

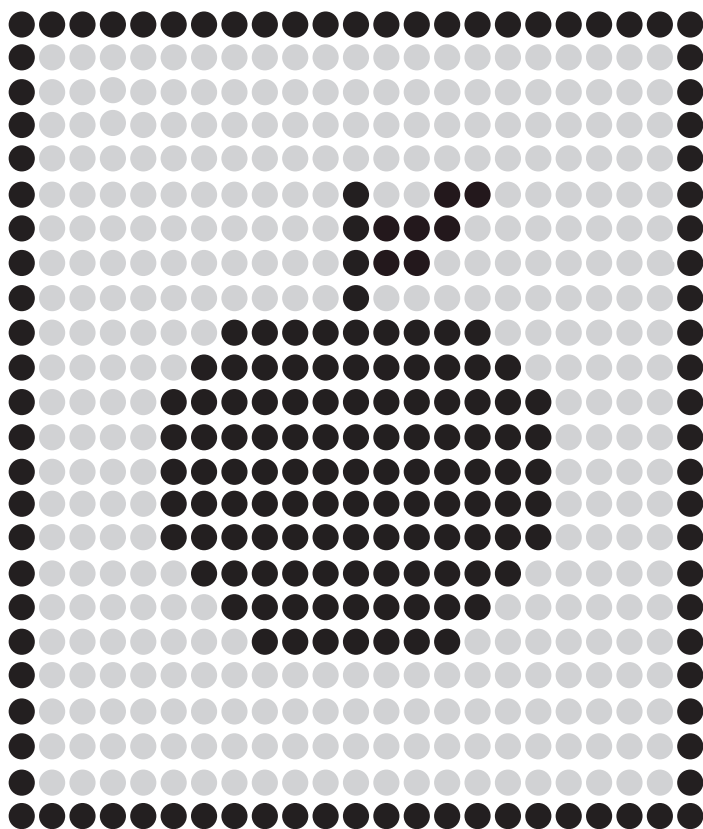
JAKOŚĆ I PROZDROWOTNE  
CECHY ŻYWNOŚCI

---



# JAKOŚĆ I PROZDROWOTNE CECHY ŻYWNOSCI

Pod redakcją Marii Wojtatowicz i Joanny Kawy-Rygielskiej



*Autorzy:*

Renata Bączek-Kwinta, Marta Białkowska, Józef Błażewicz, Zbigniew Borejszo,  
Krzysztof Bryl, Marta Ciecierska, Tomasz Czernecki, Barbara Felkner, Stanisław Kalisz,  
Anna Malwina Kamelska, Alicja Kawka, Jacek Kijowski, Małgorzata Kobus,  
Joanna Kolniak, Michalina Kotlarska, Marika M. Kowalska, Katarzyna Kozłowska,  
Marek Liszewski, Anna Matuszewska, Krystian Marszałek, Żaneta Michalec,  
Jan Michniewicz, Marta Mitek, Maciej Nastaj, Mieczysław Obiedziński, Jan Oszmiański,  
Renata Pietrzak-Fiećko, Ilona Rogozińska, Millena Ruszkowska, Stefan S. Smoczyński,  
Bartosz Sołowiej, Joanna Stadnik, Dominik Szwałgier, Łukasz Szwed, Anna Tarczyńska,  
Mirosława Teleszko, Dorota Wichrowska, Agnieszka Zembold-Guła, Angelika Ziółkowska

*Opiniodawcy:*

prof. dr. hab. Jadwiga Biernat, prof. dr hab. Wacław Leszczyński,  
dr hab. Anna Pęksa, prof. nadzw., dr hab. Grażyna Krasnowska, prof. nadzw.,  
dr inż. Marek Szoltyś

*Redaktorzy merytoryczni:*

prof. dr hab. Maria Wojtatowicz  
dr inż. Joanna Kawa-Rygielska

*Opracowanie redakcyjne*

Elżbieta Winiarska-Grabosz

*Korekta*

Anna Piskor

*Łamanie*

Alina Gebel

*Projekt okładki*

Marika Modzelewska

Monografie CXV

© Copyright by Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu,  
Wrocław 2010

ISSN 1898–1151

ISBN 978–83–7717–038–0

**WYDAWNICTWO UNIwersYTETU PRZYRODNICZEGO WE WROCLAWIU**

**Redaktor Naczelny – prof. dr hab. Andrzej Kotecki**

**ul. Sopocka 23, 50–344 Wrocław, tel. 71 328–12–77**

**e-mail: wyd@up.wroc.pl**

---

Nakład 100 + 16 egz. Ark. wyd. 11,5. Ark. druk. 12,75

Druk i oprawa: F.P.H. „ELMA”

## SPIS TREŚCI

<b>Słowo wstępne</b> .....	7
<b>Aktywność przeciwutleniająca kielków fasoli Mung i brokułu</b> (Renata Bączek-Kwinta, Żaneta Michalec) .....	9
<b>Wpływ dodatku preparatów pektyn niskometylowanych na jakość nektarów truskawkowych</b> (Krystian Marszałek, Stanisław Kalisz, Marta Mitek) .....	17
<b>Wpływ odmiany jabłek na zmętnienie i barwę naturalnie mętnych soków</b> (Mirosława Teleszko, Joanna Kolniak, Jan Oszmiański) .....	27
<b>Wartość konsumpcyjna bulw ziemniaka w zależności od odmiany i zabiegu odchwaszczania</b> (Dorota Wichrowska, Ilona Rogozińska) .....	39
<b>Próba prognozowania wielkości plonu i jakości ziarna jęczmienia browarnego metodami SPAD i Bishopa</b> (Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed, Agnieszka Zembold-Guła, Marek Liszewski, Józef Błażewicz) .....	47
<b>Wartość słodownicza ziarna jęczmienia w zależności od stanu odżywienia roślin azotem</b> (Agnieszka Zembold-Guła, Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed, Józef Błażewicz, Marek Liszewski).....	57
<b>Wpływ otrąb owsianych na właściwości fizyczne ciasta pszenno-owsianego</b> (Małgorzata Kobus, Anna Matuszewska, Alicja Kawka, Jan Michniewicz) .....	65
<b>Popularne oleje roślinne a ich zanieczyszczenie wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oznaczonymi metodą GC-MS</b> (Marta Ciecierska, Mieczysław Obiedziński).....	77
<b>Analiza składu wybranych produktów mlekozastępczych dla niemowląt pod względem zawartości cholesterolu metodą FTIR-ATR</b> (Anna Malwina Kamelska, Renata Pietrzak-Fiećko, Krzysztof Bryl).....	87
<b>Właściwości sorpcyjne produktów mlekozastępczych przeznaczonych do żywienia niemowląt w wieku 0–4 miesięcy</b> (Millena Ruszkowska).....	101
<b>Jakość zdrowotna tłuszczu mleka krowiego surowego oraz spożywczego uwarunkowana obecnością insektycydów chloroorganicznych</b> (Barbara Felkner, Marika M. Kowalska, Michalina Kotlarska, Renata Pietrzak-Fiećko, Zbigniew Borejszo, Stefan S. Smoczyński) .....	111

<b>Wpływ chlorku sodu na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych (Bartosz Sołowiej) .....</b>	<b>119</b>
<b>Wpływ wersenianu sodu na właściwości reologiczne pian otrzymanych z różnych preparatów białek serwatkowych (Maciej Nastaj, Dominik Szwałgier, Tomasz Czernecki).....</b>	<b>131</b>
<b>Wpływ sonikacji na barwę i wyciek termiczny mięsa PSE (Joanna Stadnik).....</b>	<b>141</b>
<b>Identyfikowalność produktów żywnościowych na przykładzie niektórych produktów mięsnych (Angelika Ziółkowska, Jacek Kijowski).....</b>	<b>151</b>
<b>Zasady walidacji procesu pomiarowego na przykładzie urządzeń Milkoscan i Milko-tester (Marta Białkowska, Anna Tarczyńska) .....</b>	<b>159</b>
<b>Streszczenia.....</b>	<b>173</b>

## SŁOWO WSTĘPNE

Oddajemy w Państwa ręce monografię, której autorami są młodzi adepci nauki z różnych ośrodków naukowych w Polsce. Poruszane tematy dotyczą szeroko rozumianej problematyki jakości i bezpieczeństwa żywności oraz obejmują swoim zasięgiem cały łańcuch żywnościowy, od produkcji surowców spożywczych, poprzez ich przetwórstwo, do konsumpcji.

W szczególności wiele uwagi poświęcono zagadnieniom związanym z oddziaływaniem czynników środowiskowych na jakość surowca, składnikom żywności wywierającym korzystny wpływ na zdrowie i rozwój organizmu, a także tym, które są niepożądane i mogą wywoływać alergie oraz inne niekorzystne reakcje u pewnych grup konsumentów. W publikacji tej znalazły się również prace dotyczące wybranych aspektów kształtowania cech sensorycznych artykułów spożywczych oraz kontroli jakości i zapewniania zdrowotnego bezpieczeństwa żywności.

Mamy nadzieję, że monografia wzbudzi Państwa zainteresowanie.

Maria Wojtatowicz  
Joanna Kawa-Rygielska





# AKTYWNOŚĆ PRZECIWIUTLENIAJĄCA KIEŁKÓW FASOLI MUNG I BROKUŁU

Renata Bączek-Kwinta, Żaneta Michalec

## WPROWADZENIE

Kiełki warzyw są cennym składnikiem diety jako źródło fitozwiązków o charakterze przeciwutleniającym, które podnoszą odporność organizmu, działają przeciwgrzybiczenie i wpływają korzystnie na stan skóry. Kiełki różnych gatunków roślin mogą zawierać odmienne antyoksydanty lub ich różne ilości [6, 10]. Także warunki uprawy mogą modyfikować te zawartości [13]. W związku z powyższym kiełki są częstym obiektem badań aktywności przeciwutleniającej [6, 10]. Popularne techniki badania tej aktywności: FRSA i FRAP opierają się na mechanizmie dezaktywacji wolnych rodników – SET (ang. single electron transfer), czyli przeniesienia pojedynczego elektronu [5]. Warto jednak zauważyć, że rodzaj rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji próbek może wpływać na wyniki tych badań [10]. Biorąc pod uwagę wszystkie wyżej wymienione okoliczności, za cel pracy postawiono porównanie właściwości przeciwutleniających wodnych oraz etanolowych ekstraktów kiełków: fasoli Mung (*Vigna radiata*) i brokułu włoskiego (*Brassica oleracea* var. *botrytis italica*), pochodzących z produkcji domowej oraz z zakupu. Ponieważ różne brokuły są znane ze swych właściwości antyoksydacyjnych, do badań włączono części tego warzywa: łodyżki i nierozwinięte pąki kwiatowe (różyczki, świeże i mrożone). Ekstrakt wodny uznano za najbliższy procesowi naturalnej konsumpcji, natomiast równolegle przygotowano ekstrakty etanolowe, które pozwalają na wyodrębnienie z materiału biologicznego np. tanin czy flawonoli, są często stosowane w badaniach aktywności przeciwutleniającej [4, 10].

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Doświadczenie dla każdego gatunku kiełków zostało założone w czterech turach. Dodatkowo w przypadku brokułu wykorzystano nasiona dwóch producentów. Nasiona podkiełkowały w ciemności, w szalkach Petriego o średnicy 7 cm, po 10–30 nasion fasoli Mung oraz po 30–50 nasion brokułu w szalce. Kiełki przepłukiwano codziennie wodą wodociągową. Warunki temperaturowe były następujące: 20°C±/–2°C; w przypadku fasoli Mung do osiągnięcia kilku cm długości i ukazania się zawiązków liści; w przypadku brokułu – do ukazania się kiełków o długości ok. 2 mm. Następnie

kiełki przeniesiono do temperatury 10°C i po 24 godz. pobierano próby (równocześnie dla każdej z dwóch metod analizy), które zamrażano w ciekłym azocie. Materiał homogenizowano w temperaturze +4°C, w 6 cm<sup>3</sup> wody lub 80-proc. etanolu i odwirowywano (+4°C, 3 000 g) przez 3 min. Na tak przygotowanych próbkach (pięć prób badawczych o masie około 0,7 g) wykonano analizy.

Procedura przygotowania próbek do analizy powtórzyła się dla kiełków pochodzących z czterech partii zakupu (pięć prób badawczych o masie około 0,7 g) oraz świeżych i mrożonych części róży (mrożonka, prod. Hortex; trzy tury zakupów, pięć prób badawczych po 0,7 g). Kiełki i świeże warzywo przechowywano w temperaturze 10°C, mrożonkę w temperaturze -18°C.

Aktywność przeciwutleniającą oznaczono dwiema metodami spektrofotometrycznymi (spektrofotometr LKB II, prod. Biochrom, Wielka Brytania) jako pomiar aktywności przeciwrodnikowej (metoda FRSA; Free Radical Scavenging Activity) oraz redukcyjnej (FRAP; Ferric Reducing Antioxidant Power). Oznaczenie FRSA wykonano z użyciem rodnika DPPH (1,1-difenyl-1-pikrylohydrazyl) o stężeniu 0,1 mmol·dm<sup>-3</sup> rozpuszczonego w 96-proc. etanolu, na podstawie metody Yana i in. [12], zmodyfikowanej przez Pieroniego i in. [8], przy długości fali 517 nm. Analizę FRAP przeprowadzono dzięki metodycy Benzie i Strain [3], z wykorzystaniem adaptacji metody dla próbek roślinnych [11, 1] przy długości fali 593 nm. Roztwór roboczy zawierał bufor octanowy o pH 3,6 i stężeniu 300 mmol·dm<sup>-3</sup>, roztwór TPTZ (tripirydylo-S-triazyna), 10 mmol·dm<sup>-3</sup> oraz roztwór FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O, 20 mmol·dm<sup>-3</sup>. Odczynniki zakupiono w firmie Sigma-Aldrich.

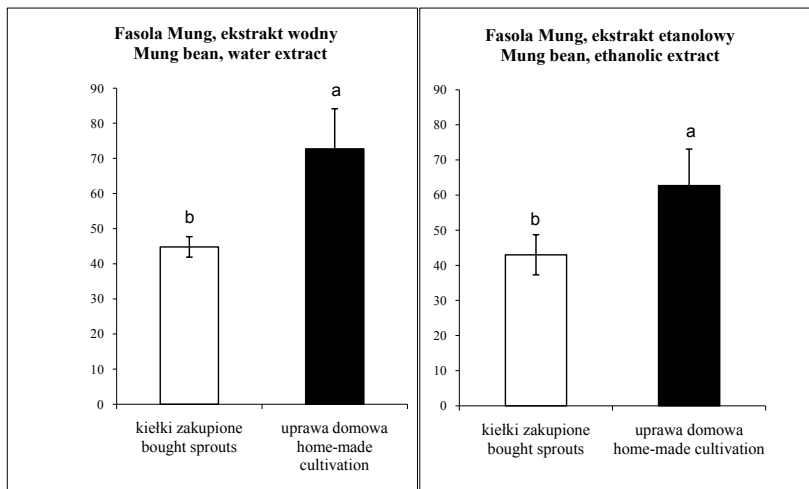
Analiza statystyczna wyników. Wartości procentowe FRSA przekształcono wg wzoru  $y = \arcsin \sqrt{x}$ . Normalność rozkładu danych zbadano testem Kołmogorowa-Smirnowa. W przypadku par średnich dokonano oceny istotności ich zróżnicowania testem t-Studenta. Przy większej liczbie średnich wyniki opracowano metodą analizy wariancji (ANOVA), a następnie wyodrębnilo grupy jednorodne na podstawie testu Duncana.

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Aktywność przeciwrodnikowa (FRSA) kiełków, stanowiąca procent zmiatania rodnika DPPH, była zróżnicowana w zależności od gatunku i sposobu pozyskania (rys. 1 i 2).

Wartości FRSA kiełków fasoli Mung pochodzących z własnej uprawy były o 20–30% wyższe niż FRSA kiełków gotowych (rys. 1), niezależnie od sposobu ekstrakcji. Być może wiązało się to z innym reżimem termicznym stosowanym w masowej produkcji oraz w warunkach zbliżonych do domowych. W produkcji stosuje się bowiem „pędzenie” w podwyższonej temperaturze (informacja producenta), co nadaje kiełkom fasoli Mung kruchość i jasną barwę. Kiełki przez nas wyprodukowane nie były poddane takiemu przyspieszonemu wzrostowi.

W przypadku FRSA kiełków brokułu nie odnotowano różnic wynikających ze sposobu pozyskania (kiełki gotowe/produkcja własna; rys. 2). Zapewne także wiąże się to z warunkami termicznymi. Stosowanie podwyższonej temperatury nie jest bowiem niezbędne dla kiełków roślin z rodziny kapustnych, a nawet mogłoby być niekorzystne również w masowej produkcji.



Rys. 1. Aktywność przeciwrodnikowa (FRSA) kielków fasoli Mung, zakupionych oraz z uprawy domowej. Średnie z 5 powtórzeń biologicznych;  $\pm$  odchylenie standardowe, \*\* – różnica istotna statystycznie przy  $p=0,01$  (test t-Studenta)

Fig. 1. Anti-radical activity (FRSA) of Mung bean sprouts, bought and home-cultivated. The means of 5 biological replicates;  $\pm$  standard deviation, \*\* – difference statistically significant at  $p=0,01$  (Student's t-test)

Porównując FRSA kielków brokułu i części róży, stwierdzono, że aczkolwiek różyczki świeżego brokułu miały wartości FRSA na poziomie kielków, to aktywność świeżych łodyżek tego samego warzywa była już niższa o kilkanaście procent, niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji (rys. 2). Różyczki pochodzące z zakupionej mrożonki wykazywały natomiast tendencję do obniżania FRSA w stosunku do różyczek świeżych i kielków, udowodnioną w przypadku ekstraktów etanolowych (rys. 2).

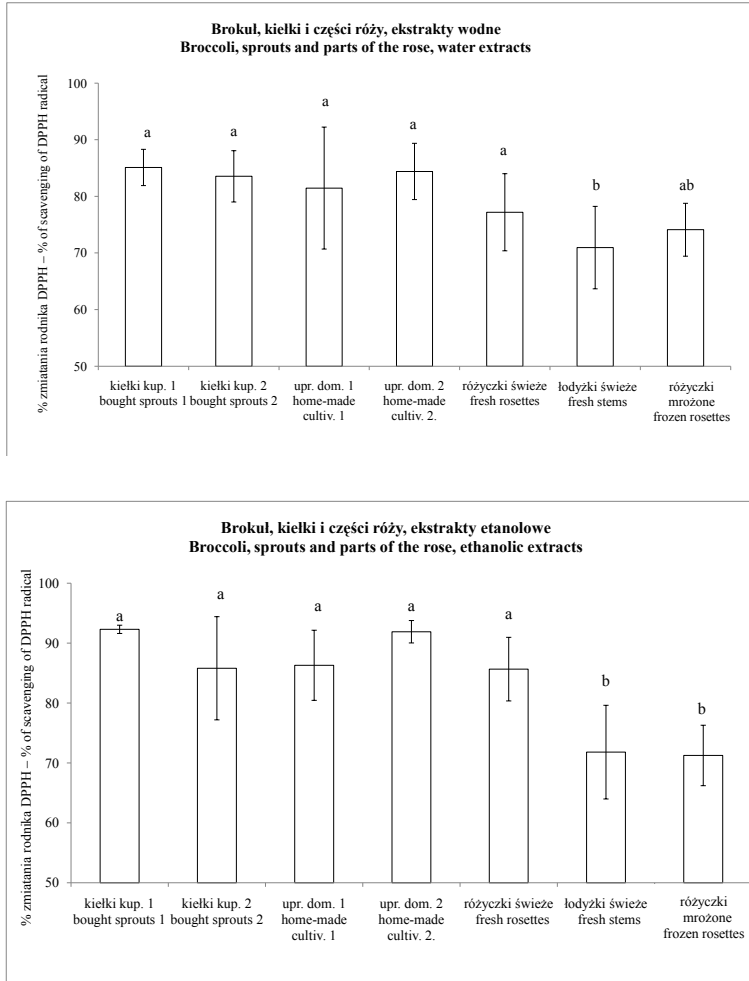
Porównując aktywność przeciwrodnikową fasoli Mung (rys. 1) i brokułu (rys. 2), stwierdzono, że była ona wyższa w przypadku brokułu (o ok. 23%; analiza wariancji; dane nieprezentowane).

Dруга z metod analizy opierała się na zdolności do redukcji jonów żelaza przez badane próbki. Zdolność ta, wyrażona wartością FRAP, była zróżnicowana zarówno w przypadku gatunku, jak i sposobu pozyskiwania (rys. 3 i 4), podobnie jak w przypadku FRSA. Dodatkowym czynnikiem modyfikującym wyniki był rodzaj rozpuszczalnika.

Wartość FRAP, podobnie jak FRSA, była zatem wyższa dla kielków fasoli Mung pochodzących z własnej produkcji niż zakupionych (rys. 3). Dotyczyło to zarówno ekstraktów wodnych, jak i etanolowych. Różnica wynosiła około 50–60%. Kielki brokułu zawierają liczne substancje o charakterze przeciwutleniającym, w tym izotiocyjaniany o działaniu prozdrowotnym [14].

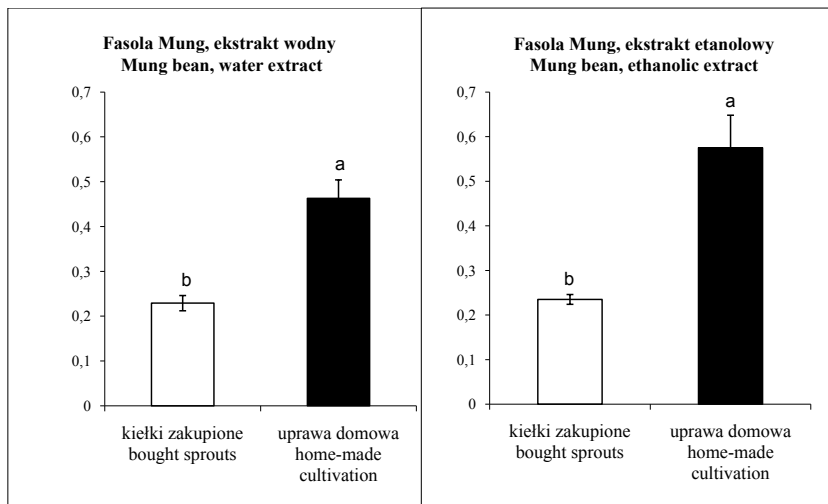
Metoda FRAP potwierdziła brak różnic pomiędzy aktywnością antyoksydacyjną kielków brokułu zakupionych i uprawianych własnym sumptem (rys. 4). Różnica natomiast pojawiła się pomiędzy kielkami a wszystkimi częściami róży. Różyczki świeże charakte-

ryzowały się aktywnością zbliżoną do mrożonych części, a odchylenie standardowe było duże. Wyniki uzyskane metodami FRSA i FRAP mogą być odmienne, gdyż różne metody ujmują aktywność chemiczną różnych grup związków czy też ich przekształconych form [2, 7, 9].



Rys. 2. Porównanie aktywności przeciwrodnikowej (FRSA) kielków brokołu: zakupionych, z uprawy domowej oraz części róży brokołu. Średnie z 5 powtórzeń biologicznych;  $\pm$  odchylenie standardowe. Jednakowe litery oznaczają brak statystycznie istotnego zróżnicowania średnich przy poziomie istotności  $p=0,05$  (test Duncana)

Fig. 2. The comparison of anti-radical activity (FRSA) of broccoli sprouts: bought, home-cultivated, and the parts of the broccoli rose. The means of 5 biological replicates;  $\pm$  standard deviation. The same letters indicate the lack of statistically significant differences at  $p=0,05$  (Duncan test)

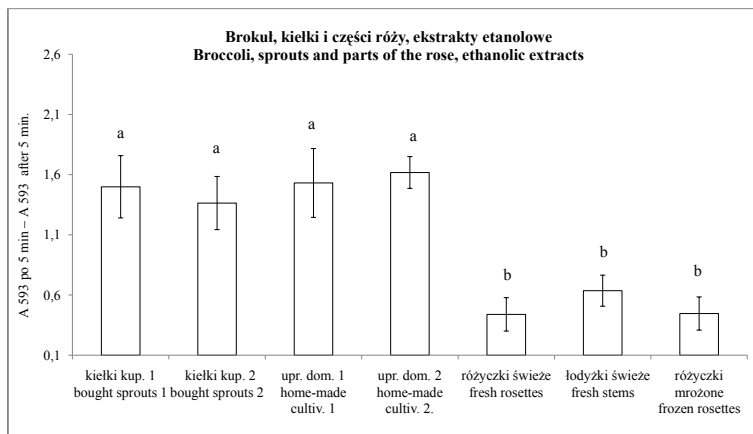
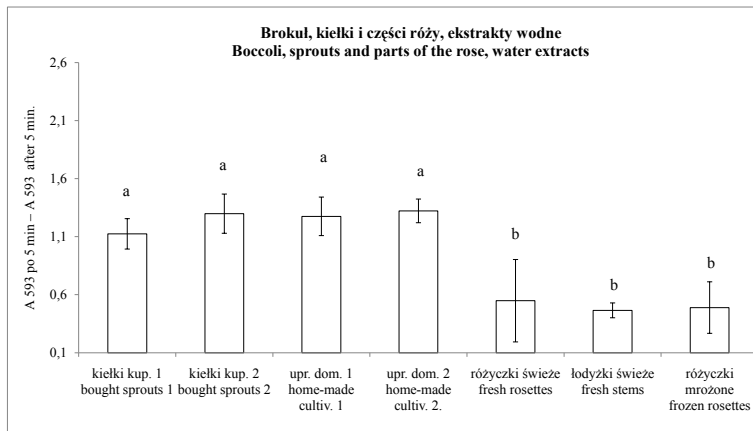


Rys. 3. Aktywność redukcyjna (FRAP) kiełków fasoli Mung zakupionych oraz z uprawy domowej. Średnie z 5 powtórzeń biologicznych;  $\pm$  odchylenie standardowe, \*\* – różnica istotna statystycznie przy  $p=0,01$  (test t-Studenta)

Fig. 3. Reducing activity (FRSA) of Mung bean sprouts, bought and home-cultivated. The means of 5 biological replicates;  $\pm$  standard deviation, \*\* – difference statistically significant at  $p=0,01$  (Student's t- test)

Analizując wpływ etanolu na wartości FRAP uzyskane dla świeżych różyczek, przypuszczamy, że etanol spowodował denaturację niektórych przeciwutleniaczy białkowych (enzymatycznych i nieenzymatycznych), których aktywność mogła być wykryta tą metodą. W badaniach aktywności przeciwutleniającej żywności ten aspekt nie jest jednak ujmowany, gdyż spożywane wraz z pokarmem białka są stosunkowo szybko hydrolizowane przez proteolityczne enzymy trawienne. Można jednak zakładać, że do momentu strawienia pełnią swoją funkcję w przewodzie pokarmowym.

Wyniki niniejszej pracy mogą dostarczyć kilku praktycznych wskazówek konsumentom oraz tym, którzy zamierzaliby wykorzystać metody FRSA i FRAP w badaniu aktywności kiełków i warzyw. Biorąc zatem pod uwagę aktywność antyoksydacyjną kiełków fasoli Mung i brokułu, należy stwierdzić, że kiełki brokułu (zakupione lub samodzielnie uprawiane) są pod tym względem bardziej wartościowe, a z tego samego powodu kiełki fasoli Mung warto produkować w warunkach domowych. Z kolei w przypadku spożycia kiełków brokułu lub świeżych, surowych różyczek tego warzywa, dostarczymy organizmowi zbliżonej dawki antyoksydantów. Natomiast wykorzystanie metody FRSA w badaniach aktywności antyoksydacyjnej mrożonych i świeżych części róży pozwoli na lepsze uchwycenie zmienności tej aktywności niż metoda FRAP.



Rys. 4. Porównanie aktywności redukcyjnej (FRAP) kielków brokołu: zakupionych, z uprawy domowej oraz części róży brokołu. Średnie z 5 powtórzeń biologicznych;  $\pm$  odchylenie standardowe. Jednakowe litery oznaczają brak statystycznie istotnego zróżnicowania średnich przy poziomie istotności  $p=0,05$  (test Duncana)

Fig. 4. The comparison of reducing activity (FRAP) of broccoli sprouts: bought, home-cultivated, and the parts of the broccoli rose. The means of 5 biological replicates;  $\pm$  standard deviation. The same letters indicate the lack of statistically significant differences at  $p=0,05$  (Duncan test)

## WNIOSKI

1. Uprawa domowa kielków fasoli Mung pozwala na pozyskanie kielków o wyższej aktywności przeciwrodnikowej i redukcyjnej, niż posiadają kielki zakupione.
2. Kielki brokołu mają wyższą aktywność przeciwutleniającą niż kielki fasoli Mung.

3. Kielki brokołu, niezależnie od sposobu pozyskania, charakteryzują się aktywnością przeciwrodnikową na poziomie aktywności świeżych różyczek, a ich aktywność redukcyjna jest nawet wyższa. Niższe wartości FRAP i FRSA od kielków wykazują łodyżki i różyczki pochodzące z mrożonki.

4. Metoda FRSA pozwala na ujawnienie aktywności przeciwutleniającej części róży brokołu lepiej niż metoda FRAP.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Bączek-Kwinta R., Serek B., Wątor A., 2007. Effect of chilling on total antioxidant capacity and growth processes of basil (*Ocimum basilicum* L.) cultivars. *Herba Pol.*, 53(3), 75–84.
- [2] Bączek-Kwinta R., Serek B., Wątor A., Hura K., 2009. Porównanie aktywności antyoksydacyjnej odmian bazylii mierzonej różnymi metodami. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 539, 45–56.
- [3] Benzie I.F.F., Strain J.J., 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Analytic. Biochem.*, 239, 70–76.
- [4] Covan M., 1999. Plant products as antimicrobial agents. *Clin. Mic. Rev.*, 12, 4, 567–582.
- [5] Cybul M., Nowak R., 2008. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Herba Pol.*, 54(1), 68–78.
- [6] Gawlik-Dziki U., Kowalczyk D., 2007. Wpływ warunków ekstrakcji na aktywność przeciwutleniającą ekstraktów z kielków rzodkiewki. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1, 132–139.
- [7] Mazur B., Borowska J., 2007. Produkty z owoców żurawiny błotnej – zawartość związków fenolowych i właściwości przeciwutleniające. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 3, 239–243.
- [8] Pieroni A., Janiak V., Durr C.M., Ludek S., Trachsel E., Heinrich M., 2002. In vitro antioxidant activity of non-cultivated vegetables of ethnic Albanians in southern Italy. *Phytotherapy Res.*, 16, 467–473.
- [9] Prior R.L., Wu X., Schaich K., 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 4290–4302.
- [10] Samotyja U., Zdziebłowski T., Szlachta M., Małecka M., 2007. Przewodzenie właściwości ekstraktów z kielków roślin. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5, 122–128.
- [11] Varga I.Sz., Szollosi R., Bagyanszki M., 2000. Estimation of total antioxidant power in medicinal plants (adaptation of FRAP method). *Curr. Topics Biophys.*, 24(2), 219–224.
- [12] Yan X., Nagata T., Fan X., 1998. Antioxidative activities in some common seaweeds. *Plant Food Hum. Nutr.*, 52, 253–262.
- [13] Yang F., Basu T.K., Ooraikul B., 2001. Studies on germination conditions and antioxidant contents of wheat. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 52, 319–330.
- [14] Zhang Y., Munday R., Jobson H.E., Munday Ch.M., Lister C., Wilson P., Fahey J.W., Mhawech-Fauceglia P., 2006. Induction of GST and NQO1 in cultured bladder cells and in the urinary bladders of rats by an extract of broccoli (*Brassica oleracea italica*) sprouts. *J. Agric. Food Chem.*, 54 (25), 9370–9376.

