.in. polisacharydy (np. modyfikowana skrobia, pektyny), białka (np. kazeina, serwatka), fosfolipidy czy surfaktanty o małej masie cząsteczkowej [Li i in. 2018]. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się obecnie biosurfaktanty – związki powierzchniowo czynne (ZPC) pochodzenia naturalnego. Naturalne ZPC są biodegradowalne, nietoksyczne, kompatybilne biologicznie i środowiskowo. W produktach spożywczych wykorzystywane są zazwyczaj surfaktanty pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, takie jak np. lecytyna czy saponiny. Coraz więcej badań naukowych skupia się jednak na możliwości praktycznego wykorzystywania również biosurfaktantów drobnoustrojowych ze względu na ich wyjątkową stabilność w zmiennych warunkach środowiskowych, korzystne właściwości fizykochemiczne i użytkowe, a także dodatkowe właściwości biologiczne [Ranasalva i in. 2015].

Hipotetycznie układy koloidalne stabilizowane kompleksami białkowo-biosurfaktantowymi mogłyby być wykorzystywane w celu wprowadzania składników biologicznie czynnych do klasycznych matryc żywnościowych. Poznanie charakteru oddziaływań białko-biosurfaktant na granicy faz bezpośrednio powiązanych ze stabilnością i właściwościami emulsji w skali makro wymaga jednak badań. Celem niniejszej pracy było zatem podkreślenie potencjału emulgującego wybranego biosurfaktantu (ramnolipidu) w oparciu o dane literaturowe dotyczące jego właściwości fizykochemicznych i użytkowych, wyjaśnienie możliwych sposobów interakcji tego związku z białkami na granicy faz oraz przedstawienie przykładów efektywnego działania stabilizującego kompleksów białkowo-ramnolipidowych w różnego typu układach zdyspergowanych.

Pochodzenie i budowa ramnolipidów a ich właściwości fizykochemiczne i emulgujące

Ramnolipidy (RL) to związki powierzchniowo czynne wytwarzane przez bakterie z rodzaju *Pseudomonas* [Pornsunthorntawee i in. 2010]. Ze względu na swoje mikrobiologiczne pochodzenie są wysoce biodegradowalne, biokompatybilne środowiskowo, nietoksyczne, aktywne biologicznie, a ich właściwości pozostają stabilne nawet w ekstremalnych warunkach temperatury, pH czy zasolenia środowiska.

Ramnolipidy należą do grupy niskocząsteczkowych biosurfaktantów glikolipidowych [Ranasalva i in. 2015]. Występują w dwóch formach: mono- i di-, które różnią się liczbą cząsteczek ramnozy stanowiących część hydrofilową związku. Fragment hydrofobowy cząsteczki to najczęściej jeden lub dwa łańcuchy α -alkilo- β -hydroksykwasów połączone z częścią hydrofilową wiązaniem glikozydowym [Krzyczkowska i Białecka-Florjańczyk 2012] (ryc. 1). Bakterie syntetyzują ramnolipidy w postaci mieszaniny różnych homologów formy monoRL i diRL. Skład jakościowy i ilościowy mieszaniny wpływa na jej właściwości fizykochemiczne, a uzależniony jest przede wszystkim od gatunku i szczepu producenta oraz warunków hodowli.



Ryc. 1. Wzór strukturalny cząsteczki diramnolipidu i charakterystyczne typy wiązań występujące w cząsteczce związku

Fig. 1. Chemical structure of dirhamnolipid and characteristic types of bonds occurring in its molecule

W związku z obecnością grupy karboksylowej na końcu cząsteczki ramnolipidy należą do grupy anionowych ZPC. W roztworach wodnych dysocjują na aniony powierzchniowo czynne i kationy wodorowe, przy czym stopień dysocjacji uzależniony jest od pH roztworu. Ze względu na amfifilową budowę cząsteczki biosurfaktanty gromadzą się na granicy różnych faz. Ramnolipidy cechują się szczególnie wysoką aktywnością powierzchniową (obniżają napięcie powierzchniowe wody od 71,8 do 25–30 mN · m⁻¹ [Lang i Wullbrandt 1999]) i międzyfazową (redukcją napięcie międ-

dzyfazowe heksadekan/woda od $43 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ do wartości około $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), a także wyjątkowo niskimi wartościami krytycznego stężenia micelizacji ($1\text{--}200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [Müller i in. 2012]).

W związku z wysoką aktywnością na granicy faz ciecz/ciecz ramnolipidy mogą być wykorzystywane w roli emulgatorów i stabilizatorów emulsji. Film międzyfazowy utworzony przez cząsteczki biosurfaktanta zaadsorbowane na kroplach fazy zdyspergowanej stanowi barierę elektrostatyczną zabezpieczającą układ przed różnymi mechanizmami destabilizacji (zwłaszcza koalescencji cząstek fazy rozproszonej).

Lovaglio i in. [2011] badali właściwości emulgujące ramnolipidu oraz stabilność emulsji wybranych substancji hydrofobowych (benzen, olej sojowy, oczyszczona nafta) w wodnych roztworach ramnolipidu w zakresie pH od 3 do 9. Na podstawie przeprowadzonych badań zauważyli istotny wpływ odczynu środowiska na tworzenie i stabilność badanych emulsji typu olej w wodzie. Najwyższą aktywność emulgacyjną RL zanotowali przy podwyższonym pH w układzie. Autorzy podkreślili fakt, iż ramnolipid jako anionowy surfaktant o stałej kwasowości (pKa) równej 5,6 wykazuje korzystniejsze właściwości powierzchniowe, międzyfazowe oraz objętościowe przy pH wyższym niż 5,6 – to znaczy wtedy, gdy w układzie dominuje postać zjonizowana związku. Porównali oni również aktywność emulgacyjną ramnolipidu wobec trzech hydrofobowych substratów po 24 godzinach od sporządzenia emulsji (E_{24}) przy różnym pH z aktywnością powszechnie wykorzystywanego w przemyśle surfaktantu syntetycznego – dodecylosiarczanu sodu (SDS). Z przeprowadzonych badań wynika, że RL wykazuje porównywalną lub wyższą niż SDS aktywność emulgacyjną od wartości pH około 4 dla benzenu, 5 dla oleju sojowego i 6 dla oczyszczonej nafty. Maksymalną aktywność RL w przypadku wszystkich badanych substratów zanotowano w warunkach zasadowych. Według autorów, ramnolipid prezentuje bardzo dobre właściwości emulgujące i mógłby być efektywnym zamiennikiem syntetycznych surfaktantów w wielu procesach przemysłowych [Lovaglio i in. 2011].

Bai i MacClements [2016] badali zdolność ramnolipidu do tworzenia i stabilizacji nanoemulsji. Podkreślili, że właściwości emulgujące surfaktantów są ściśle związane z ich tendencją do gromadzenia się na granicy faz woda–olej, a tym samym efektywnością w redukcji napięcia międzyfazowego. W wytworzonych nanoemulsjach, w których fazę olejową stanowiły trójglicerydy o średniej długości łańcucha (MCT, ang. *medium chain triglycerides*), zaobserwowali gwałtowny spadek napięcia międzyfazowego wraz ze wzrostem stężenia RL. Ponadto zanotowali stabilność na agregację kropli oleju pokrytych ramnolipidem w zakresie pH 5–9, temperatury 20–90°C oraz stężenia chlorku sodu $< 100 \text{ mM}$. Agregację zaobserwowano w kwaśnym pH (od 2 do 4) oraz przy wysokiej sile jonowej (200–500 mM NaCl). Bai i MacClements udowodnili, że wysokie stężenie soli sprzyja agregacji cząstek fazy rozproszonej ze względu na gromadzenie się przeciwjonów wokół naładowanych

kropli oleju, co powoduje zmniejszenie elektrostatycznych oddziaływań odpychających między nimi. Krople pokryte zaadsorbowaną warstwą RL w neutralnym i zasadowym pH obdarzone są znacznym ładunkiem ujemnym, którego ilość zmniejsza się wraz ze spadkiem pH roztworu. Według autorów, stabilizacja kropelek oleju w badanym układzie emulsyjnym jest wynikiem działania sił odpychających pomiędzy zaadsorbowanymi na ich powierzchni cząsteczkami anionowego RL, co potwierdziły m.in. wyniki pomiarów potencjału elektrokinetycznego (ζ ok. -76 mV) [Bai i MacClements 2016].

Li i in. [2018] porównali właściwości emulgujące ramnolipidu i saponiny w skoncentrowanych układach, w których fazę olejową również stanowił MCT (50 wt %). Autorzy zaobserwowali m.in. zmniejszenie średniej średnicy kropelek fazy rozproszonej (d) oraz zwiększenie lepkości i stabilności emulsji wraz ze wzrostem stężenia biosurfaktanta, jak również wyższą efektywność tworzenia skoncentrowanych emulsji w przypadku ramnolipidu ($d = 350\text{--}800$ nm) niż saponiny ($d = 700\text{--}1300$ nm). Li i in. przeanalizowali też wpływ warunków środowiskowych na stabilność badanych emulsji. Zanotowali niewielkie zmiany średniej średnicy cząstek fazy rozproszonej oraz potencjału elektrokinetycznego skoncentrowanych emulsji ramnolipidu w szerokim przedziale temperatury ($30\text{--}90^\circ\text{C}$), co świadczyło o ich stabilności na koalescencję. Z kolei badając zmiany potencjału elektrokinetycznego emulsji w funkcji pH, zaobserwowali przejście od ujemnych wartości dla emulsji o pH = 8 (ζ ok. -30 mV) do bliskich zera dla emulsji o pH = 2. Przy czym najbardziej gwałtowny wzrost potencjału rozpoczął się od wartości pH odpowiadającej pKa związku. W przedziale pH 5–8 średnia średnica cząstek utrzymywała się na względnie stałym poziomie (ok. 300 nm) i nie odnotowano wydzielania się fazy rozproszonej. Intensywne kremowanie emulsji widoczne było przy niskim pH, gdy większość cząsteczek RL występuje w formie niezdysocjowanej (potencjał elektrokinetyczny bliski zera) i krople oleju łączą się w większe agregaty (flokulacja), ponieważ siły przyciągające pomiędzy nimi (m.in. oddziaływania van der Waalsa) są większe niż odpychanie elektrostatyczne.

Stabilność skoncentrowanych emulsji ramnolipidowych zmieniała się również w zależności od siły jonowej. Przy niskim stężeniu chlorku sodu (< 200 mM) nie zanotowano separacji faz (niewielki wzrost potencjału elektrokinetycznego, $d \sim 800$ nm). Z kolei w zakresie $200\text{--}500$ mM NaCl zaobserwowano gwałtowny wzrost średniej średnicy cząstek fazy rozproszonej (od 800 do 1300 nm) oraz potencjału elektrokinetycznego (od -45 do -5 mV). Wraz ze wzrostem siły jonowej zmniejszały się siła i zakres odpychania elektrostatycznego między kropelkami rozproszonej fazy olejowej z zaadsorbowanymi cząsteczkami RL na powierzchni. Ujemnie naładowane grupy emulgatora pokrywającego krople fazy rozproszonej były neutralizowane zwiększającą się ilością przeciwnionów w układzie. Otrzymane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że głównym mechanizmem stabilizacji w badanych emulsjach jest odpychanie elektrostatyczne [Li i in. 2018].

Oddziaływania białko–ramnolipid na granicy faz woda–powietrze

Badanie oddziaływań białko–biosurfaktant na granicy faz woda–powietrze umożliwia zrozumienie mechanizmów działania surfaktantów jako substancji zdolnych do denaturacji i solubilizacji białek, dostarcza informacji dotyczących sposobu wiązania surfaktantów z białkami oraz rzuca światło na możliwy charakter interakcji białko–biosurfaktant w bardziej złożonych układach, takich jak np. emulsje.

Sánchez i in. [2008] przy użyciu różnych technik badali oddziaływania diramnolipidu wyizolowanego z mieszaniny syntetyzowanej przez *Pseudomonas aeruginosa* z białkiem globularnym – albuminą surowicy bydlęcej (BSA). Metodą izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego określili sposób wiązania RL do badanego białka, wykazując, że jedna lub dwie cząsteczki ramnolipidu w postaci monomerycznej wiążą się z wysokim powinowactwem z jedną cząsteczką albuminy. Niski współczynnik wiązania ($n = 1-2$) prawdopodobnie wynika z wysokiej tendencji diRL do samooagregacji oraz odpychania elektrostatycznego pomiędzy cząsteczkami ZPC i białka, które w warunkach pomiaru ($\text{pH} = 7$) były obdarzone ładunkiem ujemnym. Autorzy zauważyli ponadto, że niezależnie od tego, czy BSA wiąże się do monomerycznej, czy zagregowanej formy ZPC, to proces ten jest egzotermiczny ($\Delta H < 0$) i napędzany entropowo ($\Delta S > 0$).

Sánchez i in. [2008] określili sposób wiązania białka z ramnolipidem również na podstawie analizy zmian napięcia powierzchniowego wodnych roztworów ramnolipidu oraz mieszanin ramnolipid–białko w funkcji stężenia ZPC (przy zmieniającym się stężeniu białka). Im wyższe było stężenie białka w roztworze, tym większy był przedział stężenia biosurfaktanta, dla którego wartości napięcia powierzchniowego praktycznie się nie zmieniały. W tym zakresie zachodziło wiązanie monomerów RL z białkiem (stężenie niezwiązanych cząsteczek związku było niemal zerowe, a tym samym nie wpływało na wartość napięcia powierzchniowego roztworu). Po „wysyceniu” białka cząsteczkami ramnolipidu obserwowano gwałtowny spadek napięcia powierzchniowego roztworu. Dodatkowo, wykorzystując metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz analizując widma FT-IR, Sánchez i in. [2008] zauważyli, że RL przesunęła temperaturę termicznego rozkładu albuminy w kierunku wyższych wartości, tym samym zwiększając stabilność termiczną białka, przy czym biosurfaktant w nieznacznym stopniu wpływa na natywną strukturę białka (struktura drugorzędowa BSA pozostała praktycznie nienaruszona) [Sánchez i in. 2008].

Özdemir i Sezgin [2006] badali oddziaływania keratyny wyekstrahowanej z piór kurzych z ramnolipidem na granicy faz woda–powietrze. Analizując zmiany napięcia powierzchniowego wodnych roztworów ramnolipidu oraz jego mieszanin z keratyną, udowodnili tworzenie kompleksów keratynowo-ramnolipidowych. Według autorów,

przy niskim stężeniu ramnolipidu w roztworze o pH równym 6,2 obdarzone ładunkiem dodatnim miejsca aktywne w cząsteczce keratyny oddziaływały elektrostatycznie z obdarzonymi ładunkiem ujemnym cząsteczkami biosurfaktanta, tworząc hydrofobowe kompleksy. Odzwierciedleniem tego faktu była wyższa aktywność powierzchniowa roztworów ramnolipidu z dodatkiem keratyny niż indywidualnych roztworów ramnolipidu czy keratyny. Jednak fakt „nakładania” się na siebie izoterm napięcia powierzchniowego przy wyższych stężeniach RL sugeruje kompetytywny charakter procesu adsorpcji. Pojedyncze cząsteczki ramnolipidu konkurują z kompleksami białko-biosurfaktant o miejsce na granicy faz. Przy niskim stężeniu ZPC tworzące się kompleksy białkowo-ramnolipidowe gromadzą się na powierzchni międzofazowej, jednak wraz ze wzrostem stężenia surfaktanta w fazie objętościowej roztworu zwiększa się ilość monomerów RL, a zmniejsza ilość kompleksów na granicy faz. W wyniku hydrofilizacji wcześniej utworzone kompleksy wycofują się do fazy objętościowej roztworu.

Özdemir i Sezgin [2006] badali również wpływ pH na aktywność powierzchniową kompleksów. Obniżenie pH w badanych układach z 6,2 do 5 skutkowało uzyskaniem niższych wartości napięcia powierzchniowego badanych roztworów. Wynika to z faktu, iż zmiana pH wpływa na udział procentowy zdysocjowanych cząsteczek RL. Przy pH~5 ponad 75% cząsteczek występuje w postaci niezdisocjowanej, więc RL zachowuje się jak surfaktant niejonowy, podczas gdy przy pH 6,2 około 75% cząsteczek jest zdeprotonowanych i obdarzonych ładunkiem ujemnym. Ramnolipid w postaci zdysocjowanej reaguje z dodatnio naładowanymi miejscami aktywnymi keratyny. Jednak przy pH równym 5 po „wysyceniu” białkiem cząstek ZPC obdarzonych ładunkiem ujemny zwiększa się udział oddziaływań hydrofobowych pomiędzy protonowanymi cząsteczkami RL o niejonowym charakterze. Wiąże się to przede wszystkim ze zmniejszeniem siły oddziaływań odpychających pomiędzy cząsteczkami biosurfaktanta, stąd też obserwowany spadek napięcia powierzchniowego badanych roztworów w całym zakresie stężeń ramnolipidu przy obniżonym pH [Özdemir i Sezgin 2006].

Ramnolipidy w układach zdyspergowanych

Układy emulsyjne stabilizowane obecnością biosurfaktanta potencjalnie mogłyby zostać wykorzystane jako *delivery systems* substancji bioaktywnych do żywności. W literaturze znaleźć można prace opisujące otrzymywanie i właściwości różnego rodzaju koloidalnych systemów dostarczania substancji bioaktywnych, do których wprowadzane są biosurfaktanty celem zwiększenia efektywności działania, potencjału aplikacyjnego i stabilności tych systemów.

Dai i in. [2018] opisali istotne zwiększenie wydajności kapsułkowania kurkuminy z 17,64% w nanocząstkach utworzonych przez zainę do 98,05% w kompleksowych

nanocząstkach zeina-ramnolipid. Obecność ramnolipidu zwiększyła również stabilność kurkuminy na ogrzewanie i naświetlanie promieniowaniem UV. Co więcej, w przypadku nanocząstek zeinowo-ramnolipidowych zanotowano znaczącą poprawę zdolności uwalniania kurkuminy *in vitro* w symulowanym przewodzie pokarmowym [Dai i in. 2018].

Z kolei Cheng i in. [2019] prowadzili badania nad możliwością wykorzystania ramnolipidów w liposomalnych systemach dostarczania składników bioaktywnych. Liposomy fosfolipidowe, do których włączyli cząsteczki ramnolipidu, cechowały się mniejszym rozmiarem, niższą polidispersyjnością oraz większą sferycznością w porównaniu z „czystymi” liposomami. Ponadto wykazywały długookresową stabilność środowiskową w szerokim zakresie pH (2–3 i 5–8) i siły jonowej (0–200 mM). Dodatek ramnolipidu poprawił funkcjonalność i stabilność badanego układu liposomalnego oraz jego zdolność do kapsułkowania substancji bioaktywnych. Prowadząc badania *in vitro* nad uwalnianiem kurkuminy, autorzy zanotowali zwiększenie jej stabilności termicznej i fotochemicznej po zamknięciu w kapsułkach liposomowo-ramnolipidowych. Włączenie biosurfaktanta do liposomów zwiększyło również wydajność i pojemność kapsułkowania oraz obniżyło szybkość uwalniania kurkuminy (tym samym umożliwiając dostarczenie jej do miejsca przeznaczenia) [Cheng i in. 2019].

Jako systemy dostarczania substancji bioaktywnych do żywności stosowane są również bardziej złożone układy wytwarzane w nanoskali. Wei i in. [2019] otrzymali kompozytowe nanocząstki złożone z białka (zeiny), biosurfaktanta (ramnolipidu) i alginianu glikolu propylenowego (PGA) do ochrony, stabilizacji i zwiększenia biodostępności resweratrolu (Res).

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia ramnolipidu zwiększała się grubość powłoki kompozytowych nanocząstek chroniących substancję biologicznie aktywną, zmniejszała się natomiast wartość potencjału elektrokinetycznego do wartości ok. -26 mV zapewniającej dostateczną ochronę cząstek przed agregacją, a tym samym wyższą stabilność układu. Ponadto wydajność kapsułkowania (EE, ang. *encapsulation efficiency*) zwiększyła się z 64,17% dla nanocząstek Z-PGA-Res do 84,11% dla Z-PGA-0,5RL-Res, przy czym dalszy wzrost stężenia RL powodował już spadek EE.