*Dziękujemy Panu Adamowi Sali (Uniwersytet Rolniczy w Krakowie) za pomoc techniczną podczas badań.*





# WPŁYW DODATKU PREPARATÓW PEKTYN NISKOMETYLOWANYCH NA JAKOŚĆ NEKTARÓW TRUSKAWKOWYCH

Krystian Marszałek, Stanisław Kalisz, Marta Mitek

## WPROWADZENIE

Świadomość konsumentów w ostatnich latach silnie wzrosła, co jest spowodowane między innymi kampaniami reklamowymi prowadzonymi nie tylko w telewizji, ale również w radiu i prasie. Świadomi konsumenci coraz częściej sięgają po produkty spożywcze zawierające składniki bioaktywne, które mogą wywierać korzystny wpływ na ich organizmy. Dlatego też badacze poszukują nie tylko sposobów na zachowanie jak najwyższych wartości odżywczych i sensorycznych w trakcie procesu technologicznego, ale również ograniczenie negatywnych zmian podczas przechowywania produktów spożywczych.

Związki fenolowe i witaminy zawarte w owocach kolorowych stanowią ważną grupę składników wpływającą na ogólną pojemność przeciwutleniającą gotowych produktów oraz na nasze zdrowie. Jednym z obfitujących w nie owoców, uprawianym na szeroką skalę nie tylko w Polsce, ale i na całym świecie, jest truskawka. Owoce tej rośliny charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sensorycznymi i wartościowym składem chemicznym. Owoce truskawki są źródłem dużej ilości witaminy C, a pod względem zawartości żelaza i fosforu zajmują pierwsze miejsce wśród owoców jadalnych [18]. Stanowią one surowiec do produkcji mrożonek, dżemów, koncentratów oraz soków, nektarów i napojów.

Produkcja nektarów owocowych jest procesem złożonym i najczęściej produkty takie wytwarzane są z zagęszczonych soków owocowych. Technologia produkcji zagęszczonych soków wymaga całkowitego rozłożenia pektyn zawartych w owocach, przez co produkty odtwarzane z takich soków są całkowicie pozbawione tych związków. Enzymatyczny rozkład pektyn w procesie produkcji zwiększa wydajność soku oraz pozwala na poprawę jego klarowności, a następnie przeprowadzenie procesu zagęszczania. Jednakże należy pamiętać, że hydrokoloidy (m.in. pektyny) mogą wpływać w pozytywny sposób na zachowalność barwników antocyjanowych. Jak podaje Le Bourvellec [9], pektyny mogą tworzyć specyficzne otoczki żelowe pozwalające na szczelne zamknięcie utworzonych kompleksów procyjanidynowych. Dlatego też podjęto próbę zbadania wpływu dodatku preparatów pektyn niskometylowanych na zmiany zawartości wybranych związków biologicznie czynnych, w tym antocyjanów, oraz na cechy sensoryczne nektarów.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Surowcem do produkcji nektarów były truskawki odmiany Senga Sengana pochodzące z okolic Lipska, zebrane w czerwcu 2008 r. Surowiec odszypułkowano, umyto i zamrożono w temperaturze  $-24^{\circ}\text{C}$  w woreczkach foliowych i w tej temperaturze przechowywano do października. Następnie odpowiednią ilość surowca rozmrożono i poddano obróbce enzymatycznej z użyciem preparatu pektynolitycznego Pektopol PT-400 (firmy Pektowin Jasło) w ilości 150 mg/kg miazgi. Obróbka enzymatyczna była prowadzona w łaźni wodnej w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$  przez 1,5 godz. Następnym etapem było tłoczenie na ręcznej prasie warstwowej i otrzymanie moszczu truskawkowego. Uzyskany moszcz ponownie poddano obróbce enzymatycznej w warunkach takich jak przy obróbce miazgi, po czym dodany enzym inaktywowano przez podgrzanie moszczu do temperatury  $85^{\circ}\text{C}$  w czasie do 3 min, a następnie natychmiast chłodzono go w łaźni lodowej do temp.  $20^{\circ}\text{C}$  w celu ograniczenia strat składników bioaktywnych.

Tak przygotowany moszcz poddano filtracji na filtrze płytowym pod ciśnieniem azotu. Jako materiałów pomocniczych użyto perlitu i ziemi okrzemkowej. Z otrzymanego moszczu przygotowano nektar truskawkowy o następujących parametrach: zawartość składnika owocowego (soku) – 40%, ekstrakt refraktometryczny – 10%, kwasowość ogólna – 5 g/l w przeliczeniu na kwas cytrynowy.

Z uzyskanego nektaru przygotowano dwa rodzaje próbek: kontrolną (NT) oraz z dodatkiem preparatu pektyny niskometylowanej (NTL). Stosowany w badaniach preparat pektyn niskometylowanych NECJ3 (Pektowin Jasło) dodawano do nektaru w postaci roztworu preparatu w nektarze. Jego stężenie wynosiło 0,1%. Tak przygotowane nektary rozlano do butelek o pojemności 200 ml i pasteryzowano przez 15 min w temperaturze  $85^{\circ}\text{C}$ .

Po pasteryzacji nektary szybko chłodzono w zimnej wodzie i przechowywano bez dostępu światła przez 4 miesiące w temperaturze pokojowej ( $20^{\circ}\text{C}$ ) oraz w warunkach chłodniczych ( $4^{\circ}\text{C}$ ). Analizy prowadzono co miesiąc w dwóch powtórzeniach dla trzech odrębnych opakowań każdego z wariantów nektarów.

W nektarach oznaczano: zawartość polifenoli ogółem, antocyjanów, witaminy C oraz pojemność przeciwutleniającą z użyciem trwałego rodnika 1,1-difenylo-2-pikrylohydrazylu (DPPH), a także bezpośrednio po produkcji oznaczono zawartość cukrów ogółem i bezpośrednio redukujących metodą Lane-Eynona oraz sacharozy [14] i kwasowość ogólną.

Zawartość polifenoli ogółem oznaczono metodą Gao [3], wyrażając wynik w przeliczeniu na kwas galusowy. Zawartość antocyjanów oznaczono metodą Fuleki-Francisca [2]. Na podstawie wyników oznaczeń obliczono indeks degradacji antocyjanów oraz wyznaczono półokres ich rozpadu.

Zawartość witaminy C oznaczono metodą wg PN-A-04019:1998 [13]. Barwę nektarów badano w świetle przechodzącym przy użyciu kolorymetru Konica Minolta CM-3600d, w kuwetach szklanych o grubości 10 mm. Pomiary prowadzono w systemie CIELab, stosując typ obserwatora  $10^{\circ}$  oraz iluminant D65. Pomiar właściwości przeciwutleniających soków prowadzono wobec rodników 2,2 difenyl-1-pikrylohydrazylowych (DPPH) metodą Yena oraz Chena, a ubytek rodników DPPH obliczano na podstawie krzywej wzorcowej względem Troloxu [17].

Uzyskane wyniki badań poddano jednoczynnikowej analizie wariancji w programie statystycznym StatGraphics Plus 4.1. Zbadano wpływ temperatury, czasu przechowywania, a także dodatku preparatu pektynowego na zmiany zawartości parametrów przy poziomie istotności  $\alpha=0,05$ . Jednocześnie wykonano testy szczegółowe, dzieląc wyniki na grupy jednorodnie oraz zbadano interakcje pomiędzy czynnikami. Uwzględniając analizę regresji oraz przyjmując, że szybkość degradacji antocyjanów ma charakter reakcji I rzędu, wyliczono półokres rozpadu antocyjanów.

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Analiza podstawowego składu chemicznego wykazała, że badane nektary w pełni spełniały założenia eksperymentu, ich ekstrakt wyniósł 10%, a kwasowość 5 g/l.

Zawartość cukrów ogółem wyniosła 9,3 (dla nektaru z dodatkiem preparatu pektynowego) oraz 9,4 g/100 ml (dla nektaru kontrolnego), a zawartość cukrów bezpośrednio redukujących to 4,5 g/100 ml dla obu rodzajów nektarów. Ilość sacharozy obliczona z różnicy zawartości cukrów ogółem i bezpośrednio redukujących wyniosła 4,7 g/100 ml dla nektaru kontrolnego (NT) oraz 4,6 g/100 ml dla nektaru wzbogacanego preparatem pektyn niskometylowanych (NTL).

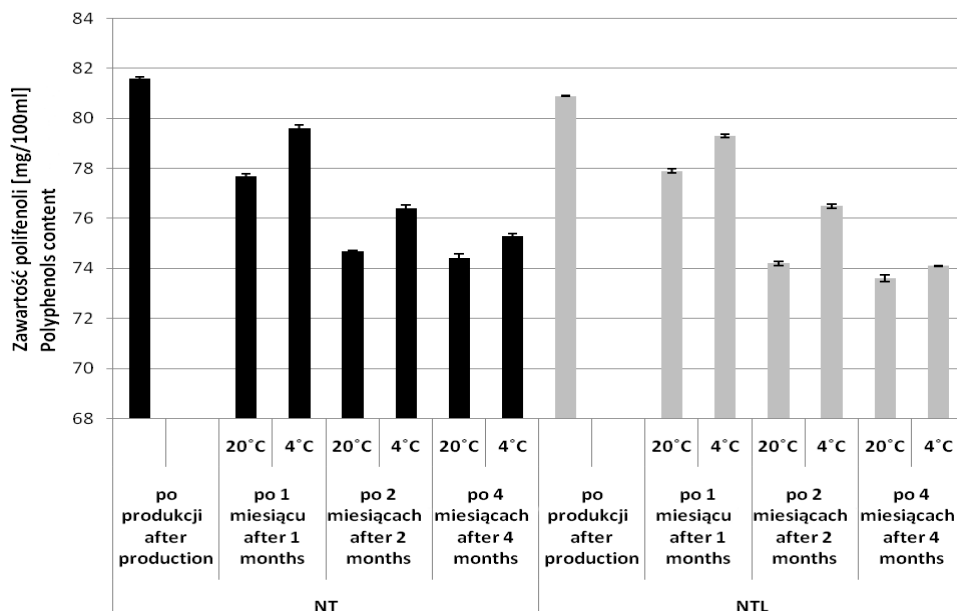
Kolejnym z badanych składników były polifenole. Są one związkami szeroko rozpowszechnionymi w świecie roślin, a także bardzo zróżnicowanymi pod względem właściwości i struktury. Od wielu lat uznaje się je za substancje działające ochronnie na łatwo utleniające się składniki żywności takie jak: witamina C, karotenoidy czy nienasycone kwasy tłuszczowe [12]. Zmiany zawartości związków fenolowych przedstawiono na rysunku 1. Badane nektary truskawkowe bezpośrednio po produkcji charakteryzowały się ogólną zawartością polifenoli na poziomie od 80,9 mg/100 ml dla nektaru z dodatkiem preparatu pektynowego do 81,6 mg/100 ml dla nektaru bez dodatków. Po upływie czterech miesięcy przechowywania w temp. 20°C lepszy pod względem zachowalności polifenoli ogółem okazał się nektar bez dodatków, gdzie zanotowano 8,8% strat w stosunku do wartości wyjściowej. Straty polifenoli w nektarze wzbogacanym były porównywalne i wyniosły 9,0%. Podczas przechowywania w temp. chłodniczej straty polifenoli były mniejsze i liczyły 7,6% dla obu rodzajów nektarów. W czasie całego okresu przechowywania zauważono istotny statystycznie wpływ czasu przechowywania na zawartość polifenoli – dla obu nektarów i temp. przechowywania. Nektary kontrolny i z dodatkiem preparatu pektynowego nie wykazały istotnych różnic między 2. i 4. miesiącem przechowywania, tworząc trzy grupy jednorodnie dla całego okresu przechowywania w temp. pokojowej. Świadczy to m.in. o fakcie, że w pokojowej temperaturze przechowywania najszybsze i najistotniejsze zmiany zachodzą w początkowym okresie przechowywania. Dodatek preparatu pektynowego nie wpłynął w istotny sposób na zmiany zawartości polifenoli ogółem.

Podobne wyniki zmian zawartości polifenoli uzyskali Kalisz i wsp. [6] w badaniach nad wpływem dodatku preparatów pektyn wysokometylowanych do soków truskawkowych oraz Wolniak i Kalisz [16] w badaniach prowadzonych nad wpływem dodatku preparatów pektynowych niskometylowanych na polifenole i aktywność przeciwrodnikową soków truskawkowych.

Antocyjany należą do flawonoidów, są związkami amfoterycznymi, wchodzą w reakcje zarówno z kwasami, jak i zasadami. Budzą one duże zainteresowanie ze względu na swoje właściwości kompleksotwórcze, bakteriostatyczne, przeciwutleniające, barwiące i prozdrowotne [7, 11, 15].

Zmiany zawartości antocyjanów w badanych nektarach przedstawiono na rysunku 2. W czasie przechowywania nektarów stwierdzono spadek zawartości antocyjanów, szczególnie po pierwszym miesiącu przechowywania. Początkowa ich zawartość wyniosła 13,8 mg/100 ml dla obu nektarów. Zapewnienie temperatury przechowywania na poziomie 4°C pozwoliło na zmniejszenie strat antocyjanów w obu wariantach nektarów, przy czym po czterech miesiącach przechowywania sięgały one blisko połowy początkowej zawartości antocyjanów (43% – NT oraz 47% – NTL).

Indeks degradacji antocyjanów (tab. 1) po czterech miesiącach przechowywania nektarów w temperaturze chłodniczej wzrósł o 12% dla NT oraz o 14% dla NTL, w stosunku do wartości wyjściowej. Pokojowa temperatura przechowywania nie wpłynęła pozytywnie na poziom antocyjanów, co zauważono również na podstawie obliczonego indeksu degradacji.



Rys. 1. Zmiany zawartości polifenoli ogółem w nektarach z truskawek w trakcie ich przechowywania  
Fig. 1. Changes in contents of polyphenols in strawberry nectars during storage

Czteromiesięczne przechowywanie w temp. pokojowej spowodowało wzrost indeksu degradacji o 33% dla NT oraz o 40% dla NTL. Porównując półokresy rozpadu barwników antocyjanowych, korzystniejszą wartość zanotowano dla nektaru kontrolnego, licząc 188 dni dla temp. pokojowej oraz 70 dni dla temp. chłodniczej. Dla nektaru z dodatkiem preparatu pektynowego wartości te wyniosły odpowiednio 141 oraz 58 dni.

Z przeprowadzonej analizy statystycznej wynika, że dla wszystkich rodzajów nektarów temperatura i czas przechowywania miały bardzo istotny wpływ na poziom zawartości antocyjanów. Dodatek preparatu pektynowego negatywnie wpłynął na poziom zawartości antocyjanów po czterech miesiącach przechowywania dla obu temperatur.

Podobne wyniki uzyskano w innych badaniach własnych [5], analizując wpływ preparatów pektynowych wysokometylowanych na jakość nektarów truskawkowych. Inne publikacje na temat wpływu dodatku preparatów pektynowych wysokometylowanych [6] oraz niskometylowanych [16] na jakość soków truskawkowych pokazują zbliżone straty związków antocyjanowych w próbkach kontrolnych. Po trzymiesięcznym przechowywaniu soków w warunkach chłodniczych w próbkach kontrolnych stwierdzono ok. 48% pierwotnej zawartości antocyjanów.

W eksperymencie tym wykazano, że w próbkach wzbogacanych preparatem pektynowym po zakończonym składowaniu pozostało około 60% pierwotnej ilości antocyjanów. Zaobserwowano lepszą zachowalność tych barwników w sokach truskawkowych wzbogacanych preparatem pektynowym, co nie potwierdziło się w badaniach na nektarach zawierających mniejszy udział składnika owocowego.

Czynnikiem przyspieszającym rozpad antocyjanów jest przede wszystkim obecność tlenu i podwyższona temperatura. Również kwas askorbinowy zawarty w większości soków z owoców jagodowych przyspiesza niszczenie antocyjanów [12].

Tabela 1  
Table 1

Indeks degradacji nektarów z truskawek w trakcie ich przechowywania  
Index of degradation in strawberry nectars during storage

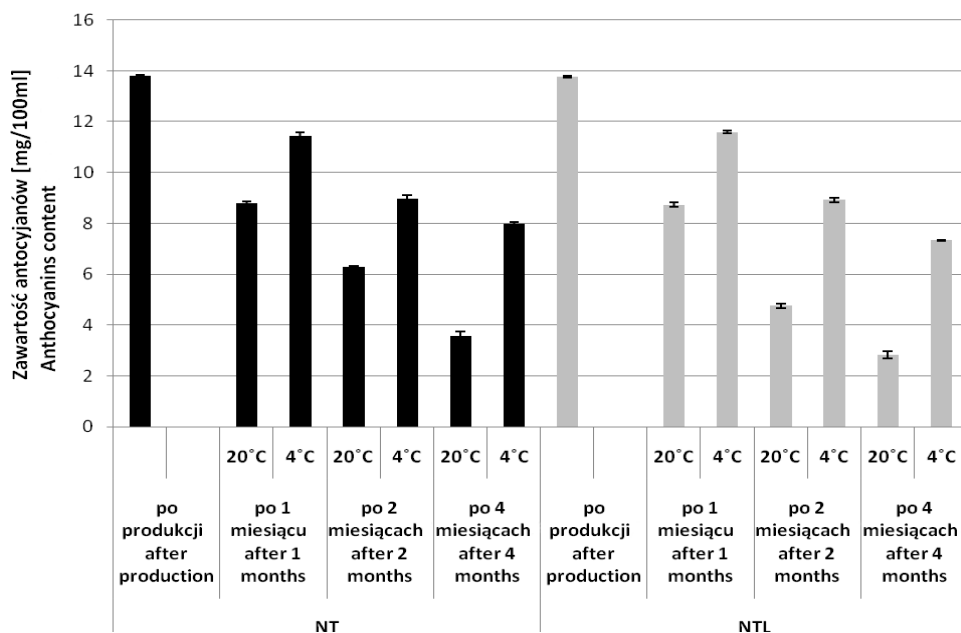
	Po produkcji After production	Po miesiącu After 1 months		Po 2 miesiącach After 2 months		Po 4 miesiącach After 4 months	
		20°C	4°C	20°C	4°C	20°C	4°C
Nektar kontrolny Check nectar	1,21	1,36	1,23	1,42	1,33	1,82	1,38
Nektar z preparatem pektynowym niskometylowanym Nectar with low methoxyl pectin preparation	1,21	1,32	1,24	1,49	1,33	2,06	1,40

W wyniku przeprowadzonych badań (rys. 3) wykazano, że początkowa zawartość witaminy C (KA) w nektarach wynosiła 5,9 dla nektaru wzbogaconego i 6,1 mg/100 ml dla kontrolnego. Substancja ta uległa bardzo szybkiej degradacji zarówno w nektarach przechowywanych w temp. 4°C, jak i 20°C. Już po pierwszym miesiącu zanotowano 2,3-krotny spadek zawartości witaminy C dla próbek przechowywanych w temp. pokojowej i blisko 2-krotne straty w przypadku temp. chłodniczej. Zawartość witaminy C malała do końca prowadzonych badań, a po czterech miesiącach przechowywania w 20°C zanotowano blisko 90% strat w stosunku do zawartości początkowej. Przechowywanie w temp. 4°C wpłynęło na nieco lepszą zachowalność witaminy C – jej zawartość

w tych próbkach po czteromiesięcznym przechowywaniu osiągnęła wartość 0,95 mg/100 ml, czyli zaledwie 16% wartości początkowej. W obu rodzajach nektarów zachodziły podobne zmiany w zawartości witaminy C. Analiza statystyczna wykazała, że dla obu rodzajów nektarów temperatura i czas przechowywania miały bardzo istotny wpływ na ilość witaminy C, przy czym dodatek preparatu pektynowego nie miał istotnego znaczenia dla zawartości witaminy C w nektarach.

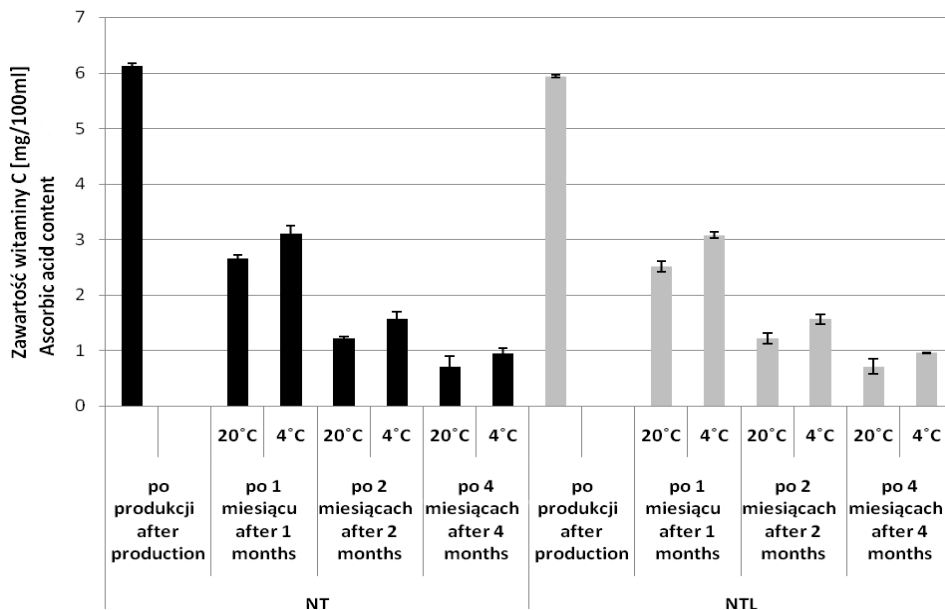
W podobnych badaniach własnych nad wpływem dodatku preparatów pektyn wysoko-metylowanych na parametry jakościowe nektarów truskawkowych uzyskano podobne wyniki dotyczące zawartości witaminy C i antocyjanów [5].

Badane powyżej polifenole, antocyjany i witamina C (KA) stanowią ważny wyróżnik jakości produktów uzyskiwanych z owoców kolorowych. W tym względzie przedmiotem badań wielu badaczy jest także pojemność przeciwutleniająca, będąca sumą aktywności poszczególnych składników żywności wykazujących takie właściwości. Zdolność przeciwutleniająca truskawek jest związana przede wszystkim z zawartością składników takich jak: katechiny, kwas askorbinowy, antocyjany, flawony, flawonole, a także kwas elagowy [4, 10]. Nektary truskawkowe badane w pracy charakteryzowały się zdolnością przeciwutleniającą na poziomie 4,59–4,63  $\mu\text{mol Trolox/ml}$  w zależności od rodzaju nektaru, przy czym najniższą pojemność przeciwutleniającą wykazywały nektary z dodatkiem preparatu pektynowego. Zauważono wyraźne zmiany pojemności przeciwutleniającej w trakcie przechowywania nektarów (rys. 4).



Rys. 2. Zmiany zawartości antocyjanów w nektarach z truskawek w trakcie ich przechowywania  
 Fig. 2. Changes of anthocyanins contents in strawberry nectars during storage

Na poziom pojemności przeciwutleniającej duży wpływ miała temp. przechowywania nektarów. Spadek pojemności przeciwutleniającej nektarów przechowywanych przez cztery miesiące w temp. pokojowej wynosił od 33,1 (NTL) do 37,1% (NT). Dla nektarów składowanych w temp. chłodniczej zmiany te były mniejsze, odpowiednio 7 (NTL) i 12,3% (NT). Analiza statystyczna podobnie jak w przypadku antocyjanów i witaminy C wykazała, że dla obu rodzajów nektarów temperatura i czas przechowywania miały istotny wpływ na ogólną zdolność przeciwutleniającą.

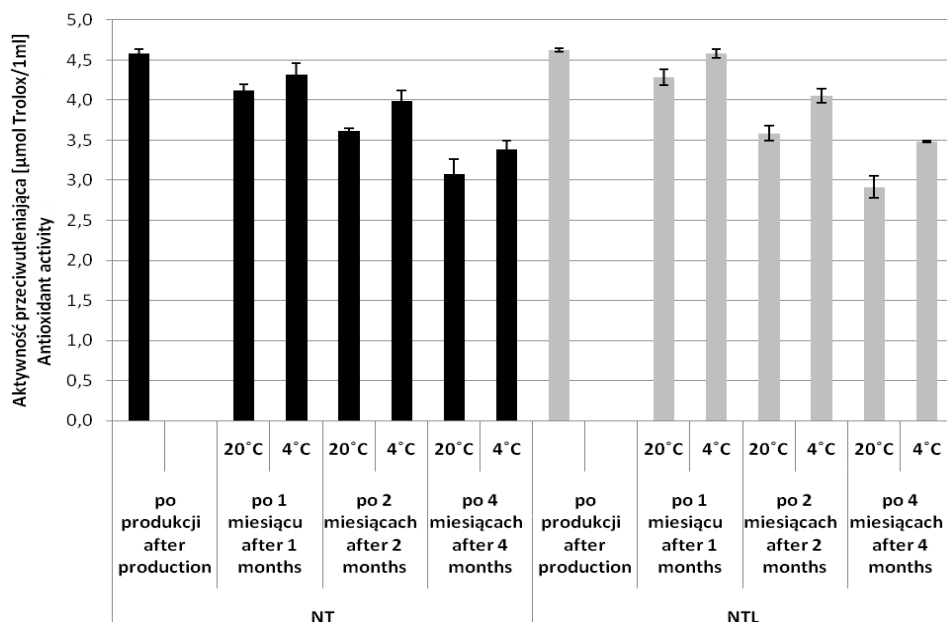


Rys. 3. Zmiany zawartości witaminy C w nektarach z truskawek w trakcie ich przechowywania  
Fig. 3. Changes in contents of ascorbic acid in strawberry nectars during storage

Zmiany barwy soków często poprzedzają zmiany ich pozostałych cech organoleptycznych, co może być przydatne przy analizie jakości produktów i być wskaźnikiem prawidłowości przeprowadzonych procesów technologicznych i przechowywania [8]. Barwa badanych nektarów mierzona była w systemie CIELab, za pomocą trzech podstawowych parametrów  $L^*$   $a^*$   $b^*$ , które najlepiej opisują zmiany barwy produktów. Należy pamiętać, że na barwę postrzeganą przez obserwatora wpływają wszystkie trzy parametry jednocześnie, dlatego też poszukuje się współczynnika, który łączyłby trzy mierzone parametry.

Dolores i wsp. [1] podejmując próbę dobrania odpowiedniego współczynnika łączącego wszystkie trzy parametry, doszli do wniosku, że najodpowiedniejszym współczynnikiem opisującym zmiany barwy produktów truskawkowych jest współczynnik  $L^*a/b$  [1]. Oba rodzaje nektarów bezpośrednio po produkcji wykazywały podobne parametry barwy (tab. 2). Różnice zauważono podczas przechowywania w różnych temperaturach. Obliczony współczynnik barwy w obu rodzajach nektarów wyraźnie wzrastał w przypadku chłodniczej temp. przechowywania. W temp. pokojowej proces ten początkowo

przebiegał podobnie, natomiast między drugim i czwartym miesiącem przechowywania zauważono spadek wartości współczynnika. Jego wartość zależy od wartości licznika ( $L \cdot a$ ) względem mianownika ( $b^*$ ). Wzrost współczynnika w temp. chłodniczej spowodowany jest wolniejszym spadkiem parametru  $a^*$  w stosunku do parametru  $b^*$  (parametr  $L$  nie zmienił się istotnie), co związane jest z degradacją monomerów antocyjanowych i spadkiem intensywności zabarwienia. Pokojowa temperatura przechowywania sprzyja nie tylko degradacji monomerów antocyjanowych, ale również może prowadzić do polimeryzacji antocyjanów i ich wytrącania się z roztworu. Zmiany barwy spowodowane mogą być nie tylko powstawaniem m.in. chłonek, ale również produktami nieenzymatycznego brunatnienia. Związki te w przypadku temperatury pokojowej mogły doprowadzić do zmian w odczytywanych parametrach barwy. Po dwóch miesiącach przechowywania nawet wzrost parametru  $L$  nie był w stanie zniwelować szybkiego spadku parametru  $a^*$  w stosunku do parametru  $b^*$ , co doprowadziło do spadku całego współczynnika.



Rys. 4. Zmiany pojemności przeciwutleniającej w nektarach z truskawek w trakcie ich przechowywania

Fig. 4. Changes in antioxidant capacity in strawberry nectars during storage

Dodatkowo przeprowadzono analizę korelacji pomiędzy badanymi parametrami, która wykazała bardzo silne zależności zarówno dodatnie, jak i ujemne. Na szczególną uwagę zasługują zależności odnotowane w próbkach przechowywanych w temp. 20°C pomiędzy parametrami jakościowymi – zawartością antocyjanów a zdolnością przeciwutleniającą (0,93), zdolnością przeciwutleniającą nektarów a parametrami barwy  $a^*$  (0,96) i  $b^*$  (0,99) oraz pomiędzy zawartością witaminy C a zdolnością przeciwutleniającą (0,87).



Tabela 2

Table 2

Parametry barwy nektarów z truskawek w systemie CIELab w trakcie ich przechowywania  
Colour parameters in strawberry nectars in CIELab system during storage

Czas przechowywania [miesiące] Storage time [months]	Parametry barwy – Colour parameters			
	Nektar kontrolny Check nectar		Nektar z preparatem pektynowym niskometylowanym Nectar with low methoxyl pectin preparation	
	<b>L*a/b</b>			
	4°C	20°C	4°C	20°C
0	44,18		43,95	
1	45,70	48,05	45,17	49,22
2	47,49	49,73	46,64	49,72
4	50,29	47,83	48,13	46,94

## WNIOSKI

1. Nie stwierdzono statystycznie istotnego pozytywnego wpływu dodatku preparatów pektynowych na zachowalność badanych składników w nektarach truskawkowych.

2. Wykazano negatywny wpływ dodatku preparatu pektynowego na zawartość antocyjanów w badanych nektarach dla obu temperatur przechowywania.

3. Chłodnicza temperatura przechowywania (4°C) miała istotny wpływ na zmniejszenie strat: antocyjanów, polifenoli, witaminy C, ogólnej zdolności przeciwutleniającej, a także na zmiany parametrów barwy badanych nektarów truskawkowych.

4. Analiza korelacji wykazała istotne zależności pomiędzy parametrami jakościowymi nektarów przechowywanych w temperaturze 20°C (zawartością antocyjanów a zdolnością przeciwutleniającą, zdolnością przeciwutleniającą nektarów a parametrami barwy a\* i b\* oraz pomiędzy zawartością witaminy C a zdolnością przeciwutleniającą). Zależności te w przypadku nektaru wzbogaconego preparatem pektynowym były równie silne dla obu temperatur przechowywania nektaru.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Dolores Rodrigo, Ann van Loey, Marc Hendrickx, 2007. Combined thermal and high pressure colour degradation of tomato puree and strawberry juice. *Jour. of Food Eng.*, 79, 553–560.
- [2] Fuleki T., Francis F.J., 1968. Quantitative methods for anthocyanins. *J. Food Sci.*, 33, 72.
- [3] Gao X., Ohlander M., Jeppsson N., BjörTrajkovski V., 2000. Changes in antioxidant effects and their relationship to phytonutrients in fruits of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides L.*) during maturation. *J. Agr. Food Chem.*, 48, 1485–1490.

- [4] Kalisz S., Kurowska M., 2005. Zmiany zawartości związków fenolowych i witaminy C w sokach i półkoncentratach truskawkowych podczas ich przechowywania. *Żyw. Nauka. Tech. Jakość*, 2 (43), 62, 71.
- [5] Kalisz S., Marszałek K., Mitek M., 2009. Badania nad wpływem dodatku preparatów pektyn wysoko metylowanych na parametry jakościowe naktarów truskawkowych. *Żyw. Nauka. Tech. Jakość*, 6 (67), 129–139.
- [6] Kalisz S., Mitek M., Nowicka M., 2007. Wpływ dodatku pektyn wysoko metylowanych na zawartość składników o właściwościach przeciwutleniających w sokach truskawkowych. *Żyw. Nauka. Tech. Jakość*, 2(51), 145–154.
- [7] Kucharska A., 1999. Przemiany antocyjanów owoców jagodowych i pestkowych. *Zesz. Nauk. AR Wrocł., Tech. Żywn. XIII*, 364, 7–23.
- [8] Kwaśniewski R., 1965. Zmiany barwy zagęszczonych soków truskawkowych. *Przem. Spoż.*, XXI, 18–22.
- [9] Le Bourvellec C., Bouchet B., Renard C.M.G.C., 2005. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material. Part III: Study on model polysaccharides. *Biochim. et. Biophys. Acta*, 1725, 10–18,
- [10] Mitek M., Kalisz S., 2003. Współczesne poglądy na właściwości przeciwutleniające soków owocowych i warzywnych. *Przem. Spoż.*, 5, 37–43.
- [11] Mosiewicz R., 2002. Antocyjany – zdrowa alternatywa. *Przem. Ferm. i Owoc.-Warz.*, 2, 1
- [12] Oszmiański J., 1995. Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności. *Przem. Spoż.*, 3 (47), 95–97.
- [13] PN-A-04019:1998.
- [14] PN-90/A-75101/07.
- [15] Sikorski Z.E., 1994. Chemiczne i funkcjonalne składniki żywności. *Wyd. Nauk.-Techn.*, Warszawa, 414–421.
- [16] Wolniak M., Kalisz S., 2006. Wpływ pektyn niskometylowanych na zawartość antocyjanów i polifenoli ogółem oraz ich aktywność przeciwrodnikową oznaczoną EPR w sokach truskawkowych. *Żyw. Nauka Tech. Jakość*, 4 (49), 38–46.
- [17] Yen G-C, Chen H-Y., 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 27–32.
- [18] Żurawicz E., 1994. Truskawka i Poziomka. *Zeszyty Pomologiczne. Instytut Sadownictwa i Kwaciarnictwa. Zakład Upowszechniania Postępu*, 3–24.

*Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego MNiSW Nr: N N312 2191 33.*

# WPŁYW ODMIANY JABŁEK NA ZMĘTNIENIE I BARWĘ NATURALNIE MĘTNYCH SOKÓW

Mirosława Teleszko, Joanna Kolniak, Jan Oszmiański

## WPROWADZENIE

Głównym zagadnieniem w technologii soków mętnych jest zachowanie charakterystycznej, jasnej barwy produktu oraz uzyskanie stabilności zmętnienia w praktyce oznaczającej niesedymantowanie cząstek zawieszonych w serum soku podczas jego przechowywania [1, 6, 7]. Barwa soku jest bezpośrednim wskaźnikiem wartości biologicznej i wskazuje na poprawność przebiegu procesu przetwórczego, równocześnie dostarczając informacji o stanie surowca. Z punktu widzenia konsumenta jest cechą organoleptyczną, podlegającą ocenie wyrobu w pierwszej kolejności, a tym samym stanowi czynnik wpływający na akceptację produktu [23]. Powinna być jasna, przez co wywołuje skojarzenia z miąższem świeżego jabłka [17]. Ciemne zabarwienie soku podczas jego wytwarzania świadczy o utlenieniu zawartych w nim związków fenolowych na drodze reakcji enzymatycznego brunatnienia i produkt taki dyskwalifikuje [7, 12, 16, 19]. Naturalnym i zarazem najprostszym sposobem wyeliminowania tego niekorzystnego zjawiska jest z jednej strony dobór do przetwórstwa odpowiednich odmian jabłek, charakteryzujących się niską podatnością na ciemnienie z racji małej aktywności enzymatycznej i niskiej zawartości związków fenolowych [13], z drugiej natomiast – dodatek kwasu askorbinowego do miazgi na etapie rozdrabniania i/lub bezpośrednio do wyciśniętego soku. Na zabarwienie soku jabłkowego wpływają także, zachodzące już na etapie przechowywania, reakcje nieenzymatycznego brunatnienia, m.in. reakcje Maillarda, karmelizacji cukrów czy degradacji kwasu askorbinowego [22].

Oprócz jasnej barwy wyznacznikiem jakości mętnego soku jest również tzw. stabilność zmętnienia, wyrażana jako procentowy stosunek zmętnienia pozostałego po odwirowaniu (Tz) do zmętnienia przed odwirowaniem (To). W praktyce, wysoka trwałość zmętnienia produktu jest gwarantem niesedymantowania zawieszonych w nim cząstek surowca podczas przechowywania. Ten istotny nie tylko z punktu widzenia technologicznego, ale także z perspektywy konsumenta parametr kształtowany jest przez wiele czynników, wśród których wymienia się: wielkość cząstek, lepkość serum (fazy płynnej soku), ciężar właściwy cząstek, ich formę czy ładunek. Największe znaczenie mają dwa pierwsze czynniki. Zarówno lepkość soku, jak i wielkość zawieszonych w nim cząstek skorelowana jest ze stopniem dojrzałości owocu. Postępujący proces dojrzewania

jabłek determinuje rozluźnienie ścian komórkowych i wzrost ich fragmentacji, co skutkuje zmniejszeniem średnich wymiarów cząsteczek zmętnienia podczas tłoczenia miazgi [4, 17]. Powoduje także przekształcenie protopektyn do rozpuszczalnych hydratopektyn, które łatwo przechodzą do soku, powodując wzrost lepkości, co tłumaczy konieczność użycia do przetwórstwa wyłącznie surowca w pełni dojrzałego [8, 17, 19].

Również metoda obróbki miazgi i pozyskiwania soku, a także parametry tych procesów w istotny sposób kształtują jakość produktu, decydując o ilości i jakości części stałych, koloidalnych, właściwościach organoleptycznych czy wartości odżywczej. Dobre efekty można uzyskać pod tym względem, zastępując użycie tradycyjnych pras dekantarami [3, 21].

Celem pracy było wytypowanie odmian jabłek, które z racji atrakcyjności i stabilności barwy mogą być wykorzystywane do produkcji mętnych soków, jak również określone poziomu trwałości zmętnienia w uzyskanych produktach.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania przeprowadzono w Zakładzie Technologii Owoców i Warzyw Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu w okresie od września 2008 do marca 2009 r. Do produkcji soków mętnych wykorzystano 16 odmian jabłek (po jednej partii owoców z każdej odmiany): Ozark Gold, Arlet, Szampion, Jonafree, Rubin, Rajka, Szara Reneta, Ligol, Topaz, Idared, Elstar, Dannok Miljewa, Pepina Linneusza, Fantazja, Jonathan oraz Koral. Surowiec pozyskano z sadów Stacji Doświadczalnej Oceny Odmian, położonych w miejscowości Zybiszów k. Wrocławia. Naturalnie mętne soki jabłkowe wyprodukowano w dwóch wariantach: bez dodatku oraz z dodatkiem kwasu askorbinowego w ilości 500 mg/kg jabłek. Po odrzuceniu owoców uszkodzonych, zgniłych i porażonych przez choroby – jabłka poszczególnych odmian myto i dzielono na około 2-kilogramowe porcje. Zważone owoce krojono nożem na części (ćwiartki, ósemki – w zależności od wielkości surowca) i poddawano rozdrobnieniu przez 20 s w urządzeniu Thermomix (Vorwerk, Niemcy). W przypadku uzyskiwania soków wzbogacanych w witaminę C, dodawano na tym etapie także kwas askorbinowy. Przygotowaną miazgę tłoczono przez 2 minuty w prasie koszonej Zodiak (SRSE, Polska), stosując nacisk 5 000 kg/cm<sup>2</sup>. Uzyskany sok ważono, po czym pasteryzowano w Thermomixie (100°C, 10 min). Spasteryzowany gorący produkt rozlewano do szklanych słoiczków o pojemności 70 ml, zakręcano, pozostawiano do samopasteryzacji, a następnie chłodzono w strumieniu bieżącej wody. Materiał badawczy podzielono na dwie grupy: soki nieprzechowywane (bezpośrednio poddane analizom) oraz soki przechowywane przez 6 miesięcy w lodówce (temp. 4°C).

Zmętnienie soków niewirowanych i wirowanych zmierzono aparatem Turbiquant 3000 IR firmy Merck (Niemcy), zgodnie z instrukcją obsługi [11].

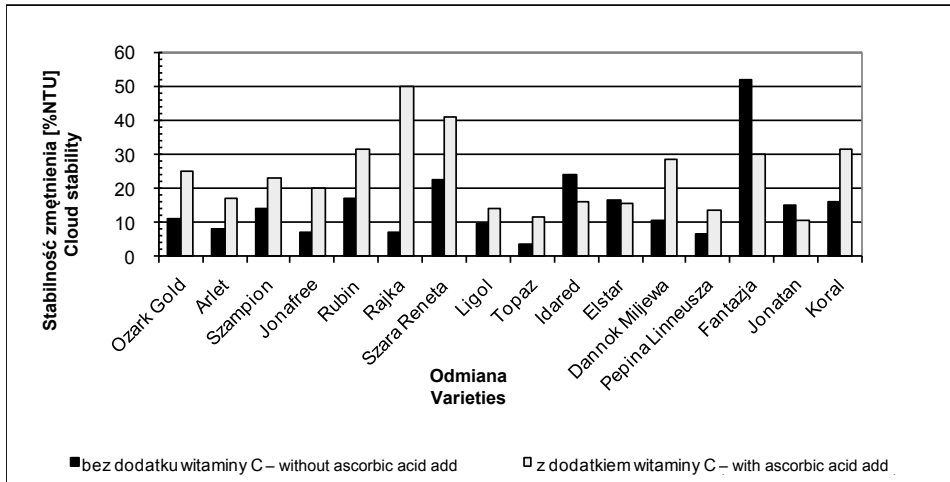
Pomiarów barwy w świetle odbitym dla soków mętnych dla obserwatora 10° i iluminatu D65 dokonano na aparacie Color Quest XE firmy HunterLab (USA). Próbkami napełniano kuwety o grubości 2 cm. Odczytano parametry barwy: jasność (L\*), intensywność barwy czerwonej (a\*) oraz żółtej (b\*) [10].

## WYNIKI I OMÓWIENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem odmiany na parametry barwy i stabilność zmętnienia naturalnie mętnych soków jabłkowych. Wyniki analiz zestawiono na rysunkach 1–3 oraz w tabelach 1–3.

Odmiana jabłek użyta do produkcji soków mętnych wpłynęła na ich stabilność zmętnienia (rys. 1). W grupie produktów nieprzechowywanych najbardziej stabilny osadzący okazał się sok z odmiany Fantazja bez dodatku kwasu askorbinowego (52,14% NTU), najmniej – z odmiany Topaz, także niewzbogacany w witaminę C (3,64% NTU).

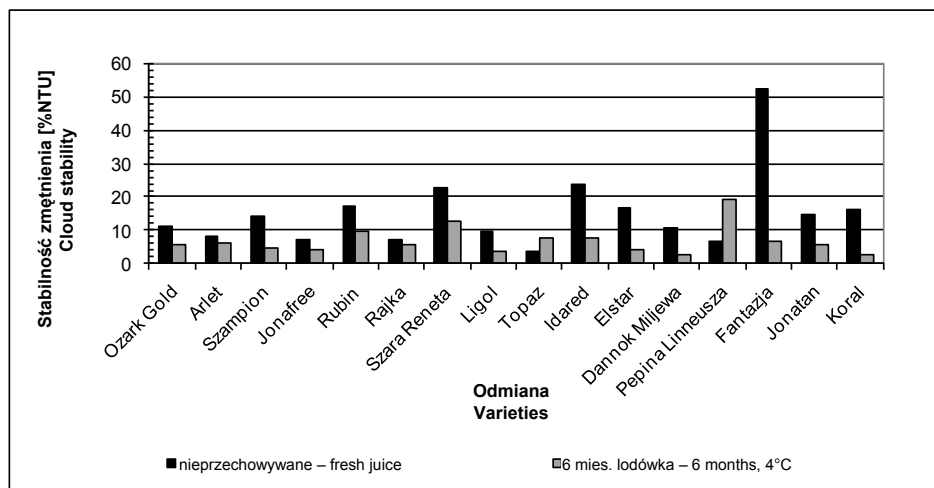
Pośród soków z dodatkiem przeciwutleniacza najwyższą trwałością zmętnienia wyróżniał się sok z odmiany Rajka (49,82% NTU). Ponad 4-krotnie mniejszą stabilnością cechował się natomiast sok z odmiany Jonathan (10,68% NTU). Zbliżone wartości uzyskali Mollov i jego zespół – poziom stabilności zmętnienia w badanych przez nich mętnych sokach jabłkowych z odmian Melrose, Gloster, Karastojanka i Granny Smith mieścił się w zakresie 53,3–55,7% NTU [20].



Rys. 1. Wpływ odmiany jabłek na stabilność zmętnienia nieprzechowywanych mętnych soków z dodatkiem i bez dodatku witaminy C

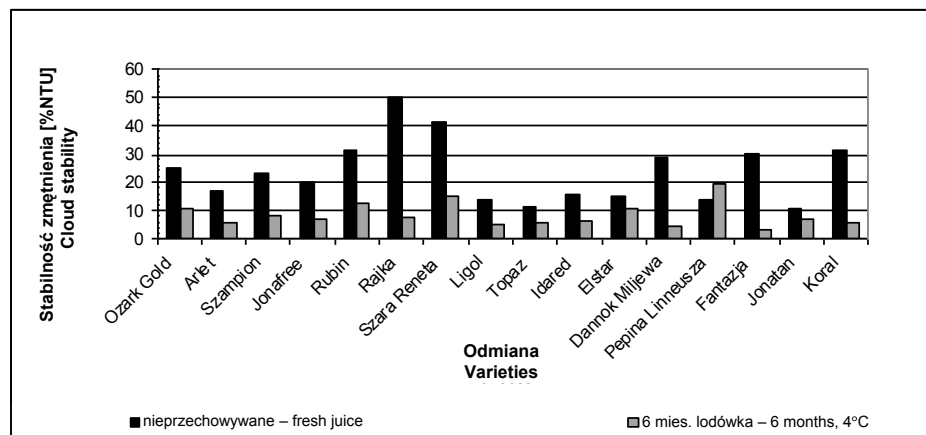
Fig. 1. Influence of apple varieties on cloudiness stability of fresh cloudy juices with and without ascorbic acid add

Dodatek kwasu askorbinowego w większości przypadków wpłynął na wzrost stabilności zmętnienia nieprzechowywanych soków. Szczególnie wyraźnie widać to w przypadku odmiany Rajka (9-krotny wzrost stabilności, tj. z 7,02 do 49,82% NTU). Wyjątek stanowiły soki z odmian: Idared, Elstar, Fantazja i Jonathan, u których zaobserwowano większą zdolność do opadania cząstek zawieszonych w serum soku pod wpływem dodatku witaminy C.



Rys. 2. Zmiany stabilności zmętnienia mętnych soków jabłkowych bez dodatku kwasu askorbinowego, przechowywanych przez 6 miesięcy w temperaturze 4°C

Fig. 2. Changes in cloudiness stability of cloudy apple juices without ascorbic acid add during storage (6 months, 4°C)



Rys. 3. Zmiany stabilności zmętnienia mętnych soków jabłkowych z dodatkiem kwasu askorbinowego, przechowywanych przez 6 miesięcy w temperaturze 4°C

Fig. 3. Changes in cloudiness stability of cloudy apple juices with ascorbic acid add during storage (6 months, 4°C)

Niejednoznaczny wpływ zastosowania kwasu askorbinowego na trwałość zmętnienia soków mętnych z jabłek stwierdził także Markowski [18]. Przykładowo – stosując dodatek witaminy C w ilości 400 mg/kg – zaobserwował wzrost wartości omawianego parametru dla odmian Boskoop (z 19,8 do 32,5% NTU), Jonagold (z 12,2 do 18,8%NTU) i Warta (z 32,3 do 37,0%NTU), natomiast spadek dla odmiany McIntosh (z 33,5 do 31,0% NTU).

Stabilność zmętnienia naturalnie mętnych soków – na co wskazują Dietrich i inni – powinna przekraczać 50%, zaś minimalne zmętnienie stabilne wynosi 250–300 NTU (Nephelometric Turbidity Units) – wówczas nie dochodzi do ich rozwarstwiania [5]. Spośród przebadanych soków jedynie wyprodukowany z odmiany Fantazja (bez dodatku kwasu askorbinowego) spełniał ten warunek. Dever i in. stwierdzili, że głównym czynnikiem, który warunkuje uzyskanie stabilnego zmętnienia w sokach, jest właściwy stopień dojrzałości surowca, zaś przechowywanie jabłek wywiera silny wpływ na charakterystykę tego zmętnienia [4]. Potwierdza to Markowski; w swych badaniach zaobserwował, że soki mętne z jabłek przerabianych bezpośrednio po zbiorze charakteryzowały się niskim poziomem zmętnienia, które było mało stabilne, upatrując przyczyny tego faktu w obecności skrobi w owocach [19]. W niniejszej pracy nie zmierzono jednak jej zawartości w jabłkach, w związku z czym można jedynie przypuszczać, że wpłynęła na obniżenie stabilności zmętnienia soków.

Ponadto przyczyną niskiej trwałości zmętnienia może być zastosowana technologia produkcji soków mętnych. W porównaniu do innych badaczy nie przeprowadzono procesu wirowania, który ma za zadanie usunięcie łatwo sedymentujących cząstek z moszczu. Elementem separującym była tylko tkanina filtracyjna w prasie koszowej. Aby zweryfikować to przypuszczenie, należałoby jednak wykonać pomiary wielkości cząstek zmętnienia.

Soki poddano także analizie barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$ . Rezultaty badań kolorymetrycznych przedstawiono w tabeli 1.

Spośród próbek niezawierających dodatku witaminy C najjaśniejszy okazał się sok z odmiany Ozark Gold ( $L^*= 43,89\%$ ), najciemniejszy zaś – z odmiany Idared ( $L^*= 33,76\%$ ). Także Biegańska-Marecik oraz Kuczyński podają, że w pomiarach barwy odmiany Idared zaobserwowano niskie wartości  $L^*$ ; jej owoce charakteryzują się bowiem dużą podatnością na ciemnienie [2, 15].

Dominującą barwą była żółta ( $b^*$ ). Największy jej udział odnotowano w odmianie Ozark Gold (14,29). Wartość parametru  $b^*$  była najmniejsza z kolei w soku tłoczonym z odmiany Szampion (1,01). Różnice te mogą wynikać z odmianowych cech jabłek. Owoce, których miąższ miał barwę białą lub zielonobiałą (np. Szampion), charakteryzowały się niższymi wartościami  $b^*$  niż odmiany o kremowobiałym czy kremowożółtym miąższu (np. Ozark Gold).

Biorąc pod uwagę parametr  $a^*$ , zaobserwowano, że w większości próbki przybierały wartości dodatnie tego parametru (z zakresu barwy czerwonej), przy czym największy jej udział miał sok z odmiany Ozark Gold (1,91). Analiza kolorymetryczna pokazała jednocześnie, że w przypadku czterech odmian: Szampion, Rajka, Ligol i Topaz przeważała barwa zielona, na co wskazuje ujemna wartość omawianego wskaźnika.

Tabela 1  
Table 1

Parametry barwy (L\*, a\*, b\*) nieprzechowywanych mętnych soków jabłkowych  
Color factors (L\*, a\*, b\*) in fresh cloudy apple juices

Odmiana Varieties	Barwa czerwona a* Red color intensity		Barwa żółta b* Yellow color intensity		Jasność L* Brightness	
	bez kwasu without ascorbic acid	z kwasem with ascorbic acid	bez kwasu without ascorbic acid	z kwasem with ascorbic acid	bez kwasu without ascor- bic acid	z kwasem with ascorbic acid
Ozark Gold	1,91	-2,41	14,29	2,1	43,89	41,5
Arlet	0,6	-0,51	7,51	2,29	37,21	39,16
Szampion	-2,14	-1,64	1,01	1,57	41,48	40,73
Jonafree	1,01	0,29	7,8	-0,65	36,94	37,12
Rubin	0,96	-0,15	7,82	2,06	41,96	37,77
Rajka	-0,55	0,26	3,53	0,01	37,47	35,29
Szara Re- neta	0,3	-1,91	9,66	1,21	40,45	38,71
Ligol	-0,53	-2,4	7,18	1,95	38,25	41,32
Topaz	-0,21	0,03	2,99	0,7	34,5	34,84
Idared	0,34	-0,77	5,48	-1,31	33,76	36,76
Elstar	1,48	-0,12	3,1	1,33	34,53	36,32
Dannok M.	1,03	-0,42	4,42	-0,84	41,37	36,91
Pepina L.	1,11	-0,37	7,99	3,56	35,44	39
Fantazja	0,91	0,19	3,13	0,42	36,67	36,36
Jonathan	0,19	-1,09	8,04	0,8	39,72	40,44
Koral	0,08	-1,34	7,27	0,02	37,18	39,5



Tabela 2

Table 2

Zmiany parametrów barwy ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) w mętnych sokach jabłkowych bez dodatku kwasu askorbinowego, przechowywanych przez 6 miesięcy w temperaturze 4°C

Changes in color factors ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) in cloudy juices without ascorbic acid add during storage (6 months, 4°C)

Odmiana Varieties	Barwa czerwona $a^*$ Red color intensity		Barwa żółta $b^*$ Yellow color intensity		Jasność $L^*$ Brightness	
	0 miesiące months	6 miesiące months	0 miesiące months	6 miesiące months	0 miesiące months	6 miesiące months
Ozark Gold	1,91	1,47	14,29	11,84	43,89	44,33
Arlet	0,6	-0,17	7,51	6,82	37,21	38,84
Szampion	-2,14	-2,67	1,01	0,86	41,48	44,87
Jonafree	1,01	0,62	7,8	8,89	36,94	40,48
Rubin	0,96	0,7	7,82	6,19	41,96	42,97
Rajka	-0,55	-0,61	3,53	3,67	37,47	39,36
Szara Reneta	0,3	-0,29	9,66	9,99	40,45	43,35
Ligol	-0,53	-0,74	7,18	7,89	38,25	40,29
Topaz	-0,21	-0,23	2,99	6,5	34,5	37,34
Idared	0,34	0,47	5,48	2,45	33,76	36,16
Elstar	1,48	0,07	3,1	4,81	34,53	44,43
Dannok M.	1,03	0,22	4,42	9,25	41,37	39,69
Pepina L.	1,11	0,63	7,99	2,92	35,44	37,44
Fantazja	0,91	-0,78	3,13	9,12	36,67	44,42
Jonathan	0,19	-0,35	8,04	9,6	39,72	42,94
Koral	0,08	-0,84	7,27	5,28	37,18	40,22

Tabela 3  
Table 3

Zmiany parametrów barwy (L\*, a\*, b\*) w mętnych sokach jabłkowych z dodatkiem kwasu askorbinowego, przechowywanych przez 6 miesięcy w temperaturze 4°C  
Changes in color factors (L\*, a\*, b\*) in cloudy juices with ascorbic acid add during storage (6 months, 4°C)

Odmiana Varieties	Barwa czerwona a* Red color intensity		Barwa żółta b* Yellow color intensity		Jasność L* Brightness	
	0 miesiące months	6 miesiące months	0 miesiące months	6 miesiące months	0 miesiące months	6 miesiące months
Ozark Gold	-2,41	-2,15	2,1	3,87	41,5	42,74
Arlet	-0,51	-1	2,29	4,24	39,16	40,44
Szampion	-1,64	-2,71	1,57	1,33	40,73	43,93
Jonafree	0,29	-1,48	-0,65	1,55	37,12	40,6
Rubin	-0,15	-1,67	2,06	2,77	37,77	39,37
Rajka	0,26	-1,22	0,01	0,48	35,29	37,36
Szara Reneta	-1,91	-1,6	1,21	3,68	38,71	39,94
Ligol	-2,4	-2,41	1,95	3,36	41,32	42,34
Topaz	0,03	-1,29	0,7	0,68	34,84	39,96
Idared	-0,77	1,53	-1,31	1,85	36,76	38,06
Elstar	-0,12	-1,32	1,33	0,57	36,32	37,8
Dannok M.	-0,42	-0,19	-0,84	6,74	36,91	43,33
Pepina L.	-0,37	-0,97	3,56	1,56	39	36,89
Fantazja	0,19	-2,4	0,42	3,57	36,36	44,61
Jonathan	-1,09	-2,13	0,8	3,28	40,44	44,76
Koral	-1,34	-0,81	0,02	2,06	39,5	36,44

Dodatek kwasu askorbinowego do miazgi wpłynął niejednoznacznie na jasność badanych soków. W dziewięciu na szesnście próbek stwierdzono wzrost wartości parametru L\* – największy w odmianie Pepina Linneusza (z 35,44 do 39%). W pozostałych siedmiu

przypadkach zaobserwowano pociemnienie próbek, co szczególnie widać w odmianie Rubin (z 41,96 do 37,77%). Najjaśniejszym w tej grupie soków był tłoczony z odmiany Ozark Gold (41,5%), najciemniejszym – wyprodukowany z odmiany Rajka (35,29 %).

Dodatek witaminy C spowodował wyraźne zmniejszenie udziału barwy żółtej  $b^*$  w badanych próbkach, jakkolwiek w większości przypadków była ona dominująca. Wyjątkiem był sok z odmiany Szampion, w którym nastąpił wzrost wartości omawianego parametru na skutek zastosowania przeciwutleniacza (z 1,01 do 1,57).

W większości przypadków odnotowano natomiast zwiększenie udziału barwy zielonej ( $-a^*$ ), przy czym był on największy w odmianie Ozark Gold ( $a^* = -2,41$ ). Podobne wyniki uzyskali Biegańska-Marecik i Czapski [2]. W plasterkach jabłek, na skutek nasączenia ich roztworem o składzie: kwas askorbinowy (1%), kwas cytrynowy (0,2%), mleczan wapnia (1%) oraz sacharoza (20%), autorzy ci zaobserwowali spadek parametru  $b^*$  w porównaniu do owoców przed obróbką. Również Jaros i jego zespół uzyskali zbliżone rezultaty. Ich badania w zakresie pomiarów parametrów  $a^*$  i  $b^*$  mętnych soków jabłkowych wzbogaconych w kwas askorbinowy wskazały na dominację barw żółtej i zielonej [9].

Analizę parametrów barwy i stabilności zmętnienia w sokach powtórzono po przechowywaniu przez 6 miesięcy w lodówce (temp. 4°C). Wyniki pomiarów zamieszczono na rysunkach 2–3 oraz w tabelach 2 i 3.

Badania wykazały, że po półrocznym okresie przechowywania nastąpił w większości próbek spadek trwałości zmętnienia. W sokach z witaminą C zaobserwowano większe niż w wyprodukowanych w wariacie bez kwasu straty stabilnego zmętnienia, jednak w porównaniu do nich były mniej podatne na sedymentację cząstek zawieszonych w serum – cechowały się większymi wartościami parametru [% NTU].

W grupie soków bez dodatku przeciwutleniacza (rys. 2), najwyższą trwałością zmętnienia wyróżniał się sok z odmiany Pepina Linneusza (19,21% NTU, tj. blisko 3-krotny wzrost w porównaniu do świeżego soku). Najmniejszy stopień destabilizacji układu faz płynnej i stałej w soku zaobserwowano natomiast w odmianie Rajka (spadek o 18,08%).

Najwyższą stabilność zmętnienia w grupie soków z witaminą C (rys. 3) miał wyprodukowany z odmiany Pepina Linneusza (19,07% NTU), a najniższą z odmiany Fantazja (3,21% NTU). W stosunku do próbek nieprzechowywanych natomiast – największy spadek udziału trwałego zmętnienia odnotowano w przypadku odmiany Rajka (84,07%), najmniejszy zaś dla odmiany Elstar (30,42%).

Zmianom uległy także parametry barwy soków, co ilustrują tabele 2 i 3.

Wartości parametru  $L^*$  wskazały, że na skutek przechowywania w temperaturze 4°C barwa większości próbek niewzbogacanych w witaminę C pojaśniała. Najjaśniejszy był sok z odmiany Szampion (44,87%), natomiast najbardziej podatny na ciemnienie – tłoczony z odmiany Idared (36,66%). W największym stopniu na jasności zyskała odmiana Elstar, w przypadku której odnotowano wzrost parametru  $L^*$  z 34,53 do 44,43%.