Badania stabilności fizycznej nanocząstek wykazały, że w obecności resweratrolu znacząco spada stabilność kompleksów zeina-PGA. Dodatek ramnolipidu w zakresie stężeń 0,25–0,50% (v/w) poprawiał stabilność nanocząstek zeina-PGA-Res, w przeciwieństwie do nadmiaru RL w układzie, który powodował gwałtowny spadek stabilności przypisywany efektowi mostkowania. Obecność ramnolipidu w badanych nanocząstkach kompozytowych znacznie zwiększyła również odporność resweratrolu na działanie temperatury i promieniowania UV, a także jego stabilność w trakcie uwalniania analizowanego *in vitro* w przewodzie pokarmowym [Wei i in. 2019].

Wnioski

Uwzględniając korzystne właściwości fizykochemiczne i emulgujące rhamnolipidu, jego stabilność w zmiennych warunkach środowiska, sposób oddziaływania z białkami m.in. na granicy faz woda–powietrze oraz skuteczność jego działania w różnego typu układach zdyspergowanych, można przyjąć, że kompleksy białkowo-rhamnolipidowe to potencjalnie efektywne stabilizatory emulsji, które mogłyby zostać wykorzystane w praktyce, np. jako *delivery systems* substancji bioaktywnych w przemyśle spożywczym.

Przegląd literaturowy zrealizowano w ramach wstępu do badań własnych finansowanych ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr 2019/03/X/ST4/00615

Literatura

- Aditya N.P., Gonzalez Espinosa Y., Norton I.T. 2017. Encapsulation systems for the delivery of hydrophilic nutraceuticals: Food application. *Biotechnology Advances*, 35, 450–457.
- Bai L., MacClements D.J. 2016. Formation and stabilization of nanoemulsions using biosurfactants: Rhamnolipids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 479, 71–79.
- Cheng C., Wu Z., McClements D.J., Zou L., Peng S., Zhou W., Liu W. 2019. Improvement on stability, loading capacity and sustained release of rhamnolipids modified curcumin liposomes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 183, 110460.
- Dai L., Li R., Wei Y., Sun C., Mao L., Gao Y. 2018. Fabrication of zein and rhamnolipid complex nanoparticles to enhance the stability and *in vitro* release of curcumin. *Food Hydrocolloids*, 77, 617–628.
- Krzyczkowska J., Białecka-Florjańczyk E. 2012. Biotechnologiczna synteza związków powierzchniowo czynnych i przykłady ich praktycznego zastosowania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4, 5–23.
- Lang S., Wullbrandt D. 1999. Rhamnose lipids – biosynthesis, microbial production and application potential. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 22–32.
- Li Z., Dai L., Wang D., Mao L., Gao Y. 2018. Stabilization and rheology of concentrated oil-in-water emulsions using natural emulsifiers: *Quillaja* saponins and rhamnolipids. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 66, 3922–3929.
- Lovaglio R.B., dos Santos F.J., Jafelicci M. Jr., Contiero J. 2011. Rhamnolipid emulsifying activity and emulsion stability: pH rules. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 85, 301–305.
- MacClements D.J. 2015. Nanoscale nutrient delivery systems for food applications: Improving bioactive dispersibility, stability, and bioavailability. *Journal of Food Science*, 80, 1602–1611.

- Müller M.M., Kügler J.H., Henkel M., Gerlitzki M., Hörmann B., Pöhnlein M., Syldatk C., Hausmann R. 2012. Rhamnolipids – next generation surfactants? *Journal of Biotechnology*, 162, 366–380.
- Özdemir G., Sezgin Ö.E. 2006. Keratin–rhamnolipids and keratin–sodium dodecyl sulfate interactions at the air/water interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 52, 1–7.
- Pornsunthorntawee O., Wongpanit P., Rujiravanit R. 2010. Rhamnolipid biosurfactants: Production and their potential in environmental biotechnology. In: *Biosurfactants. Advances in Experimental Medicine and Biology*, 672. Ed. R. Sen. Springer, New York, NY.
- Ranasalva N., Sunil R., Poovarasam G. 2015. Importance of biosurfactant in food industry. *Journal of Agriculture and Veterinary Science*, 7, 6–9.
- Sagalowicz L., Leser M.E. 2010. Delivery systems for liquid food products. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, 61–72.
- Sánchez M., Aranda F.J., Espuny M.J., Marqués A., Teruel J.A., Manresa Á., Ortiz A. 2008. Thermodynamic and structural changes associated with the interaction of a dirhamnolipid biosurfactant with bovine serum albumin. *Langmuir*, 24, 6487–6495.
- Wei Y., Yu Z., Lin K., Sun C., Dai L., Yang S., Mao L., Yuan F., Gao Y. 2019. Fabrication and characterization of resveratrol loaded zein-propylene glycol alginate-rhamnolipid composite nanoparticles: Physicochemical stability, formation mechanism and *in vitro* digestion. *Food Hydrocolloids*, 95, 336–348.

Summary

Emulsion systems are carriers that can be used to introduce bioactive compounds into food matrix. The stability of this type of systems is a crucial parameter determining their usability. The aim of this study was to indicate that protein-biosurfactant complexes are potentially highly effective stabilizers for emulsion systems. This chapter describes the origin, chemical structure and properties of the selected biosurfactant (rhamnolipid), as well as its emulsifying ability against various hydrophobic substrates. Particular attention was paid to the impact of environmental conditions (temperature, pH, ionic strength) on the stability of rhamnolipid colloidal systems and examples of protein-rhamnolipid interaction at the interface described in the literature. The potential of rhamnolipid to form stable emulsion systems has also been indicated based on literature data for the various colloid systems into which it was introduced.

Ocena nawyków żywieniowych uczniów szkół sportowych

Ewa Piątkowska, Monika Kwaśny

Katedra Żywienia Człowieka i Dietetyki, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. Wiek młodzieńczy to jeden z okresów w życiu, które wymagają zaspokojenia specyficznych i zwiększonych potrzeb żywieniowych wynikających z intensywnych procesów rozwojowych. Dodatkowy wysiłek fizyczny stanowi istotny czynnik wpływający na potrzebę stosowania zbilansowanej diety, tworzy on też podstawę do wprowadzenia elementów planu żywieniowego zawodowych sportowców. Nie wszyscy młodzi sportowcy mają świadomość tego, że odpowiedni sposób żywienia, oprócz zaspokojenia podstawowych potrzeb fizjologicznych, ma również bezpośredni wpływ na przebieg ich kariery sportowej, poprzez poprawę uzyskiwanych wyników, samopoczucia, a nawet zmniejszenie ryzyka wielu dolegliwości i poważnych kontuzji

Celem pracy było omówienie znaczenia prawidłowych zachowań żywieniowych dzieci i młodzieży, a także zebranie informacji literaturowych na temat zasad i założeń zdrowego żywienia, również w kontekście modyfikacji wynikających ze zwiększonego wydatku energetycznego w wieku młodzieńczym. Dodatkowo część badawcza pracy opierała się na przeprowadzonej autorskiej ankiecie oraz skonfrontowaniu jej wyników z wcześniej poznanymi założeniami, w celu dokonania oceny weryfikującej zasadność prowadzenia dodatkowej edukacji żywieniowej wśród osób definiujących badaną grupę.

Wyniki ankiety pokazały, że uczniowie stosowali się do dodatkowych zaleceń żywieniowych ze względu na uprawianie sportu, jednak często zapominali o prawidłowych rekomendacjach podstawowej diety. Większość uczniów okazywała zainteresowanie zdrowym żywniem, jak również była świadoma wpływu zbilansowanej diety na uzyskiwane wyniki sportowe. Prawie wszyscy zauważali potrzebę zmian w swoim dotychczasowym żywnieniu ze względu na zwiększony wysiłek fizyczny, jednak o wiele mniej osób takie zmiany wprowadziło. Ciągłe dość częstym sposobem dostarczania sobie potrzebnych składników odżywczych wśród młodzieży jest suplementacja. Istnieje przekonanie, że łatwiej spożyć suplement niż wzbogacić swój posiłek w dodatkowy wartościowy odżywczo produkt.

Słowa kluczowe: sportowcy • dieta • zwyczaje żywieniowe • siatkówka i piłka nożna

Wprowadzenie

Prawidłowe żywienie to jeden z najważniejszych czynników środowiskowych, mających wpływ na rozwój i utrzymanie dobrego stanu zdrowia człowieka. Polega ono na pokryciu zapotrzebowania na wszystkie niezbędne składniki pokarmowe i energię. Najbardziej narażone na skutki nieprawidłowego żywienia są dzieci i młodzież. Zbyt wysoka lub zbyt mała podaż energii i składników pokarmowych w pożywieniu przyczynia się do zaburzenia funkcjonowania procesów metabolicznych organizmu.

Celem żywienia dzieci i młodzieży powinno być zapewnienie im odpowiedniego rozwoju umysłowego i sprawności fizycznej, umożliwienie pełnego wykorzystywania genetycznego potencjału rozwojowego, a także w tym samym czasie zapobieganie powstawaniu chorób wieku dziecięcego oraz obniżenie ryzyka wystąpienia przewlekłych chorób dietozależnych w dorosłości [Jarosz i in. 2010]. Odpowiednie odżywianie dzieci to w głównej mierze właściwe w stosunku do zapotrzebowania organizmu spożywanie składników odżywczych oraz pokrywanie potrzeb energetycznych. Dodatkowo, sposób odżywiania powinien promować zdrowy styl życia, stanowiąc tym samym działaniem przeciwko rozwojowi współczesnych chorób. W diecie powinny znaleźć miejsce produkty z wysoką wartością odżywczą, aby umożliwić pokrycie zapotrzebowania na wszystkie niezbędne składniki odżywcze, tj. węglowodany, tłuszcze, białka, witaminy, składniki mineralne oraz wodę, jednocześnie ograniczając pobranie z żywności zanieczyszczeń chemicznych pochodzących m.in. z pestycydów [Jarosz i in. 2008, Charzewska i in. 2011]. Wszelkie zanieczyszczenia pochodzące z substancji chemicznych mogą wpływać nieprawidłowo na rozwój psychofizyczny młodego organizmu.

Najnowsze zalecenia związane z prawidłowymżywieniem dzieci i młodzieży zawarte są w „Piramidzie zdrowego żywienia i stylu życia”, która została opracowana i udostępniona przez Instytut Żywności i Żywienia w 2019 [www.izz.waw.pl].

Zarówno zapotrzebowanie na energię, jak i na składniki odżywcze u dzieci i młodzieży, są ustalane za pomocą norm żywienia. Biorą one pod uwagę wskaźnik BMI (*body mass index*), poziom aktywności fizycznej, a także potrzeby rozwojowe i wzrostowe. Normy określające zapotrzebowanie na energię uwzględniają właściwości i różnice w rozwoju dziewcząt i chłopców. W tzw. wieku „przedpokwitaniowym” (10–12 lat) zapotrzebowanie energetyczne u chłopców jest wyższe niż u dziewcząt (zakładając ten sam poziom aktywności fizycznej). Z upływem lat różnica ta zwiększa się, osiągając w wieku 16–18 nawet ok. 900–1000 kcal.

Prawidłowe odżywianie stanowi decydujący czynnik mający wpływ na wzrastanie i rozwój młodego organizmu, wywiera ono także zauważalny wpływ na osiągnięte wyniki sportowe [Bonci 2010]. Szczególne znaczenie przypisywane diecie sportowców w wieku rozwojowym opiera się nie tylko na konieczności zaspokojenia potrzeb organizmu związanych ze wzrostem i rozwojem, ale wynika także ze zwiększonej aktywności fizycznej. Dzieci i młodzież podejmujące aktywność fizyczną poprzez

regularne treningi, szczególnie ukierunkowane na osiągnięcie wysokich wyników sportowych, wymagają odpowiedniego wsparcia żywieniowego, a samo żywienie staje się często czynnikiem decydującym o zwycięstwie w danej rywalizacji [Celejowa 2012, Szajewska 2017].

Podczas uprawiania sportu ciało zawodnika jest narzędziem, o które należy dbać poprzez odpowiednio zbilansowaną dietę, higienę i ćwiczenia. Jakość żywienia wpływa na sprawność i siłę oraz urazy i stres, oddziałując tym samym na szybkość leczenia doznanych kontuzji i czas powrotu do zdrowia.

Posiłek dla młodego sportowca ma być źródłem przede wszystkim energii, ale także niezbędnych materiałów budulcowych do budowy, odbudowy oraz regeneracji organizmu. Ważne, aby wszystkie składniki były dostarczone w odpowiednim czasie i proporcjach, nie doprowadzając do odkładania zapasów, wpływających na powstawanie nadwagi lub problemów niestrawności podczas wysiłku [Bates 2017].

Pozbawienie organizmu młodego sportowca właściwej ilości substancji energetycznych lub odpowiedniego nawodnienia może prowadzić do zmniejszenia siły, wytrzymałości i szybkości. Częstym objawem wyżej wymienionych zaniedbań jest także mniejsza zdolność skupienia uwagi, zwiększone osłabienie oraz ogólne zmęczenie organizmu zwiększające ryzyko dodatkowych urazów [Bonci 2010], które zwłaszcza w młodym wieku często wykluczają z dalszego uprawiania sportu.

Cel pracy

Celem pracy była analiza świadomości i zachowań żywieniowych dzieci i młodzieży regularnie uprawiających sport, poprzez przeprowadzenie badań dotyczących nawyków żywieniowych uczniów szkół sportowych, skonfrontowanie ich z podstawowymi zaleceniami żywieniowymi dla badanej grupy wiekowej oraz z zaleceniami związanymi z prawidłową dietą młodych sportowców.

Metodyka

Grupę badawczą stanowili młodzi sportowcy uczęszczający do szkół o profilu sportowym. Badania ankietowe zostały przeprowadzone w formie elektronicznej wśród uczennic liceum o kierunku siatkarskim SMS Edu-Sport w Bielsku-Białej (30 osób) oraz wśród uczniów liceum i szkoły podstawowej SMS BBTS Podbeskidzie trenujących piłkę nożną w 2018 roku (22 osoby).

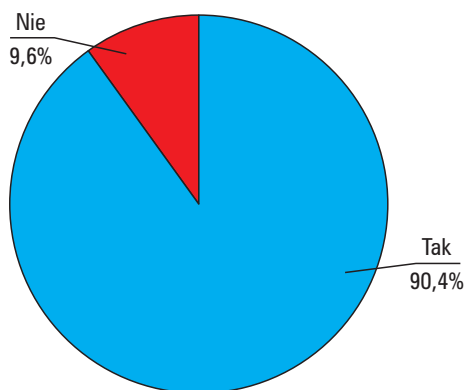
Autorska ankieta zawierała zarówno pytania jednokrotnego, jak i wielokrotnego wyboru oraz pytanie otwarte umożliwiające sformułowanie własnej odpowiedzi (24 pytania). Pytania dotyczyły podstawowych informacji identyfikujących ankietowanego, codziennych, zwyczajowych nawyków żywieniowych oraz świadomości ich wpływu

na uzyskiwane wyniki sportowe. Analizę statystyczną pozyskanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem programu Statistica, stosując test zgodności Chi-kwadrat Pearsona. Wystąpienie różnic istotnych statystycznie badano przy poziomie $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Pytania metryczkowe zawarte w ankiecie pozwoliły na uzyskanie ogólnych informacji o respondentach biorących w niej udział. Podział uczestników ze względu na płeć nie różnił się znacząco. Kobiety stanowiły 57,7% wszystkich respondentów, którzy wzięli udział w ankiecie. Dziewczęta uczęszczały do szkół o profilu siatkarskim, natomiast chłopcy do szkół o profilu piłkarskim. Zdecydowana większość uczniów, jaka wzięła udział w badaniu, to licealiści. Osoby uczęszczające do liceum stanowiły 76,9% wszystkich respondentów. Uczniowie klas 4–6 stanowili 23,1% ankietowanych. Ostatnie pytanie o informacje ogólne dotyczyło miejsca zamieszkania ankietowanych. Zdecydowana większość z tych osób zamieszkiwała tereny miejskie. Uczniowie, którzy uczęszczają na zajęcia z miasta, stanowili prawie $\frac{3}{4}$ wszystkich osób, które brały udział w sondażu. Jednak biorąc pod uwagę wyodrębnione podziały na wieś i miasta ze względu na liczbę ludności, można zaobserwować, że to uczniowie ze wsi stanowili nieznaczną większość.

Zdecydowana większość respondentów, bo aż 90,4%, zadeklarowała swoje zainteresowanie zdrowym żywieniem w ogólnym rozumieniu, istotnie częściej statystycznie byli to mężczyźni uprawiający piłkę nożną ($p = 0,04400$). 9,6 % poinformowało o braku jakichkolwiek działań w tym kierunku, niezależnie od wieku szkolnego ($p = 0,86362$). Dane te przedstawiono na rycinie 1.

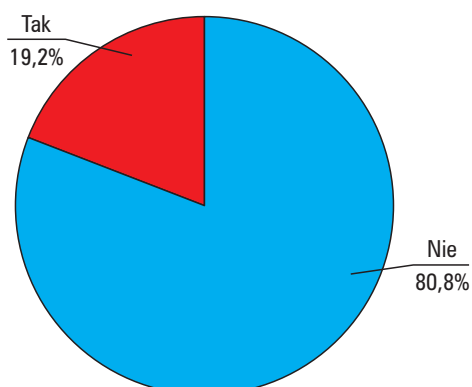


Ryc. 1. Zainteresowanie ankietowanych zdrowym odżywianiem

Fig. 1. The interest of the respondents in healthy eating

W badaniach przeprowadzonych przez Czarniecką-Skubina i Namysław [2008] wśród uczniów szkół średnich tylko ok. 41,5% ankietowanych zadeklarowało swoje zainteresowanie racjonalnym żywieniem. Bezpośredni wpływ na tak dużą różnicę między dwoma badaniami mógł mieć rodzaj profilu szkoły, w której były one przeprowadzone. Prawidłowe odżywianie jest nieodłącznym czynnikiem wpływającym na jakość życia, w tym na osiągane wyniki sportowe, dlatego wśród młodzieży uprawiającej sport można zaobserwować większe zainteresowanie tym tematem.

Ze względu na większe zapotrzebowanie energetyczne i odżywcze związane z wiekiem rozwojowym oraz zwiększoną aktywnością fizyczną, prawidłowe żywienie ma szczególne znaczenie w procesach dojrzewania przyszłych sportowców. Młodzież dążąca do coraz większych osiągnięć fizycznych powinna w większym stopniu zwracać uwagę na składniki codziennej diety i ograniczać te, które mogą wpływać niekorzystnie na rozwój oraz zmniejszać sprawność i wydolność organizmu. W przeprowadzonym badaniu 1/5 ankietowanych wspomniała o zakazie spożywania niezdrowych produktów ze względu na uprawianą dyscyplinę sportu lub stan zdrowia (ryc. 2).



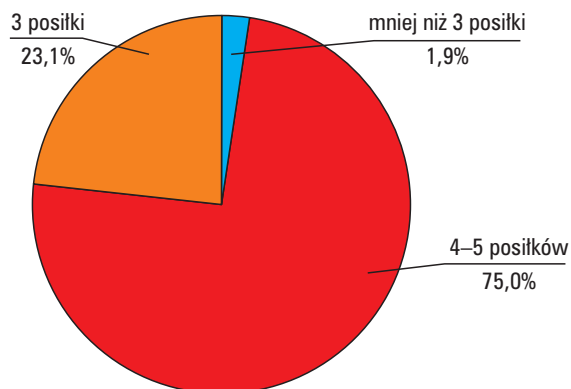
Ryc. 2. Czy w związku z uprawianą dyscypliną lub stanem zdrowia masz zakazane spożywanie wybranych produktów?

Fig. 2. Are you forbidden to eat certain products due to your discipline or health condition?

Istotnie częściej byli to chłopcy trenujący piłkę nożną ($p = 0,00068$), uzasadniający swoją odpowiedź poprzez wymienienie produktów takich jak: napoje gazowane typu „Coca cola”, smażone i tłuste potrawy, słodkie kremy kanapkowe typu „Nutella”, słodczyce, słone przekąski, np. chipsy, a także żywność typu „fast food”. Powodu różnicy w odpowiedziach pomiędzy piłkarzami a siatkarkami można doszukiwać się w opinii o piłce siatkowej jako mniej wymagającej fizycznie dyscyplinie sportu. Według Celejowej [2012] koszt energetyczny treningu lub meczu piłkarskiego jest ok. 2 razy większy niż treningu siatkarskiego, wynikający m.in. z pokonywanych dystansów

biegowych. Potrzeba wykonywania większego wysiłku może powodować bardziej rygorystyczne podejście do diety w celu utrzymania jak największej sprawności fizycznej, przede wszystkim wydolnościowej.

Spośród ankietowanych 75% spożywa zalecane dla młodzieży 4–5 posiłków dziennie, niezależnie od wieku, płci czy uprawianej dyscypliny sportu. Znaczna mniejszość (23,1%) zadeklarowała spożycie 3 posiłków dziennie, a mniej tylko 1,9% respondentów (ryc. 3).



Ryc. 3. Liczba spożywanych posiłków w ciągu dnia w badanej grupie młodzieży

Fig. 3. Consumed meals number during one day in the examined group of adolescents

W badaniach przeprowadzonych przez Leonkiewicz i in. [2015] w grupie młodzieży uprawiającej sport prawidłowe spożywanie 4–5 posiłków dziennie deklarowało poniżej 45% uczniów. Z uzyskanych wyników można wyciągnąć wnioski o zwiększeniu świadomości wśród młodzieży na temat prawidłowej liczby posiłków, biorąc pod uwagę badania przeprowadzane w gronie młodzieży uczęszczającej do zwykłych szkół, w których znaczna część deklarowała spożycie 3 lub 4 posiłków [Sikora i in. 2007, Czarniecka-Skubina i Namysław 2008]. Większa liczba posiłków wśród młodych sportowców może wynikać ze świadomości ich zwiększonego zapotrzebowania energetycznego.

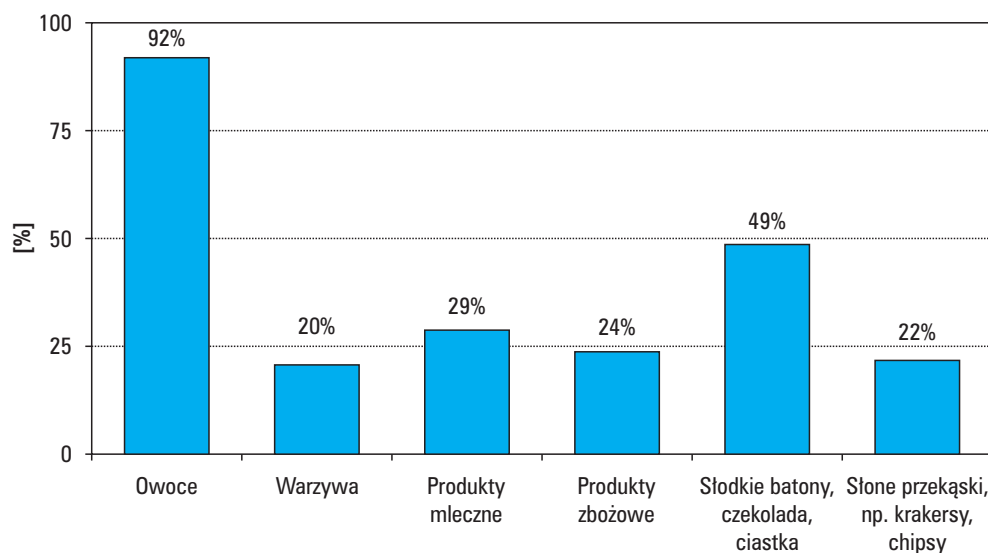
Należy nadmienić, że dla ponad 96% ankietowanych śniadanie to najważniejszy posiłek dnia. Uzyskane wyniki mają pozytywny wydźwięk w stosunku do badań przeprowadzanych w poprzednich latach w gronie młodzieży gimnazjalnej ze szkoły mistrzostwa sportowego, w których stwierdzono, że 17% młodzieży nie spożywała pierwszego śniadania [Szczepańska i in. 2007]. Zbliżone wyniki wśród młodzieży ze zwykłych szkół uzyskała Czarniecka-Skubina i Namysław [2008].

Wśród osób spożywających śniadanie prawie $\frac{3}{4}$ oświadczyło, że pierwszy posiłek konsumuje przed wyjściem do szkoły. Brakuje istotności statystycznej pomiędzy miejscem zamieszkania a spożywaniem pierwszego śniadania ($p = 0,22674$). Niecałe

6% stwierdziło, że spożywa śniadanie w drodze do szkoły. Martwić może liczba ok. 20% uczniów, którzy poświęcają czas na pierwszy posiłek dopiero w szkole. Zbyt długa przerwa pomiędzy poranną pobudką a posiłkiem często doprowadza do zmniejszenia stężenia glukozy we krwi, a tym samym pogorszenia samopoczucia oraz zdolności do procesów umysłowych i fizycznych [Czarniecka-Skubina i Namysław 2008].

Zdecydowana większość, bo aż 88,5%, ankietowanych przyznała się do spożywania przekąsek pomiędzy głównymi posiłkami. Nie stwierdzono istotnych różnic w zależności od wieku szkolnego ($p = 0,09607$) oraz płci badanych ($p = 0,68511$). Zbliżone wyniki w swoich badaniach (85%) uzyskali również Sikora i in. [2007]. Czarniecka-Skubina i Namysław [2008] stwierdziły podjadanie między posiłkami na poziomie 84% ankietowanych, nie zaobserwowano istotności statystycznych związanych z płcią czy wiekiem a podjadaniem między posiłkami.

Owoce między posiłkami konsumowało aż 92% respondentów. Do spożywania słodczy przyznała się prawie połowa badanych. W mniejszym stopniu deklarowano produkty mleczne, produkty zbożowe, warzywa i słone produkty, np. chipsy. Nie stwierdzono różnic istotnych statystycznie w rodzaju spożywanych przekąsek w zależności od płci ($p = 0,48614$) i od wieku ($p = 0,11406$). Rozkład wyboru przekąsek przez ankietowanych przedstawia rycina 4.

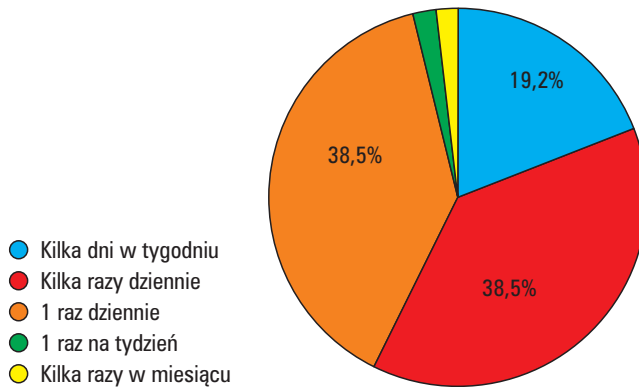


Ryc. 4. Najczęściej spożywane przekąski w ciągu dnia w badanej grupie młodzieży

Fig. 4. The most frequently eaten snacks during the day in the examined group of adolescents

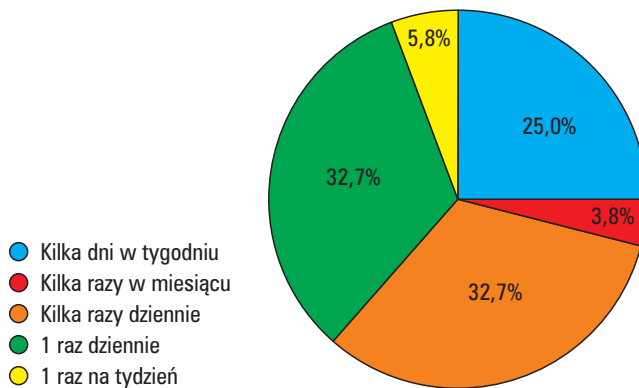
Podobne badania przeprowadzane przez Sikorę i in. [2007] oraz Czarniecką-Skubina i Namysław [2008] również pokazują, że owoce są najczęstszą przekąską

w gronie młodzieży. Sikora i in. [2007] stwierdzili podjadanie owoców przez 61% badanych a słodczy przez 56%. W obydwu przypadkach produkty były zjadane chętniej przez dziewczęta niż chłopców. Na dalszych miejscach plasowały się słone przekąski oraz kanapki. Uzyskane wyniki pozwalają wysunąć wniosek o zmniejszeniu spożywania słonych i słodkich przekąsek na korzyść przede wszystkim owoców oraz w niewielkim stopniu produktów mlecznych, zbożowych i warzyw. Jest to bardzo pozytywny aspekt, gdyż owoce, koktajle mleczne i produkty zbożowe stanowią idealną przekąskę przedtreningową, a koktajle owocowo-mleczne mogą dostarczyć organizmowi niezbędnych składników do syntezy białka po wysiłku [Szajewska 2017].



Ryc. 5. Częstotliwość spożycia owoców w ciągu dnia przez badaną grupę młodzieży

Fig. 5. The frequency of fruit consumption during the day by the examined group of adolescents



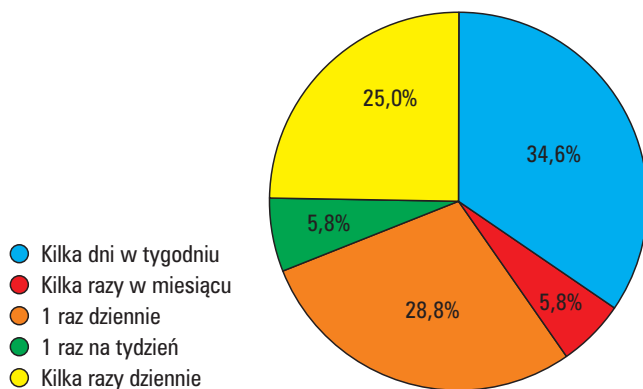
Ryc. 6. Częstotliwość spożycia warzyw w ciągu dnia przez badaną grupę młodzieży

Fig. 6. The frequency of vegetable consumption during the day by the examined group of adolescents

Według zaleceń Instytutu Żywności i Żywienia w diecie dzieci i młodzieży warzywa i owoce powinny być spożywane kilka razy dziennie, przy większym stosunku podaży warzyw do owoców. W przeprowadzonym badaniu zalecaną ilość owoców spożywało tylko 38,5% uczniów, a warzyw 32,7% (ryc. 5 i 6). W obu przypadkach nie występują istotne statystycznie różnice w zależności od płci czy wieku respondentów.

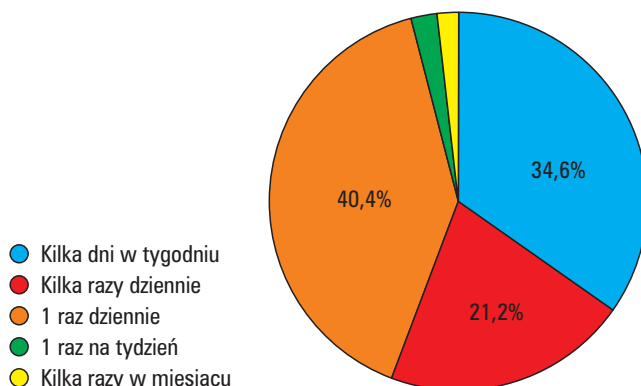
W badaniach Leonkiewicz i in. [2015] wśród uczniów Szkoły Mistrzostwa Sportowego spożycie warzyw i owoców również kształtowało się na niskim poziomie. Spożywanie zalecanej ilości owoców zadeklarowało ok. 45% ankietowanych, a warzyw ok. 20% uczniów. Tak niska konsumpcja tych produktów ogranicza w znaczny sposób podaż antyoksydantów, niezmiernie ważnych w procesach tłumienia stresu oksydacyjnego powstającego podczas dużego wysiłku fizycznego organizmu.

Produkty zbożowe, szczególnie pełnoziarniste, powinny znajdować się w każdym posiłku w ciągu dnia. Według wyników badań zalecenia te spełniała tylko ¼ ankietowanych, ograniczając w ten sposób w znacznym stopniu podstawowe źródło energii dla pracujących mięśni (ryc. 7). Podobne wyniki uzyskano w przypadku spożycia nabiału. Zaledwie 61,6% badanych zadeklarowało jego codzienne spożycie, narażając się tym samym na niedobory wapnia w diecie (ryc. 8). W obydwu przypadkach nie wykazano istotności statystycznych w zależności od wieku czy płci.



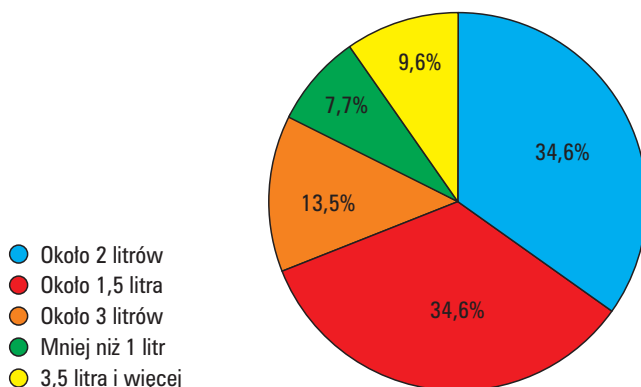
Ryc. 7. Częstotliwość spożycia produktów zbożowych w ciągu dnia przez badaną grupę młodzieży
Fig. 7. The frequency of grain products consumption during the day by examined group of adolescents

Inni badacze również zauważyli w swoich pracach niewielkie spożycie nabiału w gronie uczniów szkół sportowych. Codzienne spożycie tej grupy produktów deklarowało ok. 70% respondentów [Leonkiewicz i in. 2015]. Uzyskane wyniki są niezadowolające, ponieważ brak spożycia nabiału może prowadzić w głównej mierze do osłabienia układu kostnego organizmu.



Ryc. 8. Częstotliwość spożycia nabiału w ciągu dnia przez badaną grupę młodzieży

Fig. 8. Frequency of dairy consumption during the day by examined group of adolescents



Ryc. 9. Ile litrów wody wypijasz dziennie?

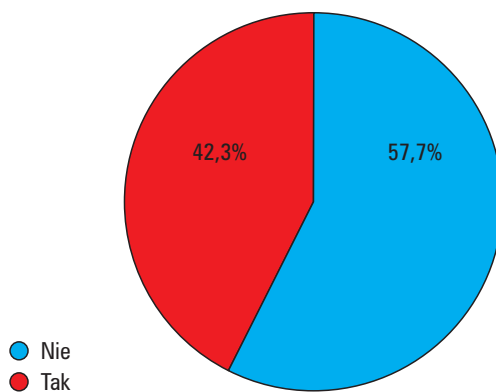
Fig. 9. How many liters of water do you drink per day?

Jednym z największych problemów wśród młodzieży uprawiającej sport oraz dzieci i młodzieży jest przyjmowanie odpowiedniej ilości płynów. Wiadomo, że prawidłowa ich ilość to zależność m.in. pomiędzy masą ciała, wysiłkiem fizycznym czy warunkami atmosferycznymi, a normy zapotrzebowania uwzględniają również wodę pobieraną wraz z pokarmem. Według Instytutu Żywności i Żywienia [2016] zalecaną ilością wody dla dzieci i młodzieży jest 5–6 szklanek, czyli ok. 1,5 l dziennie. Spożycie to powinno być odpowiednio większe dla badanej grupy uczniów, ze względu na wykonywanie większego wysiłku fizycznego oraz różnicę masy ciała. W przeprowadzonym badaniu tylko 13,5% zadeklarowało wypijanie dziennie ok. 3 litrów wody. Po równo 34,6% uczniów wypijało ok. 2 litrów lub 1,5 litra w ciągu dnia.

Niepokojąco wypadają osoby (7,7%), które przyznały się do picia mniej niż 1 litra dziennie (ryc. 9). Nie wykryto różnic istotnych statystycznie w zależności od płci ($p = 0,15949$) czy wieku ($p = 0,52347$). Podobnie niesatysfakcjonujące wyniki uzyskali Zabrocki i Kaczyński [2012], badając spożycie płynów w gronie młodych pływaków.

Dla sportowców, podobnie jak ilość wypijanych płynów, ważny jest czas spożycia i rodzaj napojów. Wyniki przeprowadzonych badań pokazują, że ok. 95% uczniów biorących w nim udział przyjmowało odpowiednie podczas wysiłku napoje izo- lub hipotoniczne, takie jak woda mineralna, rozcieńczone soki czy herbata, nie wybierając tym samym napojów hipertonicznych. Aż 75% z nich zwracało uwagę na ich ilość i jakość, bez względu na wiek ($p = 0,85693$) czy płeć ($p = 0,47309$), nie doprowadzając w ten sposób do groźnych odwodnień. Tylko niecałe 6% oznajmiło brak nawadniania podczas treningu. Uzyskane wyniki są bardzo pozytywne w stosunku do tych opublikowanych przez Zabrockiego i Kaczyńskiego [2012], według których tylko 33% ankietowanych zawsze uzupełniało płyny w trakcie wysiłku.

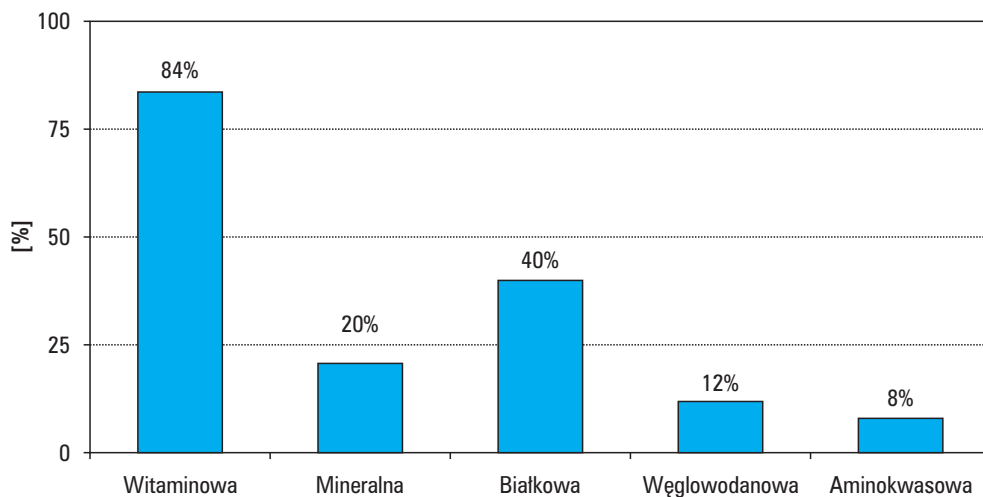
W gronie młodzieży o zwiększonej aktywności fizycznej ciągle tkwi przekonanie o niezapewnieniu wystarczającej podaży składników odżywczych ze zwyczajowej diety. Prawie połowa ankietowanych przyznała się do stosowania dodatkowej suplementacji, przy czym istotnie częściej byli to mężczyźni grający w piłkę nożną ($p = 0,00122$). Tę samą zależność w swoich badaniach zauważyły Seidler i Sobczak [2012], w których również połowa zawodników przyjmowała suplementy diety.



Ryc. 10. Czy stosujesz dodatkową suplementację?

Fig. 10. Do you use supplements?

Ponad 80% spośród osób suplementujących dietę zadeklarowało przyjmowanie dodatkowych ilości witamin, 40% stosowanie suplementacji białkowej, a 20% mineralnej (ryc. 11).



Ryc. 11. Stosowana suplementacja w badanej grupie młodzieży

Fig. 11. Used supplementation by examined group of adolescents

Wnioski

Ankietowani uczniowie, którzy wzięli udział w badaniu, stosowali się do dodatkowych zaleceń żywieniowych ze względu na uprawianie sportu, jednak często zapominali o prawidłowych rekomendacjach podstawowej diety. Większość uczniów okazywała zainteresowanie zdrowym żywieniem, jak również była świadoma wpływu zbilansowanej diety na uzyskiwane wyniki sportowe. Prawie wszyscy zauważali potrzebę zmian w swoim dotychczasowym żywieniu ze względu na większy wysiłek fizyczny, jednak o wiele mniej osób takie zmiany wprowadziło. Częstym sposobem dostarczenia sobie potrzebnych składników odżywczych wśród młodzieży jest suplementacja. Istnieje przekonanie, że łatwiej spożyć suplement niż wzbogacić swój posiłek w dodatkowy wartościowy produkt odżywczy. Pomimo to, że uczniowie deklarowali, iż zwracają uwagę na ilość i jakość wypijanych płynów podczas treningu, tylko ponad 13% ankietowanych wypijało ilość płynów odpowiednią do zwiększonego wysiłku fizycznego. Krótko mówiąc, dużo osób „wie”, „słyszało” lub „ma świadomość”, mimo to nie stosuje opracowanych zaleceń. Cały czas istnieje duża potrzeba edukacji żywieniowej w gronie młodych osób, które aspirują do zostania zawodowymi sportowcami.