Zaobserwowano również, że mętny sok wyprodukowany z odmiany Dannok Miljewa nieznacznie pociemniał w stosunku do próbki nieprzechowywanej.

Soki różniły się także wartościami parametru  $b^*$ , który kształtował się w zakresie od 0,86 dla odmiany Szampion do 11,84 dla odmiany Ozark Gold. Wszystkie próbki charakteryzowały się barwą bardziej żółtą, jednak kierunek zmian parametru na skutek przechowywania

wywania nie był jednoznaczny. W dziewięciu na szesnaście próbek wzrósł udział żółtej barwy – w największym stopniu w odmianie Fantazja, tj. z 3,13 do 9,12, jak również w odmianie Dannok Miljewa – z 4,42 do 9,25. Natomiast w przypadku takich odmian jak Szara Reneta czy Rubin przyrosty te były niewielkie.

W pozostałych odmianach wartość  $b^*$  obniżyła się, przykładowo – w soku z odmiany Pepina Linneusza z 7,99 do 2,92, zaś z odmiany Szampion z 1,01 do 0,86.

W sokach niewzbogacanych w przeciwutleniacz zmiany następowały także w obrębie udziału barw czerwonej/zielonej. Zaobserwowano, że poza jednym wyjątkiem (odmiana Idared) we wszystkich próbkach nastąpiło zmniejszenie wartości parametru  $a^*$ . W rezultacie – w sokach z dziewięciu odmian dominowała barwa zielona, przy czym jej udział był największy w odmianie Szampion (-2,67). Pozostałe próbki były bardziej czerwone, chociaż barwa ta nie była silnie ukonstytuowana, wahając się w zakresie od 0,07 (Elstar) do 1,47 (Ozark Gold).

W sokach produkowanych z dodatkiem witaminy C również nastąpiły zmiany parametrów barwy (tab. 3).

Stwierdzono, że w większości próbek barwa pojaśniała po 6-miesięcznym okresie przechowywania (podobnie jak w sokach niewzbogacanych). Wyjątkiem były soki z odmian Koral i Pepina Linneusza, które cechowały się ciemniejszą barwą w porównaniu do świeżych soków. Parametr  $L^*$  kształtował się zatem w zakresie od 36,44 (Koral) do 44,76% (Jonathan).

Badanie kolorymetryczne wskazało także, że barwa żółta dominowała we wszystkich sokach, jakkolwiek w porównaniu do próbek bez dodatku kwasu askorbinowego wartości parametru  $b^*$  były znacznie mniejsze. Wyrażna była natomiast tendencja do wzrostu udziału tej barwy w sokach przechowywanych w lodówce. Największy udział barwy żółtej odnotowano w soku z odmiany Dannok Miljewa, tj. 6,74, w przypadku której nastąpił największy wzrost parametru  $b^*$  w tej grupie soków. Natomiast sok z odmiany Rajka był najmniej żółty ( $b^*=0,48$ ). W sokach z czterech odmian, tj. Szampion, Topaz, Elstar i Pepina Linneusza zaobserwowano natomiast niewielki spadek parametru  $b^*$  na skutek ich przechowywania.

Rozpatrując zmiany parametru  $a^*$ , stwierdzono, że w przeciwieństwie do próbek bez dodatku kwasu wszystkie soki wzbogacane w przeciwutleniacz były po przechowywaniu bardziej zielone niż czerwone, a udział tej barwy – wyraźnie większy. Wahał się w zakresie od -0,81 (Koral) do -2,71 (Szampion). Natomiast kierunek zmian w obrębie tej cechy był podobny – wartość parametru  $a^*$  obniżała się w większości próbek na skutek ich przechowywania.

Podobne rezultaty uzyskał Krapfenbauer ze swoim zespołem, badający wpływ obróbki termicznej na jakość soków mętnych wzbogacanych w witaminę C. Stwierdził, że próbki utrwalane w temperaturze rzędu 80–90°C metodą HTST, po przechowywaniu (6 miesięcy, 8°C) pojaśniały w stosunku do świeżych i były bardziej zielone niż czerwone [14].

## WNIOSKI

1. Soki różniły się zawartością stabilnego zmętnienia, jednak krytyczną wartość 50% NTU, gwarantującą niesedimentowanie cząstek z serum, wykazywał tylko świeży sok z odmiany Fantazja, niewzbogacany w witaminę C (> 52 % NTU).

2. Atrakcyjną, jasną barwą charakteryzowały się soki produkowane z odmian Szampion, Ozark Gold czy Fantazja.

3. Przechowywanie wpłynęło na zmniejszenie udziału stabilnego zmętnienia w próbkach, bez względu na zastosowany wariant produkcji. Jednak mniejszą zdolność do opadania cząstek zawieszonych w serum wykazywały soki mętne zawierające dodatek kwasu askorbinowego.

4. Kierunek zmian poszczególnych parametrów barwy przechowywanych soków był związany z odmianą jabłek, jak i wariantem produkcji (z lub bez dodatku kwasu askorbinowego).

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Beveridge T., 2002. Opalescent and cloudy fruit juices: formation and particle stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42 (4), 317.
- [2] Biegańska-Marecik R., Czapski J., 2003. Porównanie przydatności odmian jabłek do produkcji plasterów o małym stopniu przetworzenia. *Technologia Alimentaria*, 2(2), 117–127.
- [3] Czapski J., 1999. Wpływ technologii na jakość soków owocowych i warzywnych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 10, 33–36.
- [4] Dever M.C., Cliff M., Vento L., 1991. Effect of apple storage on the quality of nonoxidative juice. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 24, 5, 252–258.
- [5] Dietrich H., Gierschner K., Pecoroni S., Zimmer E., Will, F., 1996. Neuere Erkenntnisse zu dem Phänomen der Trubungsstabilität – Erste Ergebnisse aus einem Forschungsprogramm. *Flussiges Obst*, 63, 7–10.
- [6] Genovese D.B., Elustondo M.P., Lozano J.E., 1997. Color and cloud stabilization in cloudy apple juice by steam heating during crushing. *Journal of Food Science*, vol. 62, no. 6, 1171.
- [7] Genovese D.B., Lozano J.E., 2000. Effect of cloud particle characteristics on the viscosity of cloudy apple juice. *Journal of Food Science*, vol. 65, no. 4, 641.
- [8] Hamatschek J., Pecoroni S., 1998. Zastosowanie dekanterów i wirówek do produkcji wysokowartościowych soków jabłkowych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2, 43.
- [9] Jaros D., Thamke I., Raddatz H., Rohm H., 2009. Single-cultivar cloudy juice made from table apples: an attempt to identify the driving force for sensory preference. *European Food Research and Technology*, 229, 51–61.
- [10] Instrukcja obsługi aparatu Color Quest XE firmy HunterLab (USA).
- [11] Instrukcja obsługi aparatu Turbiquant 3000 IR firmy Merck (Niemcy).
- [12] Józwiak Z., Bartosz G., 2005. Biofizyka, wybrane zagadnienia wraz z ćwiczeniami. PWN, Warszawa.
- [13] Kim D.M., Smith N.L., Lee C.Y., 1993. Quality of minimally processed apple slices from selected cultivars. *Journal of Food Science*, 58 (5), 1115–1117, 1175.

- [14] Krapfenbauer G., Kinner M., Goessinger M., Schoenlechner R., Berghofer E., 2006. Effect of thermal treatment on the quality of cloudy apple juice. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 5453.
- [15] Kuczyński A.P., 1995. Ocena barwy i brunatnienia miąższu jabłek w klasyfikacji technologicznej odmian. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Nauka Praktyce Ogrodniczej”, Akademia Rolnicza Lublin, 99–102.
- [16] Kuczyński A.P., 2006. Studia nad dynamiką brązowienia i jej wykorzystaniem w ocenie świeżości miąższu jabłek. *Acta Agrophysica*, 5.
- [17] Markowski J., 1997. Wybrane czynniki warunkujące jakość naturalnie mętnych soków jabłkowych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 10, 35–39.
- [18] Markowski J., 1998. Charakterystyka mętnych soków jabłkowych w zależności od stopnia dojrzałości surowca. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2, 32–36.
- [19] Markowski J., 2000. Wpływ stopnia dojrzałości owoców kilku odmian jabłek oraz dodatku kwasu askorbinowego podczas produkcji naturalnie mętnych soków jabłkowych na ich jakość i stabilność. Praca doktorska, Instytut Sadownictwa i Kwiaciarstwa, Skierniewice, 4–10, 21.
- [20] Mollov P., Mihalev K., Buleva M., Petkanchin I., 2006. Cloud stability of apple juices in relation to their particle charge properties studied by electro-optics. *Food Resarch International*, 39, 519–524.
- [21] Oszmiański J., 2002. *Technologia i analiza produktów z owoców i warzyw. Wybrane zagadnienia.* Wydawnictwo AR we Wrocławiu.
- [22] Roig M.G., Bello Z.S., Rivera Z.S., Kennedy J.F., 1999. Studies on the occurrence of non-enzymatic browning during storage of citrus juice. *Food Research International*, 32, 9, 609–619.
- [23] Tajner-Czopek A., Kita A., 2005. *Analiza żywności – jakość produktów spożywczych.* Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu.

*Praca została wykonana w ramach grantu KBN N N312 199835.*

# WARTOŚĆ KONSUMPCYJNA BULW ZIEMNIAKA W ZALEŻNOŚCI OD ODMIANY I ZABIEGU ODCHWASZCZANIA

Dorota Wichrowska, Ilona Rogozińska

## WPROWADZENIE

Coraz większe zainteresowanie konsumentów zdrową żywnością, a równocześnie zachęcającą do wyboru surowca czy produktu ze względu na walory organoleptyczne, wymusza na producentach doskonalenie warunków uprawy oraz dobór takich odmian ziemniaka, które spełniałyby wymagania w zależności od przeznaczenia (do bezpośredniej konsumpcji lub przetwórstwa spożywczego). Preferowane są odmiany o gładkiej skórce, regularnym kształcie i płtykich oczach, których miąższ nie ciemnieje po ugotowaniu, ma barwę od białej do żółtej, charakteryzuje się dobrym smakiem, przyjemnym zapachem, małą skłonnością do rozgotowania [3, 24].

Barwa miąższu jest cechą odmianową, tylko w niewielkim stopniu modyfikowaną przez warunki siedliskowe [15, 27]. Na żółtą barwę miąższu wpływ mają karotenoidy, głównie zeaksantyna i luteina, różowa barwa spowodowana jest obecnością antocyjanów, przede wszystkim glikozydów pelargonidyny, petunidyny i malwidyny [16]. Skłonność do ciemnienia enzymatycznego niekorzystnie wpływa na barwę miąższu, zmieniając ją na szarą.

Tekstura miąższu jest podstawą do zakwalifikowania ziemniaków do określonego typu użytkowo-konsumpcyjnego: A – sałatkowego, B – ogólnoużytkowego, C – mączystego, D – bardzo mączystego (w praktyce występują typy mieszane). Europejskie Stowarzyszenie do Badań nad Ziemniakiem (EAPR) wyróżniło cztery cechy określające teksturę bulw gotowanych: konsystencję, mączystość (tendencja do rozsypywania się), wilgotność (lepkość i śliskość miąższu) oraz strukturę miąższu. W Polsce typ użytkowy określa się na podstawie pięciu cech. Oprócz wymienionych parametrów dochodzi stopień rozgotowywania się (tendencja do pękania i rozplływania się powierzchni bulwy). Podstawowe substancje, które mają wpływ na teksturę ugotowanych ziemniaków to skrobia, substancje pektynowe i błonnik [8, 19]. Wymienione cechy określające właściwości ugotowanych ziemniaków podlegają wpływowi czynników środowiska w bardzo dużym stopniu [4, 29]. W latach suchych i gorących ziemniaki ugotowane są bardziej mączyste i mocniej się rozgotowują niż w latach chłodnych i deszczowych [13]. Najważniejszymi czynnikami są jednak odmiana ziemniaka i stopień dojrzałości bulw. W trakcie dojrze-

wania zmienia się skład chemiczny bulw, następują zmiany w strukturze i składzie ścian komórkowych [11, 17]. Jak podają Ceglarek i wsp. [2], Kłosińska-Rycerska [10], Kołpak i wsp. [12], Zarzecka [31], wpływ herbicydów na teksturę mięszu jest niewielki.

Smakowitość jest najbardziej subiektywną cechą, jaką określa się dla ziemniaka jadalnego, a jednocześnie jest jednym z najważniejszych parametrów określających jakość kulinarną. Według Komorowskiej-Jędrys [13] smakowitość podlega zmienności środowiskowej w średnim stopniu. Jest przede wszystkim cechą uwarunkowaną genetycznie, zależną od składu chemicznego bulw. Wolne aminokwasy i nukleotydy oraz witamina C poprawiają smakowitość bulw, z kolei negatywnie na tę cechę wpływa nadmiar cukru i popiołu. Również niekorzystnie na smakowitość oddziałuje wysoka zawartość glikoalkaloidów, nadając bulwom piekący i gorzki smak [14, 15]. Istnieją przypuszczenia, iż herbicydy nie są czynnikiem obojętnym, gdyż w pewnym stopniu wpływają niekorzystnie na smakowitość bulw [2, 12, 33].

Celem badań było porównanie cech organoleptycznych i fizykochemicznych bulw ziemniaka dwóch odmian poddanych zabiegom odchwaszczającym z uwzględnieniem różnych herbicydów.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiły bulwy dwóch odmian ziemniaka pochodzące z doświadczeń polowych przeprowadzonych w latach 2002–2004 w Stacji Badawczej Akademii Techniczno-Rolniczej w Mochelku k. Bydgoszczy. Dwuczynnikowe doświadczenia zakładane były na glebie kompleksu żytńskiego dobrego metodą losowanych podbloków w trzech powtórzeniach, gdzie I czynnik stanowiły sposoby pielęgnacji ziemniaka: pielęgnacja mechaniczna do wschodów, a tuż przed wschodami zastosowanie herbicydu Aflon 50 WP (linuron)  $2 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , pielęgnacja mechaniczna do wschodów, a po wschodach herbicyd Sencor 70 WG (metrybuzyna)  $0,5 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  + adiuwant Olbras 88 EC  $1,5 \text{ l} \cdot \text{ha}^{-1}$ , pielęgnacja mechaniczna do wschodów, a po wschodach opryskiwanie herbicydem Apyros 75 WG (sulfosulfuron)  $26,5 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$  + adiuwant Atpolan 80 EC  $1,5 \text{ l} \cdot \text{ha}^{-1}$ , pielęgnacja mechaniczna do wschodów, a kilka dni przed wschodami herbicyd Azogard 50 WP (prometryna)  $3 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , II czynnik – średniopóźne odmiany ziemniaka Rywal i Saturna. Jesienią zastosowano obornik w dawce  $25 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ . Wszystkie nawozy mineralne stosowano wiosną przed sadzeniem ziemniaków, w ilościach uwzględniających potrzeby pokarmowe roślin, opierając się na zasobności gleby: azot –  $120 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$  w postaci saletry amonowej (34%), fosfor –  $110 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$  w postaci superfosfatu potrójnego (46%), potas –  $120 \text{ kg K}_2\text{O} \cdot \text{ha}^{-1}$  w postaci siarczanu potasu (50%). Przedplonem ziemniaka były zboża. Warunki termiczno-wilgotnościowe w latach badań były zróżnicowane.

Oceny sensorycznej ugotowanych bulw ziemniaków dokonywała stała, pięcioosobowa grupa osób, przebadana pod względem predyspozycji sensorycznych zgodnie z PN-ISO 6658:98 [20], pod względem następujących cech zatwierdzonych przez E.A.P.R. (Europejskie Stowarzyszenie do Badań nad Ziemniakiem) – Wageningen: barwa mięszu oceniana była poprzez zastosowanie bonitacji liczbowej, gdzie: 1 – miąższ biały, 2 – biały z szarym odcieniem, 3 – kremowy, 4 – jasnożółty, 5 – żółty, 6 – ciemnożółty; smakowi-



tość, czyli walory smakowo-zapachowe, badano, stosując skalę 9-stopniową, przyjmując 9 – jako bardzo dobrą, 1 – bardzo złą; typ kulinarno-użytkowy, na podstawie oceny pięciu cech (skłonność do rozgotowania, konsystencja, mączystość, wilgotność, struktura miąższu), w skali 4-stopniowej, stosując oznaczenia liczbowe: 1 – typ sałatkowy (A), 2 – typ ogólnoużytkowy (B), 3 – typ mączysty (C), 4 – typ bardzo mączysty (D); stopień ciemnienia po ugotowaniu – oceny dokonano po 10 min i 24 godz. po ugotowaniu na przekroju podłużnym 10 bulw za pomocą tablic duńskich z zastosowaniem 9-punktowej skali, gdzie 9 – oznacza miąższ nieciemniejący, 1 – miąższ czarny.

Wyznaczono średnie obiektowe oraz obliczono współczynniki korelacji Pearsona pomiędzy cechami wartości konsumpcyjnej z badanymi składnikami bulw (sucha masa – oznaczana metodą suszarkową, skrobia – metodą Eversa, cukry redukujące – metodą kolorymetryczną [26], kwas chlorogenowy – kolorymetryczną [18], metodą chromatografii przepływowej (HPLC) – według zmodyfikowanej metody Neumanna przez Szmigielską i wsp. [25]).

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Smakowitość, czyli zespół wrażeń smakowo-zapachowych, jest trudną do określenia cechą, ze względu na brak możliwości ustalenia standardowej skali smaku. Gust przeciętnego konsumenta jest bardzo zróżnicowany i nie zawsze pokrywa się z wrażeniami zmysłowymi osób z komisji zajmującej się oceną odmian, odpowiednio przeszkolonych w tym zakresie. Przez wielu badaczy [14, 15, 30] czynione są próby porównania cech składu chemicznego bulw – oceniane instrumentalnie z cechami, które można ocenić za pomocą zmysłów – sensorycznie. Na przykład na smak i zapach gotowanych bulw ziemniaka wpływają między innymi: zawartość kwasów organicznych, cukrów, solaniny, związków lotnych [28]. Spośród badanych cech w prezentowanej pracy na smakowitość bulw rzutowała zawartość suchej masy i skrobi, o czym świadczą istotne dodatnie współczynniki korelacji (tab. 1). Według Leszczyńskiego [16], Rejewskiej i Kostyra [21], Rogozińskiej [22] ziemniaki wodniste o małej zawartości skrobi mają na ogół mniej atrakcyjny smak niż odmiany zawierające więcej skrobi, tj. są bardziej mączyste. Jednak ocena z podziałem na bardziej czy mniej smaczne ugotowane bulwy ziemniaka, w zależności od stopnia mączystości, jest bardzo subiektywna i zależy od preferencji konsumenta. Zastosowane w badaniach własnych herbicydy na plantacji ziemniaka nieznacznie pogarszały walory smakowo-zapachowe bulw obu odmian (średnio o 0,5 stopnia w 9-stopniowej skali – tab. 2). Również w badaniach Ceglarka i wsp. [2], Kołpaka i wsp. [12], Zarzeckiej [31] niższą smakowitością odznaczały się bulwy pochodzące z obiektów traktowanych chemicznymi środkami chwastobójczymi, w porównaniu do bulw ziemniaków niechronionych.

Barwa miąższu bulw ugotowanych decyduje o ich walorach estetycznych. Pożądana jest stabilność barwy miąższu bulw po ugotowaniu i jak najslabsza tendencja do jej zmiany. Jak podają Leszczyński [16], Teodorczyk [27], barwa miąższu jest cechą odmianową, w niewielkim stopniu modyfikowaną przez warunki siedliskowe. Wybrane do badań

odmiany nieznacznie różniły się pod względem omawianej cechy. Miąższ bulw odmiany Rywał był bardziej żółty niż odmiany Saturna, a zastosowane w uprawie ziemniaka herbicydy nie miały wpływu na zmianę barwy miąższu (tab. 2). Sposoby pielęgnacji ziemniaka z użyciem herbicydów nie zmieniały również barwy miąższu bulw badanych przez Zarzecką [31].

Różnice w teksturze miąższu są podstawą do zaszeregowania ziemniaków do określonego typu kulinarno-użytkowego, a tym samym określenia możliwości ich wykorzystania [13]. Według Horubały [9] ze składników chemicznych bulw mogących mieć znaczenie teksturotwórcze wymienia się skrobię, pektyny, jony metali, cukry proste, fitnę, azot, cytryniany, fosforany i jony wodorowe. Zbyt wysoka zawartość skrobi pogarsza konsystencję, ponieważ pęczniąc, powoduje zniszczenie struktur komórkowych [15]. Spośród badanych cech istotny wpływ na typ kulinarno-użytkowy ziemniaków miała zawartość suchej masy, skrobi i cukrów redukujących, na co wskazują istotne współczynniki korelacji (tab. 1). Wymienione cechy podlegają wpływowi czynników środowiska [13, 29], ale przede wszystkim uzależnione są od odmiany i stopnia dojrzałości bulw [17].

Zastosowane w okresie wegetacji roślin herbicydy nie wpływały na zmianę typu użytkowo-konsumpcyjnego bulw ziemniaka (tab. 2), podobnie jak w badaniach Zarzeckiej [31]. Według Ceglarka i wsp. [2], Kłosińskiej-Rycerskiej [10], Kołpak i wsp. [12] wpływ herbicydów na teksturę miąższu jest niewielki. Według klasyfikacji przyjętej przez Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin odmiana Rywał zaliczana jest do odmian o typie konsumpcyjnym i wszechstronnie użytkowym (B), natomiast odmiana Saturna, o typie kulinarnym pośrednim, wszechstronnie użytkowym – do mączystego (BC). Wyniki badań własnych nie wskazują na takie różnice odmianowe. Obie odmiany, niezależnie od stosowanych podczas wegetacji herbicydów, charakteryzowały się dość zwięzłą konsystencją, były lekko mączyste, wilgotne, o delikatnej strukturze, co kwalifikuje je do typu B (tab. 2). W badaniach Zarzeckiej [31] czynnik genetyczny różnicował pod względem typu użytkowo-konsumpcyjnego badane przez autorkę odmiany.

Skłonność miąższu bulw do ciemnienia po ugotowaniu jest cechą o wysokiej odziedziczalności, o złożonym charakterze, warunkowaną poligenicznie [34]. W latach mokrych i zimnych skłonność do ciemnienia jest większa [13]. Stopień ciemnienia bulw ugotowanych zależy przede wszystkim od pH bulwy (im wyższe pH, tym większa podatność na ciemnienie), a szybkość tej reakcji uzależniona jest przede wszystkim od zawartości kwasu cytrynowego, który ma zdolność wiązania się z żelazem, odwrotnie niż kwas chlorogenowy, w formę bezbarwnych kompleksów [5, 13, 23]. W badaniach własnych ciemnienie miąższu ugotowanego oznaczane po 24 godzinach istotnie zależało od zawartości kwasu chlorogenowego (wsp. korelacji wynosił  $-0,38$ ) (tab. 1). Wraz ze wzrostem kwasu cytrynowego w badanych bulwach ziemniaka skłonność do ciemnienia bulw ugotowanych była mniejsza (wsp. korelacji wynosił  $0,39$ ) (tab. 1). O wzajemnej korelacji ciemnienia z zawartością kwasu chlorogenowego pisało wielu autorów, w tym Bill i wsp. [1], Grzesiuk i wsp. [6], Komorowska-Jędryś [13].

Tabela 1  
Table 1

Współczynniki korelacji między wybranymi cechami składu chemicznego  
bulw i wartości konsumpcyjnej  
Coefficients of correlation between selected characters of chemical composition  
and consumption value of potato tubers

Cecha Character	Zawartość suchej masy Content of dry matter	Zawartość skrobi Content of starch	Zawartość cukrów prostych Content of reducing sugar	Zawartość kwasu chlorogeno- wego Content of chlorogenic acid	Zawartość kwasu cytrynowego Content of citric acid
Smakowitość Tastefulness	0,36*	0,39*	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.
Barwa miąższu po ugotowaniu Flesh color after cooking	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.
Typ kulinarno- -użytkowy Culinary and functional type	0,66**	0,64**	-0,40*	n.i. n.s.	n.i. n.s.
Ciemnienie miąższu ugotowanego (po 10') – Cooked flesh blackening (after 10 min)	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.
Ciemnienie miąższu ugotowanego (po 24 h) – Cooked flesh blackening (after 24 hours)	n.i. n.s.	n.i. n.s.	n.i. n.s.	-0,38*	0,39*

\*\*– istotny przy  $\alpha = 0,01$  – significant at  $\alpha = 0,01$

\* – istotny przy  $\alpha = 0,05$  – significant at  $\alpha = 0,05$

n.i. – n.s.– nieistotny – non-significant

Bulwy gotowane odmiany Saturna, pochodzące z poletek opryskiwanych herbicydami, oceniane zarówno po 10 min, jak i po 24 godz., bardziej ciemniały od tych, które były zebrane z poletek kontrolnych, w zakresie od 0,1 do 0,8 stopnia w 9-stopniowej skali (tab. 2). O wpływie zastosowanych w czasie wegetacji herbicydów na stopień ciemnienia bulw gotowanych donoszą także Ceglarek i wsp. [2], Kołpak i wsp. [12], Zarzecka [32]. Tendencje do ciemnienia miąższu bulw po ugotowaniu były większe u odmiany Saturna niż u odmiany Rywał.

Określenie oddziaływania herbicydów na cechy organoleptyczne bulw ziemniaka (smakowitość, barwa miąższu, typ kulinarno-użytkowy, ciemnienie bulw po ugotowaniu) jest bardzo trudne, również ze względu na subiektywność oceny. Wymienione cechy uwarunkowane są przede wszystkim czynnikiem genetycznym i zależą od składu chemicznego bulw [13].

Tabela 2  
Table 2

Wyniki analizy sensorycznej bulw ziemniaków ugotowanych w zależności od zastosowanych herbicydów w czasie wegetacji (średnio z lat 2002–2004)

Results of sensory analyzes of cooked potato tubers in dependence from applied herbicides during vegetation period (2002–2004 mean)

Zastosowane herbicydy Herbicides used	Odmiany Cultivars	Smakowitość* <sup>1</sup> Tastefulness* <sup>1</sup>	Barwa miąższu bulw * <sup>2</sup> Tuber flesh color * <sup>2</sup>	Typ kulinarno- -użytkowy * <sup>3</sup> Culinary and functional type * <sup>3</sup>	Ciemnienie miąższu ugotowanego* <sup>4</sup> Cooked flesh blackening * <sup>4</sup>	
					Po 10 min After 10 min.	Po 24 godz. After 24 hours
Bez herbicydu (kontrola) Without herbicide (control)	Rywal	6,8	4,8	2,0	9,0	8,7
	Saturna	6,9	4,4	2,2	8,7	8,4
	Średnia Mean	6,9	4,6	2,1	8,9	8,6
Afalon 50 WP	Rywal	6,1	4,4	1,8	9,0	8,1
	Saturna	6,4	4,1	1,7	8,5	7,7
	Średnia Mean	6,3	4,3	1,8	8,3	7,9
Sencor 70 WG + adiuwant Olbras 88 EC	Rywal	6,0	4,6	1,9	9,0	8,6
	Saturna	6,3	4,2	1,9	8,6	8,3
	Średnia Mean	6,2	4,4	1,9	8,8	8,5
Apyros 75 WG + adiuwant Atpolan 80 EC	Rywal	6,0	4,7	2,2	8,5	7,7
	Saturna	6,3	4,4	2,0	8,0	7,7
	Średnia Mean	6,2	4,6	2,1	8,3	7,7
Azogard 50 WP	Rywal	6,6	4,7	2,3	9,0	8,6
	Saturna	6,6	4,5	2,1	8,6	8,5
	Średnia Mean	6,6	4,6	2,2	8,8	8,6
Średnia Mean	Rywal	6,3	4,6	2,0	8,9	8,3
	Saturna	6,5	4,3	2,0	8,6	8,1
Średnia Mean		6,4	4,5	2,0	8,7	8,2

Objaśnienia – Explanation:

\*<sup>1</sup> – Skala ocen: 9 – bardzo dobry, 1 – bardzo zły – Grade scale: 9 – very good, 1 – very bad; \*<sup>2</sup> – Skala ocen: 1 – miąższ biały, 2 – biały z szarym odcieniem, 3 – kremowy, 4 – jasnożółty, 5 – żółty, 6 – ciemnożółty – Grade scale: 1 – white flesh, 2 – white with shade of grey, 3 – cream, 4 – light yellow, 5 – yellow, 6 – dark yellow; \*<sup>3</sup> – Skala ocen: 1 – typ sałatkowy (A), 2 – typ ogólnoużytkowy (B), 3 – typ mączysty (C), 4 – typ bardzo mączysty (D) – Grade scale: 1 – salad type (A), 2 – general functional type (B), 3 – floury type (C), 4 – very floury type (D); \*<sup>4</sup> – Skala ocen: 9 – miąższ nieciemniejący, 1 – miąższ czarny – Grade scale: 9 – non-blackening flesh, 1 – black flesh.

## WNIOSKI

1. Zarówno zastosowane herbicydy, jak i czynnik odmianowy nie wpływały na zmianę typu użytkowo-konsumpcyjnego bulw ziemniaka. Badane odmiany zaliczono do typu B, co było istotnie skorelowane z zawartością suchej masy i skrobi oraz cukrów prostych.

2. Zastosowane na plantacji ziemniaka herbicydy nieznacznie pogarszały walory smakowo-zapachowe gotowanych bulw, szczególnie preparaty stosowane powschodowo (Sencor 70 WG, Apyros 75 WG). Bulwy obu odmian odznaczały się podobną smakowością, która była istotnie warunkowana przede wszystkim zawartością suchej masy i skrobi w badanych bulwach.

3. Bulwy gotowane odmiany Saturna, pochodzące z poletek opryskiwanych herbicydami, oceniane zarówno po 10 minutach, jak i po 24 godzinach, bardziej ciemniały od tych, które były zebrane z poletek kontrolnych.