Projekt został sfinansowany ze środków przyznanych na działalność statutową nr DS 3710/KŻCZ/2018

Literatura

- Bates I. 2017. Sportowe kalorie. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
- Bonci L. 2010. Sports nutrition for young athletes. *Pediatric Annals*, 39(5), 300–305.
- Czarniecka-Skubina E., Namysław I. 2008. Wybrane elementy zachowań żywieniowych uczniów szkół średnich. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 6(61), 129–143.
- Celejowa I. 2012. Żywnienie w sporcie. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
- Charzewska J. (red.). 2011. Rekomendacje dla realizatorów żywienia z zakresu zasad prawidłowego żywienia dzieci w przedszkolach. Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa.
- Jarosz M. (red.). 2008. Zasady prawidłowego żywienia dzieci i młodzieży oraz wskazówki dotyczące zdrowego stylu życia. Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa.
- Jarosz M. (red.). 2010. Praktyczny podręcznik dietetyki. Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa.
- Jarosz M. (red.). 2016. Piramida zdrowego żywienia i stylu życia dzieci i młodzieży. Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa.
- Leonkiewicz M., Gacek M., Frączek B. 2015. Wiedza i zachowania żywieniowe młodzieży uprawiającej sport – konieczność edukacji. W: Znaczenie racjonalnego żywienia w edukacji zdrowotnej. Red. A. Wolska-Adamczyk. WSiLiZ, Warszawa, 71–86
- Seidler T., Sobczak A. 2012. Suplementy diety w żywieniu uczniów Szkoły Mistrzostwa Sportowego. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 63, 2, 193–198.
- Sikora E., Leszczyńska T., Szymański P. 2007. Share of fast food products in dietary behaviour of young people. *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, 57, 3, 373–380.
- Szajewska H. 2017. Żywnienie i leczenie żywieniowe dzieci i młodzieży. Wydawnictwo MP, Kraków.
- Szczepańska B., Malczewska-Lenczowska J., Gajewski J. 2007. Zwyczaje żywieniowe młodzieży gimnazjalnej z warszawskiej szkoły mistrzostwa sportowego. *Żywnienie Człowieka i Metabolizm*, 34, 1/2, 578–586.
- Zabrocki R., Kaczyński R. 2012. Ocena zachowań żywieniowych młodzieży uprawiającej sporty wysiłkowe na przykładzie pływania. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLV, 3, 729–732.
- <http://www.izz.waw.pl>, 2016

Summary

Adolescence is one of the periods in life that require specific and increased nutritional needs resulting from intensive developmental processes. Additional physical exertion is an important factor in the need for a balanced diet, but also forms the basis for introducing elements of the nutritional plan of professional athletes. Not all young athletes are aware that the right diet, in addition to meeting basic physiolog-

ical needs, also has a direct impact on supporting their sports career by improving the results, well-being, and even reducing the risk of many ailments and serious injuries. The aim of this study was to discuss the importance of proper nutritional behavior in children and adolescents, as well as to collect literature information on the principles and assumptions of healthy eating, also in the context of modifications resulting from increased energy expenditure in adolescence. In addition, the research part of the study is based on the author's survey and confronting its results with previously known assumptions in order to assess the validity of additional nutritional education among people defining the studied group. The results of the survey show that students adhere to additional nutritional recommendations due to playing sports, but often forget about the correct basic diet recommendations. Most of the students showed an interest in healthy eating and were aware of the impact of a balanced diet on their athletic performance. Almost everyone noticed the need for changes in their current nutrition due to higher physical effort, but many fewer people introduced such changes. Supplementation is still quite a common way of providing the necessary nutrients among adolescents. So there is a belief that it is easier to consume a supplement than to enrich your meal with an additional nutritional product.

Postawy względem żywności a zachowania żywieniowe wybranej grupy pacjentów oddziału kardiologicznego

Anna Platta

Katedra Towaroznawstwa i Zarządzania Jakością, Wydział Przedsiębiorczości
i Towaroznawstwa, Uniwersytet Morski w Gdyni

Streszczenie. Postawy względem żywności są dobrymi predyktorami zachowań, a ich znajomość odgrywa ważną rolę m.in. w projektowaniu nowej żywności czy przewidywaniu decyzji zakupowych konsumentów.

Celem badania była ocena postaw grupy osób dorosłych, pacjentów oddziału kardiologicznego, względem żywności nowej i nieznannej oraz ocena częstotliwości spożycia żywności stanowiącej źródło błonnika pokarmowego i tłuszczów nasyconych. Badanie przeprowadzono w 2019 roku metodą sondażu pomiarowego, techniką wywiadu bezpośredniego. Postawy względem żywności oceniono za pomocą Food Neophobia Scale. Poziom neofobii żywieniowej pacjentów oddziału kardiologicznego był na średnim poziomie. Ponadto stwierdzono, że kobiety i mężczyźni w przeważającej większości spożywali dietę obfitującą w produkty o wysokiej zawartości kwasów tłuszczowych nasyconych (66,7%) i jednocześnie o niskiej zawartości błonnika pokarmowego (81,6%). Wyniki badania pozwalają na określenie projektu rekomendacji dla producentów żywności, którzy powinni podejmować działania edukacyjne i promocyjne skierowane do kobiet i mężczyzn niewykazujących cech neofobii żywieniowej.

Słowa kluczowe: postawy i zachowania żywieniowe • żywność • żywienie • zdrowie

Wstęp

Postawy konsumentów wobec żywności zależą od wielu czynników, które w różny sposób wpływają na preferencje, prowadząc do akceptacji i wyboru jednych produktów, a odrzucenia innych [Babicz-Zielińska i Jeżewska-Zychowicz 2015]. Jedną z postaw, mających wpływ na to, co jemy, jest neofobia. Neofobia żywieniowa to swoista niechęć do próbowania czegoś, czego do tej pory nie znaliśmy, bardzo ostrożny,

a nawet podejrzliwy stosunek do potraw i produktów nieznanymi nam wcześniej (dotyczy to osób o wysokim poziomie neofobii) [Socha i in. 2009].

Rynek żywności, zarówno w Polsce, jak i na świecie, należy do jednych z najbardziej innowacyjnych segmentów. Wytwarzanie żywności o podwyższonej jakości, wartości odżywczej i walorach prozdrowotnych, jest swoistym imperatywem dla producentów [Gutkowska i in. 2015; Jeznach i in. 2018; Nowak i in. 2018]. Konsumenci pytani o to, co jest dla nich szczególnie ważne w żywności, w większości odpowiadają „żeby nie zawierała składników, które im szkodzą” oraz „żeby wpływała na dobry stan zdrowia” [www.eufic.org 2014]. Wymusza to na producentach wprowadzanie na rynek nowych, prozdrowotnych produktów spożywczych [Nowak i in. 2018]. Nowy produkt żywnościowy to „(...) oryginalny, zmodyfikowany lub też ulepszony produkt, będący nowością z punktu widzenia przedsiębiorstwa wprowadzającego go na rynek lub z punktu widzenia konsumenta, niezależnie od tego, czy odniósł on sukces, czy też poniósł porażkę rynkową” [Sojkin i in. 2009].

Celem badania była ocena postaw grupy osób dorosłych, pacjentów oddziału kardiologicznego, względem żywności nowej i nieznannej oraz ocena częstotliwości spożycia żywności stanowiącej źródło błonnika pokarmowego i tłuszczów nasyconych.

Materiał i metody badań

Badanie przeprowadzono w 2019 roku wśród 60 kobiet i mężczyzn, pacjentów oddziału kardiologicznego Szpitala Specjalistycznego w Kościerzynie. Wśród badanych respondentów było 27 kobiet (45% ogółu badanych) i 33 mężczyzn (55% ogółu badanych). Zastosowano dobór celowy grupy [Szreder 2004]. Kryteriami doboru respondentów do badań była przestrzeń i środowisko społeczne, czyli specjalistyczny oddział szpitalny. Badanie empiryczne przeprowadzono przy użyciu kwestionariusza ankiety, w którym zamieszczono pytania dotyczące płci, wieku, poziomu wykształcenia i subiektywnej oceny wysokości uzyskiwanego dochodu. Przebadano 17 osób w wieku od 40 do 55 lat (28,3% ogółu badanych), 31 osób wieku od 56 do 65 lat (51,7% ogółu badanych) oraz 12 osób w wieku od 66 do 85 lat (20% ogółu badanych). Respondenci mieli wykształcenie wyższe (50% ogółu badanych), średnie (40% ogółu badanych) i zasadnicze (10% ogółu badanych). Były to w przeważającej większości osoby aktywne zawodowo (aż 80% ogółu badanych). Badana grupa kobiet i mężczyzn zadeklarowała, że wysokość uzyskiwanego miesięcznego dochodu pozwala zaspokoić im tylko podstawowe potrzeby (40%), a także że stać ich na niektóre, ale nie na wszystkie wydatki (45% ogółu badanych). Pozostali respondenci dysponowali wysokim dochodem (15%), który pozwalał na pokrycie wszystkich wydatków. Płeć była czynnikiem różnicującym badaną grupę osób w przybliżonych proporcjach, dlatego to kryterium uzględniono przy omawianiu wyników dotyczących oceny postaw i zachowań żywieniowych.

Badanie przeprowadzono metodą sondażu pomiarowego, techniką wywiadu bezpośredniego. Postawy kobiet i mężczyzn, pacjentów oddziału kardiologicznego, względem żywności nowej i nieznannej oceniono za pomocą skali neofobii żywieniowej (Food Neophobia Scale – FNS) [Pliner i Hobden 1992] zawierającej 10 stwierdzeń (tabela 1). Każdy z respondentów określił swój stosunek do powyższych stwierdzeń według 5-stopniowej skali Likerta z oznaczeniami brzegowymi od „nie” (1) do „tak” (5) [Ritchey i in. 2003]. Im wyższa była liczba uzyskanych punktów, tym wyższy poziom neofobii żywieniowej stwierdzono w badanej grupie kobiet i mężczyzn. Zgodnie z założeniami metodyki FNS zastosowano punktację odwróconą do 5 z 10 postawionych stwierdzeń: 1, 4, 6, 9 i 10. Na podstawie średnich z odpowiedzi udzielonych na poszczególne stwierdzenia przyjęto podział na 3 poziomy neofobii, występujące wśród respondentów: niski, średni i wysoki. FNS pozwala na stwierdzenie ogólnych predyspozycji danej osoby w zakresie neofobii żywieniowej.

Metodą częstotliwości spożycia żywności oceniono dwa aspekty zachowań żywieniowych [Gronowska-Senger 2009]: 1) spożycie błonnika pokarmowego – jako miernik spożywania żywności o cechach prozdrowotnych; 2) spożycie tłuszczów nasyconych – jako miernik spożywania żywności niesprzyjającej zdrowiu, zwłaszcza w przypadku jej nadkonsumpcji.

W ocenie wykorzystano dwa zwalidowane kwestionariusze: 1) kwestionariusz przesiewowy Block do oceny spożycia owoców, warzyw i błonnika (Block Screening Questionnaire for Fruit/Vegetable/Fiber Intake, BSQFVF) [Thompson i Byers 1994]; 2) kwestionariusz przesiewowy Block do oceny spożycia tłuszczów (Block Screening Questionnaire for Fat Intake, BSQF) [Thompson i Byers 1994] w modyfikacji Czarnocińska i in. [2013].

Za pomocą kwestionariusza BSQFVF zebrano informacje o zwyczajowej częstotliwości spożycia 9 grup żywności, które są głównymi źródłami błonnika pokarmowego [Thompson i Byers 1994]. Pytano o surówki, nasiona roślin strączkowych, ziemniaki, inne warzywa, soki owocowe i warzywne, owoce, produkty zbożowe gruboziarniste, pieczywo razowe i pieczywo białe. Użyto 5 kategorii częstotliwości spożycia, którym przypisano punkty: „rzadziej niż raz w tygodniu” (0 pkt), „raz/tydzień” (1 pkt), „2–3 razy/tydzień” (2 pkt), „4–6 razy/tydzień” (3 pkt), „codziennie” (4 pkt). Spożycie błonnika wyrażono w skali punktowej (0–36 pkt).

Na podstawie sumy punktów wyróżniono osoby o spożyciu błonnika: bardzo małym (< 20 pkt), niewystarczającym (20–29 pkt), wystarczającym (≥ 30 pkt). Ponadto na podstawie sumy punktów z kwestionariusza BSQFVF wyróżniono osoby o spożyciu błonnika: nieakceptowalnym (< 20 pkt) i akceptowalnym (≥ 20 pkt).

Za pomocą kwestionariusza BSQF w modyfikacji Czarnocińska i in. [2013] zebrano informacje o zwyczajowej częstotliwości spożycia 13 grup żywności, które są tłuszczami wydzielonymi lub ważnymi źródłami tłuszczów w diecie [Thompson i Byers 1994]. Pytano o hamburgery/cheeseburgery, mięso czerwone, mięso drobiowe w postaci smażonej, parówki/frankfurterki, sosy do sałatek/majonez, margarynę/masło,

sery żółte/topione, mleko 3,2% tłuszczu, chipsy/frytki/popcorn/lody, pączki/ciasta/ciastka. Użyto 5 kategorii częstotliwości spożycia, którym przypisano punkty: „rzadziej niż raz w miesiącu” (0 pkt), „raz/tydzień” (1 pkt), „2–3 razy/miesiąc” (1 pkt), „1–2 razy/tydzień” (2 pkt), „3–4 razy/tydzień” (3 pkt), „5 i więcej razy/tydzień” (4 pkt). Spożycie tłuszczów wyrażono w skali punktowej (0–52 pkt).

Na podstawie sumy punktów wyróżniono osoby o spożyciu tłuszczów: bardzo dużym (> 27 pkt), dużym (25–27 pkt), umiarkowanie dużym (22–24 pkt), prawidłowym (18–21 pkt), najlepszym (< 18 pkt). Ponadto na podstawie sumy punktów z kwestionariusza BSQF wyróżniono osoby o spożyciu tłuszczów: nieodpowiednim (≥ 22 pkt) i odpowiednim (< 22 pkt).

Do prezentacji wyników wykorzystano elementy statystyki opisowej: liczebność (n) i procent badanej grupy (%). Zastosowano celowy dobór grupy, jednakże mała liczebność osób biorących udział w badaniu skutkuje brakiem możliwości uogólniania uzyskanych wyników na całą populację osób dorosłych ze zdiagnozowanymi i leczonymi chorobami układu krążenia. Mimo to tematyka przeprowadzonego badania jest bardzo aktualna ze względu na wzrost zachorowań dorosłych Polaków na choroby metaboliczne, a także na choroby układu krążenia.

Wyniki i dyskusja

Postawy pacjentów oddziału kardiologicznego względem żywności nowej i nieznannej

Neofobia żywieniowa jest kształtowana przez czynniki psychologiczne, które mają wpływ na postawy i zachowania wobec żywności. Oznacza bardzo negatywne nastawienie do różnych grup produktów spożywczych lub potraw. Najprawdopodobniej jest skutkiem pejoratywnych zachowań osób znajdujących się w otoczeniu danej osoby w stosunku do jedzenia, wspomnień z dzieciństwa (rodzice czy rodzeństwo nastawiające negatywnie do pewnych potraw) czy po prostu preferencji. Neofobia może stanowić duży problem w momencie, gdy jesteśmy przyzwyczajeni do pewnych produktów, szeroko rozumianych jako „niezdrowe”, ale smaczne, a np. ze względów zdrowotnych musimy, w sposób znaczący, zmienić sposób odżywiania. Może to być szczególnie trudne dla dorosłych i starszych Polaków, gdyż od zawsze w ich żywieniu zarówno domowym, jak i zbiorowym, preferowane było jasne pieczywo, rozgotowane makarony, kluski, pierogi z białej mąki czy też tłuste potrawy. Tym osobom może być trudno zaakceptować smak potraw ugotowanych na parze, bez dodatku soli i tłuszczu lub produktów o zmodyfikowanym składzie. Produkty i potrawy polecane do konsumpcji pacjentom ze zdiagnozowanymi i leczonymi chorobami układu krążenia mogą wydawać się za mało atrakcyjne, a nawet dziwaczne.

Dla większości stwierdzeń z FNS wykazano postawy obojętne badanej grupy. Jednakże były one bardziej charakterystyczne dla mężczyzn niż dla kobiet (tabela 1). Kobiety prezentowały średni oraz niski poziom neofobii żywieniowej, z marginalnym udziałem wysokiego poziomu (tabela 1). Wskazano postawy pozytywne ogółu badanych kobiet względem stwierdzeń: „Obawiam się nowej żywności”, „Jeżeli nie wiem, co to za żywność, nie spróbuję jej”, „Obawiam się spożywać coś, czego do tej pory nie jadłam”.

Tabela 1. Wartości średnie dla stwierdzeń z FNS

Table 1. Average values for statements from FNS

Stwierdzenia FNS	Płeć		Średnia ogółem n = 60
	Kobiety n = 27	Mężczyźni n = 33	
1. Próbuję stale nowe i różne rodzaje pożywienia	2,22	2,63	2,45
2. Obawiam się nowej żywności	1,66	3,27	2,55
3. Jeżeli nie wiem, co to za żywność, nie spróbuję jej	2,00	3,00	2,55
4. Lubię pożywienie z różnych krajów	2,77	2,91	2,85
5. Tak zwana zdrowa żywność ma zbyt dziwny wygląd, abym ją jadł(a)	3,00	3,10	3,05
6. Kiedy jestem poza domem, to próbuję nowych rodzajów pożywienia	2,55	2,81	2,70
7. Obawiam się spożywać coś, czego do tej pory nie jadłem(am)	1,66	2,81	2,30
8. Jestem szczególnie wybredny(a) w stosunku do żywności, którą będę jadł(a)	3,22	2,81	3,00
9. Jem prawie wszystko	3,00	3,10	3,05
10. Chciałbym(łabym) spożywać żywność prozdrowotną, dietetyczną	4,11	4,54	4,35

* Przedziały liczbowe określające postawy: 1,00–2,33 – postawa pozytywna; 2,34–3,66 – postawa obojętna; 3,67–5,00 – postawa negatywna.

Postawa pozytywna kobiet oraz obojętna mężczyzn względem stwierdzenia: „Próbuję stale nowe i różne rodzaje pożywienia” (tabela 1) pozwala na wniosek, że kobiety i mężczyźni nie mają obawy przed konsumpcją nieznaną im do tej pory żywności oraz że mają zaufanie do żywności funkcjonalnej oraz o projektowanym składzie. Można zatem przyjąć, że będą oni bardziej skłonni do zakupu i spróbowania nowej żywności bez względu na to, czy będzie to rzeczywiście nowy produkt, czy

tylko modyfikacja dotychczasowej oferty sprzedażowej przedsiębiorstwa X. Próbowanie stale nowych i różnych rodzajów pożywienia wiąże się z sympatią dla pożywienia z różnych krajów, próbowaniem nowych potraw na przyjęciach oraz chęcią do spożywania posiłków w restauracjach serwujących dania etniczne. Próbowanie stale nowych i różnych rodzajów pożywienia wyklucza brak zaufania do nowych produktów spożywczych pojawiających się na rynku [Socha i in. 2009]. Kobiety i mężczyźni nie zadeklarowali, że są szczególnie wybrednie nastawieni do żywności jako takiej, wykazując intuicyjnie zaufanie do nowych produktów oraz brak oporu przed spróbowaniem, zjedzeniem czegoś nieznanego (tabela 1). Niestety, zarówno kobiety, jak i mężczyźni wykazali negatywne postawy względem stwierdzenia: „chciałabym spożywać żywność prozdrowotną, dietetyczną” (tabela 1). Pacjentom wykazującym cechy neofobii żywieniowej wobec żywności prozdrowotnej i dietetycznej, będzie szczególnie trudno zaakceptować zmiany w trybie i sposobie żywienia.

Zachowania żywieniowe pacjentów oddziału kardiologicznego w zakresie spożycia błonnika pokarmowego i nasyconych kwasów tłuszczowych

Związek postaw z zachowaniami żywieniowymi jest przedmiotem wielu badań i dyskusji, co wynika z faktu, że postawy obserwowane i deklarowane tylko częściowo przekładają się na konkretne zachowania. Rozbieżności te wynikają przede wszystkim z tego, że postawy mają charakter złożony, a ich składowe często wykluczają się wzajemnie, np. można lubić daną żywność, a jednocześnie oceniać ją negatywnie pod względem żywieniowym. O spożywaniu tej żywności w danej sytuacji może zdecydować jedna z tych ocen, podczas gdy w innej sytuacji czynnikiem decydującym będzie druga ocena.