4. Wraz ze zwiększaniem się zawartości kwasu chlorogenowego i zmniejszaniem kwasu cytrynowego podatność na ciemnienie bulw ugotowanych była większa, na co wskazują istotne współczynniki korelacji.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Bill B. Dean, Jackowiack N., Munck S., 1992. Tyrosine synthesis in potato tuber tissue from blackspot susceptible and resistans genotypes. *Potato Research*, 35, 49–53.
- [2] Ceglarek F., Ceglarek-Jabłońska R., Dąbrowska K., 1990. Uproszczenia w pielęgnacji ziemniaków. Cz. II. Wpływ sposobów pielęgnacji na niektóre składniki i cechy bulw ziemniaka. *Rocz. Nauk Rol., Seria A.*, T. 109, 103–116.
- [3] Chotkowski J., Rembeza J., 2005. Preferencje konsumentów i zmiany w spożyciu ziemniaków. *Rocz. Nauk. Stow. Ekon. Rol. i Agrobiznesu*, 7(3), 42–49.
- [4] Ciecicko Z., Rogozińska I., Żołnowski A., Wyszowski M., 2005. Oddziaływanie nawożenia potasem przy zróżnicowanych dawkach N i P na cechy kulinarne bulw ziemniaka. *Biul. IHAR*, 237/238, 151–159.
- [5] Griffiths D.W., Bain H., 1997. Photo-induced changes in the concentrations of individual chlorogenic acid isomers in potato (*Solanum tuberosum*) tubers and their complexation with ferric ions. *Potato Research*, 40, 307.
- [6] Grzesiuk S., Górecki J., 1994. Fizjologia plonów. Wprowadzenie do przechowania. ART Olsztyn, 374.
- [7] Gugala M., Zarzecka K., 2007. Wpływ sposobów uprawy roli i doboru herbicydów na wartość konsumpcyjną bulw ziemniaka odmiany Wiking. *Acta Sci. Pol., Agricultura*, 6(2), 29–37.
- [8] Hoff J.E., 1972. Starch, swelling pressure of cooked potatoes. *J. Agric., Food Chem.*, 20, 1283–1284.
- [9] Horubała A., 1988. Ziemniak jako surowiec dla przemysłu i konsumpcji. *Przem Spoż.*, 5, 131–135.
- [10] Kłosińska-Rycerska B., 1971. Chemiczne odchwaszczanie plantacji ziemniaka a jakość otrzymanego plonu. Cz. II. Wpływ herbicydów systemicznych na cechy organoleptyczne bulw ziemniaków odmiany Epoka. *Ziemniak*, 207–218.
- [11] Kolbe H., 1995. Einflussfaktoren auf die Inhaltsstoffe der Kartoffel. T. 1. Trokensubstanz und Stärke. *Kartoffelbau*, 46 (10), 401–411.

- [12] Kołpak R., Byszewska-Wzorek A., Płodowska J., 1987. Wpływ herbicydów na wysokość i jakość plonu ziemniaków. *Roczn. Nauk Rol., Seria A*, T. 106, Z. 4, 171–183.
- [13] Komorowska-Jędrys J., 1997. Cechy kulinarne ziemniaka jadalnego. *Ziemniak Polski*, 1, 20–24.
- [14] Lachman J., Homouz K., Orsák M., Pivec V., 2001. Potato glykoalkaloids and their significance in plant protection and human nutrition- review. *Rostl. Vým.*, 47(4), 181–191.
- [15] Leszczyński W., 1994. Ziemniak jako produkt spożywczy. *Post. Nauk Rol.*, 1, 15–29.
- [16] Leszczyński W., 2000. Jakość ziemniaka konsumpcyjnego. *Żywność* 7, Supl., 4(25), 5–27.
- [17] Lisińska G., Leszczyński W., 1989. *Potato Science and Technology*. Elsevier Applied Science, London and New York, 385.
- [18] Mapson L.W., Swain T., Tomalin A.W., 1969. Influence of variety, cultivar conditions and temperature of storage on enzymatic browning of potato tubers. *J. Sci. Food Agric.*, 14(2), 673–684.
- [19] Nanoka M., 1980. The texture quality of cooked potatoes. I. Relationship of cooking time to the separation and rupture of potato cells. *Am. Potato J.*, 57, 141–149.
- [20] PN-ISO 6658:1998. Analiza sensoryczna. Metodologia. Wytyczne ogólne.
- [21] Rejewska M., Kostyra H., 1991. Substancje smakowo- zapachowe. *Przem. Spoż.*, 3, 69–70.
- [22] Rogozińska I., 1987. Wpływ nawożenia azotowego i warunków przechowywania na skład chemiczny oraz wartość konsumpcyjną i użytkową bulw różnych odmian ziemniaków. *Rozprawa*, 23, ATR Bydgoszcz.
- [23] Rogozińska I., 2002. Znaczenie potasu dla uzyskania wysokiej jakości ziemniaków w Polsce. *Wyd. ART. Bydgoszcz*, 1–19.
- [24] Stypa I., 2004. Porównanie jakości kulinarnej i odporności na wirusy polskich odmian ziemniaka zgromadzonych w banku genów. *Mat. Konf. Nauk. Nasiennictwo i ochrona ziemniaka, Kołobrzeg.*, 83–84.
- [25] Szmigielska A.M., van Rees K.C.J., Cieslinski G., Huang P.M., 1997. Comparison of liquid and gas chromatography for analysis of low molecular weight organic acids in rhizosphere soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 28, 99–111.
- [26] Talburt W.F., Smith O., 1987. *Potato processing*. The AVI Publishing Comp. INC., Westport Connection, 796.
- [27] Teodorczyk A., 1982. Charakterystyka niektórych cech kulinarnych ziemniaka jadalnego w świetle literatury. *Biul. Inst. Ziemn.*, 28, 35–53.
- [28] Ulrich D., Hoberg E., Neugebauer W., Tiemann H., Darsow U., 2000. Investigation of the boiled potato flavor by human sensory and instrumental methods. *Am. J. of Potato Res.*, 77, 11–117.
- [29] Van Merle J.T., van der Vuurst de Fries R., Wilkinson E.C., Yuksel D., 1997. Sensory evaluation of the texture of steam-cooked table potatoes. *Potato Res.*, 40, 79–90.
- [30] Wojdyła T., 1997. Smakowitość bulw ziemniaka w zależności od zastosowanych fungicydów i nawożenia azotem. *Fragmenta Agron.*, (XIV), 4(56), 4–16.
- [31] Zarzecka K., 1997. Wpływ pielęgnacji na zachwaszczenie, wysokość i jakość plonu bulw ziemniaka. *Wyd. WSRP Siedlce*, 82.
- [32] Zarzecka K., 1998. Badania nad stosowaniem zabiegów pielęgnacyjnych na plantacji ziemniaka. Cz. II Wpływ sposobów pielęgnowania na wysokość i jakość plonu ziemniaka. *Rocz. Nauk Rol., Seria A*, T. 113, Z. 1–2, 179–186.
- [33] Zarzecka K., Gugala M., 2004. Wpływ sposobów pielęgnacji ziemniaka na cechy kulinarne bulw. *Annales UMCS, Sec. E*, 59, 3, 1481–1488.
- [34] Zimnoch-Guzowska E., Flis B., 2006. Genetyczne podstawy cech jakościowych ziemniaka. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, Z. 511, 23–36.

# PRÓBA PROGNOZOWANIA WIELKOŚCI PŁONU I JAKOŚCI ZIARNA JĘCZMIENIA BROWARNEGO METODAMI SPAD I BISHOPA

Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed, Agnieszka Zembold-Guła,  
Marek Liszewski, Józef Błażewicz

## WPROWADZENIE

Słodownie w Polsce funkcjonują jako samodzielne przedsiębiorstwa i przerabiają na sód tylko ziarno jęczmienia browarnego najwyższej jakości. Aby uzyskać z ziarna jęczmienia pełnowartościowy sód, musi ono spełniać szereg wyznaczników technologicznych [7]. Duży wpływ na te cechy, a szczególnie na zawartość białka w ziarnie, ma nawożenie roślin jęczmienia azotem [12, 13, 16]. Wraz ze zwiększającą się dawką N – powyżej  $40 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  wzrasta z reguły zawartość białka w ziarnie, a jednocześnie zmniejsza się dorodność ziarniaków oraz ekstraktywność uzyskiwanego z nich srodu typu pilzneńskiego [16, 17].

W celu określenia zapotrzebowania roślin jęczmienia browarnego na azot można się posłużyć jedną z metod pośrednich, z których największe znaczenie ma test SPAD (Soil Plant Analysis Development), inaczej zwany indeksem zieloności liści albo zawartości chlorofilu. W metodzie tej pomiary wykonuje się za pomocą przyrządu zwanego chlorofilometrem SPAD-502, określanego także N-testerem [15]. Test ten opiera się na pomiarze ilości światła odbitego od liści. Wynik pomiarów przeprowadzonych bezpośrednio w polu na liściach wyświetlany jest w postaci jednostek SPAD. Test wymaga kalibracji, czyli wyznaczenia krytycznej wartości SPAD, odpowiadającej optymalnemu stanowi odżywienia roślin. Kalibracji tej można dokonać w odniesieniu do plonu końcowego ziarna [20].

Błażewicz i Liszewski [3] oraz Błażewicz i wsp. [4] udowodnili, że istnieje ścisła zależność między ekstraktywnością obliczoną na podstawie wzoru Bishopa a wskaźnikiem przydatności słodowniczej Q wg Molina-Cano. Dorodność ziarna, zawartość białka i masa tysiąca ziaren są skorelowane ze stanem odżywienia roślin azotem [11, 16, 17]. Posługując się zatem wzorem Bishopa, można na podstawie zawartości białka w ziarnie i masy tysiąca ziaren obliczyć ekstraktywność teoretyczną srodu, skorelowaną ze wskaźnikiem Q w metodzie Molina-Cano.

Celem pracy było określenie możliwości zastosowania metod SPAD i Bishopa w prognozowaniu przydatności słodowniczej ziarna, zanim trafi ono do przetwórstwa. Pozwoliłoby to producentom ziarna browarnego przewidzieć jakość surowca jeszcze na etapie rozwoju roślin jęczmienia w polu lub bezpośrednio po zbiorze.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania zostały przeprowadzone w 2008 r., w Rolniczym Zakładzie Doświadczalnym Pawłowice, należącym do Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Doświadczenie założone metodą losowanych bloków (split-block) obejmowało dwa czynniki zmienne. Czynnikiem pierwszym było nawożenie azotem w dawkach ( $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ): 0, 20, 40, 60, 60 (40+20I), 60 (40+20II); a drugim – odmiana: Sebastian i Mauritia. Nawożenie azotem zostało wykonane przedsięwzięcie i pogłównie (dawki dzielone) w dwóch fazach rozwojowych: I – pod koniec krzewienia, II – w fazie 2. kolanka.

Doświadczenie zostało założone na glebie brunatnej, wytworzonej z gliny lekkiej na glinie średniej. Glebę zaliczono do klasy bonitacyjnej III b, należącej do kompleksu przydatności rolniczej pszennego dobrego. Odczyn gleby był kwaśny. Gleba pod doświadczenie była zasobna w magnez ( $9,6 \text{ mg Mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$  gleby) oraz charakteryzowała się niską zawartością fosforu ( $9,7 \text{ mg P}_2\text{O}_5\cdot 100 \text{ g}^{-1}$  gleby), a także średnią zawartością potasu ( $15,4 \text{ mg K}_2\text{O}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$  gleby). Wczesną wiosną, przed siewem jęczmienia, zostały pobrane próby glebowe w celu oznaczenia azotu mineralnego. Zawartość azotu mineralnego w warstwie gleby od 0 do 60 cm wyniosła  $30,4 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

Azot został podany w postaci 34% saletry amonowej, według schematu doświadczenia. Zastosowano przedsięwzięcie nawożenie fosforem w dawce  $40 \text{ kg P}_2\text{O}_5\cdot\text{ha}^{-1}$  (w formie superfosfatu potrójnego) i potasem w dawce  $60 \text{ kg K}_2\text{O}\cdot\text{ha}^{-1}$  (w formie soli potasowej). Przedplonem dla jęczmienia była pszenica ozima. Ziarno jęczmienia wysiano 01.04.2008 r., w ilości  $300 \text{ szt}\cdot\text{m}^{-2}$ . Na poletkach chwasty zwalczano preparatem Aminopielik 450 D w ilości  $1,0 \text{ l}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Ochronę jęczmienia przed chorobami grzybowymi przeprowadzono w fazie 2. kolanka przy użyciu fungicydu Corbel 750 EC w ilości  $1 \text{ l}\cdot\text{ha}^{-1}$  oraz poprzez zastosowanie preparatu Amistar 250 SC w ilości  $1 \text{ l}\cdot\text{ha}^{-1}$  na początku fazy kłoszenia jęczmienia. Po ustaleniu przekroczenia ekonomicznego progu szkodliwości ze strony mszyc zbożowych – zastosowano insektycydy Nurelle w ilości  $0,6 \text{ l}\cdot\text{ha}^{-1}$  oraz Bi 58 w ilości  $0,5 \text{ l}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Zbiór został przeprowadzony 28.07.2008 r. przy użyciu kombajnu poletkowego w fazie dojrzałości pełnej jęczmienia.

Podczas wegetacji prowadzono szczegółowe obserwacje wzrostu i rozwoju roślin jęczmienia. W okresie od fazy 1. kolanka do fazy dojrzałości woskowej jęczmienia wykonywano w odstępach 5–7-dniowych pomiary stanu odżywienia roślin połowym miernikiem SPAD-502 (Minolta Ltd., Japonia) w środkowej części najmłodszego w pełni rozwiniętego liścia. Przed zbiorem zebrano po 10 roślin z każdego poletka w celu określenia liczby kłosów produktywnych, masy ziarna z kłosa i liczby ziarniaków w kłosie. Ustalono również plon końcowy ziarna z każdego poletka. Parametry jakościowe ziarna określono poprzez oznaczenie: celności ziarna przy użyciu sit Vögl, energii kielkowania metodą Schönfelda, masy tysiąca ziaren oraz zawartości białka ogółem metodą Kjeldahla,



zgodnie z zaleceniami analityki EBC [1]. Na podstawie masy tysiąca ziaren oraz zawartości białka w ziarnie o grubości  $>2,5$  mm obliczono ekstraktywność teoretyczną za pomocą wzoru Bishopa [3, 4]. W warunkach laboratoryjnych określono przydatność słodowniczą ziarna metodą Molina-Cano, na podstawie oceny 5-dniowych słodów typu pilzneńskiego [7].

Wyniki opracowano metodą analizy wariancji za pomocą testu t-Studenta przy  $\alpha = 0,05$ . Obliczono również współczynniki korelacji między wartościami odczytów SPAD oraz plonem końcowym ziarna.

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Średnie dobowe temperatury okresu wegetacji przekraczały średnią wieloletnią dla poszczególnych miesięcy (tab. 1). W marcu i kwietniu sumy miesięczne opadów przekroczyły średnie z wielolecia, zaś w pozostałych miesiącach wegetacji jęczmienia były od nich niższe. Warunki atmosferyczne przed siewem sprzyjały uzyskaniu zadowolających wschodów jęczmienia, które wyniosły 91,6%. Słaboński [21] stwierdza, że temperatura powietrza w fazie krzewienia nie powinna przekraczać  $18^{\circ}\text{C}$ , a opady powinny być umiarkowane. Jęczmień rozpoczął krzewienie w 1. dekadzie maja. Rośliny krzewiły się ok. 12 dni. Wielu autorów [13, 21] uważa, że warunki pogodowe w fazach strzelania w źdźbło i kłoszenia są bardzo ważne, ponieważ jęczmień browarny jest najbardziej wrażliwy na niedobory wody właśnie w tych fazach. Optymalne warunki w tym okresie pozwalają na wytworzenie maksymalnej powierzchni asymilacyjnej, która stwarza możliwość osiągnięcia wysokich plonów ziarna, o właściwych parametrach browarnych [16]. Pecio [16] podaje, że w fazie strzelania w źdźbło i kłoszenia korzystne są wysoka temperatura, od  $17$  do  $19^{\circ}\text{C}$ , i umiarkowane opady. W sezonie wegetacyjnym 2008 faza strzelania w źdźbło przebiegała przy optymalnej temperaturze powietrza, ale przy zbyt niskich opadach. Takie warunki przyczyniły się do zakłócenia rozwoju wegetatywnego, co przejawiało się małymi przyrostami dobowymi roślin. Pecio [2002] twierdzi, że w okresie po wykłoszeniu słoneczna i ciepła pogoda stwarza odpowiednie warunki do intensywnego przebiegu fotosyntezy i dobrego wypełnienia ziarna. Natomiast niedobór opadów w tym okresie wpływa niekorzystnie na jakość ziarna, powodując wzrost zawartości białka. W sezonie 2008 opady atmosferyczne były niewystarczające, co spowodowało podwyższenie zawartości białka w ziarnie.

Nawożenie azotem wpłynęło na wzrost liczby kłosów produktywnych, a w związku z tym na wzrost plonu ziarna jęczmienia (tab. 2). Badania innych autorów [8, 12] potwierdzają również, że plon ziarna jęczmienia zależy przede wszystkim od liczby kłosów na jednostce powierzchni. W przeprowadzonym doświadczeniu nawożenie azotem w dawkach do  $40 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  spowodowało istotny wzrost tej cechy. Dalszy wzrost liczby kłosów wywołany zwiększeniem dawek azotu i ich podziałem nie był już istotny statystycznie. Odmiana Sebastian wykształciła większą liczbę kłosów (o 47 szt.) na jednostce powierzchni w porównaniu z odmianą Mauritia (717 szt.).

Tabela 1  
Table 1

Warunki meteorologiczne w roku 2008 wg obserwacji stacji meteorologicznej  
w Swojcu k. Wrocławia  
Weather conditions in year 2008 (for the Agricultural Experiment  
Station Swojec near Wrocław)

Miesiące – Months	III	IV	V	VI	VII
Dekady – Decades	Temperatura [°C] – Temperature				
1	5,1	7,2	13,0	20,3	19,6
2	4,9	8,2	14,5	16,2	19,2
3	3,8	11,2	15,4	20,0	20,7
Średnia miesięczna Means for months	4,6	8,9	14,3	18,8	19,8
Średnia wieloletnia Means for years 1976–2005	3,7	8,3	14,1	16,9	18,7
Dekada – Decades	Opad [mm] – Rainfalls				
1	18,4	33,7	6,2	3,2	23,5
2	12,3	41,7	20,4	6,8	29,9
3	2,3	11,7	10,7	26,5	12,2
Suma miesięczna Total precipitation	33,0	87,1	37,3	36,5	65,6
Suma wieloletnia Total for years 1976–2005	31,7	30,5	51,3	59,5	78,9

Nawożenie azotem nie różnicowało liczby ziarniaków w kłosie oraz masy ziarna z kłosa. Odmiana *Mauritia* charakteryzowała się istotnie wyższą masą ziarna z kłosa. Średnie wartości powyższych cech wyniosły odpowiednio: 21 szt. i 1,11 g. W przypadku gdy pojawia się problem okresowych niedoborów wody, wyższe dawki azotu powodują wzrost masy ziarna z kłosa jęczmienia jarego. W warunkach obfitych i równomiernie rozłożonych opadów uzyskuje się natomiast większą liczbę kłosów na jednostce powierzchni i jednocześnie mniejszą masę ziarna z kłosa [5].

W sezonie wegetacyjnym 2008 nawożenie azotem nie różnicowało istotnie masy tysiąca ziaren. Odmiana *Mauritia* charakteryzowała się wyższą (o 1,8 g s.s.) wartością tej cechy ziarna, w porównaniu z odmianą *Sebastian* (42,6 g s.s.).

Celność ziarna jęczmienia browarnego nie powinna być niższa niż 90% [7]. W badaniach własnych, niezależnie od zastosowanej dawki azotu, celność ziarna obu odmian była wysoka i wyniosła średnio 97,8 % (tab. 3). Liszewski i Błazewicz [2001] podają, że pogorszenie celności ziarna spowodowane jest sytuacją, w której wzrost krzewienia produkcyjnego powoduje konieczność odżywienia przez rośliny większej ilości ziarniaków. Zmniejszeniu ulega wtedy udział frakcji ziaren dorodnych.

Tabela 2  
Table 2

Cechy struktury plonu jęczmienia jarego  
Components of spring barley yield structure

Odmiana Cultivars	Nawożenie azotem [kg N·ha <sup>-1</sup> ] Nitrogen fertilization	Liczba kłosów produktywnych z 1 m <sup>2</sup> Number of productive ears per m <sup>2</sup>	Liczba ziarniaków w kłosie Number of grains per year	Masa ziarna z kłosa [g] Weight of grains per ear	Masa 1000 ziaren [g s.m.] Weight of 1000 grains
Sebastian	0	589	20	1,06	42,0
	20	678	20	1,05	42,4
	40	792	21	1,05	41,9
	60	768	20	1,11	43,2
	60 (40+20I)	824	21	1,09	43,1
	60 (40+20II)	933	21	1,02	42,9
Mauritia	0	491	21	1,17	44,5
	20	776	22	1,18	44,1
	40	838	20	1,06	44,3
	60	811	22	1,20	44,4
	60 (40+20I)	693	21	1,15	44,7
	60 (40+20II)	692	20	1,16	44,3
NIR ( $\alpha=0,05$ ) – LSD ( $\alpha=0,05$ ) współdziałanie odmian × nawożenie – for interaction cultivars × fertilization		99,4	r.n.	r.n.	r.n.
Średnie wartości odczytów – Means for variables					
Sebastian		764	20	1,06	42,6
Mauritia		717	21	1,15	44,4
NIR ( $\alpha=0,05$ ) – LSD ( $\alpha=0,05$ )		40,5	r.n.	0,06	0,36
0		540	21	1,11	43,2
20		727	21	1,11	43,3
40		815	20	1,06	43,1
60		789	21	1,15	43,8
60 (40+20I)		759	21	1,12	43,9
60 (40+20II)		813	20	1,09	43,6
NIR ( $\alpha=0,05$ ) – LSD ( $\alpha=0,05$ )		70,3	r.n.	r.n.	r.n.

Energia kiełkowania dla ziarna jęczmienia browarnego powinna być większa niż 95% [7]. Wysoka wartość tego parametru pozwala na uzyskanie słołu dobrej jakości. Energia kiełkowania ziarna badanych odmian była wysoka. Średnia wartość tej cechy w przypadku odmiany Sebastian wynosiła 98,0%, natomiast odmiany Mauritia – 97,3%. Zróżnicowane dawki azotu nie wpływały na wartość energii kiełkowania.

Klockiewicz-Kamińska [7] uważa, że aby ziarno stanowiło dobry materiał do produkcji słołu, zawartość białka w ziarnie jęczmienia browarnego powinna się mieścić w granicach od 9,5 do 11,5%. Pecio [16] stwierdza, że w uprawie jęczmienia na cele browarne szczególnie ważne jest zaopatrzenie roślin w azot w fazach krzewienia i strzelania w źdźbło, aby rośliny mogły wytworzyć dużą powierzchnię asymilacyjną i zwiększyć plon ziarna. Na ogół sprzyja temu zastosowanie dawek dzielonych (z nawożeniem pogłównym). Jednak ten sposób nawożenia azotem zwiększa ryzyko przekroczenia dopuszczalnej zawartości białka w ziarnie jęczmienia browarnego. W roku 2008 po zastosowaniu nawożenia pogłównego zawartość białka w ziarnie dla obu badanych odmian przekroczyła zalecaną przez słodowników wartość. Jak stwierdza Błażewicz i wsp. [2], również inne, oprócz nawożenia, czynniki wpływają na wzrost zawartości białka w ziarnie. Przyczyną taką mogą być, występujące coraz częściej w sezonie wegetacyjnym, długotrwałe okresy suszy.

Tabela 3  
Table 3

Wpływ nawożenia azotem na wybrane cechy ziarna jęczmienia jarego odmian Sebastian i Mauritia  
The effect of nitrogen fertilization on brewing value spring grain of Sebastian and Mauritia cultivars

Nawożenie azotem [kg N·ha <sup>-1</sup> ] Nitrogen fertilization	Odmiana – Sebastian Cultivar – Sebastian			Odmiana – Mauritia Cultivar – Mauritia		
	Celność ziarna [%] Grain filling	Energia kiełkowania po 120 godz. [%] Germination energy after 120 hours	Białko ogółem [% s.m.] Crude protein	Celność ziarna [%] Grain filling	Energia kiełkowania po 120 godz. [%] Germination energy after 120 hours	Białko ogółem [% s.m.] Crude protein
0	98,0	98,4	10,5	97,9	96,5	10,5
20	97,8	97,9	10,8	97,8	97,0	10,4
40	97,5	97,6	10,9	97,8	97,6	10,8
60	97,6	98,4	11,2	97,6	97,8	10,8
60 (40+20I)	97,7	98,3	11,5	97,8	97,5	11,7
60 (40+20II)	97,6	97,5	11,6	97,7	97,1	11,8

Najczęściej niedobór opadów przed kłoszeniem, w fazie wypełniania i dojrzałości mleczonej ziarna, sprzyja wzrostowi zawartości białka w suchej masie [9, 16]. Warunki takie wystąpiły w roku 2008, gdy opady atmosferyczne w okresie przed i w czasie kłoszenia były zbyt niskie, co sprzyjało gromadzeniu białka w ziarnie. Wielu autorów

[6, 22] podaje, że ustalenie dawki nawożenia azotem powinno być uzależnione od zawartości azotu mineralnego w glebie. Timmer i wsp. [22] w swoich badaniach przyjęli jako optymalną łączną ilość azotu dostępną dla roślin (wprowadzoną do gleby w postaci nawozów i azotu mineralnego w warstwie gleby 0–60 cm) wynoszącą 110 kg N·ha<sup>-1</sup>. Ustalili jednak, że ilość ta jest zbyt duża. Za odpowiednią łączną ilość azotu dla jęczmienia uprawianego na cele browarne uznali więc dawkę maksymalnie 90 kg N·ha<sup>-1</sup> [22]. W przeprowadzonym doświadczeniu średnia zawartość białka w ziarnie dla dzielonych dawek azotu w ilości 60 kg N·ha<sup>-1</sup> nieznacznie przekroczyła przewidywaną normę (11,5%).

Stwierdzono istotny wpływ nawożenia azotem na plon ziarna jęczmienia spowodowany głównie wzrostem liczby kłosów na jednostce powierzchni. Wielu autorów potwierdza zależność występującą pomiędzy nawożeniem azotem a elementami struktury plonu oraz wysokością plonu ziarna [5, 10, 14]. Istotny przyrost plonu ziarna odnotowano przy wzroście dawek azotu od 0 do 40 kg N·ha<sup>-1</sup>. Zwiększenie wysokości dawki N do 60 kg·ha<sup>-1</sup> nie miało istotnego wpływu na plonowanie jęczmienia, niezależnie od sposobu jej aplikacji (dzielenia). Odmiana Mauritia plonowała istotnie wyżej (o 4,2%) niż odmiana Sebastian (3,92 t·ha<sup>-1</sup>).

Tabela 4

Table 4

Wartości odczytów SPAD w fazie 2. kolanka oraz plon ziarna [t·ha<sup>-1</sup>]  
Values of SPAD readings during 2nd node stage and grain yield

Odmiana Cultivar	Sebastian			Mauritia		
Nawożenie azotem [kg N·ha <sup>-1</sup> ] Nitrogen fertilization	Odczyt SPAD Values of SPAD	Plon ziarna [t·ha <sup>-1</sup> ] Grain yield	Współczynnik korelacji Correlation coefficient R	Odczyt SPAD Values of SPAD	Plon ziarna [t·ha <sup>-1</sup> ] Grain yield	Współczynnik korelacji Correlation coefficient R
0	41,9	3,02	0,84	42,7	3,49	0,87
20	43,1	3,64		43,6	4,08	
40	44,4	4,06		44,1	4,58	
60	46,4	4,23		45,4	4,68	
60 (40+20I)	44,4	4,31		45,1	4,39	
60 (40+20II)	44,4	4,26		44,3	4,34	
NIR ( $\alpha=0,05$ ) LSD ( $\alpha=0,05$ )	1,38	0,33	–	1,15	0,35	–

Najwyższe wskazania polowego miernika SPAD-502 stwierdzono dla pomiarów wykonanych w fazie 2. kolanka jęczmienia (tab. 4). Wartości te były silnie skorelowane ze średnimi plonami końcowymi ustalonymi dla poszczególnych obiektów nawozowych. Wraz ze wzrostem dawek nawożenia azotem zwiększały się wartości odczytów SPAD, przy czym tylko dawkę 60 kg N·ha<sup>-1</sup>, zastosowaną przedsięwzięcie, należy uznać za

optymalną do uzyskania wysokiego plonu ziarna o normatywnej zawartości białka. Dzielnie dawki 60 kg N·ha<sup>-1</sup>, co prawda, zwiększa plon ziarna, ale nie poprawia jego celności oraz wpływa na wzrost zawartości białka do wielkości ponadnormatywnych.

Pecio i Bichoński [18, 19] stwierdzili, że rośliny nawożone większymi dawkami azotu charakteryzowały się wyższymi wartościami wskaźników stanu odżywienia azotem NNI i SPAD. W fazie kwitnienia jedynie odmiana Scarlett charakteryzowała się optymalnym stanem odżywienia azotem po zastosowaniu dawki 60 kg N·ha<sup>-1</sup>. Pozostałe odmiany (Brenda, Rudzik, Sezam) taki stan osiągały przy nawożeniu 80 kg N·ha<sup>-1</sup> [19]. Oznacza to, że niektóre odmiany, aby zaspokoić swoje potrzeby żywieniowe, lepiej niż inne wykorzystują azot podczas rozwoju wegetatywnego.

Ekstraktywność teoretyczna obliczona wzorem Bishopa mieściła się w granicach od 80,1 do 81,2 % s.s. (tab. 5). Wartości takie pozwalają prognozować, że w ocenie przydatności słodowniczej ziarno jęczmienia zostanie zakwalifikowane jako browarne. Wykazano, że wysoka zawartość białka w ziarnie była przyczyną obniżenia ekstraktywności teoretycznej obliczonej według wzoru Bishopa. Ustalono również, że nawożenie pogłówne pogorszyło wskaźnik wartości browarnej (Q).

Tabela 5

Table 5

Wpływ nawożenia azotem na wskaźnik Q w ocenie wg Molina-Cano i ekstraktywność wg Bishopa ziarna jęczmienia  
The effect of nitrogen on Q index by Molina-Cano method and barley grain extractivity according to Bishop

Nawożenie azotem [kg N·ha <sup>-1</sup> ] Nitrogen fertilization	Ekstraktywność słołu wg Bishopa [% s.s.] Malt extractivity by Bishop	Wskaźnik Q Q index	Kategoria wartości browarnej Category brewery quality
Odmiana Sebastian – Cultivar Sebastian			
0	80,9	6,00	dobra
20	80,6	6,35	dobra
40	80,6	6,70	dobra
60	80,5	5,85	dobra
60 (40+20I)	80,2	5,25	średnia do dobrej
60 (40+20II)	80,1	5,25	średnia do dobrej
Odmiana Mauritia – Cultivar Mauritia			
0	81,1	5,95	dobra
20	81,2	5,40	średnia do dobrej
40	80,9	4,90	średnia do dobrej
60	80,8	5,45	średnia do dobrej
60 (40+20I)	80,2	4,60	średnia do dobrej
60 (40+20II)	80,1	3,65	średnia

## WNIOSKI

1. Stan odżywienia roślin azotem określany metodą SPAD był dodatnio skorelowany z wielkością plonu ziarna jęczmienia, niezależnie od jego jakości słodowniczej.