Pozytywna postawa względem żywienia nie decyduje o spożyciu prawidłowo skomponowanego posiłku w danym dniu, np. ze względu na brak dostępu do odpowiednich produktów żywnościowych, brak czasu na przygotowanie posiłku itp. Natomiast prawidłowa postawa względem żywienia jest dobrym wskaźnikiem prawidłowości żywienia w ogóle, co opisuje zasada uśredniania wskazująca, że wpływ postaw na zachowania jest bardziej widoczny wówczas, gdy bierze się pod uwagę nie pojedyncze zachowanie człowieka, ale jego przeciętny, czyli „uśredniony” sposób działania w dłuższej perspektywie czasowej [Myers 2003]. Takie podejście do związku postawy z zachowaniami żywieniowymi przyjęto w prezentowanym badaniu, gdyż spożycie błonnika oraz tłuszczów było mierzone nie jako pojedyncze zachowanie, ale efekt uwzględnienia spożycia różnych produktów będących źródłem danego składnika lub świadczących o urozmaiceniu spożycia żywności.

Oceniając spożycie produktów bogatych w błonnik pokarmowy, stwierdzono, że jego podaż w diecie, zarówno w przypadku kobiet (85,2%), jak i mężczyzn (78,8%),

była na nieakceptowalnym poziomie. Dotyczyło to aż 81,7% ogółu badanych (tabela 2). Ponadto, u żadnej z badanych osób nie stwierdzono spożycia wystarczającej ilości błonnika. Stąd wniosek, że respondenci nie wykazywali prawidłowych zachowań żywieniowych w zakresie spożycia błonnika pokarmowego.

Tabela 2. Ocena spożycia produktów będących źródłem błonnika pokarmowego

Table 2. The assessment of the amount of consumed products being a source of dietary fiber

Spożycie błonnika pokarmowego	Ogółem <i>n</i> = 60		Płeć			
			Kobiety <i>n</i> = 27		Mężczyźni <i>n</i> = 33	
	<i>n</i>	%	<i>n</i>	%	<i>n</i>	%
Niewystarczająca ilość błonnika w diecie, czyli respondenci powinni spożywać więcej warzyw, owoców i produktów zbożowych z pełnego przemiału w codziennej diecie; suma punktów od 20 do 29	11	18,3	4	14,8	7	21,2
Bardzo mała ilość spożywanego błonnika, czyli dieta respondentów jest prawdopodobnie uboga w ważne składniki odżywcze. Badane osoby powinny codziennie jeść więcej warzyw, owoców i innych produktów bogatych w błonnik pokarmowy; suma punktów < 20 pkt	49	81,7	23	85,2	26	78,8
Akceptowalna ilość błonnika w diecie; suma punktów ≥ 20	11	18,3	4	14,8	7	21,2
Nieakceptowalna ilość błonnika w diecie; suma punktów < 20	49	81,7	23	85,2	26	78,8

Zarówno kobiety, jak i mężczyźni nie konsumowali w ogóle lub konsumowali ze zbyt niską częstotliwością ryż brązowy (komosę ryżową lub amarantus), rośliny strączkowe (groch, fasolę, soję lub ciecierzycę), ciemne i żytnie pieczywo oraz jednodiowe soki owocowe lub owocowo-warzywne. Codzienna konsumpcja surowych owoców, surówek z warzyw i innych warzyw była za mała. Konsumpcję tych produktów zadeklarowały tylko kobiety na poziomie odpowiednio 3,3%, 5% i 11,7%. Niski odsetek respondentów zadeklarował codzienną konsumpcję wyrobów mącznych z mąki graham, razowej czy żytniej (5% kobiet i 10% mężczyzn) oraz ciemnego i żytniego pieczywa (5% kobiet i 6,7% mężczyzn). Tylko 18,3% badanych spożywało akceptowalną ilość błonnika w codziennej diecie (tabela 2). Jednakże osoby te powinny zwiększyć spożycie warzyw, owoców i produktów zbożowych z pełnego przemiału celem poprawy swojego stanu zdrowia. Zwiększone spożycie błonnika skut-

kuje obniżeniem o 14% ryzyka rozwoju chorób serca, redukuje aż o 27% ryzyko zgonu na skutek chorób wieńcowych [Pereira i in. 2004], a o 7% obniża zachorowalność na choroby układu krążenia [Park i in. 2005].

Tabela 3. Ocena spożycia produktów będących źródłem nasyconych kwasów tłuszczowych

Table 3. The assessment of the amount of consumed products being a source of dietary saturated fatty acids

Spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych	Ogółem <i>n</i> = 60		Płeć			
			Kobiety <i>n</i> = 27		Mężczyźni <i>n</i> = 33	
	<i>n</i>	%	<i>n</i>	%	<i>n</i>	%
Bardzo duże spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie; suma punktów > 27	40	66,6	16	59,3	24	72,7
Duże spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie; suma punktów od 25 do 27	7	11,7	0	0	7	21,2
Umiarkowane spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie; suma punktów od 22 do 24	7	11,7	5	18,5	2	6,1
Prawidłowe spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie; suma punktów od 18 do 21	2	3,3	2	7,4	0	0
Najlepsze, czyli małe spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie; suma punktów < 18	4	6,7	4	14,8	0	0
Odpowiednia ilość nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie; suma punktów < 22	6	10	6	22,2	0	0
Nieodpowiednia ilość nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie; suma punktów ≥ 22	54	90	21	77,8	33	100

Według zaleceń żywieniowych dla osób dorosłych, aby utrzymać profil lipidowy i prawidłową masę ciała na właściwym poziomie, w zależności od wieku i płci, należy ograniczyć podaż nasyconych kwasów tłuszczowych (SAFA) maksymalnie do 10% całodziennej podaży energetycznej spożywanej diety [Jarosz 2017]. Wyniki badań własnych wykazały, że badana grupa kobiet i mężczyzn w zdecydowanej większości (aż 90% ogółu badanych) spożywała nieodpowiednią ilość produktów o umiar-

kowej (11,7% ogółu badanych), wysokiej (11,7% ogółu badanych) i bardzo wysokiej (aż 66,6% ogółu badanych) zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych (tabela 3). Wyniki te nie są optymistyczne i dają podstawę do tego, aby stwierdzić, że badana grupa kobiet i mężczyzn nie dba o odpowiednią, niską podaż nasyconych kwasów tłuszczowych w swojej codziennej diecie.

Większość kobiet (59,3%) i mężczyzn (72,7%) spożywała produkty o bardzo wysokiej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych (tabela 3). Analiza szczegółowa spożycia SAFA (tabela 3) w codziennej diecie respondentów wykazała, że tylko 10% kobiet i 22,2% mężczyzn spożywało odpowiednią, czyli niską, ilość nasyconych kwasów tłuszczowych. Przekłada się to na bardzo negatywny wynik ogółem. Tylko u 3,3% kobiet oznaczono spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych na prawidłowym oraz u 6,7% na niskim poziomie (tabela 3).

Wnioski

Analiza uzyskanych wyników wykazała, według autora, brak różnic pomiędzy postawami a zachowaniami żywieniowymi kobiet i mężczyzn. Stanowi to podstawę do wysunięcia ważnego wniosku, iż edukacja żywieniowa kobiet i mężczyzn ze zdiagnozowanymi i leczonymi chorobami układu krążenia pozostaje na bardzo niskim poziomie. Jest to bardzo zaskakujący wniosek, gdyż w dobie ogromnego rozwoju technologicznego i naukowego każda osoba ma równe szanse na poznanie najnowszych doniesień dotyczących cech jakościowych produktów spożywczych i zasad racjonalnego odżywiania się. Oznaczona podaż błonnika pokarmowego w codziennej diecie kobiet, jak i mężczyzn, niezależnie od ich wieku, poziomu wykształcenia, była na niewystarczającym poziomie. Zwiększenie przez respondentów spożycia produktów będących źródłem błonnika pokarmowego jest bardzo istotne w aspekcie poprawy ich samopoczucia oraz leczenia chorób układu krążenia czy też nadwagi, otyłości, cukrzycy, chorób nowotworowych układu pokarmowego.

W grupie badanych kobiet i mężczyzn u zdecydowanej większości stwierdzono średni poziom neofobii żywieniowej oraz otwartość na próbowanie nowych rodzajów pożywienia. Mimo to wykazano, że respondenci charakteryzowali się wysokim poziomem neofobii żywieniowej względem żywności prozdrowotnej i dietetycznej. Można zatem przypuszczać, że nie będą oni zainteresowani kupnem i spożyciem tłuszczów spożywczych specjalnego żywieniowego przeznaczenia oznaczonych jako np. „cardio” czy „light”. Dodatkowo wykazano, że aż 66,6% respondentów stosowało dietę o bardzo dużej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych, a tylko 6,7% respondentów dokonywało właściwych wyborów żywieniowych spośród produktów zawierających tłuszcze niesprzysajające zdrowiu, zwłaszcza w przypadku ich nadkonsumpcji. Wynika z tego, że osoby te powinny zadbać o własny rozwój edukacyjny w zakresie spożywanej diety, zapoznać się z ofertą rynkową produktów specjalnego

przeznaczenia żywieniowego, np. w chorobach układu krążenia. Być może podjęte przez nich działania staną się przyczynkiem do wzrostu ich akceptacji żywności prozdrowotnej czy dietetycznej. Poziom akceptacji wprowadzanych innowacji w produktach żywnościowych zależy m.in. od cech socjodemograficznych konsumentów [Gutkowska i in. 2015]. Badana grupa osób dorosłych zadeklarowała stosunkowo niskie miesięczne dochody, a przecież jest to bardzo ważny czynnik wpływający na sposób żywienia Polaków, decydujący o zdolności zakupu i konsumpcji różnorodnych produktów spożywczych. Nowak i in. [2018] stwierdziły, że nowy produkt prozdrowotny może spotkać się z zainteresowaniem konsumentów i odnieść rynkowy sukces. Jednakże, aby tak się stało, należy podejmować działania edukacyjne i promocyjne skierowane do populacji dorosłych Polaków. Działania te powinny opierać się na cechach jakościowych produktu, uświadomieniu konieczności racjonalnego odżywiania się i wpływu składników bioaktywnych na zdrowie.

Publikacja została sfinansowana ze statutowych funduszy badawczych Wydziału Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa Uniwersytetu Morskiego w Gdyni z grantu o numerze WPiT/2020/PZ/05

Literatura

- Babicz-Zielińska E., Jeżewska-Zychowicz M. 2015. Wpływ czynników środowiskowych na wybór i spożycie żywności. *Handel Wewnętrzny*, 2(355), 5–18.
- Czarnocińska J., Jeżewska-Zychowicz M., Babicz-Zielińska E., Kowalkowska J., Wądołowska L. 2013. Postawy względem żywności, żywienia i zdrowia a zachowania żywieniowe dziewcząt i młodych kobiet w Polsce. Wyd. UWM, Olsztyn.
- Functional Food, European Food Information Council. <http://www.eufic.org/article/en/expid/basics-functional-foods> [dostęp: 01.05.2020].
- Gronowska-Senger A. 2009. *Zarys oceny żywienia*. Wyd. SGGW, Warszawa.
- Gutkowska K., Olewnik-Mikołajewska A., Krośnicka K., Piekut M. 2015. Zachowania konsumentów wobec innowacyjnych produktów żywnościowych na przykładzie żywności funkcjonalnej. *Logistyka*, 2, 912–919.
- Jarosz M. (red.). 2017. *Normy żywienia dla populacji Polski*. Wyd. Instytutu Żywności i Żywienia, Warszawa.
- Jeznach M., Kosicka-Gębska M., Gębski J., Kwiecińska A. 2018. Czynniki skłaniające do nabycia żywności prozdrowotnej w świetle badań jakościowych. *Handel Wewnętrzny*, 4(375), 366–375.
- Myers D.G. 2003. *Psychologia społeczna*. Wyd. Zys i S-ka, Poznań.
- Nowak L., Wawrzyniak A., Wąsikowska B. 2018. Samoocena konsumentów a nowy produkt prozdrowotny z niestandardowym składnikiem. *Handel Wewnętrzny*, 2(373), 318–330.
- Park Y., Hunter J.D., Spiegelman D. 2005. Dietary fiber intake and risk of colorectal cancer. A pooled analysis of prospective cohort studies. *Jama Internal Medicine*, 294(22), 2849–2857.

- Pereira M.A., O'Reilly E., Augustsson K. 2004. Dietary fiber and risk of coronary heart disease: a pooled analysis of cohort studies. *Archives of Internal Medicine*, 164, 370–376.
- Pilner P., Hobden K. 1992. Development of scale to measure the trait of food neophobia in humans. *Appetite*, 19, 105–120.
- Ritchey P.N., Frank R.A., Hursti U.K., Tuorila H. 2003. Validation and crossnational comparison of the food neophobia scale (FNS) using confirmatory factor analysis. *Appetite*, 40, 163–173.
- Socha D., Tabor A., Żwirska J., Schlegel-Zawadzka M. 2009. Neofobia żywieniowa wśród nauczycielek jako czynnik wpływający na postawy prozdrowotne ich wychowanków. *Sztuka Leczenia*, 3–4, 93–100.
- Sojkin B., Małecka M., Olejniczak T., Bakalarska M. 2009. Konsument wobec innowacji produktowych na rynku żywności. Wydawnictwo UE, Poznań.
- Szreder M. 2004. *Metody i techniki sondażowych badań opinii*. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa.
- Thompson F.E., Byers T. 1994. Dietary Assessment Resource Manual. *Journal of Nutrition*, 124, 2245–2317.

Summary

Attitudes towards food are good predictors of behavior and knowing them play an important role in designing novel foods or predicting consumers' purchasing decisions.

The aim of the study was to evaluate the attitudes the group of adults, patients of the cardiology department, area towards new and unknown foods and to assess the frequency of consumption of foods that are a source of dietary fiber and saturated fats by the respondents. The survey was carried out in 2019 by means of a measurement survey method, using the direct interview technique. Attitudes towards food were assessed by using the Food Neophobia Scale. The level of nutritional neophobia in the patients of the cardiology department was at an average level. Moreover, it was found that the vast majority of women and men consumed a diet being rich in products with high level of saturated fatty acids (66.7%) and at the same time low in dietary fiber (81.6%). The results of the study make it possible to define a draft recommendation for food producers who should undertake educational and promotional activities aimed at women and men who do not show features of nutritional neophobia.

Analiza śladu węglowego (CF) produkcji mrożonej cebuli – studium przypadku

Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Urszula Stęplewska, Elżbieta Polak

Zakład Technologii i Techniki Chłodziarstwa w Łodzi,
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
im. prof. Wacława Dąbrowskiego w Warszawie

Streszczenie. Celem pracy było wyznaczenie śladu węglowego produkcji mrożonej cebuli w zakładzie przemysłowym. Scharakteryzowano proces technologiczny i określono zakres pomiarowy. Podejście do analizy zagadnienia przedstawiono jako metodę badawczą. Niezbędne parametry zebrano w zakładzie produkcyjnym. Przeanalizowano bilans masowy składników wykorzystanych do produkcji w oparciu o technologię. Opracowano metodę liczenia śladu węglowego oraz system opomiarowania linii technologicznych wraz z systemem akwizycji i archiwizacji danych produkcyjnych. Rozpoczęto rejestrację danych i wyznaczono doświadczalnie ślad węglowy cebuli mrożonej związany tylko z produkcją. Przeprowadzono pomiar zużycia energii w czasie, w warunkach rzeczywistej produkcji wraz z rejestracją jej wielkości oraz ilości cykli produkcyjnych. Określono emisję m.in.: bezpośrednią ze spalania LPG w wózkach używanych do transportu wewnętrznego, bezpośrednią ze spalania węgla w kotłowni, pośrednią związaną ze zużyciem energii elektrycznej. Wyliczony średni ślad węglowy produkcji mrożonej cebuli jest bardzo niski i wynosi ok. 0,08 kg CO₂ na kg produktu. Wartość ta będzie wzrastać wraz z czasem trwania procesu magazynowania oraz w zależności od zmiany pory roku, w której będzie prowadzone przechowywanie.

Następnie, dla porównania wyznaczono ślad węglowy całkowitej produkcji zakładu, opierając się na emisji bezpośredniej i pośredniej (globalna wartość CF wyliczona dla zakładu) i wykonano jej rozdział pomiędzy poszczególne produkty, proporcjonalnie do wielkości produkcji. Wyliczony ślad węglowy produkcji cebuli mrożonej na przestrzeni 3 lat wyniósł odpowiednio 0,86; 0,93; 0,93 kg CO₂/kg.

Opracowana metodologia wyliczenia CF mrożonych warzyw może być wykorzystana przy tworzeniu przyjaznych środowisku technologii produkcji nowych produktów z obniżonym śladem węglowym.

Słowa kluczowe: ślad węglowy • mrożona cebula • emisje dwutlenku węgla

Wstęp

Śladem węglowym (ang. CF – *Carbon Footprint*) nazywamy oszacowaną emisję gazów cieplarnianych do atmosfery w całym cyklu życia danego produktu, procesu czy technologii. W analizie śladu węglowego uwzględniane są dwa rodzaje emisji:

- bezpośrednie emisje GHG's będące wynikiem m.in. spalania paliw i przetwórczych oraz naturalnych procesów, generujących emisję gazów cieplarnianych,
- pośrednie emisje będące konsekwencją wykorzystania w procesie produkcji mediów energetycznych (prąd elektryczny, ciepło) i/lub surowców (z których każdy ma swój CF wynikający z jego wytworzenia i dostarczenia do bilansowanego układu).

Wartość śladu węglowego (CF) podaje się w ekwiwalentnej ilości ($\text{CO}_2\text{-e}$), którą oblicza się ze wzoru z wykorzystaniem danych z tabeli 1:

$$\text{CO}_{2-e} = \text{GHG} \cdot \text{GWP}_{\text{GHG}} \quad (1)$$

gdzie:

- CO_{2-e} – ekwiwalentna wielkość emisji wyrażona w kg (lub innych jednostkach masy) CO_2 ,
- GHG – wielkość emisji danego gazu cieplarnianego wyrażona w kg (lub innych jednostkach masy),
- GWP_{GHG} – wartość GWP (*Global Warming Potential*) danego gazu cieplarnianego (kg CO_{2-e} /kg GHG)

Tabela 1. Wartości GWP_{100} (*Global Warming Potential* – potencjału globalnego ocieplenia) wybranych gazów cieplarnianych w horyzoncie 100 lat [Technical Specification 2013]

Table 1. The values GWP_{100} (*Global Warming Potential*) of selected greenhouse gases over 100-year horizon [Technical Specification 2013]

GHG (<i>GreenhouseGas</i> – gaz cieplarniany)	Wartość GWP [kg CO_{2-e} /kg GHG]
Dwutlenek węgla (CO_2)	1
Metan (CH_4)	25
Podtlenek azotu (N_2O)	298
Trifluorek azotu (NF_3)	17 200
Heksafluorek siarki (SF_6)	22 800

Natomiast ślad węglowy CF produktu, procesu, technologii jest sumą wszystkich emisji bezpośrednich i pośrednich, jakie zostały zidentyfikowane w całym cyklu i zakresie analizy:

$$CF = \sum_{i=1}^n (CO_{2-e})_i + \sum_{j=1}^m (CO_{2-e})_j \quad (2)$$

gdzie:

- CF – ślad węglowy produktu [kg CO_{2-e}/kg produktu],
- (CO_{2-e})_i – wielkość emisji bezpośredniej z *i*-tego źródła wyrażona w ekwiwalentnej ilości CO₂ [kg CO_{2-e}/kg produktu],
- (CO_{2-e})_j – wielkość emisji pośredniej z *j*-tego źródła wyrażona w ekwiwalentnej ilości CO₂ [kg CO_{2-e}/kg produktu].

Szczegółowo zasady analizy Carbon Footprint i sposoby obliczenia wartości CF zostały opisane w następujących dokumentach normatywnych:

- PAS 2050 [Publicly Available Specification 2050] [PAS 2050, 2008]. Specyfikacja opiera się głównie na istniejących już normach – ISO 14040 (Zarządzanie środowiskowe, Ocena cyklu życia – Zasady i struktura) oraz ISO 14044 (Zarządzanie środowiskowe, Ocena cyklu życia – Wymagania i wytyczne),
- Norma ISO 14067 [ISO 14067:2013]. W odróżnieniu od specyfikacji PAS 2050 norma ta posiada status międzynarodowy. Analiza śladu węglowego zgodnie z normą ISO/TS 14067:2013 Greenhouse gases – Carbon footprint of products – Requirements and guidelines for quantification and communication, uwzględnia cały cykl życia (LCA – *Life Cycle Assessment*) produktów. LCA według Komisji Europejskiej (KE) to proces zbierania i oceny danych wejściowych i wyjściowych, jak i oceny potencjalnego wpływu na środowisko w całym jego cyklu życia.