2. Ocena ziarna pochodzącego z sezonu 2008 przeprowadzona na podstawie ekstraktowności teoretycznej, obliczonej według wzoru Bishopa, była zgodna z klasyfikacją przydatności słodowniczej jęczmienia według Molina-Cano. Ziarno z tego sezonu uznano za browarne, jednocześnie obie metody wskazują na pogorszenie jakości browarnej przy stosowaniu dawki dzielonej nawożenia azotem.

3. Próba prognozowania przydatności słodowniczej ziarna metodą SPAD jest bardziej skomplikowana niż zastosowanie wzoru Bishopa – wymaga ustalenia optymalnego stanu odżywienia roślin azotem oraz utworzenia bazy danych dla poszczególnych odmian jęczmienia browarnego.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Analytica – EBC, 1998. Verlag Hans Carl Getranke – Fachverlag, Nurnberg.
- [2] Błażewicz J., Liszewski M., Płaskowska E., 2003. Wartość browarna ziarna jęczmienia odmian Rudzik i Brenda z sezonu wegetacyjnego 2000. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 1(34), 99–109.
- [3] Błażewicz J., Liszewski M., 2004. Skuteczność wskaźnika Q i metody Bishopa w ocenie wartości browarnej jęczmienia. Pam. Puł., 135, 7–17.
- [4] Błażewicz J., Liszewski M., Zembold-Guła A., 2007. Usability of Bishop formula in evaluation of malting quality of barley grain. Pol. J. Food Nutr. Sci., Vol. 57, No. 4(A), 37–40.
- [5] Fatyga J., Chrzanowska-Drożdż B., Liszewski M., 1995. Wysokość i jakość plonów jęczmienia jarego pod wpływem różnych dawek azotu. Zesz. Nauk. AR Wroc., Rol. LVX, 278, 29–36.
- [6] Hector D.J., Fukai S., Goyne P.J., 1996. Adapting of barley growth model to predict grain protein concentration for different water and nitrogen availabilities. Proceedings of the 8th Australian Agronomy Conference, Toowoomba, Queensland, Australia, 30 January–2 February 1996, 297–300.
- [7] Klockiewicz-Kamińska E., 2005. Metoda oceny wartości browarnej i klasyfikacja jakościowa odmian jęczmienia. COBORU, 80, 3–15.
- [8] Koziara W., Borówczak F., Grześ S., 1998. Elementy struktury plonu jęczmienia jarego w zależności od deszczowania, nawożenia azotem i technologii uprawy. Pam. Puł., 112, 115–120.
- [9] Kukuła S., Pecio A., Górski T., 1999. Związek pomiędzy wskaźnikiem klimatycznego bilansu wodnego a zawartością białka w ziarnie jęczmienia jarego. Fragm. Agr., 4(64), 81–89.
- [10] Liszewski M., 1998. Wpływ przedplonu na plonowanie jęczmienia jarego. Zesz. Nauk. AR Wroc. Rol. LXXIII, 347, 235–242.
- [11] Liszewski M., 2006. Próba oceny stanu odżywienia azotem gryki na podstawie pomiaru zawartości chlorofilu metodą optyczną SPAD. Fragm. Agr., 1(89), 119–129.
- [12] Liszewski M., 2008. Reakcja dwóch form jęczmienia jarego pastewnego na zróżnicowane technologie uprawy. Zesz. Nauk. UP Wroc., Rozprawy, 565, 1–107.
- [13] Liszewski M., Błażewicz J., 2001. Część I: Wpływ nawożenia azotem na wartość browarną ziarna jęczmienia odmian Rudzik i Brenda. Zesz. Nauk. AR Wroc., Technologia Żywności, 407, 91–100.

- [14] Liszewski M., Chrzanowska-Drożdż B., 1995. Plonowanie jęczmienia jarego w zależności od przedplonu i nawożenia mineralnego. Zesz. Nauk. AR Wroc., Rol. LXIII, 262, 93–100.
- [15] Machul M., 2001. Ocena stanu odżywienia roślin azotem z zastosowaniem testów roślinnych. Postępy Nauk Rol., 3(71), 72–83.
- [16] Pecio A., 2002. Środowiskowe i agrotechniczne uwarunkowania wielkości i jakości plonu ziarna jęczmienia browarnego. Fragm. Agr., 4(76), 6–111.
- [17] Pecio A., Bichoński A., 2003. Stan odżywienia roślin azotem a plon i jakość browarna ziarna jęczmienia jarego. Biul. IHAR, 230, 285–294.
- [18] Pecio A., Bichoński A., 2004. Zróżnicowanie jakości ziarna odmian jęczmienia browarnego zależnie od stanu odżywienia roślin azotem. VIII Konf. Nauk. IUNG „Jakość towarowych surowców roślinnych wyzwaniem dla nauki i praktyki rolniczej”, Puławy, 31 maja–1 czerwca, 101–102.
- [19] Pecio A., Bichoński A., 2005. Reakcja wybranych odmian jęczmienia browarnego na zróżnicowane nawożenie azotem. IX Konf. Nauk. „Efektywne i bezpieczne technologie produkcji roślinnej.”, Puławy, 1–2 czerwca, 37–38.
- [20] Pecio A., Fotyma E., 2001. Kalibracja testów NNI i SPAD dla jarego jęczmienia browarnego. Fragm. Agr., XVIII, 3 (71), 161–172.
- [21] Słaboński A., 1985. Jęczmień jary i ozimy. PWRiL, Warszawa.
- [22] Timmer R.D., Duijnhouwer I.D.C., van Laarhoven H.P.M., Angelina S.A.G.F., van Son C.G.M., van Gestel M.J.M.C., 1993. Prospects for growing malting barley outsider the southwestern clay district of the Netherlands. Jaarboekje Stichting Nederlands Instiyuut voor Brouwergerst, Mout en Bier., 57, 39–43.

*Badania współfinansowane ze środków MNiSW w ramach projektu badawczego nr N N312 199035.*



# WARTOŚĆ SŁODOWNICZA ZIARNA JĘCZMIENIA W ZALEŻNOŚCI OD STANU ODŻYWIENIA ROŚLIN AZOTEM

Agnieszka Zembold-Guła, Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed,  
Józef Błażewicz, Marek Liszewski

## WPROWADZENIE

Dobra odmiana jęczmienia browarnego powinna spełniać kryteria rolnicze, słodownicze i piwowarskie. Do kryteriów rolniczych zalicza się: odpowiednią grubość ziarna (celność), wyrównanie, duży plon ziarna, odporność na choroby i niekorzystny wpływ środowiska oraz czystość odmianową. Najistotniejsze z punktu widzenia słodownictwa są: odpowiednia zawartość białka, dobra energia kiełkowania, duża aktywność enzymatyczna oraz jak największa ekstraktywność sładów. Do kryteriów piwowarskich należą zaś: poprawna wydajność warzelnia, odpowiednie przemiany węglowodanów i białek, dobra filtracyjność, normatywna jakość brzezki i piwa. Piwowara interesuje więc najbardziej ile i jaki ekstrakt będzie mógł otrzymać z jednostki wagowej zakupionego sładów [3, 5]. Dla rolników najważniejsze jest natomiast uzyskanie wysokich plonów, jednak otrzymanie dużego plonu ziarna jęczmienia browarnego określonej odmiany nie gwarantuje odpowiedniej jakości ziarna i wykorzystania tego surowca w słodowni. Istnieje zatem potrzeba połączenia celów i wysiłków rolników oraz piwowarów [13, 20].

Zróżnicowana przydatność odmian do celów piwowarskich powodowana jest niejednakowym potencjałem enzymatycznym ziarna w procesach słodowania i przerobu sładów w warzelnia. W praktyce tylko odmiany zakwalifikowane do grupy browarnych gwarantują uzyskanie odpowiedniej wartości technologicznej sładów. Są to odmiany niskobiałkowe i na ogół wysoko plonujące. Browarne odmiany jęczmienia jarego reagują w zróżnicowany sposób na zwiększone lub dzielone dawki nawożenia azotem. Wielu autorów zwraca uwagę, iż stosowanie dużych dawek azotu sprzyja uzyskaniu zadowalającego plonu ziarna, ale nie zawsze wpływa korzystnie na jego jakość. Tradycyjnie zakłada się, że wraz ze wzrostem dawki azotu w uprawie browarnych form jęczmienia jarego zwiększa się zawartość białka w ziarnie, wolnego azotu aminowego (FAN), aktywność  $\alpha$ - i  $\beta$ -amylaz oraz siła diastatyczna sładów [2, 6, 8, 19, 21]. W piśmiennictwie bardzo często poruszany jest problem wpływu zawartości białka w ziarnie jęczmienia na jakość sładów, przemiany enzymatyczne białek oraz cechy użytkowe sładów i brzezek [4, 9, 10].

W celu uniknięcia ponadnormatywnej zawartości białka w ziarnie jęczmienia browarnego można zastosować m.in. test SPAD (Soil Plant Analysis Development), służący do określenia zapotrzebowania roślin na azot. Test SPAD, zwany również indeksem zawartości chlorofilu lub zieloności liści, jest testem roślinnym wykorzystywanym do oceny odżywienia roślin azotem oraz potrzeb uzupełniającego nawożenia tym składnikiem. W metodzie tej pomiary wykonuje się za pomocą przyrządu nazywanego chlorofilometrem SPAD-502, inaczej określanego N-testerem [14].

Intensywny rozwój biologii molekularnej pozwala na prowadzenie prac nad genetycznym przekształceniem odmian jęczmienia browarnego. Prace te koncentrują się m.in. na genach zwiększających odporność na choroby oraz poprawiających jakość browarną ziarna [3]. Nowe odmiany jęczmienia browarnego, które wybiera się do produkcji słodu, powinny umożliwiać wyprodukowanie słodu o poprawnych cechach technologicznych, przy jednoczesnej minimalizacji kosztów jego produkcji. Dobra jakość i krótki czas słodownia są warunkami wykorzystania w słodowni ziarna nowych odmian jęczmienia.

Z analizy przebiegu słodowania wynika, że w zasadniczym układzie procesu, składającym się z etapów moczenia (około 48 godz.), kiełkowania (około 6–7 dób) oraz suszenia słodu (około 24 godz.) możliwe jest skrócenie procesu kiełkowania o 2–3 doby, bez zasadniczych zmian etapów moczenia ziarna i suszenia sładów. Skrócenie cyklu produkcji słodu jest możliwe przy przerobie ziarna określonych odmian jęczmienia browarnego [22].

W ziarnie podczas kiełkowania rozwojowi ulegają korzonki zarodkowe i kiełek liścieniowy. W słodzie pilźnieńskim długość korzonków zarodkowych nie powinna przekraczać 1,5-krotnej długości ziarna. Po procesie suszenia słodu korzonki zarodkowe słodu są usuwane z ziarna (tzw. odkiełkowanie), co podczas słodowania stanowi oczywiste straty masy. Wzrost korzonków zarodkowych zależy od czasu prowadzenia procesu kiełkowania i od temperatury ziarna kiełkującego – im dłuższy czas i wyższa temperatura, tym korzonki są dłuższe i powstają większe ubytki masy. Jeśli proces słodowania przebiega krótko i w niskich temperaturach, to straty są mniejsze i wynoszą około 4% s.s. słodu. Oprócz korzonków zarodkowych w kiełkującym ziarnie rozwija się kiełek liścieniowy. Dla słodu typu pilźnieńskiego średnia długość kiełka powinna wynosić 0,7–0,8 długości ziarna, jeśli jednak wyrasta on poza ziarno i jest widoczny – zwany jest huzarem i przyczynia się do strat masy słodu po odkiełkowaniu [7]. Jego długość ma istotny związek z procesami przemiany materii wewnątrz ziarna oraz charakteryzuje rozluźnienie słodu. Równomierny rozwój kiełka liścieniowego (bez huzarów) świadczy o równomiernym przebiegu kiełkowania wynikającym z jednorodności odmianowej i jednorodności pod względem grubości ziarniaków oraz odpowiedniego „prowadzenia grzędy” [12].

Podejmowane są próby oceny różnych czynników, w tym agrotechnicznych, wpływających na końcową jakość sładów. Oprócz bardzo nowoczesnych sposobów oceny zależności jakości ziarna i prognozowania jakości pozyskanego z niego słodu [15] warto wrócić do prostych i sprawdzonych metod, np. do pomiaru długości kiełka liścieniowego kiełkującego ziarna, który jest szybkim i obiektywnym miernikiem przemian komórkowych słodowanego jęczmienia [12].

W tej pracy prowadzono badania mające na celu określenie wpływu zróżnicowanego nawożenia azotem oraz stanu odżywienia roślin jęczmienia browarnego na długość

kielka liścieniowego, czas kiełkowania ziarna oraz jakość sładów typu pilzneńskiego. Próbowano także określić optymalny czas słodowania ziarna jęczmienia badanych odmian oraz jego wpływ na jakość otrzymywanych sładów. Wiedza na ten temat jest o tyle istotna, że może stanowić dodatkowe kryterium w wyborze odmian preferowanych przez słodownie.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał doświadczalny stanowiło ziarno jęczmienia browarnego z sezonu wegetacyjnego 2008, wyprodukowane z tego ziarna w warunkach laboratoryjnych 3-, 4-, 5- i 6-dniowe słody typu pilzneńskiego oraz brzezki otrzymane metodą laboratoryjną. Badane ziarno pochodziło ze ścisłego doświadczenia polowego przeprowadzonego w Rolniczym Zakładzie Doświadczalnym w Pawłowicach. Odmiany Sebastian i Mauritia uprawiano na poletkach umożliwiającym zastosowanie sześciu poziomów nawożenia azotem: 0, 20, 40, 60, 60 (40+20 I), 60 (40+20 II) kg·ha<sup>-1</sup>. W nawiasach podano jako pierwszy składnik sumy dawkę przedsięwną, a jako drugi składnik dawkę pogłówną zastosowaną pod koniec krzewienia (I) lub w fazie 2. kolanka (II). W okresie wegetacji od fazy 1. kolanka do fazy dojrzałości woskowej jęczmienia wykonywano w odstępach 5–7-dniowych pomiary stanu odżywienia roślin polowym miernikiem SPAD-502 (Minolta Ltd., Japonia) w środkowej części najmłodszego w pełni rozwiniętego liścia.

Ziarno jęczmienia po zbiorze poddano frakcjonowaniu przy użyciu sit Vögl'a oraz oczyszczono. Po okresie spoczynku późniwnego z frakcji ziarna o grubości > 2,5 mm wyprodukowano słody w warunkach laboratoryjnych jak przy otrzymywaniu sładów typu pilzneńskiego. Moczenie i słodowanie próbek ziarna o masie 200 g przeprowadzono w szafie klimatyzacyjnej, utrzymującej temperaturę w granicach 15–16°C. Cykl moczenia ziarna w systemie powietrzno-wodnym trwał 48 h. W wyniku moczenia uzyskano wilgotność końcową ziarna wynoszącą 45%. Kiełkowanie ziarna odmian Sebastian i Mauritia trwało 3, 4, 5 i 6 dni. Dodatkowo, po zakończeniu procesu kiełkowania, z każdej próby pobierano 100 ziarniaków i mierzono długość kielka liścieniowego. W trakcie oznaczenia ręcznie usuwano okrywą owocowo-nasienną ziarniaków i określano długość kielka jako: <1/4, 1/4–3/4 i >3/4 (huzary) w stosunku do długości całego ziarniaka. Po zakończeniu rozszczenia próby sładów suszono w suszarce laboratoryjnej z nawiewem, a następnie odkiełkowano. Z uzyskanych sładów wyprodukowano brzezki metodą zacierania kongresowego przy użyciu zaciernicy typu LB12 Elektronik firmy HB Labotech. Ocenę technologiczną ziarna odmian browarnych jęczmienia, uzyskanych z nich sładów oraz brzeczki laboratoryjnych, przeprowadzono według zasad opracowanych przez EBC (Europejską Unię Browarniczą) [1].

Zróżnicowanie wielkości cech ziarna, sładów i brzeczki pod wpływem badanych czynników oceniono na podstawie analizy wariancji, stosując test Duncana ( $\alpha = 0,05$ ), przy użyciu pakietu *Statistica*.

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Zawartość białka w ziarnie i słodzie jest bardzo ważną cechą słodowniczą, wpływającą na ekstraktywność słodu i zawartość ekstraktu w brzeczce. Zaleca się, aby zawartość białka w ziarnie jęczmienia browarnego kształtowała się w przedziale od 9,5 do 11,5% s.s. [11]. Z praktyki wiadomo, że uprawa jęczmienia browarnego wymaga stosowania określonego (często niskiego) poziomu nawożenia azotem, pozwalającego uniknąć ponadnormatywnej zawartości białka w ziarnie.

Zawartość białka w ziarnie była stosunkowo niska. Fakt ten wynika w dużej mierze z dobrych warunków agrometeorologicznych sezonu wegetacyjnego 2008, umożliwiającymi odpowiedni wzrost i rozwój roślin jęczmienia. Czynnikiem odmianowy nie miał istotnego wpływu na ilość białka w ziarnie jęczmienia, w odróżnieniu od nawożenia azotem (tab. 1). Stwierdzono, że dzielenie dawki 60 kg N·ha<sup>-1</sup> powodowało zwiększenie zawartości białka w ziarnie. Jest to przyrost mogący powodować przekroczenie dopuszczalnej zawartości białka w ziarnie, a tym samym zmniejszenie jego przydatności słodowniczej, tylko w wyniku podzielenia dawki nawozu azotowego.

Najwyższe wskazania polowego miernika SPAD-502, obrazującego stan odżywienia roślin azotem, zaobserwowano dla pomiarów wykonanych w fazie 2. kolanka jęczmienia i zamieszczono w tabeli 1. Wraz ze wzrostem dawek nawożenia N stwierdzono wzrost wartości odczytów SPAD. Zależność tę potwierdzają wyniki badań Pecio i Bichońskiego [14, 16, 18]. Dawkę 60 kg N·ha<sup>-1</sup>, użytą jednorazowo przedsięwzię, należy uznać za odpowiednią do uzyskania ziarna o normatywnej zawartości białka.

Jedną z ważniejszych cech (związaną z aktywnością enzymatyczną) wpływających na ocenę przydatności słodowniczej ziarna jęczmienia browarnego jest zdolność do szybkiego i jednolitego kiełkowania. Jej wartość ma znaczący wpływ na dobre i jednolite rozluźnienie słodu [5, 12].

Tabela 1

Table 1

Wartości odczytów SPAD w fazie 2. kolanka oraz zawartość białka w ziarnie  
Values of SPAD readings during 2nd node stage and protein content in barley grain

Odmiana Cultivar	Sebastian		Mauritia	
Nawożenie azotem [kg N·ha <sup>-1</sup> ] Nitrogen fertilization	Odczyt SPAD Values of SPAD	Białko ogółem [% s.s.] Crude protein	Odczyt SPAD Values of SPAD	Białko ogółem [% s.s.] Crude protein
0	41,9	10,5	42,7	10,5
20	43,1	10,8	43,6	10,4
40	44,4	10,9	44,1	10,8
60	46,4	11,2	45,4	10,8
60 (40+20I)	44,4	11,5	45,1	11,7
60 (40+20II)	44,4	11,6	44,3	11,8
NIR – LSD	1,38	n. r.	1,15	1,18

NIR – LSD – najmniejsza istotna różnica – last significant difference

Tabela 2  
Table 2

Wpływ czynnika odmianowego, poziomu nawożenia roślin azotem oraz czasu kiełkowania ziarna jęczmienia browarnego na ekstraktywność słołów typu pilzneńskiego oraz wartość wskaźnika Q według Molina-Cano  
The effect of cultivar, level of nitrogen fertilization and also germination time of brewing barley grain on extractivity of Pilsner type malts and the value of Q index acc. to Molina-Cano

Czynnik różnicujący Differential factor		Ekstraktywność słołu [% s.s.] Malt extractivity	Wskaźnik jakości Q wg Molina-Cano [pkt.] Quality index Q acc. Molina-Cano [pt.]
Odmiana jęczmienia Barley cultivar	Sebastian	82,20 a	6,0 a *
	Mauritia	82,30 a	5,9 a *
	NIR – LSD	0,30	0,3
Nawożenie azotem [kg·ha <sup>-1</sup> ] Nitrogen fertilization	0	82,17 cb	5,9 bc *
	20	82,39 ab	5,6 c *
	40	82,48 ab	6,2 ab *
	60	82,84 a	6,6 a *
	60 (40+20I)	81,97 cb	5,5 c **
	60 (40+20II)	81,66 c	5,7 bc *
	NIR – LSD	0,51	0,5
Czas kiełkowania Germination time	3 dni – 3 days	81,42 c	5,0 b **
	4 dni – 4 days	82,15 ab	6,2 a *
	5 dni – 5 days	82,56 ab	6,2 a *
	6 dni – 6 days	82,87 a	6,5 a *
	NIR – LSD	0,42	0,4

a, b, c, d – grupy jednorodne – homogeneous groups ( $\alpha = 0,05$ )

NIR – LSD – najmniejsza istotna różnica – last significant difference

\* Kategoria jakości browarnej „dobra” – Category of brewing quality "good"

\*\* Kategoria jakości browarnej „średnia do dobrej” – Category of brewing quality "from medium to good"

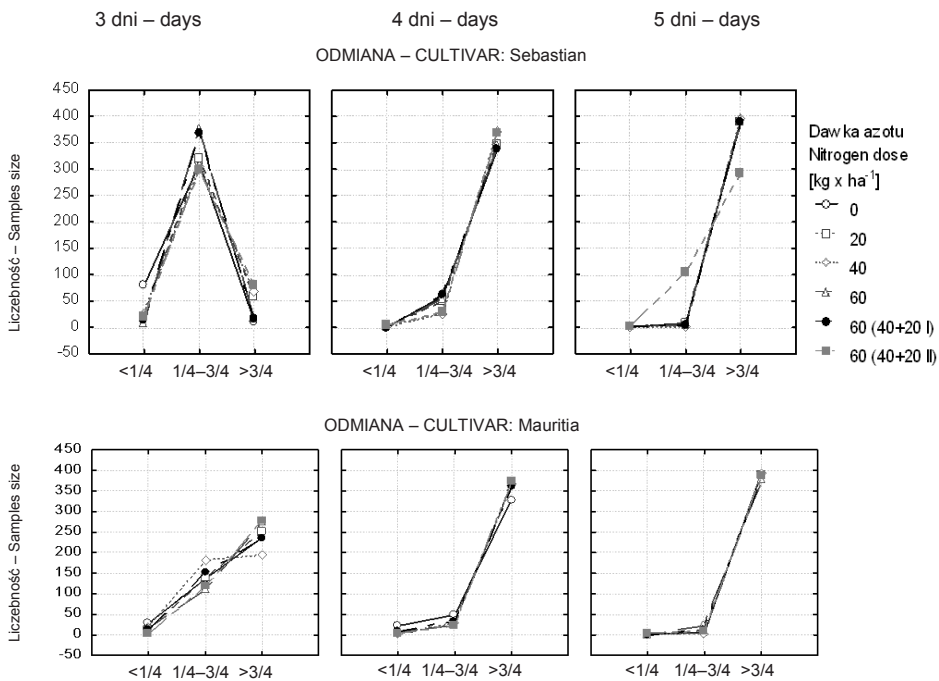
Z punktu widzenia teorii słodownictwa długość kielka liścieniowego większa niż 3/4 długości ziarniaka jest stanem niepożądanym, gdyż huzary w oczywisty sposób generują straty masy słołu, są one bowiem usuwane w procesie odkielkowania.

Dane z rysunku 1 wskazują, że 3-dniowe kiełkowanie ziarna odmiany Sebastian jest czasem optymalnym dla rozwoju kielka liścieniowego, a ziarno odmiany Mauritia już podczas 3-dniowego kiełkowania ma tendencje do tworzenia huzarów. Poziom nawożenia roślin azotem nie wpływał na tempo rozwoju kielka liścieniowego. Cztero- i pięciodniowe kiełkowanie ziarna badanych odmian przyczyniło się do powstawania głównie

kiełków o ponadnormatywnej długości, niedopuszczalnej z technologicznego punktu widzenia.

Ekstraktywność słołu jest głównym wyróżnikiem jakościowym ziarna jęczmienia browarnego. Określa ona sumę substancji ekstraktywnych, jaką można pozyskać ze słołu w procesie otrzymywania brzeczki piwnej. W ocenie przydatności słodowniczej ziarna zaproponowanej przez J.L. Molina-Cano ma najwyższą wagę – 0,40. Słody dobrej jakości powinny charakteryzować się wysoką ekstraktywnością, tj. mieszczącą się w zakresie od 81,6 do 84,3% s.s. i więcej (dla sładów bardzo dobrej jakości) [11].

W obrębie badanych odmian nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w ekstraktywności słołu typu pilzneńskiego (tab. 2). Poziom nawożenia azotem wpływał w sposób istotny na ekstraktywność sładów. W doświadczeniu zaobserwowano przyrost ekstraktywności sładów wraz ze zwiększeniem dawki azotu, jednak istotny wzrost nastąpił po zwiększeniu dawki z 0 do 60 kg N·ha<sup>-1</sup>. Dzielenie dawki 60 kg N·ha<sup>-1</sup> spowodowało istotne zmniejszenie ekstraktywności sładów. Może być to wynikiem podwyższonej zawartości białka w ziarnie. Długość czasu kiełkowania ziarna różnicowała ekstraktywność sładów. Wydłużenie czasu kiełkowania z 3 do 4 dni spowodowało istotny wzrost ekstraktywności. Dalsze wydłużanie procesu nie zmieniało wartości tego parametru.



Rys. 1. Wpływ poziomu nawożenia roślin oraz czasu kiełkowania ziarna na długość kiełka liściennowego w stosunku do długości całego ziarniaka

Fig. 1. The effect of diversified nitrogen fertilization germination time of barley grain on the length of acrospire in relation to kernel length

Wskaźnik jakości Q stosowany jest w ocenie przydatności słodowniczej ziarna jęczmienia wg Molina-Cano m.in. przez COBORU. Zawiera się w skali od 1 do 9, gdzie wartość graniczna klasyfikująca ziarno jako browarne wynosi 3,0. Powyżej tej wartości badane próby kwalifikowane są jako jęczmień browarny odpowiedniej kategorii, poniżej stanowią jęczmień niebrowarny (pastewny). Na podstawie analizy statystycznej danych stwierdzono, iż wskaźnik jakości Q nie był różnicowany przez czynnik odmianowy (tab. 2). Czynnikiem różnicującym był natomiast poziom nawożenia roślin azotem. Najwyższe wartości wskaźnika Q uzyskano po zastosowaniu przedsięwzięcia dawek 40 i 60 kg N·ha<sup>-1</sup>. Dzielenie dawki 60 kg N·ha<sup>-1</sup>, jak i niedożywienie roślin azotem powodowały pogorszenie jakości browarnej badanych odmian jęczmienia. Zauważono, że wraz z wydłużeniem czasu kiełkowania powyżej 4 dni wzrost wartości wskaźnika Q był statystycznie nieistotny. Oznacza to, iż dłuższe niż 4-dniowe kiełkowanie ziarna nie zwiększa jakości sładów otrzymanych z badanych odmian jęczmienia, może natomiast generować dodatkowe nakłady produkcyjne.

W wyniku postępu hodowlanego uległ skróceniu czas potrzebny do zesłodowania ziarna. W ziarnie nowych odmian jest inicjowany i przeprowadzany proces modyfikacji bielma w czasie o połowę krótszym niż w odmianach wycofanych już z uprawy i przerobu w słodowniach.

Przekłada się to na wymierne korzyści finansowe. Przyspieszenie przemian metabolicznych wiąże się z intensyfikacją procesu oddychania tlenowego ziarniaków jęczmienia. Wzrost ilości energii zużywanej w procesach metabolicznych związany jest jednak z większymi stratami zużywanych materiałów zapasowych.

## WNIOSKI

1. Cechy odmianowe oraz czas kiełkowania ziarna różnicowały, natomiast poziom nawożenia roślin azotem nie różnicował długości kielka liścieniowego.

2. Dzielenie dawki 60 kg N·ha<sup>-1</sup> (optymalnej pod względem stanu odżywienia roślin jęczmienia browarnego azotem) powodowało pogorszenie jakości ziarna i sładów, podobnie jak zbyt krótkie (3-dniowe) kiełkowanie ziarna w trakcie otrzymywania sładów typu pilzneńskiego.

3. Ekstraktywność sładów typu pilzneńskiego zależała od poziomu nawożenia roślin azotem, wpływającym na zawartość białka w ziarnie jęczmienia browarnego.

4. Optymalny czas kiełkowania ziarna jęczmienia browarnego odmian Sebastian i Mauritia pod względem długości kielka liścieniowego wynosi odpowiednio 3 dni i < 3 dni, natomiast oceniany na podstawie wartości wskaźnika Q powinien wynosić 4 dni.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Analytica – EBC, 1998. Verlag Hans Carl Getränke – Fachverlag, Nürnberg.
- [2] Arends A.M., Fox G.P., Henry R.J., Marschke R.J., Symons M.H., 1995. Genetic and environmental variation in the diastatic power of Australian barley. *J. Cereal Sci.*, 21, 63–70.
- [3] Baca E., Brudzyński A., Michałowska D., 2000. Zakłócenia w słodowaniu związane z jakością surowca i warunkami technologicznymi. *Przem. Ferm.*, 6, 25–28.

- [4] Birch C.J., Fuka S., Broad I.J., 1997. Estimation of responses of yield and grain protein concentration of malting barley to nitrogen fertilizer using plant nitrogen uptake. *Australian Journal of Agricultural Research*, 48, 635–648.
- [5] Brudzyński A., 1996. Jęczmień browarny. *Przemysł Spożywczy*, 9, 21–25.
- [6] Evans D.E., Wallace W., Lance R.C.M., MacLeod L.C., 1997. Measurement of Beta-amylase in Malting Barley (*Hordeum vulgare* L.). II. The Effect of Germination and Kilning. *Journal of Cereal Sci.*, 26, 241–250.
- [7] Gąsiorowski H. (red.), 1997. Jęczmień. *Chemia i technologia*. PWRiL, Poznań.
- [8] Georg-Kraemer J.E., Mundstock E.C., Cavalli-Molina S., 2001. Developmental expression of amylases during barley maltig. *J. Cereal Sci.*, 33, 279–288.
- [9] Howard K., Gayler K., Eagles H., Halloran G., 1996. The relationship between hordein and malting quality in barley. *J. Cereal Sci.*, 24, 47–53.
- [10] Jones B.L., 2005. The endogenous endoprotease inhibitors of barley and malt and their roles in malting and brewing. *J. Cereal Sci.*, 42, 271–280.
- [11] Klockiewicz-Kamińska E., 2007. Metoda oceny wartości browarnej i klasyfikacji jakościowej odmian jęczmienia. *COBORU*, 2005, 80, 3–15.
- [12] Kunze W., 1999. *Technologia słodu i piwa*. Piwochmiel sp. z o.o., Warszawa.
- [13] Linko M., Haikara A., Ritala A., Penttila M., 1998. Recent advances in the malting and brewing industry. *Journal of Biotechnology*, 65, 85–98.
- [14] Machul M., 2001. Ocena stanu odżywienia roślin azotem z zastosowaniem testów roślinnych. *Post. Nauk Rol.*, 3(71), 72–83.
- [15] Mańkowski D., Koziorok W., Janaszek M., 2005. Wybrane badania nad zastosowaniem cyfrowej analizy obrazu oraz analizy funkcji dyskryminacji do oceny jakości browarnej wybranych odmian jęczmienia jarego. *Biul. Inst. Hod. Rośl.*, 237/238, 51–66.
- [16] Pecio A., Bichoński A., 2004a. Możliwości kształtowania cech jakościowych jęczmienia słodowego poprzez zabiegi agrotechniczne. *Mat. VIII Konf. Nauk. IUNG „Jakość towarowych surowców roślinnych wyzwaniem dla nauki i praktyki rolniczej”*, Puławy, 93–100.
- [17] Pecio A., Bichoński A., 2003. Stan odżywienia roślin azotem a plon i jakość browarna ziarna jęczmienia jarego. *Biul. IHAR*, 230, 295–303.
- [18] Pecio A., Bichoński A., 2004b. Zróżnicowanie jakości ziarna odmian jęczmienia browarnego zależnie od stanu odżywienia roślin azotem. *Mat. VIII Konf. Nauk. IUNG „Jakość towarowych surowców roślinnych wyzwaniem dla nauki i praktyki rolniczej”*, Puławy, 101–102.
- [19] Pecio A., Bichoński A., 2006. Reakcja wybranych odmian jęczmienia browarnego na zróżnicowane nawożenie azotem. *Pam. Puł.*, 142, 334–348.
- [20] Pram Nielsen J., Munck L., 2003. Evaluation of malting barley quality using exploratory data analysis. I. Extraction of information from micro-malting data of spring and winter barley. *J. Cereal Sci.*, 38, 173–180.
- [21] Wang J., Hang G., Chen J., Shen Q., Wu F., 2003. Genotypic and environmental variation in barley beta-amylase activity and its relation to protein content. *Food Chem.*, 83, 163–165.
- [22] Zembold-Guła A., Błazewicz J., 2007. Wpływ modyfikacji czasu słodowania ziarna jęczmienia na cechy brzeczki otrzymanych z udziałem grysu kukurydzianego. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 5(54), 75–81.

*Badania prowadzono w ramach projektu badawczego nr N N312 199035, finansowanego ze środków MNiSW.*



# WPŁYW OTRĄB OWSIANYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CIASTA PSZENNO-OWSIANEGO

Małgorzata Kobus, Anna Matuszewska, Alicja Kawka, Jan Michniewicz

## WPROWADZENIE

Obecnie coraz więcej uwagi poświęca się żywności „nowej generacji”, żywności funkcjonalnej o ukierunkowanym oddziaływaniu na organizm człowieka, a jednocześnie o określonych walorach sensorycznych. Na rynku wydawniczym [2, 3, 10, 19, 26] ukazuje się wiele prac dotyczących tematyki żywności wzbogacanej surowcami naturalnymi pochodzenia roślinnego i/lub zwierzęcego. Celem wzbogacania artykułów spożywczych jest poprawianie ich walorów żywieniowych, m.in. zwiększanie ilości składników istotnych dla zdrowia i rozwoju organizmu – np. pełnowartościowego białka, błonnika pokarmowego, przeciwutleniaczy itp. Składniki wzbogacające wprowadzane do produktów codziennego spożycia obniżają ryzyko i/lub zapobiegają rozwojowi chorób dietozależnych, do których zalicza się m.in.: otyłość, choroby układu krążenia, cukrzycę, a także niektóre choroby nowotworowe [5, 12, 13, 17–19, 20, 24].

Ogólnoświatowe tendencje w przetwórstwie żywności skłaniają do coraz szerszego wykorzystania składników/surowców cennych z punktu żywieniowego w produktach codziennego spożycia [1, 3, 10, 19, 20]. Na rynkach krajów zachodnich, a także w Polsce, pojawiają się innowacyjne produkty spożywcze, w tym nowe rodzaje pieczywa o zwiększonej wartości odżywczej, obniżonej kaloryczności itp. [1, 19, 24].

W produkcji wzbogacanej żywności, w tym pieczywa, coraz więcej uwagi poświęca się zbożom niechlebowym, w szczególności ziarnu owsa i jęczmienia jako surowcom o wyjątkowej wartości dietetycznej i funkcjonalnej [1, 4, 6–8, 18, 19, 23–26].

Owies, podobnie jak jęczmień, zawiera mniej skrobi niż zboża chlebowe, ale obecność nieskrobiowych polisacharydów ( $\beta$ -glukanów, pentozanów) nadaje mu wyjątkową wartość fizjologiczno-żywieniową [1, 18, 24]. Zboże to jest bogate w błonnik pokarmowy, o wysokim udziale frakcji rozpuszczalnej; zawiera wartościowe białka, bogate w aminokwasy egzogenne.

Zawartość lipidów w owsie jest 3–5-krotnie wyższa niż u zbóż chlebowych. W lipidach owsa w największych ilościach występują kwasy takie jak: palmitynowy, oleinowy i linolowy (40–50%). Ponadto owies i produkty owsiane zawierają znaczące ilości witamin z grupy B, zwłaszcza tiaminy oraz składników mineralnych (manganu, żelaza, wapnia, cynku, miedzi). Na uwagę zasługują też związki fenolowe, związki fitynowe, tokoferole i tokotrienole jako naturalne przeciwutleniacze [7, 11].

Owies i produkty owsiane jako składniki o właściwościach funkcjonalnych są wartościowymi surowcami do produkcji pieczywa o działaniu prozdrowotnym [19]. W technologii piekarstwa otręby owsiane, bogate w błonnik pokarmowy (15–22%), specyficzne nieskrobiowe polisacharydy ( $\beta$ -glukany, pentozany), białko (17,1%), lipidy (8,6%), witaminy z grupy B, składniki mineralne, można stosować jako dodatek lub zamiennik mąki chlebowej przy wytwarzaniu ciasta pszenno-owsianego [4, 7, 24].

Wzbogacanie pieczywa wysokobłonnikowymi produktami, m.in. otrębami owsianymi, wymaga poznania ich wpływu na właściwości fizyczne ciasta, proces technologiczny wytwarzania ciasta, cechy jakościowe pieczywa, jego wartość odżywczą, a także biodostępność składników mineralnych. Przy wzbogacaniu pieczywa udział surowca owsianego powinien być maksymalny do uzyskania możliwie najwyższej jakości żywieniowej i sensorycznej [7, 18, 26].

Celem pracy była ocena wpływu udziału otrąb owsianych na właściwości fizyczne ciasta pszenno-owsianego. Poznanie tej problematyki jest niezbędne przy projektowaniu nowych rodzajów pieczywa o cechach funkcjonalnych.

## **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Do badań wykorzystano surowce handlowe: mąki pszenne typu 500 (MP), o zawartości mokrego glutenu 32% (MP 32) i 25% (MP 25) oraz otręby owsiane.

Handlowe MP i otręby owsiane otrzymano odpowiednio z Przedsiębiorstwa Zbożowo-Młynarskiego „DAMŁYN” Sp. z o.o. w Damasławku i Zakładów Przetwórstwa Zbożowo-Młynarskiego Sp. z o.o. w Kruszwicy.

Charakterystykę MP stosowanych w badaniach wykonano, uwzględniając oznaczenia: wilgotności według normy PN-EN ISO 712:2009 [22], zawartości popiołu, białka (metoda NIR), wydajności i jakości mokrego glutenu (Glutomatic 2200), liczby sedymentacyjnej, liczby opadania (Falling Numer 1400). Przeprowadzono również analizę MP, posługując się farinografem® E i amylografem E firmy Brabendera, według metod ICC Standard [15].

Ocenę wpływu otrąb owsianych na właściwości fizyczne ciasta określano za pomocą farinografu® E firmy Brabendera i alweografu NG firmy Chopina, zgodnie z metodami ICC Standard [15]. Badano próbki kontrolne (MP 32, MP 25) oraz mieszanki pszenno-owsiane, które przygotowywano, wprowadzając otręby owsiane, jako zamiennik MP, w ilości 10, 20, 30, 40 i 50% w stosunku do ogólnej masy mieszanki.

Opierając się na wynikach badań alweograficznych, wyznaczono kierunek zmian właściwości fizycznych ciasta pszenno-owsianego, wykorzystując wybrane narzędzia pakietu Microsoft Office, program Excel.

## **WYNIKI I OMÓWIENIE**

Charakterystykę technologiczną MP o zawartości glutenu 32% (MP 32) i 25% (MP 25) przedstawiono w tabeli 1. MP 32 i MP 25, o wilgotności odpowiednio 14,3 i 13,9%, zawierały od 0,50 do 0,52% składników mineralnych. Powyższe wartości pozostają w zgodności z wymaganiami przedstawionymi w polskiej normie PN-A-74022:2003 [21].

Zawartość białka w MP mieściła się w przedziale od 10,5 do 12,6%, a większą jego ilością cechowała się próbka MP 32. Wartości indeksu glutenu utrzymywały się na poziomie 87 i 94 odpowiednio dla MP 32 i MP 25, co wskazuje na znaczną sprężystość glutenu występującego w badanych surowcach. Wartości liczby sedymentacyjnej MP kształtowały się w zakresie od 36 do 44 cm<sup>3</sup>. MP 32 charakteryzowała się większą wodochłonnością niż MP 25. Rozmiękczenie ciasta z MP wahało się w granicach 58–86 j.B. (tab. 1).

Wskaźniki jakościowe charakteryzujące układ białek glutenowych MP, np. indeks glutenu, liczba sedymentacyjna wskazują na nieznaczne różnice w jakości MP 32 i MP 25.

Gąsiorowski [9] podaje, że pszenice o większej zawartości białka i bardzo mocnym glutenie cechują się większą liczbą sedymentacyjną (powyżej 60). Pszenice natomiast o mniejszej zawartości białka i słabszym glutenie cechują się liczbą sedymentacyjną około 20. Według Hruskovej i Famera [14] wartości liczby sedymentacyjnej mąki są skorelowane z ilością białka oraz twardością pszenicy i objętością pieczywa.

Tabela 1

Table 1

Charakterystyka technologiczna mąki pszennej typu 500 o różnej zawartości mokrego glutenu  
Technological characteristics of wheat flour type 500 with different wet gluten content

Wskaźniki jakościowe Quality factors	Zawartość mokrego glutenu w mące pszennej Wet gluten content of wheat flour	
	32%	25%
Wilgotność [%] – Moisture	14,3	13,9
Popiół [%] – Ash	0,50	0,52
Białko (N x 5,70) [%] – Protein (N x 5,70)	12,6	10,5
Indeks glutenu – Gluten index	87	94
Liczba sedymentacyjna [cm <sup>3</sup> ] – Sedimentation value	44	36
Wodochłonność mąki [%] – Water absorption	57,4	54,6
Rozmiękczenie [j.B.] – Dough softening [BU]	58	86
Liczba opadania [s] – Falling number	323	318
Temperatura początkowa kleikowania [°C] Initial pasting temperature	60,5	61,5
Temperatura końcowa kleikowania [°C] Peak temperature	86,4	85,1
Maksymalna lepkość [j.B.] – Maximum viscosity [BU]	776	795

Wartości liczby opadania MP 32 i MP 25 kształtowały się w granicach 318–323 s, gdzie ostatnia wartość odnosi się do MP 32 (tab. 1). Z charakterystyki amylograficznej wynika, że temperatury (początkowa i końcowa) kleikowania MP były zbliżone, a maksymalne lepkości utrzymywały się na poziomie 776–795 j.B.

Ważne znaczenie w kształtowaniu właściwości wypiekowych surowca przeznaczonego do produkcji pieczywa ma stan enzymów amylolitycznych i skrobi w mące. Mąki pszenne, przeznaczone do wypieku pieczywa, powinny cechować się optymalną warto-

ścią maksymalnej lepkości w zakresie 350–640 j.B. Podobnie ich liczba opadania powinna utrzymywać się w przedziale 200–280 s [9, 18]. Badane mąki: MP 32 i MP 25 nie spełniają powyższych kryteriów, a większe wartości liczby opadania czy wskaźnika maksymalnej lepkości wskazują na ich stosunkowo niską aktywność amyloлитyczną. W związku z powyższym, ich użycie przy wytwarzaniu ciasta chlebowego wymagałoby stosowania preparatów amyloлитycznych optymalizujących proces jego fermentacji.

W badaniach własnych, do analizy cech fizycznych ciasta pszennego i pszenno-owsianego, wykorzystano farinograf firmy® E Brabendera i alweograf NG firmy Chopina, a wyniki przedstawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rysunkach 1 i 2.

W produkcji piekarskiej wodochłonność mąki pszennej jest ważną cechą technologiczną, zależną od ilości i jakości białek glutenowych, jakości skrobi, a szczególnie stopnia jej uszkodzenia, zawartości nieskrobiowych polisacharydów, lipidów [4, 9, 18].

Z tabeli 2 wynika, że wodochłonność MP była zróżnicowana. Większą jej wartością cechowała się MP 32 (57,4%) niż MP 25 (54,6%). Podobnie różnice wystąpiły w wartościach czasu rozwoju i czasu stałości ciasta pszennego. Dla MP 32 czas rozwoju ciasta i jego stałości był dłuższy odpowiednio o 0,7 min i 6,3 min w porównaniu z jego wartościami dla MP 25. Wskaźnik rozmiękczenia kształtował się na poziomie 58 i 86 j.B. odpowiednio dla MP 32 i MP 25. Wartości czasu oporności ciasta na mieszenie, jako suma czasu rozwoju i czasu stałości ciasta, były większe w odniesieniu do ciasta otrzymanego z MP 32 niż ciasta z MP 25. Z opornością ciasta na mieszenie jest związany wskaźnik rozmiękczenia. Im dłuższy czas oporności ciasta na mieszenie, tym mniejsza jego wartość rozmiękczenia [16].

W badaniach własnych dotyczących wpływu otrąb owsianych na cechy funkcjonalne mąki pszennej stosowano otręby owsiane – jako jej zamiennik – w ilości do 50%. Przy 10 i 20% ich udziale w mieszankach z MP 32 lub MP 25 wodochłonność zmniejszyła się odpowiednio o 1,7 i 0,5% lub 2,1 i 0,7% w porównaniu z próbkami bez ich udziału (tab. 2). Zwiększenie jednak udziału otrąb owsianych do 50% w mieszankach powodowało wyraźne zwiększenie ich wodochłonności. Wodochłonność mieszanek z MP 32 zawierających do 50% otrąb owsianych była większa niż mieszanek pszenno-owsianych z MP 25. Fakt ten pozostaje w zgodności z sugestiami innych autorów [7, 18, 24], którzy podają, że zdolność wiązania wody w mieszance pszenno-owsianej jest związana z jakością mąki, jak i procentowym udziałem produktu w mieszance, składem chemicznym, granulacją, a także obróbką termiczną produktów owsianych.

Udział otrąb owsianych w mieszance wyraźnie zmieniał charakterystykę farinograficzną ciasta pszenno-owsianego w porównaniu z ciastem pszenным (tab. 2). Wystąpiło zauważalne wydłużenie czasu rozwoju ciasta pszenno-owsianego oraz zróżnicowanie w wartościach jego czasu stałości ciasta i wskaźnika rozmiękczenia. Czas stałości ciasta zawierającego 10–30% lub 10–40% otrąb owsianych odpowiednio w mieszankach z MP 32 lub MP 25 wyraźnie zwiększył się w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Wartości wskaźnika rozmiękczenia ciasta pszenno-owsianego były mniejsze niż ciasta pszennego. Otręby owsiane w ilości do 50% ogólnej masy mieszanki powodowały obniżenie wskaźnika rozmiękczenia ciasta pszenno-owsianego, co wskazuje na lepszą tolerancję ciasta na tzw. przemieszenie.

Z charakterystyki farinograficznej ciasta pszennego wynika, że MP 32 i MP 25, mimo różnicy w ilości mokrego glutenu, cechują się bardzo dobrą wartością wypiekową. Zaobserwowano, że 20–30-procentowy udział otrąb owsianych w mieszankach z mąką MP 32 lub MP 25 korzystnie wpływa na jakość ciasta pszenno-owsianego.

Wyniki oceny alweograficznej MP i mieszanek pszenno-owsianych zaprezentowano w tabeli 3. Sprężystość ciasta (P) jako wskaźnik zdolności ciasta do zatrzymywania gazu była większa w odniesieniu do ciasta pszennego z MP 32 niż ciasta z MP 25 (tab. 3). Podobnie ciasto z MP 32 w porównaniu z ciastem z MP 25 cechowało się większymi wartościami takich parametrów alweograficznych jak: rozciągliwość ciasta (L), wskaźnik rozděcia ciasta (G), praca jednostkowa odkształcenia ciasta (W), wskaźnik elastyczności oraz większym stosunkiem sprężystości ciasta do jego rozciągliwości (P/L).

Dla mąki o bardzo dobrej wartości wypiekowej optymalna sprężystość ciasta (P) utrzymuje się w granicach 70–90 mm. W mąkach natomiast nieprzydatnych do celów piekarskich sprężystość przyjmuje wartości powyżej 90 mm [16]. Gąsiorowski [9] sugeruje, że mąki o bardzo dobrej jakości wypiekowej powinny cechować się wskaźnikiem rozděcia ciasta (G) większym niż 23 cm<sup>3</sup> oraz wskaźnikiem pracy jednostkowej odkształcenia ciasta pszennego (W) na poziomie od 160 do 250 J.

Tabela 2

Table 2

Wpływ otrąb owsianych na parametry farinograficzne ciasta pszenno-owsianego  
Influence of oat bran on the farinographic parameters of wheat-oat dough

Otręby owsiane [%] Oat bran	Wodochłonność [%] Water absorption	Rozwój ciasta [min] Dough development	Stażość ciasta [min] Dough stability	Rozmięczenie po 12 min [j.B.] Degree of softening after 12 min [BU]
Mąka pszenna typu 500 o zawartości mokrego glutenu 32% (MP 32) Wheat flour type 500 with 32% wet gluten content (WF 32)				
0	57,4	2,2	10,3	58
10	55,7	9,0	15,0	34
20	56,9	19,2	23,7	13
30	59,8	23,4	12,3	43
40	62,8	19,4	7,8	31
50	65,3	19,2	4,6	45
Mąka pszenna typu 500 o zawartości mokrego glutenu 25% (MP 25) Wheat flour type 500 with 25% wet gluten content (WF 25)				
0	54,6	1,5	4,0	86
10	52,5	15,8	28,8	16
20	53,9	26,8	37,5	7
30	57,0	27,0	13,2	22
40	60,4	22,3	9,4	34
50	63,3	18,7	3,9	46

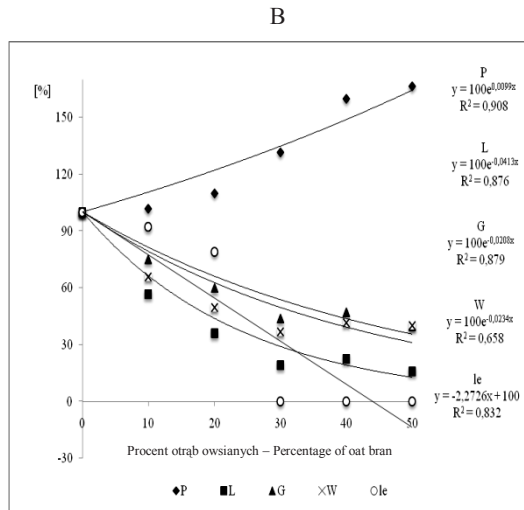
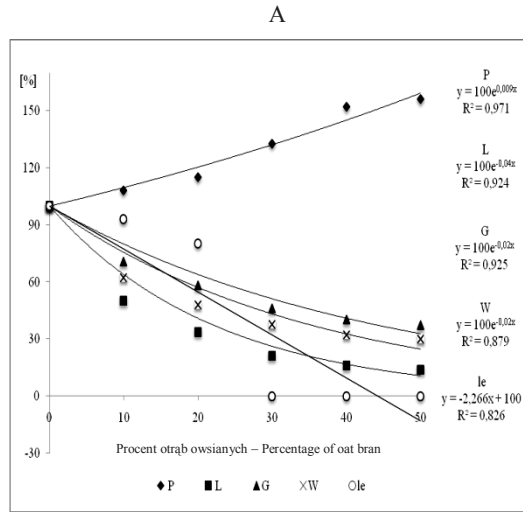
Na podstawie analizy alweograficznej, a także testów chemicznych i farinograficznych, stwierdzono, że badane MP 32 i MP 25 należy zaliczyć do grupy surowca o bardzo dobrej wartości wypiekowej.

Tabela 3  
Table 3

Wpływ otręb owsianych na parametry alweograficzne ciasta pszenno-owsianego  
Influence of oat bran on the alveographic parameters in wheat-oat dough

Otręby owsiane [%] Oat bran	Sprężystość ciasta [mm] Dough tenacity P	Rozciągliwość ciasta [mm] Dough extensibility L	Wskaźnik rozdęcia ciasta [cm <sup>3</sup> ] Dough swelling index G	Praca jednostkowa odkształcenia ciasta [J] Deformation work W	Stosunek sprężystości ciasta do rozciągliwości Ratio of dough tenacity/extensibility P/L	Wskaźnik elastyczności [%] Elasticity Index Ie
Mąka pszenna typu 500 o zawartości mokrego glutenu 32% (MP 32) Wheat flour type 500 with 32% wet gluten content (WF 32)						
0	73	136	26	325	0,54	62,2
10	79	68	18,4	203	1,2	57,8
20	84	46	15,1	156	1,8	50,0
30	97	29	12,0	123	3,3	0,0
40	111	22	10,5	105	5,0	0,0
50	114	19	9,7	98	6,1	0,0
Mąka pszenna typu 500 o zawartości mokrego glutenu 25% (MP 25) Wheat flour type 500 with 25% wet gluten content (WF 25)						
0	60	125	24,9	231	0,48	56,5
10	61	71	18,7	152	0,9	52,1
20	66	45	14,9	115	1,5	44,6
30	79	24	10,9	85	3,2	0,0
40	96	28	11,7	96	3,5	0,0
50	100	20	9,9	93	5,0	0,0

W mieszankach pszenno-owsianych wartości wskaźników alweograficznych były zróżnicowane i zależne od procentowego udziału otręb owsianych w mieszance (tab. 3). Wartości wskaźnika sprężystości ciasta pszenno-owsianego (P) mieszanek z MP 32 były większe niż mieszanek z MP 25. Przy zwiększaniu udziału otręb owsianych w mieszankach z MP 32 lub MP 25 następowało podwyższenie wartości P. Pozostałe wskaźniki takie jak: rozciągliwość ciasta (L), wskaźnik rozdęcia ciasta (G), praca jednostkowa odkształcenia ciasta (W) ulegały zmniejszeniu, osiągając najniższe wartości przy 50-procentowym udziale otręb owsianych w masie ciasta pszenno-owsianego (tab. 3). Poza tym zawartość otręb owsianych powodowała znaczne zmniejszenie współczynnika elastyczności (Ie), który przy 30–50-procentowym ich udziale osiągnął wartość 0. Fakt ten można tłumaczyć tym, że otręby owsiane przyczyniają się do osłabienia właściwości lepko-sprężystych glutenu, co jest związane ze wzrostem białek rozpuszczalnych, frakcji azotu niebiałkowego i zmniejszeniem ilości frakcji prolamin. Przypuszczalnie może mieć na to wpływ także większa zawartość lipidów i nieskrobiowych polisacharydów w otrębach owsianych [7, 17]. Udział otręb owsianych w mieszankach z MP wyraźnie zwiększał zakres stosunku sprężystości ciasta do jego rozciągliwości (P/L). Zapewne jest to związane z dużą zawartością błonnika pokarmowego i jego składników oraz interakcją błonnika pokarmowego z białkami w masie ciasta.



Objaśnienia: – Explanatory notes:

P – sprężystość ciasta – dough tenacity; L – rozciągliwość ciasta – dough extensibility; G – wskaźnik rozducia ciasta – dough swelling index; W – praca jednostkowa odkształcenia ciasta – deformation work; le – wskaźnik elastyczności – elasticity index

Rys. 1. Zmiany parametrów alveograficznych ciasta pszenno-owsianego:

A – ciasto z mieszanki mąki pszennej o zawartości mokrego glutenu 32% i otrąb owsianych

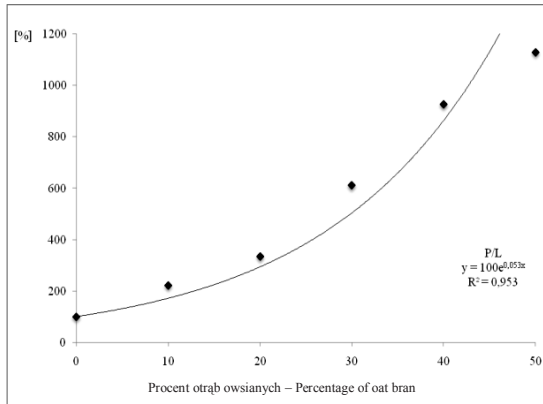
B – ciasto z mieszanki mąki pszennej o zawartości mokrego glutenu 25% i otrąb owsianych

Fig. 1. Changes of alveographic parameters of wheat-oat dough:

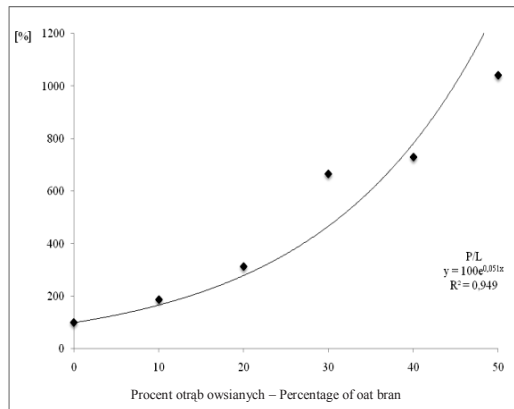
A – dough of blends obtained with wheat flour with 32% wet gluten content and oat bran

B – dough of blends obtained with wheat flour with 25% wet gluten content and oat bran

A



B



Objaśnienia: – Explanatory notes:

P/L – stosunek sprężystości/elasticzności – ratio of dough tenacity/elasticity

Rys. 2. Zmiany stosunku sprężystości/elasticzności ciasta pszenno-owsianego:

A – ciasto z mieszanki mąki pszennej o zawartości mokrego glutenu 32% i otrąb owsianych

B – ciasto z mieszanki mąki pszennej o zawartości mokrego glutenu 25% i otrąb owsianych

Fig. 2. Changes of ratio of tenacity/elasticity of wheat-oat dough:

A – dough of blends obtained with wheat flour with 32% wet gluten content and oat bran

B – dough of blends obtained with wheat flour with 25% wet gluten content and oat bran

Ciasta pszenno-owsiane cechowały się mniejszymi wartościami wskaźników: L, G, W i le oraz większymi wartościami P i P/L w porównaniu z ich wartościami dla ciasta pszennego. Zmiany powyższych parametrów alveograficznych ciasta pszenno-owsianego przedstawiono za pomocą graficznej ilustracji trendów danych (rys. 1 i 2). Wyznaczone linie trendu przyjęły postać funkcji liniowej dla wskaźnika elasticzności (le), którego wartości maleją wraz ze zwiększaniem udziału otrąb owsianych w masie ciasta.



Natomiast wykreślone linie trendu dla wartości L, G, W, P i P/L przyjęły postać funkcji wykładniczej. Wartości wskaźników: L, G i W, w odróżnieniu od P i P/L, zmniejszały się ze wzrostem procentowego udziału otrąb owsianych w cieście (rys. 1 i 2). Zaobserwowano, że wartości R-kwadrat stanowiły o dobrym i bardzo dobrym dopasowaniu linii trendu do przedstawionych danych.

Na podstawie wyników badań własnych stwierdzono, że otręby owsiane stosowane jako zamiennik mąki pszennej jasnej zmieniają właściwości fizyczne ciasta pszenno-owsianego. Najbardziej korzystnymi cechami fizycznymi charakteryzuje się ciasto zawierające 20-procentowy udział otrąb owsianych. Niektóre z oznaczonych parametrów pozwalają przewidzieć zachowanie się ciasta pszenno-owsianego podczas jego wytwarzania i wypieku – w efekcie prognozując jego walory sensoryczne, a także pozostałe wyróżniki jakościowe produktu finalnego, co nie zostało ujęte w zakresie badań tej pracy.

## WNIOSKI

1. Mąki pszenne wykorzystane w badaniach, mimo różnicy w zawartości mokrego glutenu, cechują się bardzo dobrą wartością wypiekową.

2. Otręby owsiane stosowane jako zamiennik mąki pszennej jasnej w ilości do 50% ogólnej masy mieszanki pszenno-owsianej wpływają znacząco na jakość ciasta pszenno-owsianego.

3. Zwiększenie procentowego udziału otrąb owsianych w mieszankach pszenno-owsianych przyczynia się do podwyższenia ich wodochłonności oraz zmiany wskaźników farinograficznych takich jak: czas rozwoju i stałości ciasta oraz jego rozmięczenie.

4. 10–50-procentowy udział otrąb owsianych w masie ciasta powoduje zwiększenie sprężystości ciasta (P) oraz zmniejszenie jego rozciągliwości (L), rozdęcia (G), pracy jednostkowej odkształcenia (W), elastyczności (le). Obserwuje się też zwiększenie stosunku sprężystości do rozciągliwości ciasta (P/L) pszenno-owsianego.