Według ww. dokumentów analiza CF obejmuje następujące etapy:

- określenie celu i zakresu analizy, jednostki funkcjonalnej oraz granic systemu,
- analizę zbioru wejść i wyjść,
- ocenę wpływu w całym cyklu życia,
- interpretację cyklu życia (dokonanie analizy wrażliwości).

Powszechne jest ustalenie jednego z niżej wymienionych zakresów analizy śladu węglowego (CF):

- „od kołyski do bramy” – uwzględnia wszystkie etapy od wydobycia surowca po dostarczenie gotowego produktu do klienta,
- „od kołyski do grobu” – uwzględnia wszystkie etapy od wydobycia aż po utylizację odpadów.

W sektorze rolno-spożywczym używane jest określenie „od pola do stołu”.

Rolnictwo i generalnie sektor przemysłu rolno-spożywczego ma znaczący udział w emisji gazów cieplarnianych, w tym również ocenianych za pomocą wskaźnika Carbon Footprint [Mansour i in. 2017; Pandey i in. 2017]. Rolnictwo korzysta z około 35% powierzchni łądów i odpowiada za blisko 13,5% globalnej antropogenicznej

emisji gazów cieplarnianych, w tym około 25% globalnej emisji CO₂, około 50% emisji CH₄ i około 70% emisji N₂O [Montzka i in. 2011]. Ślad węglowy produktów rolnych jest głównym wskaźnikiem służącym do monitorowania wydajności i zrównoważonego rozwoju procesów produkcyjnych w rolnictwie czy też szerzej w przemyśle rolno-spożywczym [Garnett 2008; Konieczny i in. 2013]. W tabeli 2 przedstawiono wartości śladu węglowego dla wybranych warzyw.

Tabela 2. Średnie wartości śladu węglowego dla wybranych warzyw (ślad dotyczy wyłącznie uprawy) [Borsato i in. 2018]

Table 2. Average values of carbon footprint for selected vegetables (only crop footprint) [Borsato et al. 2018]

Warzywo	Wartość CF [kg CO ₂ -e/kg]
Szpinak	0,10
Fasola	0,33
Kalafior	0,30
Brokuł	0,30
Por	0,35
Groszek	0,40
Cebula	0,10
Marchew	0,15
Papryka	1,08
Kukurydza	0,45

Tabela 3. Wartości CF wybranych mediów energetycznych i surowców [KOBiZE 2013]

Table 3. The values CF of selected energy media and raw materials [KOBiZE 2013]

Nazwa nośnika	Kod GUS	CF [kg CO ₂ -e/jedn.]	Jednostka	CF [kg CO ₂ -e/GJ]
Węgiel kamienny energetyczny	060	2 259	Mg	94,29
Benzyna silnikowa bezołowiowa	088	3 083	Mg	68,81
Oleje napędowe do silników	064	3 177	Mg	73,33
Gaz skroplony LPG	012	2 954	Mg	62,44
Energia elektryczna	024	739*	MWh	–
Ciepło w parze wodnej	023	63,5	GJ	63,5

* Wartość zmieniająca się dynamicznie w zależności od składu mixu energetycznego w danej chwili (podana w tabeli wartość jest średnią za okres wrzesień–październik 2018)

W tabelach 3 i 4 zestawione zostały zebrane jednostkowe wartości śladów węglowych dla wybranych mediów i surowców według danych publikowanych [KOBiZE 2013, DEFRA 2017].

Tabela 4. Wartości CF wybranych mediów energetycznych i surowców [DEFRA 2017]

Table 4. The values CF of selected energy media and raw materials [DEFRA 2017]

Nazwa nośnika	Jedn.	CF			
		kg CO _{2-e}	kg CO ₂	kg CH ₄	kg N ₂ O
Węgiel kamienny energetyczny	Mg	2 417	2 396	6	15
	MWh	339	337	1	2
Benzyna silnikowa bezołowiowa	Mg	3 225	3 214	4	7
	MWh	285	284	0	1
Oleje napędowe do silników (z udziałem biokomponentów)	Mg	3 108	3 082	1	25
	MWh	262	259	0	3
Gaz skroplony LPG	Mg	2 941	2 935	3	3
	MWh	231	229	1	1

* Wartości przeliczone na ekwiwalentną emisję CO₂

Cel pracy

Celem pracy było wyznaczenie śladu węglowego produkcji mrożonej cebuli w zakładzie przemysłowym.

Metodyka i zakres badań

Przedmiotem badania była produkcja cebuli mrożonej, krojonej w kostkę, w wybranym zakładzie przemysłowym na terenie Polski, wytwarzającym mrożone warzywa. Do zakładu dostarczana jest cebula obrana. Proces produkcji cebuli rozpoczyna się od wstępnego jej schładzania, następnie dokonywana jest ocena jakości i wstępna selekcja. Kolejnym etapem jest mycie surowca w płucze, po którym jest on krojony i zmrażany w tunelu zamrażalniczym. Gotowy produkt jest pakowany i magazynowany.

Po scharakteryzowaniu procesu technologicznego w warunkach rzeczywistej pracy w zakładzie produkcyjnym określono zakres pomiarowy. Podejście do analizy

zagadnienia przedstawiono jako metodę badawczą. Przeanalizowano bilans masowy składników wykorzystanych do produkcji, opierając się na wybranej technologii. Opracowano metodę liczenia śladu węglowego. Zaprojektowano i wykonano opomiarowanie linii technologicznej w tym zakładzie. Następnie przeprowadzono pomiar zużycia energii w czasie, w warunkach rzeczywistej produkcji, wraz z rejestracją jej wielkości oraz liczby cykli produkcyjnych.

W tym przypadku do analizy CF zastosowano metodologię „od pola do bramy”. Analizę śladu węglowego wykonano zgodnie z normą ISO/TS 14067:2013 Greenhouse gases – Carbon footprint of products – Requirements and guidelines for quantification and communication. CF wykazywano w odniesieniu do 1 kg produktu (jednostka funkcjonalna).

Zakres analizy dla krojonej mrożonej cebuli obejmował:

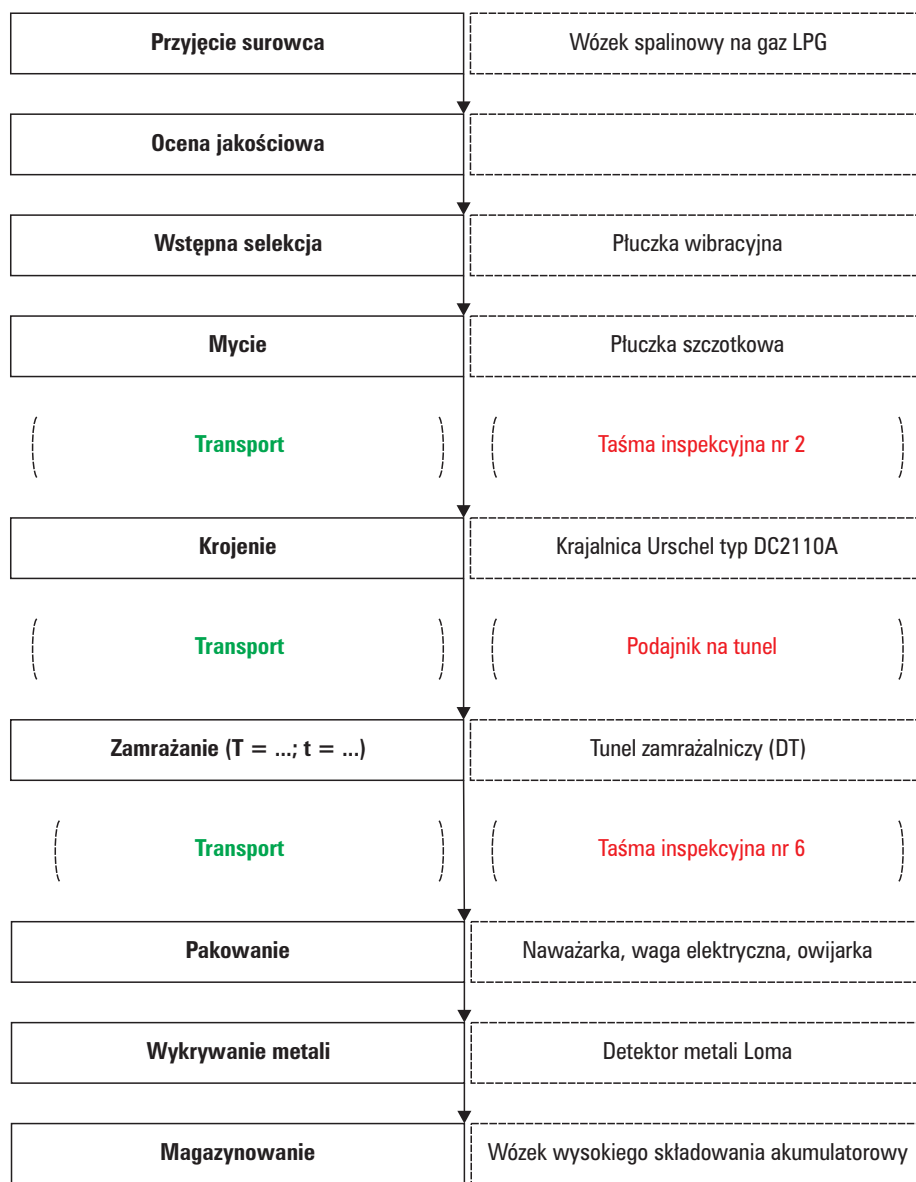
- transport surowca od plantatora (plantatorów) do zakładu,
- proces technologiczny,
- transport wewnętrzny.

Dane emisyjne i produkcyjne rejestrowano za pomocą opracowanego systemu opomiarowania linii technologicznej, od stycznia 2020 r. do kwietnia 2020 r. Wyliczono ślad węglowego cząstkowy.

Dla cebuli krojonej mrożonej wykonane zostały również badania CF poprzez alokację całkowitej emisji bezpośredniej i pośredniej (globalnej wartości CF wyliczonej dla zakładu) pomiędzy poszczególne produkty. Alokacja może zostać wykonana w dwojaki sposób: proporcjonalnie do wielkości produkcji poszczególnych produktów lub proporcjonalnie do przychodów ze sprzedaży poszczególnych produktów. W pracy zastosowano alokację proporcjonalną do wielkości produkcji wszystkich produktów mrożonych.

Wyniki i ich omówienie

W celu uzyskania rzeczywistych wartości CF cebuli mrożonej opracowano koncepcję i wytyczne systemu opomiarowania linii technologicznych oraz budowy systemu akwizycji i archiwizacji danych produkcyjnych. Dokonano analizy procesu produkcji cebuli krojonej w kostkę i opracowano schemat jednostkowych etapów, uwzględniając wykorzystane urządzenia, które wpływają na emisję pośrednią i bezpośrednią (ryc. 1). Ustalono wytyczne dla metodologii oraz zakresu badawczego wyznaczania śladu węglowego na poszczególnych etapach procesu technologicznego dla rzeczywistej produkcji. Przyjęto założenia dotyczące podziału energii na procesy jednostkowe.



Ryc. 1. Schemat etapów jednostkowych przy produkcji cebuli (kostki) uwzględniający urządzenia
 Fig. 1. Diagram of the unit steps in the production of onions (cubes) including devices

Wyznaczono punkty pomiarowe umożliwiające rejestrację parametrów istotnych do monitoringu emisji pośredniej i bezpośredniej przy tej produkcji. Następnie przygotowano projekt opomiarowania linii technologicznych, który zawierał:

- sposób wykonania i lokalizację pomiarów energii elektrycznej,
- układ połączeń komunikacyjnych i infrastrukturę informatyczną,
- sposób wprowadzania danych produkcyjnych,
- wytyczne do zdalnego odczytu danych pomiarowych.

System opomiarowania linii technologicznej wyposażono w 22 czujniki, co pozwoliło na rozdzielenie całego procesu produkcyjnego na etapy i powiązanie istotnych danych. Opomiarowanie energii elektrycznej i innych mediów energetycznych w zakładzie oraz system akwizycji i archiwizacji danych produkcyjnych i transportu posłużyły jako baza danych do wyliczenia śladu węglowego w zależności od mrożonego asortymentu.

Wykonano również prace związane z utworzeniem raportów i wizualizacją oprogramowania. Opracowano formularze do wprowadzania potrzebnych danych do wyliczenia śladu węglowego w czasie rzeczywistym. Przeprowadzono weryfikację poprawności pracy systemu pomiaru energii elektrycznej we wszystkich punktach pomiarowych systemu opomiarowania linii technologicznych, w powiązaniu z bieżącymi danymi produkcyjnymi.

Na podstawie uzyskanych rzeczywistych wyników wyznaczono doświadczalnie ślad węglowy związany tylko z produkcją. Tabela 3 pokazuje przykładowy raport uzyskiwany z systemu opomiarowania, zawierający dane produkcyjne oraz wyliczenia śladu węglowego dla produkcji mrożonej cebuli. Zaprezentowane wielkości dotyczą badania śladu węglowego dla jednej partii surowca – dla 22 364 kg cebuli. Proces technologiczny w systemie opomiarowania jest podzielony na następujące etapy: schładzanie wstępne w komorze, rozładunek na rampie, łączne procesy dotyczące produkcji przed tunelem, zamrażanie w tunelu, łączne procesy za tunelem (sortowanie i pakowanie) oraz magazynowanie.

Wyliczony ślad węglowy produkcji mrożonej cebuli jest bardzo niski i wynosi ok. 0,07 kg CO₂ na kg produktu (ryc. 3 – raport dla produkcji jednej partii surowca). Ślad węglowy związany z transportem zewnętrznym wynosił tylko 0,004 kg/kilogram produktu, co stanowi ok. 6% udziału w całkowitym CF. W wyznaczonym CF produkcji została ujęta tylko emisja CO₂ związana z 3-tygodniowym magazynowaniem mroźniczym tego produktu. Wyniosła ona aż 162 kg, co stanowi już 11% w śladzie węglowym produkcji cebuli mrożonej. Wartość ta będzie wzrastać wraz z czasem trwania procesu magazynowania oraz w zależności od zmiany pory roku, w której będzie prowadzone przechowywanie.

Prace badawcze będą kontynuowane poprzez dalsze monitorowanie zużycia energii, aż do rzeczywistego przekazania produktu z zamrażalniczej komory przechowalniczej do klienta. System umożliwi również analizę produkcji w różnych okresach.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarowych można stwierdzić, że mrożenie w tunelu jest główną składową emisji CO₂ (ryc. 3) i wynosi 82,5%.

Proces produkcyjny:											
Proces ID	Przygotowanie ID	Surowiec	Data Start	Czas Start	Data Stop	Czas Stop	Ilość Asortyment [kg]	Ilość Surowiec [kg]	Ilość Odpad [kg]	Ilość Przyrost [kg]	Wsp CO ₂
140	127	Cebula	06-04-2020	6:50	06-04-2020	15:45	21740	22364	624	p	1
Dostawy:											
Dostawa ID	Surowiec	Transport Typ	Ilość [kg]	Ilość użyta [kg]	Udział [%]	Data	Czas	Droga [km]	DMC [kg]	Wsp CO ₂	Ilość CO ₂ [kg]
448	Cebula	Plandeka	22364	22364	100	03-04-2020	15:00	140	25000	0,6	84
										Suma:	84

Wyprodukowane asortymenty:

Surowiec	Asortyment	Ilość [kg]
Cebula	Kostka 10 × 10 mm	21740

Przygotowanie:

Obiekt	Energia [kWh]	Ilość CO ₂ [kg]
Komora chłodzenia dynamicznego	0,87	0,67
Urządzenia przed tunelem 2	0	0
Tunel 2 Duży	14,888	11,46
Urządzenia za tunelem 2	0	0
Suma:	15,758	12,13

Ryc. 2. Raport CF dla produkcji jednej partii surowca – cebuli

Fig. 2. The CF report on onion production (one batch of raw material)

Etapy produkcji:												
Etap ID	Etap Typ	Obiekt	Pomiar	Data Start	Czas start	Data Stop	Czas Stop	Uwagi	Energia [kWh]	Ilość CO ₂ [kg]	Urządzenia	
1240	Schładzanie wstępne	Komora chłodzenia	04	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45		79,085	60,500025		
1241	Rozładunek rampa	Rampa-ciąg groszkowo-	02	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45		0,45	0,34425	detektor, krajalnica, owijarka, płuczka, podajnik, stół inspekcyjny, przesiewacz, taśma, wywrotnica	
1242	Proces przed tunelem	Urządzenia przed	08	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45		21,594	16,51941		
1243	Produkcja tunel	Tunel 2 Duży	09	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45		1487,841	1138,198365		
1244	Proces za tunelem	Urządzenia za tunelem	10	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45		0,026	0,01989		
1245	Magazynowanie	Komora 6	20	06-04-2020	15:45	28-04-2020	00:00		212,859	162,837135		
			Ilość opak. [szt.]		Waga opak. [kg]		Ilość [kg]		Asortyment		Surowiec	
			1087	20	21740	Kostka 10 × 10 mm		Cebula				
									Suma:	1801,855	1378,419075	

Transport wewnętrzny:

Typ wózka	Czas pracy [m]	Wsp CO ₂	Ilość CO ₂
Elektryczny	671	0,1	1,12

Podsumowanie:

Etap	Energia [kWh]	Ilość CO ₂ [kg]	Ilość CO ₂ /masa produktu
Dostawa		84	0,0039
Przygotowanie	15,758	12,05487	0,0006
Produkcja	1801,855	1378,419075	0,0634
Transport wew.		1,12	0,0001
Suma:	1817,613	1475,593945	0,0679

Ryc. 2. cd.

Fig. 2. cont.

Proces	Miejsce	Pomiar	Data start		Data stop		Energia [kWh]	Emisja CO ₂ [kg]	Udział w emisji CO ₂ [%]
Schladzanie wstępne	Komora chłodzenia dynamicznego	04	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45	79,085	60,500	4,389
Rozładunek rampa	Rampa dla linia 2	02	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45	0,45	0,344	0,025
Proces przed tunelem	Urządzenie przed tunelem 2	08	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45	21,594	16,519	1,198
Produkcja tunel	Tunel 2 Duży	09	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45	1487,841	1138,198	82,573
Proces za tunelem	Urządzenie za tunelem 2	10	06-04-2020	06:50	06-04-2020	15:45	0,026	0,020	0,001
Magazynowanie	Komora 6	20	06-04-2020	15:45	28-04-2020	00:00	212,859	162,837	11,813

Ryc. 3. Udział w emisji CO₂ poszczególnych procesów produkcyjnych

Fig. 3. Participation in the CO₂ emissions of individual production processes

Czas produkcji			Bilans masowy produkcji			Dostawa		Przygotowanie do produkcji		Transport wewnętrzny	Produkcja		Wycieszenie CF produkcji		
Data start	Czas start	Data stop	Czas stop	Surowiec [kg]	Produkt [kg]	Odpad [kg]	Emisja CO ₂ [kg]	Ilość energii [kW]	Emisja CO ₂ [kg]	Emisja CO ₂ [kg]	Ilość energii [kW]	Emisja CO ₂ [kg]	Suma energii [kW]	Suma emisji CO ₂ [kg]	CF kg CO ₂ /kg produktu
01.04	23:00	02.04	16:15	37000	35720	1280	235,390	7,36	5,67	1,85	3340,455	2572,16	3347,815	2815,07	0,079
02.04	23:55	04.04	03:35	56874	55218	1656	263,880	42,844	32,99	2,85	8463,51	6516,9	8506,354	6816,62	0,123
06.04	06:50	06.04	15:45	22364	21740	624	84,000	15,758	12,13	1,12	1731,236	1333,06	1746,994	1430,31	0,066
06.04	23:10	07.04	18:40	50443	48810	1633	253,440	40,293	31,02	2,52	3153,488	2428,2	3193,781	2715,18	0,056
17.04	19:20	18.04	02:15	20701	20020	681	84,000	29,53	22,74	1,04	2658,88	2047,35	2688,41	2155,13	0,108
22.04	23:30	23.04	07:45	19236	18670	566	84,000	41,968	32,32	0,96	1254,128	965,68	1296,096	1082,96	0,058
23.04	23:10	24.04	18:40	46132	43930	2202	190,080	43,234	33,28	2,31	5372,214	4136,6	5415,448	4362,27	0,099
27.04	22:20	28.04	16:20	46317	44620	1697	230,520	41,21	31,73	2,32	3747,57	2885,64	3788,79	3150,21	0,071
28.04	23:20	29.04	20:30	57436	55300	2136	252,950	42,075	32,4	2,97	4732,987	3644,41	4775,062	3932,63	0,071
29.04	23:55	30.04	08:00	23632	22420	1212	88,300	33,579	25,86	1,18	2098,158	1615,59	2131,737	1730,93	0,077
Suma:				380135	366448	13687	1766,560	337,851	260,14	19,02	36552,626	28145,59	36890,477	30191,31	0,080

Ryc. 4. Raport dotyczący CF produkcji cebuli w kwietniu
Fig. 4. The CF report on onion production for the month of April

Tabela 5. Wielkość produkcji warzyw i owoców mrożonych w latach 2015–2017
Table 5. The production volume of frozen vegetables and fruits in 2015–2017

Produkt [tys. t]	2015				2016				2017			
	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.
Cebula	3 034,3	542,6	51,8	1 171,4	3 279,9	180,6	125,8	1 427,5	3 234,5	788,8		1 601,7
Kiełki fasoli	109,3	62,8	79,0	125,0	62,6	18,4		12,9	28,8	42,0		14,3
Szpinak		1 366,9	298,9	1 136,7		1 658,7	920,8	551,1		1 629,4	712,0	519,6
Brokuł			181,0	1 014,4		147,8	638,7	646,5			524,6	947,4
Kalafor			507,2	546,8		42,1	520,1	830,9			757,0	543,9
Fasola zielona			1 181,7				1 407,2				1 492,6	
Fasola żółta			1 128,8				1 581,6				1 616,0	
Por				6,9		0,5		9,6				
Groszek		970,1				359,9	590,5			246,4	672,2	
Truskawka		504,6	190,1			425,2	2,9			442,4	85,1	
Rabarbar						29,0				67,9		
Malina			43,4	1,3		9,0	51,3	0,3			48,5	3,7
Porzeczka czarna			136,7			5,5	177,7				138,8	
Porzeczka czerwona			27,4			0,6	36,0				60,8	
Wiśnia			1 623,1				1 474,6				176,3	
Jeżyna			2,9				5,8				7,9	

Tabela 6. Zużycie surowców i energii w latach 2015–2017
 Table 6. Consumption of materials and energy in 2015–2017

Zużycie surowców i energii	2015				2016				2017			
	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.
Węgiel kamienny energetyczny [t]	380	315	390	447	420	358	402	529	327	265	404	491
Benzyna silnikowa bezołowiowa [t]	1	1	2	2	2	3	3	2	2	3	3	3
Olej napędowy do silników diesla [t]	38	43	45	44	42	41	53	43	47	41	50	45
Gaz ciekły LPG [t]	2	2	3	2	1	1	2	2	2	1	2	2
Energia elektryczna [MWh]	2 117	2 335	3 578	2 760	2 152	1 908	4 194	2 851	2 172	2 725	3 963	3 055
Ciepło w parze wodnej i gorącej wodzie [GJ]	4 470	3 811	4 761	5 082	4 962	4 321	4 956	6 015	3 833	3 165	4 976	5 617
Produkcja z usługami [tys. t]	3 633	3 446,9	5 630,7	4 423,6	3 921,0	2 885,4	7 571,0	3 675,3	3 263,3	3 304,0	6 378,1	3 981,7

Na rycinie 4 (raport dotyczący CF produkcji cebuli w kwietniu) przedstawiono dane produkcyjne oraz wyliczenia śladu węglowego produkcji cebuli w miesiącu kwietniu. Wyznaczone ślady węglowe mieszczą się w zakresie od 0,05 do 0,12 kg CO₂ na kg produktu, a wartość średnia CF wynosi 0,080 kg CO₂ na kg mrożonej cebuli.

W celu porównania uzyskanych wyników wyznaczono także CF poprzez alokację danych emisyjnych całego zakładu w poprzednich latach. Na tej podstawie określono ślad węglowy całkowitej produkcji zakładu (globalna wartość CF wyliczona dla zakładu), a następnie jej rozdział pomiędzy poszczególne asortymenty. Alokacji dokonano proporcjonalnie do wielkości produkcji poszczególnych produktów. Obliczono ślad węglowy procesu technologicznego dla wszystkich produktów mrożonych wytwarzanych w zakładzie, uwzględniając sumę wszystkich emisji bezpośrednich i pośrednich. Opierając się na danych przekazanych z firmy za poprzednie lata, określono wielkość emisji z zastosowaniem opracowanej metodyki, zawężając zakres wyłącznie do produkcji w zakładzie (tj. transport wewnętrzny, zużycie paliw i energii elektrycznej). Tabele 5 i 6 zawierają odpowiednie wielkości produkcji oraz zużyte media energetyczne w trzech latach (2015, 2016, 2017) w zakładzie wytwarzającym mrożonki. Analizę oparto na opracowanych wcześniej schematach procesów oraz przygotowanej bazie wskaźników. Na tej podstawie został wyznaczony ślad węglowy poszczególnych mrożonych produktów wytworzonych w zakładzie w tym okresie (tabela 7). Ślad węglowy asortymentu mrożonego w zakładzie, związany tylko z produkcją, wynosił od około 0,6 do 1,1 kg CO₂/kg produktu. Wyliczony ślad węglowy produkcji cebuli mrożonej w ciągu 3 lat wynosił odpowiednio 0,86; 0,93; 0,93 kg CO₂/kg.

Tabela 7. Wartość śladu węglowego produkcji asortymentów mrożonych w latach 2015–2017

Table 7. The carbon footprint value of the frozen assortments production in 2015–2017

Produkt	Ślad węglowy (CF) [kg CO ₂ /kg produktu]			CF _{gr} (2015–2017)
	Rok 2015	Rok 2016	Rok 2017	
Cebula	0,86	0,93	0,93	0,91
Kiełki fasoli	0,81	0,92	0,93	0,89
Szpinak	0,80	0,85	0,90	0,85
Brokuł	0,78	0,83	0,97	0,86
Kalafior	0,76	0,88	0,87	0,84
Fasola zielona	0,71	0,60	0,68	0,66
Fasola żółta	0,71	0,60	0,68	0,66

Tabela 7. cd.

Table 7. cont.

Produkt	Ślad węglowy (CF) [kg CO ₂ /kg produktu]			CF _{sr} (2015–2017)
	Rok 2015	Rok 2016	Rok 2017	
Por	0,80	1,04	–	0,92
Groszek	0,82	0,72	0,74	0,76
Truskawka	0,79	0,91	0,88	0,86
Rabarbar	–	0,92	0,92	0,92
Malina	0,72	0,65	0,71	0,69
Czarna porzeczka	0,71	0,61	0,68	0,67
Czerwona porzeczka	0,71	0,6	0,68	0,66
Wiśnia	0,71	0,6	0,68	0,66
Jeżyna	0,71	0,6	0,68	0,66
Owoce	0,74	0,67	0,80	0,74

Uzyskane z prac badawczych wartości śladu węglowego (z danych zmierzonych za pomocą opracowanego systemu opomiarowania) są bardzo małe w porównaniu z wyliczonymi na podstawie alokacji emisji globalnej (wynikającej z wielkości produkcji) z poprzednich lat. Niski ślad węglowy dla produkcji rzeczywistej z danych pomiarowych wynika z krótkiego okres przechowywania (nie przekracza 3 tygodni) i tylko w okresie zimowym (niższe zapotrzebowanie na chłód). Dłuższy okres pomiaru umożliwi uzyskanie większej ilości danych, w różnych rzeczywistych okresach przechowywania chłodniczego, co pozwoli na sformułowanie dalszych wniosków.

Wnioski

Opracowano system opomiarowania linii technologicznych oraz budowy akwizycji i archiwizacji danych produkcyjnych. Rejestrowano dane produkcyjne. Wyznaczono doświadczalnie ślad węglowy związany tylko z produkcją. Wyznaczone ślady węglowe produkcji mieszczą się w zakresie od 0,05 do 0,12 kg CO₂ na kg produktu, a wartość średnia wynosi 0,080 kg CO₂ na kg mrożonej cebuli.

Dla porównania wyznaczono ślad węglowy całkowitej produkcji zakładu w oparciu o emisję bezpośrednią i pośrednią (globalna wartość CF wyliczona dla zakładu),

a następnie wykonano jej rozdział pomiędzy poszczególne produkty. Alokacji dokonano proporcjonalnie do wielkości produkcji poszczególnych produktów. Wyliczony ślad węglowy produkcji cebuli mrożonej w ciągu 3 lat wynosił odpowiednio 0,86; 0,93; 0,93 kg CO₂/kg.

Uzyskane z prac badawczych wartości śladu węglowego (z danych zmierzonych za pomocą opracowanego systemu opomiarowania) są bardzo małe, w porównaniu z wyliczonymi na podstawie alokacji emisji globalnej (wynikającej z wielkości produkcji) z poprzednich lat.

Niski ślad węglowy dla rzeczywistej produkcji na podstawie danych pomiarowych wynika z krótkiego okresu przechowywania (mniej niż 3 tygodnie) i tylko podczas niskich temperatur zewnętrznych (niższe zapotrzebowanie na chłód). Dłuższy okres pomiaru umożliwi uzyskanie większej ilości danych z różnymi okresami przechowywania mrożniczego, co pozwoli na sformułowanie dalszych wniosków.

Opracowana metodologia wyliczenia CF mrożonych warzyw może być wykorzystana przy opracowywaniu przyjaznych środowisku technologii produkcji nowych produktów z obniżonym śladem węglowym.

Badania zostały sfinansowane z projektu Biostrateg ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju przyznanych na podstawie decyzji nr BIOSTRATEG3/343817/17/NCBR/2018

Literatura

- Borsato E., Tarolli P., Marinello F. 2018. Sustainable patterns of main agricultural products combining different footprint parameters. *J. Clean. Prod.*, 179, 357–367.
- DEFRA 2017. UK Government GHG Conversion Factors for Company Reporting.
- Garnett T. 2008. *Cooking up a storm. Food, greenhouse gas emissions and our changing climate.* UK. Food Climate Research Network, University of Surrey.
- KOBiZE 2013. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami – Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2011 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji. Warszawa.
- Konieczny P., Mroczek E., Kucharska M. 2013. Ślad węglowy w zrównoważonym łańcuchu żywnościowym i jego znaczenie dla konsumenta żywności. *Journal of Agribusiness and Rural Development*, 29, 51–64.
- Mansour F., Jecic V. 2017. A model calculation of the carbon footprint of agricultural products: The case of Slovenia – *Energy*, 136, 7–15.
- Montzka S.A., Dlugokemcky E.J., Butler J.H. 2011. Non CO₂ greenhouse gases and climate change – *Nature*, 476, 46–50.
- Norma ISO 14064. Gazy cieplarniane – Część 1: Specyfikacja i wytyczne kwantyfikowania oraz raportowania emisji pochłaniania gazów cieplarnianych.

- Pandey D., Agrawal M. 2017. Carbon Footprint estimation in the agriculture sector, Books – EcoProduction. https://doi.org/10.1007/978-981-4560-41-2_2.
- PAS 2050. 2008. Guide to PAS 2050. How to assess the carbon footprint of goods and services, British Standards. London.
- Technical Specification ISO/TS 14067. 2013. Greenhouse gases – Carbon footprint of products – Requirements and guidelines for quantification and communication.

Summary

The aim of the work was to determine the carbon footprint of frozen onion production in the company. The technological process was characterized and the measuring range was determined. The approach to the analysis of the issue is presented as a research method. The necessary parameters were collected in a company. Based on the technology, the mass balance of ingredients used in production was analyzed. The carbon footprint calculating method and the measurement system for technological lines (with the acquisition system and archiving of production data) were developed. Data recording was started and the carbon footprint of frozen onion was experimentally determined only related to production. In the conditions of actual production, the measurement of energy consumption as a function of time was carried out, along with the registration of its amount and the number of production cycles. The following emissions were determined: direct from LPG combustion in trucks used for internal transport, direct from coal combustion in a boiler room, indirect emission related to electricity consumption. The calculated average carbon footprint of frozen onion production is very low and amounts to approx. 0.08 kg CO₂ per kg of product. This value will increase with the duration of the storage process and depending on the change of season in which the storage will be carried out. Then, for comparison, the carbon footprint of the company total production was determined based on direct and indirect emissions (global CF value calculated) and divided among individual products, proportionally to the production volume. The calculated carbon footprint of frozen onion production over 3 years was 0.86, respectively; 0.93; 0.93 kg CO₂/kg. The developed methodology for calculating CF of frozen vegetables can be used in the development of friendly environmental technologies for new products production with a reduced carbon footprint.

Przegląd niekonwencjonalnych metod utrwalania żywności

Daniel Żmudziński, Urszula Goik

Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Streszczenie. W przemyśle spożywczym jedną z najczęściej wykorzystywanych technologii utrwalania żywności są energochłonne i mogące powodować straty substancji termolabilnych metody termiczne. Jednak duży wzrost zainteresowania konsumentów produktami o wyższej jakości zwrócił uwagę producentów żywności oraz naukowców na inne niż termiczne metody zabezpieczania żywności. Wiele z opisanych technologii wykazuje działanie sterylizujące, ale zdecydowanie lepsze rezultaty osiągnąć były w połączeniu z technikami termicznymi. Spośród omówionych niekonwencjonalnych metod utrwalania żywności jedynie technologia wysokich ciśnień hydrostatycznych HHP znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle.

Słowa kluczowe: utrwalanie żywności • metody niekonwencjonalne

Wstęp

Utrwalanie żywności polega na niedopuszczeniu do rozwoju i działania mikroorganizmów. Łączy się to z zabiciem form żywych i przetrwalnikujących, które zabezpiecza przed wtórnymi zakażeniami. Ponadto istotne jest zatrzymanie tkankowych procesów biochemicznych, zapobieganie zmianom fizycznym produktu (rozwarstwianie, zbrylanie itp.), chemicznym typu autooksydacyjnego, brunatnieniu nieenzymatycznemu, utracie witamin. Metody niekonwencjonalne budzą duże zainteresowanie w przetwarzaniu różnych produktów związanych z branżą produkującą żywność, farmaceutyki czy bioprodukty. W dużej części zainteresowanie to wynika z faktu, że techniki te nie wykorzystują termicznej obróbki lub wzrost temperatury jest niewielki i pomijalny w przypadku niektórych substancji termolabilnych. Obróbka wysokimi temperaturami wiąże się często z niekorzystnymi zmianami w produkcie (utrata

substancji wrażliwych na temperaturę, przypalanie, reakcje Maillarda itp.). Zainteresowanie zabezpieczaniem żywności metodami innymi niż termiczne widać po wzroście liczby opcjonalnych technologii. Można je podzielić na dwie grupy. Jedną z nich wykorzystuje techniki związane z procesami wysokociśnieniowymi UV, pulsującym światłem i pulsującym polem elektrycznym. Drugą grupą są te wykorzystujące zimną plazmę czy napromieniowanie. W niniejszej pracy skupiono się na zaprezentowaniu powyższych technologii celem przybliżenia mechanizmów ich działania oraz skuteczności tych metod w walce z mikroorganizmami.

Drgania dźwiękowe i naddźwiękowe (US – ultrasounds)

Ultradźwięki w technologii żywności znane są już od początków XX wieku. W 1920 roku zaproponowano wykorzystanie ich w procesach technologicznych oraz zabezpieczaniu żywności. W swojej podstawowej definicji odnoszą się do fali akustycznej o częstotliwości powyżej 20 kHz, do nawet 10 MHz. Urządzenia dużej mocy przy niższych częstotliwościach działania w zakresie od 20 do 100 kHz są określane jako „power ultrasound”. Ultradźwięki z tego zakresu są w stanie stworzyć fizyczny (mikromechaniczny) i chemiczny efekt stryilizacyjny. Całkowity mechanizm hamowania rozwoju drobnoustrojów przypisuje się głównie powstawaniu kawitacji wewnątrzkomórkowej, która może powodować rozciąganie komórek, ogrzewanie ich i niszczenie. Fala generowana przez urządzenie ultradźwiękowe powoduje tworzenie się pęcherzyków w ciekłym ośrodku, co powoduje wzrost ich rozmiarów. W momencie gdy energia ultradźwiękowa nie wystarczy do utrzymania fazy gazowej w bąblu, następuje jego szybkie zapadanie się, które wytwarza fale uderzeniowe. Część badaczy postulowała, że fale uderzeniowe tworzą regiony o ekstremalnie wysokiej temperaturze i ciśnieniu na krótki czas (mniej niż 100 ns). Pod koniec cyklu kompresji i rozciągania powstaje podciśnienie i pęcherzyki kawitacji powodują pękanie ścian komórkowych drobnoustrojów i/lub spadek ich przepuszczalności. Zlokalizowana w konkretnym miejscu wysoka temperatura i ciśnienie mogą inaktywować mikroorganizmy, ale ich działanie jest ograniczone do niewielkiego obszaru. Kawitacja ma miejsce w warunkach częstotliwości ultradźwiękowej mniejszej niż 2,5 MHz i intensywności większej niż 10 W/cm². Wpływa na nią częstotliwość i amplituda fal dźwiękowych, temperatura oraz lepkość układu. Zaletą zastosowania sonifikacji jest jej bezpieczeństwo i nietoksyczność, co przyczyniło się do akceptacji tej metody jako czynnika zabezpieczającego mikrobiologicznie żywność. Połączenie US z metodami fizyczno-biologicznymi może przyczynić się do zwiększenia inaktywacji i eliminacji drobnoustrojów. Wpływ ultradźwięków na mikroorganizmy zależy jednak od ich kształtu i wielkości oraz rodzaju komórek i ich stanu fizjologicznego [Butz i Tauscher 2002; Delmas i Barthe 2015]. Wykorzystanie ultradźwięków w przemyśle mięsnym umożliwia lepszą wymianę masy (wnikanie

mieszaniny peklującej) i poprawia jego marynowanie, zwiększa kruchość mięsa i przyczynia się do inaktywacji mikroorganizmów. Zastosowanie substancji odkażających wraz z sonifikacją mięsa zwiększa efekt redukujący mikroorganizmy. Szczególnie istotna jest możliwość wykorzystania jej w zabezpieczaniu żywności termolabilnej lub ze składnikami niestabilnymi termicznie albo sensorycznie delikatnej. Niemniej jednak technologia US nie jest bardzo wydajna w sterylizacji żywności. Ultradźwięki zwiększają wrażliwość mikroorganizmów na ogrzewanie. Większą jej efektywność zaobserwowano w kombinacji z termicznymi metodami obróbki żywności [Pohlman i in. 1997]. Również kombinacja US i HHP daje pozytywne efekty w inaktywacji *Listeria monocytogenes*, ma jednak ograniczony wpływ na redukcję *Salmonella* spp., ale wsparcie tej metody wodą chlorowaną daje pożądane efekty. Oprócz skutecznego oddziaływania na mikroorganizmy ultradźwięki wykazują również zdolności inaktywacji enzymów opowiedzialnych za psucie się soków owocowych i warzywnych oraz związanych z jakością mleka [Raso i in. 1998; Pagan i in. 1999; Cameron i in. 2009; Tiwari i in. 2009; O'Donnell i in. 2010].

Wysokie hydrostatyczne ciśnienie (HHP – high hydrostatic pressure lub HPP – high pressure processing)

Pierwsze badania nad wpływem wysokiego ciśnienia hydrostatycznego na żywność przeprowadzono pod koniec XIX wieku, analizując jego wpływ na trwałość mleka i owoców [Rivalain i in. 2010]. Obecnie, w zależności od potrzeb, osiągane ciśnienia są rzędu od 100 do 800 MPa. Proces jest izostatyczny, a ciśnienie przenoszone równomiernie i natychmiastowo oraz adiabatycznie. Bez względu na kształt i rozmiar żywności występuje niewielkie zróżnicowanie temperatury wraz ze wzrostem ciśnienia [Renduelez i in. 2011]. Zapobiega to deformacji oraz podgrzewaniu żywności, co mogłoby zmienić jej właściwości organoleptyczne. Zaletą HHP jest wydłużenie okresu trwałości oraz poprawa bezpieczeństwa żywności. Dezaktywacja mikroorganizmów stanowi prawdopodobnie wynik kombinacji uszkodzeń w komórce. Jednak ich odporność na HHP jest bardzo zmienna i zależy od rodzaju patogenu. Bakterie gram dodatnie wykazują większą odporność niż gram ujemne, co związane jest z ich budową, natomiast zarodniki wykazują dużo większą odporność. Do inaktywacji niektórych z nich potrzebne są ciśnienia rzędu 827 MPa działające przez 30 minut z zastosowaniem temperatury 75°C. Natomiast drożdże i grzyby w porównaniu z bakteriami są bardziej wrażliwe na działanie wysokich ciśnień. Wirusy bez otoczki są zwykle bardziej odporne na HHP niż te z otoczką [Perrier-Cornet i in. 1999; Reddy i in. 2006; Black i in. 2007; Pilavtepe-Celik i in. 2008; Rivalain i in. 2010]. Wykorzystanie HHP w zabezpieczaniu żywności może być rozpatrywane jako realna alternatywa

z ekonomicznego i technologicznego punktu widzenia dla procesów termicznych. Pozwala unieszkodliwić patogeny przy jednoczesnym zachowaniu związków termolabilnych, takich jak witaminy czy aromaty, nie zużywając dużych ilości energii [Toepfl i in. 2007; Yaldagard i in. 2008; Rivalain i in. 2010; Rendueles i in. 2011].

Pulsujące pola magnetyczne (PMF – pulsed magnetic fields)

Pulsujące pole magnetyczne jako metoda zabezpieczania żywności od lat 80. ubiegłego wieku [Haile i in. 2008] budzi wiele kontrowersji w aspekcie zabezpieczenia mikrobiologicznego. Wyniki przeprowadzonych badań dają sprzeczne informacje. Niektórzy z badaczy, wykorzystując oscylujące pole magnetyczne do wytworzenia pulsującego pola magnetycznego, zaobserwowali zahamowanie rozwoju mikroorganizmów [Hofman 1985] albo zauważyli przyspieszenie ich wzrostu [Okuno i in. 1993]. Inni nie zaobserwowali żadnego efektu [San Martin i in. 2001].

Pulsujące pole elektryczne (PEF – pulsed electric fields)

Jest jedną z technik konserwowania żywności przez pasteryzację na zimno. Może ona częściowo lub całkowicie zastępować procesy termiczne (nie w przypadku przetrwalników). Podczas działania pulsujących pól elektrycznych (20–80 kV/cm, z bardzo krótkim czasem trwania 1–100 μ s) następują nieodwracalne zmiany strukturalne w błonach mikroorganizmów, które prowadzą do tworzenia się porów (elektroporacja) i niszczenia półprzepuszczalnej błony (liza komórki) [Zimmermann i in. 1980]. Obserwacje poczynione na zarodnikach pokazały jednak, że uszkodzenia dotyczyły tylko ich powierzchni. Jest to technika badana już w latach 60. XX wieku i nadal rozwijana. Już w 1967 roku dokonano odkrycia, że pulsujące pole elektryczne o napięciu do 25 kV inaktywuje m.in. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Enterobacteriaceae* i *Pseudomonas fluorescens*. Niemniej jednak metoda ta stosowana samodzielnie nie daje pożądanego efektu letalnego w przypadku zarodników. Tutaj wymagana jest kombinacja metod termicznych z PEF. Ponadto bakterie Gram-ujemne są bardziej podatne na działanie PEF niż Gram-dodatnie czy drożdże, podobnie jak wegetatywne komórki bakterii w porównaniu z przetrwalnikami [Yonemoto 1993].

Żywność przetwarzana za pomocą pulsacyjnego pola elektrycznego spełnia wymagania konsumentów dotyczące świeżych produktów i zapewnia minimalną utratę ich jakości. Za jego pomocą można przetwarzać płynne, półpłynne, a nawet stałe pożywienie. PEF ma duży potencjał w utrwalaniu żywności. Skuteczność tej metody

zależy od parametrów procesu – natężenia pola elektrycznego, mocy i czasu działania oraz od parametrów charakteryzujących patogen (mikroorganizm) – typ, rodzaj, faza wzrostu, wielkość, kształt. Skuteczność PEF w obróbce produktów żywnościowych o wysokim przewodnictwie elektrycznym budzi jednak obawy, ponieważ większość energii wejściowej zostaje zamieniona na ciepło. Ponadto, koszty stosowania tej technologii obecnie są wyższe w porównaniu z metodami termicznymi [Castro i in. 1993; Vega-Mercado i in. 1997; Alkhafaji i Farid 2008].

Pulsujące światło (PL – pulsed light i UV – ultraviolet)

PL obejmuje stosowanie intensywnych impulsów o krótkim czasie trwania (od nanosekund do milisekund), aby zapewnić inaktywację drobnoustrojów na powierzchni żywności lub materiałów opakowaniowych. Rozkład długości fal wynosi od 100 do 1100 nm: UV (100–400 nm), światło widzialne (400–700 nm) i podczerwień (700–1100 nm). Impulsy światła wykorzystywane w zabezpieczaniu żywności zwykle emitowane są przez lampy ksenonowe lub rtęciowe z częstotliwością od 1 do 20 błysków na sekundę przy gęstości energii w zakresie od około 0,01 do 50 J/cm² [Krishnamurthy 2007; Keklik i in. 2012].

Ciągłe światło UV ma mniejszą głębokość penetracji i stosunkowo niską moc emisyjną w porównaniu ze światłem pulsującym, które może wnikać nawet do 10 mm w głąb produktów w opakowaniu transparentnym. Wpływa to na skuteczność inaktywacji mikroorganizmów. Emisja mocy z ciągłego systemu światła UV może wynosić do 1000 W, jednakże w systemach PL można szczytowo osiągać nawet 35 MW. Ponadto podczas pulsowania światła nie obserwuje się nadmiernego wzrostu temperatury produktu w porównaniu z ciągłym światłem UV ze względu na krótki czas trwania impulsu oraz okres chłodzenia między impulsami. Generalnie techniki UV rozwijały się wolniej i znalazły zastosowanie głównie do sterylizacji powierzchni, wody, powietrza. Koszty stosowania tej technologii są niewielkie i nie wymaga ona obecności i używania szkodliwych substancji, jak i sama nie jest jej generatorem. Systemy UV pracują w 4 zakresach spektrum: UV-A to 315–400 nm, UV-B to 280–315 nm, UV-C to 200–280 nm, „próżniowe-UV” 100–200 nm, z czego najlepszym efektem letalnym charakteryzuje się zakres UV-C [Bialka i in. 2008; Keklik i in. 2012].

Mechanizm działania pulsującego światła na mikroorganizmy jest podobny jak UV. Oprócz uszkodzenia DNA patogenu dochodzi także do uszkodzenia jego ścian komórkowych. Działanie PL, w przeciwieństwie do UV, inaktywuje spory bakterii *Bacillus subtilis* oraz *Aspergillus niger*. Natomiast naświetlanie UV powoduje redukcję populacji *Listeria monocytogenes* w produktach mlecznych [Oms-Oliu i in. 2010; Keklik i in. 2012].

Promieniowanie jonizujące pulsujące (PXR – pulsed X-rays)

Napromienianie żywności jest procesem nietermicznym, który dokonuje inaktywacji mikroorganizmów poprzez wystawienie żywności na określoną ilość promieniowania jonizującego wytwarzanego przez urządzenia lub naturalne źródło promieniowania. Badania nad tą technologią sięgają lat 60. XX wieku. Wyróżnia się trzy rodzaje technologii napromieniania żywności. Wiązka elektronowa (e-beam), promieniowanie rentgenowskie (X-ray) i promieniowanie gamma (γ -ray), o głębokości penetracji odpowiednio około 8 cm, 20 cm i do 40 cm [Sommers 2012; Farkas i in. 2014; Roberts 2014].

Bezpieczeństwo napromieniania żywności w określonych dawkach (poniżej 10 kGy) zostało udowodnione przez Wspólny Komitet Ekspertów ds. Napromieniowania Żywności ustanowiony przez WHO, MAEA i FAO [JECFI 1981]. Na skuteczność napromieniowania wpływają temperatura, aktywność wody, pH i skład chemiczny żywności. Letalny efekt napromieniowania polega na uszkodzeniu DNA docelowych mikroorganizmów, co następnie zapobiega podziałowi komórkowemu poprzez hamowanie syntezy DNA. Pośrednio w wyniku interakcji promieniowania z cząsteczkami wody dochodzi do wytworzenia aktywnych cząsteczek np.: rodników hydroksylowych, które następnie łączą się z wytwarzającymi tlen środkami utleniającymi. Nagromadzenie środków utleniających ostatecznie doprowadzi do lizy komórek [Tahergorabi 2012].

Jest to technologia przyjazna dla środowiska, bez używania chemikaliów i generowania odpadów. Można ją stosować dla produktów w gotowych opakowaniach i od razu przekazywać do dystrybucji. Metoda ta niszczy bakterie nieprzetrwalnikujące *Salmonella* spp., *Campylobacter* spp., *Listeria* spp. i *Escherichia coli* O157: H7. Niektóre rodzaje napromieniania mają zdolność inaktywacji zarodników w produktach spożywczych, są zdolne do inaktywacji zarodników grzybów (rodzaje *Penicillium* i *Aspergillus*) oraz przetrwalników bakteryjnych. Wiązka elektronowa może osiągnąć inaktywację obu gatunków lepiej niż promieniowanie gamma. Jest to prawdopodobnie spowodowane różnicą kierunków emitowanych między wiązką elektronową a promieniowaniem gamma. Naświetlanie można zastosować do sterylizacji żywności kosmicznej, a dawka dozwolona przez FDA wynosi do 44 kGy. Natomiast dawka napromieniowania dozwolona przez FDA do zastosowań w komercyjnym odkażaniu żywności jest znacznie niższa (nie więcej niż 10 kGy), co uniemożliwia inaktywację zarodników w produktach spożywczych [Blank i Corrigan 1995; Curry i in. 1999; Parry-Hanson i in. 2008; Faraks i in. 2014; Mahmoud i in. 2015].

Zimna plazma

Zimna plazma to nowatorska nietermiczna metoda utrwalania żywności bez wykorzystywania środków chemicznych. Można ją traktować jako zjonizowany gaz składający się z obojętnych cząsteczek, atomów i jonów. Energia do jonizacji gazu pochodzi ze światła laserowego, elektryczności, promieniowania lub gwałtownego sprężania. Zdolność do sterylizacji przez zimną plazmę zależy głównie od rodzaju i składu gazu zasilającego, napięcia, czasu oddziaływania na mikroorganizmy oraz wilgotności produktu. Podczas rekombinacji aktywne cząsteczki przekazują energię w postaci światła oraz UV. Inaktywacja mikroorganizmów zachodzi w wyniku interakcji chemicznej rodników lub naładowanych cząstek z błonami komórkowymi, uszkodzenia błon i wewnętrznych elementów komórkowych przez promieniowanie UV oraz przez uszkodzenie łańcucha DNA promieniowaniem UV [Niemira 2012].

Metodę tę można stosować bezpośrednio lub pośrednio poprzez ekspozycję na żywność. Zaobserwowano letalny wpływ zimnej plazmy na wiele mikroorganizmów, np.: na *Escherichia coli*, *Salmonella enterica* ser. Typhimurium i *Listeria monocytogenes* zaszczerpioną na powierzchni świeżych produktów spożywczych [Patil i in. 2014; Ziuzina i in. 2014].

Wnioski

Spośród wymienionych metod nietermicznego zabezpieczania żywności w przemyśle rozpowszechniła się sterylizacja z wykorzystaniem wysokich ciśnień hydrostatycznych HHP. Została wykorzystana przy produkcji m.in.: soków owocowych oraz dżemów. Natomiast PEF wprowadzono w ograniczonym zakresie. Inne metody sterylizacji wykazują ogromny potencjał, ale w połączeniu z obróbką termiczną.

Projekt został sfinansowany z subwencji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie na rok 2020

Literatura

- Alkhafaji S., Farid M. 2008. Modelling the inactivation of *Escherichia coli* ATCC 25922 using pulsed electric field. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 448–454.
- Bialka K.L., Demirci A. 2008. Efficacy of pulsed UV-light for the decontamination of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella* spp. on raspberries and strawberries. *Journal of Food Science*, 73(5), M201–M207.

- Black E.P., Huppertz T.H.M., Kelly A.L., Fitzgerald G.F. 2007. Baroprotection of vegetative bacteria by milk constituents: a study of *Listeria innocua*. *International Dairy Journal*, 17(104), 110.
- Blank G., Corrigan D. 1995. Comparison of resistance of fungal spores to gamma and electron beam radiation. *International Journal of Food Microbiology*, 26(3), 269–277.
- Butz P., Tauscher B. 2002. Emerging Technologies: Chemical Aspects. *Food Research International*, 35(2/3), 279–284.
- Cameron M., McMaster L.D., Britz T.J. 2009. Impact of ultrasound on dairy spoilage microbes and milk components. *Dairy Science Technology*, 89, 83–98.
- Castro A.J., Barbosa-Canovas G.V., Swanson B.G. 1993. Microbial inactivation of foods by pulsed electric fields. *Journal of Food Processing and Preservation*, 17, 47–73.
- Curry R.D., Unklesbay K., Unklesbay N., Clevenger T.E., Brazos B.J., Mesyats G., Filatov A. 1999. The effect of high doses rate x-rays on *E. coli* O157:H7 in ground beef. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 28(1), 122–127.
- Delmas H., Barthe L. 2015. Ultrasonic mixing, homogenization and emulsification in food processing and other applications. In: *Power Ultrasonics Applications of High-Intensity Ultrasound*. Woodhead Publishing, 757–791.
- Farkas J., Ehlermann D.A.E., Mohácsi-Farkas Cs. 2014. Food Technologies: Food Irradiation. In: *Encyclopedia of Food Safety*, vol. 3. Ed. Y. Motarjemi. Academic Press, Waltham, 178–186.
- Haile M., Pan Z., Gao M., Luo L. 2008. Efficacy in Microbial Sterilization of Pulsed Magnetic Field Treatment. *International Journal of Food Engineering*, 4(4), Article 15.
- Hofman G.A. 1985. Deactivation of microorganisms by an oscillating magnetic field. Patent US4524079
- JECFI 1981. Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee on Food Irradiation. Wholesomeness of Irradiated Food. Technical Report Series no. 659. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Keklik N.M., Krishnamurthy K., Demirco A. 2012. Microbial decontamination of food by ultraviolet (UV) and pulsed UV light. In: *Microbial Decontamination in the Food Industry. Novel Methods and Applications*. Eds. A. Demirci, M.O. Ngadi. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 344–369.
- Krishnamurthy K., Demirci A., Irudayaraj J.M. 2007. Inactivation of *Staphylococcus aureus* in milk using flow-through pulsed UV-light treatment system. *Journal of Food Science*, 72(7), M233–M239.
- Mahmoud B.S.M., Chang S., Wu Y., Nannapaneni R., Sharma C.S., Coker R. 2015. Effect of X-ray treatments on *Salmonella enterica* and spoilage bacteria on skin-on chicken breast fillets and shell eggs. *Food Control*, 57, 110–114.
- Niemira B.A. 2012. Cold Plasma Decontamination of Foods. *The Annual Review of Food Science and Technology*, 3, 125–142.
- O'Donnell C.P., Tiwari B.K., Bourke P., Cullen P.J. 2010. Effect of ultrasonic processing on food enzymes of industrial importance. *Trend Food Science Technology*, 21, 358–367.

- Okuno K., Tuchiya K., Ano T., Shoda M. 1993. Effect of super high magnetic field on the growth of *Escherichia coli* under various medium compositions and temperatures. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 75(2), 103–106.
- Oms-Oliu G., Martín-Belloso O., Soliva-Fortuny R. 2010. Pulsed Light Treatments for Food Preservation. A Review. *Food Bioprocess Technology*, 3, 13–23.
- Pagan P., Manas P., Alvarez I., Condon S. 1999. Resistance of *Listeria monocytogenes* to ultrasonic waves under pressure at sublethal (manosonication) and lethal (manothermosonication) temperatures. *Food Microbiology*, 16, 139–148.
- Parry-Hanson A., Hall A., Minnaar A., Buys E.M. 2008. Use of γ -irradiation to reduce *Clostridium perfringens* on ready-to-eat bovine tripe. *Meat Science*, 78(3), 194–201.
- Patil S., Moiseev T., Misra N.N., Cullen P.J., Mosnier J.P., Keener K.M., Bourke P. 2014. Influence of high voltage atmospheric cold plasma process parameters and role of relative humidity on inactivation of *Bacillus atrophaeus* spores inside a sealed package. *Journal of Hospital Infection*, 88(3), 162–169.
- Perrier-Cornet J.-M., Hayert M., Gervais P. 1999. Yeast cell mortality related to a high-pressure shift: occurrence of cell membrane permeabilization. *Journal of Applied Microbiology*, 87, 1–7.
- Pilavtepe-Çelik M., Balaban M.O., Yousef A.E. 2008. Image analysis based quantification of bacterial volume change with high hydrostatic pressure. *Journal of Food Science*, 73, 423–429.
- Pohlman F.W., Dikeman M.E., Zayas J.F. 1997. The effect of low intensity ultrasound treatment on shear properties, color stability and shelf-life of vacuum packaged beef semitendinosus and biceps femoris muscles. *Meat Science*, 45, 329–337.
- Raso J., Pagan R., Condon S., Sala F.J. 1998. Influence of temperature and pressure on the lethality of ultrasound. *Applied Environmental Microbiology*, 64(2), 465–471.
- Reddy N.R., Tetzloff R.C., Solomon H.M., Larkin J.W. 2006. Inactivation of *Clostridium botulinum* nonproteolytic type B spores by high pressure processing at moderate to elevated high temperatures. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 169–175.
- Rendueles E., Omer M.K., Alvseike O., Alonso-Calleja C., Capita R., Prieto M. 2011. Microbiological food safety assessment of high hydrostatic pressure processing: A review. *LWT – Food Science and Technology*, 44, 1251–1260.
- Rivalain N., Roquain J., Demazeau G. 2010. Development of high hydrostatic pressure in biosciences: Pressure effect on biological structures and potential applications in biotechnologies. *Biotechnology Advances*, 28, 659–672.
- Roberts P.B. 2014. Food Irradiation is Safe: Half a Century of Studies. *Radiation Physics and Chemistry*, 105, 78–82.
- San Martin M., Harte F.M., Lelieveld H., Barbosa Canovas G.V., Swanson B.G. 2001. Inactivation effect of an 18-T pulsed magnetic field combined with other technologies on *Escherichia coli*. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2(4), 273–277.
- Sommers C.H. 2012. *Microbial Decontamination in the Food Industry, Novel Methods and Applications*. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 322–343.

- Tahergorabi R., Matak K.E., Jaczynski J. 2012. Application of electron beam to inactivate *Salmonella* in food: Recent developments. *Food Research International*, 45, 685–694.
- Tiwari B.K., Muthukumarappana K., O'Donnella C.P., Cullen P.J. 2009. Inactivation kinetics of pectin methylesterase and cloud retention in sonicated orange juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 10, 166–171.
- Toepfl S., Mathys A., Heinz V., Knorr D. 2006. Review: Potential of High Hydrostatic Pressure and Pulsed Electric Fields for Energy Efficient and Environmentally Friendly Food Processing. *Food Reviews International*, 22(4), 405–423.
- Vega-Mercado H., Martin-Belloso O., Qin B.-L., Chang F.J., Gbngora-Nieto M.M., Barbosa-Gnovas G.V., Swanson B.G. 1997. Non-thermal food preservation: Pulsed electric fields. *Trends in Food Science & Technology*, 8, 151–157.
- Yaldagard M., Mortazavi S.A., Tabatabaie F. 2008. The principles of ultra high pressure technology and its application in food processing/preservation: a review of microbiological and quality aspects. *African Journal of Biotechnology*, 7, 2739–2767.
- Yonemoto Y., Yamashita T., Muraji M., Tatebe W., Ooshima H., Kato J. 1993. Resistance of yeast and bacterial spores to high voltage electric pulses. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 75 (2), 99–102.
- Zimmermann U., Vienken J., Pilwat G. 1980. Development of a drug carrier system: electrical field induced effects in cell membranes. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 7, 553–574.
- Ziuzina D., Patil S., Cullen P.J., Keener K.M., Bourke P. 2014. Atmospheric cold plasma inactivation of *Escherichia coli*, *Salmonella enterica* serovar Typhimurium and *Listeria monocytogenes* inoculated on fresh produce. *Food Microbiology*, 42, 109–116.

Summary

In the food industry, one of the most frequently used food preservation technologies are energy-consuming and potentially loss of thermolabile substances thermal methods. However, a large increase in consumer interest in higher-quality products drew the attention of food producers and scientists to methods of food preservation other than thermal. Many of the described technologies show a sterilizing effect, but much better results have been achieved in combination with thermal techniques. Among the discussed unconventional methods of food preservation, only the HHP high hydrostatic pressure technology has found wide application in industry.

ISBN 978-83-66602-10-6



9 788366 602106