5. 20-procentowy udział otrąb owsianych w mieszankach pszenno-owsianych można uznać jako optymalny z punktu widzenia właściwości fizycznych ciasta pszenno-owsianego.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Baik B.K., Ullrich S.E., 2008. Barley for Food: Characteristics, improvement, and renewed interest (Review). *J. Cereal Sci.*, 48, 233–242.
- [2] Ceglińska A., Pluta A., Skrzypek J., Krawczyk P., 2007. Badania nad zastosowaniem do produkcji pieczywa składników mineralnych otrzymanych po nanofiltracji serwatki. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 6 (55), 234–241.
- [3] Charalampopoulos D., Wang R., Pandiella S.S., Webb C., 2002. Application of cereal components in functional foods: a review. *Intern. J. Food Microbiol.*, 79, 131–141.
- [4] Czubaszek A., 2008. Charakterystyka technologiczna mieszanek mąki pszennej z produktami przemiału owsa. *Zesz. Nauk. Univ. Przyrod. we Wrocławiu, Rozpr. CCLIII*, 564, 1–85.

- [5] Drzikowa B., Dongowski G., Gebhardt E., Habel A., 2005. The composition of dietary fibre-rich extrudates from oat affects bile acid binding and fermentation in vitro. *Food Chem.*, 90, 181–192.
- [6] Dżiki D., Laskowski J., 2005. Wpływ dodatku mąki gryczanej do mąki pszennej na wybrane cechy ciasta i miększu pieczywa. *Acta Agrophysica*, 6 (3), 617–624.
- [7] Gąsiorowski H. (red.), 1995. Owies. *Chemia i Technologia*. PWRiL, Poznań.
- [8] Gąsiorowski H. (red.), 1997. Jęczmień – chemia i technologia. PWRiL, Poznań.
- [9] Gąsiorowski H. (red.), 2004. Pszenica – chemia i technologia. PWRiL, Poznań.
- [10] Gibiński M., 2008.  $\beta$ -glukany owsa jako składnik żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (57), 15–29.
- [11] Grajek W. (red.), 2007. Przeciwtleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne. WNT, Warszawa.
- [12] Grajeta H., 2004. Functional foods in prevention of cardiovascular disease. *Adv. Clin. Exp. Med.*, 13, 503–510.
- [13] Havrlentova M., Kraic J., 2006. Composition of dietary fibre in selected cereals – health benefits and analytical methods (a review). *Agriculture (Polnohospodarstvo)*, 52 (3), 150–160.
- [14] Hruskova M., Famera O., 2003. Prediction of wheat and flour Zeleny sedimentation value using NIR technique. *Czech J. Food Sci.*, 21, 91–96.
- [15] ICC STANDARDS. Standard Methods: No. 104/1: Determination of Ash in Cereals and Cereal Products. No. 107/1: Determination of the „Falling Number” according to Hagberg – Perten as a measure of the degree of  $\alpha$ -amylase activity in grain and flour. No. 115/1: Method for using the Brabender Farinograph. No. 116/1: Determination of the sedimentation value (according to Zeleny) as an approximate measure of baking quality. No. 121: Method for using of the Chopin Alveograph. No. 126/1: Method for using the Brabender Amylograph. No. 155: Determination of wet gluten quantity and quality (Gluten Index ac. to Perten) of whole wheat meal and wheat flour (*Triticum aestivum*). No. 202: Procedure for near infrared (NIR) reflectance analysis of ground wheat and milled wheat products ICC – Methods, Vienna, 1998.
- [16] Jakubczyk T., Haber T. (red.), 1983. *Analiza zbóż i przetworów zbożowych*. Wyd. SGGW AR, Warszawa.
- [17] Kawka A., Górecka D., 2009. Porównanie składu chemicznego pieczywa pszenno-jęczmiennego i pszenno-owsianego otrzymanego na kwasach fermentowanych kulturą starterową LV1. *Bromat. Chemia Toksykol.*, 42 (3), 288–293.
- [18] Kawka A., 2004. Jęczmień i jego produkty. Charakterystyka, otrzymywanie i wykorzystanie w żywieniu człowieka. *Rocz. AR Poznań, Rozpr. Nauk.*, 342, 1–78.
- [19] Kawka A., 2009. Możliwości wzbogacania wartości odżywczej, dietetycznej i funkcjonalnej pieczywa, [w:] *Żywność wzbogacana i nutraceutyki*, Gębczyński P., Jakubowska. G. (red.), PTTŻ, Oddz. Małopolski, Kraków, 109–122.
- [20] Marquart L., Jacobs D.L., McIntosh G.H., Poutanen K., Reicks M. (eds.), 2007. *Whole grains and health*, Blackwell Pub., Ames, Iowa.
- [21] PN-A-74022:2003. *Przetwory zbożowe. Mąka pszenna*.
- [22] PN-EN ISO 712:2009. *Ziarno zbóż i przetwory zbożowe – oznaczanie wilgotności. Metoda odwoławcza*.
- [23] Różyło R., 2007. Zmiany cech miększu chleba pszennego pod wpływem dodatku produktów z owsa. *Acta Agrophysica*, 10 (3), 667–676.
- [24] Sadiq Butt M., Tahir-Nadeem M., Khan M.K.I., Shabir R., 2008. Oat: unique among the cereals. *Eur. J. Nutr.*, 47, 68–79.

- [25] Skendi A., Papageorgiou M., Biliaderis C.G., 2009. Effect of barley  $\beta$ -glucan molecular size level on wheat dough rheological properties. *J. Food Engin.*, 91, 594–601.
- [26] Wolska P., Ceglińska A., Rudzińska A., 2009. Wpływ dodatku produktów owsianych na jakość pieczywa pszennego. *Nauka. Przyr. Technol.*, 3 (4), 134.

*Autorzy składają wyrazy podziękowania Panu A. Bowszy Prezesowi Zarządu Przedsiębiorstwa Zbożowo-Młynarskiego „DAMEYN” Sp. z o.o. w Damasławku.*



# **POPULARNE OLEJE ROŚLINNE A ICH ZANIECZYSZCZENIE WIELOPIERŚCIENIOWYMI WĘGLOWODORAMI AROMATYCZNYMI OZNACZONYMI METODĄ GC-MS**

Marta Ciecierska, Mieczysław Obiedziński

## **WPROWADZENIE**

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią wszechobecną w środowisku grupę zanieczyszczeń chemicznych. Ze względu na genotoksyczne, mutagenne i kancerogenne właściwości [7] związki te budzą zainteresowanie szerokiego grona badaczy, w tym tych zajmujących się nauką o żywności i żywieniu człowieka. Doniesienia literaturowe powszechnie wskazują, iż najważniejszą drogą ekspozycji człowieka na WWA jest żywność, a pobranie poprzez układ oddechowy i skórę ma charakter marginalny. Zanieczyszczenie żywności tą grupą związków może być zarówno konsekwencją depozycji środowiskowej, jak również szeregu zabiegów technologicznych, stosowanych w celu przygotowania żywności do spożycia oraz jej termicznego utrwalenia, podczas których produkty termicznego rozkładu wchodzą w bezpośredni kontakt z produktem [7, 9, 17, 18]. Badania naukowe przeprowadzone w różnych krajach potwierdziły, iż jednym z głównych źródeł pobrania poliarenow wraz z dietą są oleje i tłuszcze jadalne [1, 5, 11, 13, 17]. Potencjalnie wysoki poziom zanieczyszczenia tej grupy produktów jest powszechnie kojarzony przede wszystkim z wszechobecnym występowaniem WWA w środowisku oraz ich lipofilnymi właściwościami [7, 14, 20]. Doniesienia literaturowe wskazują na występowanie WWA w wielu rodzajach olejów i tłuszczów, a pośród nich zarówno w olejach tłoczonych na zimno i rafinowanych, jak również w margarynach oraz masłach. Oleje roślinne mogą zostać zanieczyszczone tymi związkami przede wszystkim w wyniku procesów przetwarzania roślin oleistych, głównie suszenia surowców roślinnych przed właściwą ekstrakcją, jak również zastosowania zanieczyszczonych rozpuszczalników ekstrakcyjnych. W mniejszym stopniu natomiast skażenie olejów wydaje się być powiązane z zanieczyszczeniem środowiska [10, 12, 16, 19].

Zgodnie z zaleceniem Komisji Europejskiej 2005/108/EC z 4 lutego 2005 r. [5] we wszystkich krajach członkowskich UE niezbędne jest przeprowadzenie badań nad poziomami benzo[a]pirenu oraz pozostałych toksycznych związków należących do 15 WWA wytypowanych przez Komitet Naukowy ds. Żywności UE [7] w produktach spożyw-

czych, w szczególności wymienionych w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 [6]. Jedną z grup produktów spożywczych, wobec której ww. rozporządzenie ustanawia maksymalny poziom benzo[a]pirenu, są oleje i tłuszcze przeznaczone do bezpośredniego spożycia przez ludzi.

Uwzględniając zalecenie Komisji Europejskiej [5], celem pracy było zbadanie poziomu zanieczyszczenia wybranych popularnych olejów roślinnych dostępnych na rynku przez 15 WWA (wytypowanych do badań przez Komitet Naukowy ds. Żywności UE [7]) przy zastosowaniu metody GC-MS.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły dostępne na rynku, zakupione w warszawskich supermarketach: oliwa z oliwek extra virgin, oliwa z wyłoków oliwnych pomace oraz oleje: rzepakowy i słonecznikowy (zarówno tłoczone na zimno, jak i rafinowane). Badaniom poddano po 3 próbki każdego asortymentu. Każdą z 3 próbek tego samego oleju analizowano w 3 powtórzeniach.

Zastosowana metodyka badań obejmowała izolację WWA z matrycy tłuszczowej przy użyciu techniki chromatografii preparatywnej oraz jakościowe i ilościowe oznaczenie związków metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

W celu oddzielenia frakcji WWA od frakcji tłuszczowej ściśle określoną naważkę oleju roślinnego rozpuszczonego w cykloheksanie poddawano rozdzielowi, stosując kolumnę do chromatografii żelowej Bio-Beads S-X3, 330 x 10 mm. Do rozdzielu wprowadzono 1 ml roztworu oleju w cykloheksanie (100 mg/ml). Rozdział prowadzono metodą izokratyczną przy przepływie 0,8 ml/min, a fazę ruchomą stanowiła mieszanina cykloheksan : octan etylu (50 : 50, v/v).

Zebraną frakcję WWA po zagęszczeniu oraz rozpuszczeniu w 100  $\mu$ l toluenu poddawano analizie metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas przy użyciu aparatu GCMS-QP 2010 firmy Shimadzu, składającego się z chromatografu gazowego GC-2010, spektrometru masowego GCMS-QP 2010, autoindektora AOC-20i oraz programu do zbierania i przetwarzania danych GCMS Solution. Rozdział prowadzono z zastosowaniem kolumny chromatograficznej ZB-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) Zebron firmy Phenomenex. Temperatura komory nastrzykowej wynosiła 265°C, tryb nastrzyku bezdzielnikowy. Temperatura pracy kolumny: początkowa 92°C, następnie wzrost temp. z prędkością 15°C/min do 140°C oraz ponowny wzrost z prędkością 5°C/min do 315°C. Gazem nośnym był hel, a jego przepływ wynosił 0,74 ml/min. Stosowano następujące warunki pracy spektrometru masowego: temperatura źródła jonów 230°C, temperatura łącza GC-MS (linii transferowej) 270°C, widma masowe przemiatane w zakresie masowym m/z 100–400 przy zastosowaniu energii jonizacji wynoszącej 70 eV, napięcie detektora 1,5 kV. Analiza WWA przebiegała w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM), dobierając selektywne jony charakterystyczne dla poszczególnych WWA [3, 4].

Analizę jakościowo-ilościową wykonano metodą standardów zewnętrznych, które stanowiły mieszaninę 15 WWA według listy Komitetu Naukowego ds. Żywności UE (PAH-Mix 183, Dr. Ehrenstorfer).

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu komputerowego Statistica 7.1. Ocenę istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi zawartości WWA wykonano metodą porównań wielokrotnych wykorzystującą test Tukey'a, przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Średnie zawartości poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz ich sumaryczne zawartości (wraz z odchyleniem standardowym), oznaczone przy wykorzystaniu metody GC-MS, w badanych popularnych olejach roślinnych przedstawiono w tabeli 1.

Profile jakościowe zawartości 15 WWA (wg listy Komitetu Naukowego ds. Żywności UE) w analizowanych olejach roślinnych tłoczonych na zimno oraz rafinowanych charakteryzowały się przede wszystkim obecnością cyklopenta[c,d]pirenu, benzo[a]antracenu, chryzenu, 5-metylochryzenu, benzo[j]-, benzo[b]- i benzo[k]fluorantenu, benzo[a]pirenu, benzo[g,h,i]perylenu oraz indeno[c,d]pirenu. Obecność dwóch związków z grupy dibenzopirenów została wykryta jedynie w przypadku oliwy z wytlóków oliwnych typu pomace (tab. 1).

Na podstawie porównania sumarycznego zanieczyszczenia analizowanych olejów przez 15 WWA wykazano, iż oliwę z wytlóków oliwnych pomace cechował statystycznie najwyższy poziom zanieczyszczenia poliareniami, wynoszący  $224,10 \pm 10,25 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Z grupy popularnych olejów roślinnych to właśnie oliwa z oliwek jest bardzo ceniona, niewątpliwie zarówno przez konsumentów, jak i żywieniowców, przede wszystkim przez wzgląd na jej właściwości odżywcze i prozdrowotne, jak również walory sensoryczne.

Doniesienia naukowe wskazują jednak, iż może stanowić ona istotne źródło pobrania poliarenow z diety. Zawartość benzo[a]pirenu w badanym oleju przekroczyła ponad 30-krotnie dopuszczalny maksymalny poziom ustanowiony w Rozporządzeniu Komisji UE, wynoszący  $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Ponadto zanieczyszczenie dibenzo[a,l]pirenem – najbardziej kancerogennym związkiem z dotychczas poznanych WWA, osiągnęło wartość  $1,87 \pm 0,25 \mu\text{g}/\text{kg}$ . W badaniach dotyczących zawartości WWA w oliwach z wytlóków oliwnych typu pomace, przeprowadzonych w Hiszpanii, stwierdzono, iż poziom ich zanieczyszczenia benzo[a]pirenem kształtował się w zakresie od 0,35 do  $92,71 \mu\text{g}/\text{kg}$  [10]. Powszechnie przyjmuje się, że przyczyną wysokiej zawartości poliarenow w oliwie typu pomace jest jeden z etapów jej produkcji, podczas którego w celu zredukowania zawartości wody w miazdze przed właściwą ekstrakcją oleju stosuje się zabiegi bezprzeponowego suszenia miazgi [7, 10].

W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono, że łączna zawartość 15 WWA, jak również poszczególnych analizowanych poliarenow w oliwie z oliwek extra virgin, uzyskanej w procesie tłoczenia na zimno, była statystycznie istotnie niższa w porównaniu z oliwą z wytlóków oliwnych typu pomace. Analogiczną zależność stwierdzono w badaniach Guillen i wsp. [10].

Mając na względzie dopuszczalny maksymalny poziom benzo[a]pirenu w analizowanych produktach, stwierdzono jednoznacznie, że pozostałe oleje roślinne w pełni spełniały wymogi prawa żywnościowego UE w ww. zakresie. Zawartość benzo[a]pirenu w badanych olejach nie przekroczyła bowiem ustalonego limitu 2 µg/kg.

Pomiędzy analizowanymi olejami roślinnymi wykazano statystycznie istotne zróżnicowanie sumarycznej zawartości poliarenow. Statystycznie najwyższy poziom zanieczyszczenia 15 WWA charakteryzował oliwę z wyłoków oliwnych typu pomace ( $224,10 \pm 10,25$  µg/kg). Istotnie statystycznie niższe poziomy zanieczyszczenia zaobserwowano w olejach słonecznikowym tłoczonym na zimno ( $46,90 \pm 2,79$  µg/kg), rzepakowym tłoczonym na zimno ( $32,37 \pm 2,30$  µg/kg) oraz słonecznikowym rafinowanym ( $22,11 \pm 1,48$  µg/kg). Istotnie najniższe sumaryczne zawartości 15 WWA stwierdzono natomiast w oliwie z oliwek extra virgin ( $6,25 \pm 0,41$  µg/kg) oraz oleju rzepakowym rafinowanym ( $4,56 \pm 0,42$  µg/kg).

Wyniki badań monitoringowych olejów roślinnych i tłuszczów przeprowadzonych w 12 krajach członkowskich Unii Europejskiej, zostały zestawione w raporcie Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa Żywności (EFSA – European Food Safety Authority) z 29 czerwca 2007 r. [8]. Średni sumaryczny poziom zanieczyszczenia tej grupy produktów przez 15 WWA wyniósł 8,59 µg/kg. Większość z badanych próbek spełniała wymagania odnośnie do najwyższej dopuszczalnej zawartości benzo[a]pirenu w grupie olejów i tłuszczów przeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi lub do stosowania jako składnik w produktach spożywczych, ustalone w Rozporządzeniu Komisji UE nr 1881/2006 [6]. W grupie olejów roślinnych stwierdzono 4,1-procentowy udział produktów przekraczających powyższy limit, a więc dozwoloną zawartość 2 µg benzo[a]pirenu/kg. Średnia zawartość benzo[a]pirenu w analizowanych olejach roślinnych i tłuszczach wynosiła 0,33 µg/kg, podczas gdy odnotowana najwyższa zawartość tego związku była równa 61,00 µg/kg. Zatem oznaczona w niniejszej pracy najwyższa zawartość benzo[a]pirenu, wynosząca w oliwie z wyłoków oliwnych typu pomace  $59,95 \pm 1,70$  µg/kg, była porównywalna z najwyższą stwierdzoną zawartością tego związku w raporcie EFSA.

Ponadto według raportu EFSA pod względem sześciu ciężkich poliarenow 4% próbek lub więcej przekroczyło zawartość 2 µg/kg [8]. W innych badaniach olejów roślinnych, wykonanych w Holandii w latach 2002–2004, wykazano, iż około 5% wszystkich analizowanych próbek przekroczyło ustalony dopuszczalny limit benzo[a]pirenu [20].



Tabela 1  
Table 1

Średnia zawartość 15 wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA) w badanych olejach roślinnych [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]  
Mean content of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plant oils under investigation

WWA PAH	Oliwa z oliwek extra virgin Extra virgin olive oil	Oliwa z wytló- ków oliwnych Pomace Olive pomace oil	Olej rzepakowy tłoczony Pressed rapeseed oil	Olej rzepakowy rafinowany Refined rapeseed oil	Olej słonecznikowy tłoczony Pressed sunflower oil	Olej słonecznikowy rafinowany Refined sunflower oil
1	2	3	4	5	6	7
Cyklopenta[c,d]piren Cyclopenta[c,d]pyrene	n.w. – n.d.	57,55 ± 6,10	22,65 ± 2,15	n.w. – n.d.	26,29 ± 2,50 <sup>b3</sup>	16,75 ± 1,15 <sup>a3</sup>
Benzo[a]antracen Benzo[a]anthracene	1,00 ± 0,10 <sup>a1</sup>	7,93 ± 0,47 <sup>b1</sup>	1,45 ± 0,16 <sup>b2</sup>	0,69 ± 0,08 <sup>a2</sup>	3,05 ± 0,29 <sup>b3</sup>	0,94 ± 0,11 <sup>c3</sup>
Chryzen Chrysene	1,04 ± 0,11 <sup>e1</sup>	8,15 ± 0,43 <sup>d1</sup>	1,66 ± 0,18 <sup>a2</sup>	0,84 ± 0,09 <sup>e2</sup>	3,97 ± 0,40 <sup>b3</sup>	1,03 ± 0,17 <sup>e3</sup>
5-Metylochryzen 5-Methylchrysene	0,38 ± 0,05 <sup>e1</sup>	8,26 ± 0,52 <sup>n</sup>	0,54 ± 0,07 <sup>i2</sup>	0,30 ± 0,05 <sup>e2</sup>	0,57 ± 0,07 <sup>b3</sup>	0,40 ± 0,05 <sup>g3</sup>
Benzo[j]fluoranten Benzo[j]fluoranthene	0,98 ± 0,09 <sup>g1</sup>	12,37 ± 0,85 <sup>b1</sup>	1,62 ± 0,14 <sup>b2</sup>	0,99 ± 0,12 <sup>g2</sup>	3,93 ± 0,35 <sup>j3</sup>	0,94 ± 0,14 <sup>i3</sup>
Benzo[b]fluoranten Benzo[b]fluoranthene	0,77 ± 0,06 <sup>i1</sup>	17,86 ± 1,43 <sup>j1</sup>	1,27 ± 0,12 <sup>j2</sup>	0,64 ± 0,08 <sup>i2</sup>	3,59 ± 0,34 <sup>i3</sup>	0,98 ± 0,09 <sup>k3</sup>
Benzo[k]fluoranten Benzo[k]fluoranthene	0,44 ± 0,06 <sup>k1</sup>	12,20 ± 0,77 <sup>l1</sup>	0,84 ± 0,07 <sup>i2</sup>	0,38 ± 0,06 <sup>k2</sup>	1,71 ± 0,25 <sup>n3</sup>	0,33 ± 0,04 <sup>m3</sup>
Benzo[a]piren Benzo[a]pyrene	0,30 ± 0,04 <sup>m1</sup>	59,95 ± 1,70 <sup>n1</sup>	0,57 ± 0,05 <sup>n2</sup>	0,32 ± 0,07 <sup>m2</sup>	1,50 ± 0,23 <sup>p3</sup>	0,38 ± 0,05 <sup>o3</sup>

Tabela 1 cd.  
Table 1 cont.

1	2	3	4	5	6	7
Dibenzo[a,h]antracen	n.w. – n.d.	6,05 ± 0,67	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.
Dibenzo[a,h]anthracene						
Dibenzo[a,l]piren	n.w. – n.d.	1,87 ± 0,25	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.
Dibenzo[a,l]pyrene						
Benzo[g,h,i]perylene	0,48 ± 0,06 <sup>o1</sup>	11,77 ± 0,78 <sup>p1</sup>	0,84 ± 0,11 <sup>p2</sup>	0,40 ± 0,05 <sup>o2</sup>	0,67 ± 0,10 <sup>s3</sup>	0,36 ± 0,05 <sup>e3</sup>
Benzo[g,h,i]perylene						
Indeno[c,d]piren	0,86 ± 0,11 <sup>r1</sup>	14,85 ± 1,52 <sup>s1</sup>	0,93 ± 0,13	n.w. – n.d.	1,27 ± 0,19	n.w. – n.d.
Indeno[c,d]pyrene						
Dibenzo[a,e]piren	n.w. – n.d.	5,29 ± 0,44	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	0,35 ± 0,07	n.w. – n.d.
Dibenzo[a,e]pyrene						
Dibenzo[a,i]piren	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.
Dibenzo[a,i]pyrene						
Dibenzo[a,h]piren	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.	n.w. – n.d.
Dibenzo[a,h]pyrene						
Σ 15WVA	6,25 ± 0,41 <sup>t1</sup>	224,10 ± 10,25 <sup>u1</sup>	32,37 ± 2,30 <sup>s2</sup>	4,56 ± 0,42 <sup>r2</sup>	46,90 ± 2,79 <sup>u3</sup>	22,11 ± 1,48 <sup>t3</sup>
Σ 15PAHs						

Objaśnienia: – Explanatory notes:

n.w. – n.d. – nie wykryto – not detected;

a1, b1; c2, d2; e3, f3 – różne litery przy tej samej cyfrze (czyli w ramach jednego z 3 porównań) w indeksach dwóch wartości średnich oznaczają statystycznie istotną różnicę między średnimi na poziomie  $\alpha = 0,05$  – different letters by the same number (within one from 3 comparisons) in indices of two mean values denote statistically significant difference between means at  $\alpha = 0,05$  level

Na podstawie wykonanych badań oraz przeprowadzonej analizy statystycznej poziomu zanieczyszczenia tłoczonych olejów rzepakowego i słonecznikowego oraz ich rafinowanych odpowiedników wykazano również, że sumaryczna zawartość 15 WWA oraz poszczególnych analizowanych WWA w olejach rafinowanych była istotnie statystycznie niższa w porównaniu z odpowiadającymi im olejami tłoczonymi. Przeprowadzone badania potwierdziły, że proces rafinacji przyczynia się do istotnego obniżenia poziomu zawartości poliarenow w olejach roślinnych.

W innym opracowaniu, dotyczącym zawartości WWA w olejach roślinnych, portugalscy badacze stwierdzili, że na skutek procesu rafinacji sumaryczna zawartość 15 WWA uległa istotnemu zredukowaniu, odpowiednio o 71, 88 i 85% w olejach słonecznikowym, sojowym i oliwie z oliwek. Wykazano ponadto, iż neutralizacja, a zwłaszcza dezodoryzacja są najbardziej efektywnymi procesami przyczyniającymi się do obniżenia zawartości poliarenow w olejach roślinnych [19]. Ponadto w innych pracach potwierdzono, że w olejach roślinnych zawartość tzw. lekkich WWA (składających się z maksymalnie 4 pierścieni aromatycznych i głównie należących do grupy 16 WWA wg listy EPA) ulega redukcji w wyniku procesu dezodoryzacji, podczas gdy bielenie za pomocą węgla aktywnego obniża zawartość tzw. ciężkich WWA (w tym związków wytypowanych do badań przez Komitet Naukowy ds. Żywności UE) [2, 12, 15, 16, 21].

Podsumowując, analizowane oleje roślinne, z wyjątkiem oliwy z wyłoków oliwnych pomace, spełniały obecne wymogi prawne pod względem zawartości benzo[a]pirenu. Uwzględniając sumaryczną zawartość 15 WWA (rekomendowanych do badań przez Komitet Naukowy Unii Europejskiej), stwierdzono, iż również z wyjątkiem wyżej wymienionego oleju pozostałe oleje cechowały się względnie niskim poziomem zanieczyszczenia. Szczególnie niskie zawartości 15 WWA potwierdzono w popularnych na rynku olejach rafinowanych w porównaniu z ich odpowiednikami „ekologicznymi”, czyli olejami tłoczonymi na zimno.

## WNIOSKI

1. Oleje rafinowane charakteryzowały się istotnie statystycznie niższym poziomem zanieczyszczenia przez WWA w porównaniu z ich tłoczonymi odpowiednikami.

2. Statystycznie najwyższy poziom zanieczyszczenia poliarenammi odnotowano w oliwie z wyłoków oliwnych pomace. Zawartość benzo[a]pirenu w tym oleju była około 30-krotnie wyższa od dopuszczalnego maksymalnego poziomu ustanowionego w Rozporządzeniu Komisji UE.

3. Uwzględniając dopuszczalny maksymalny poziom benzo[a]pirenu w badanej grupie produktów, stwierdzono, że pozostałe oleje roślinne w pełni spełniały wymogi prawa żywnościowego UE w ww. zakresie.

4. Podsumowując poziom sumarycznej zawartości 15 WWA (rekomendowanych do badań przez Komitet Naukowy ds. Żywności Unii Europejskiej), stwierdzono, iż z wyjątkiem oliwy z wyłoków oliwnych pomace pozostałe oleje, zwłaszcza rafinowane, cechowały się względnie niskim poziomem zanieczyszczenia.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Barranco A., Alonso-Salces R.M., Bakkali A., Berrueta L.A., Gallo B., Vicente F., Sarobe M., 2003. Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils. *J. Chromatogr. A*, 988, 33–40.
- [2] Cejpek K., Hajslova J., Kocourek V., Tomaniova M., Cmolik J., 1998. Changes in PAH levels during production of rapeseed oil. *Food Add. Contam.*, 15, 563–574.
- [3] Ciecierska M., 2008. Analiza jakościowego i ilościowego zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) wybranych grup produktów rolno-spożywczych. Rozprawa doktorska. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa.
- [4] Ciecierska M., Obiedziński M.W., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in infant formulae, follow-on formulae and baby foods available in the Polish market. *Food Cont.*, 21, 1166–1172.
- [5] Commission Recommendation 2005/108/EC of 4 February 2005 on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods. *Official Journal of the European Union*, L 34/3.
- [6] Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L 364/5.
- [7] European Commission: Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food (expressed on 4 December 2002), [http://ec.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index\\_en.html](http://ec.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html)
- [8] European Food Safety Authority, 29 June 2007. Findings of the EFSA data collection on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. A report from the Unit of Data Collection and Exposure on Request from the European Commission. EFSA/DATEX/002, [http://www.efsa.europa.eu/EFSA/Scientific\\_Document/datex\\_report\\_pah](http://www.efsa.europa.eu/EFSA/Scientific_Document/datex_report_pah).
- [9] Guillen M.D., Sopolana P., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diverse foods, [in:] *Food Safety: Contaminants and Toxins*. D’Mello J.P. (ed.). Cabi Publishing, Wallingford, 175–198.
- [10] Guillen M.D., Sopolana P., Palencia G., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and olive pomace oil. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 2123–2132.
- [11] Jankowski P.S., 2004. Analiza zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi wybranych grup artykułów rolno-spożywczych. Rozprawa doktorska. Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego, Warszawa.
- [12] Lage Yusty M.A., Cortizo Daviña J.L., 2005. Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for PAHs investigation in vegetable oils. *Food Cont.*, 16, 59–64.
- [13] Matter L. (ed.), 1997. *Food and Environmental Analysis by Capillary Gas Chromatography*. Huthig, Heidelberg, 75–79.
- [14] Moret S., Conte L.S., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *J. Chromatogr. A*, 882, 245–253.
- [15] Moret S., Dudine A., Monte L.S., 2000. Processing effects on the polyaromatic hydrocarbons content of grapeseed oil. *J. Americ. Oil Chem. Society*, 77/12, 1289–1292.
- [16] Moret S., Purcaro G., Conte L.S., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from canned foods. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 107, 488–496.
- [17] Philips D.H., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research*, 443, 139–147.

- [18] Tamakawa K., 2004. Pesticide, veterinary and other residues in food: polycyclic aromatic hydrocarbons. Watson D.H. (ed.). Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Cambridge, 473–518.
- [19] Teixeira V.H., Casal S., Oliveira M.B.P.P., 2007. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. Food Chem., 104(1), 106–112.
- [20] Van der Wielen J.C.A., Jansen J.T.A., Martena M.J., De Groot H.N., In't Veld P.H., 2006. Determination of the level of benzo[a]pyrene in fatty foods and food supplements. Food Add. Contam., 23(7), 709–714.
- [21] Vazquez Troche S., Garcia Falcon M.S., Gonzales Amigo S., Lage Yusty M.A., Simal Lozano J., 2000. Enrichment of benzo[a]pyrene in vegetable oils and determination by HPLC-FL. Talanta, 51.

*Praca zrealizowana w ramach grantu KBN nr 501 0928 00 29.*



# **ANALIZA SKŁADU WYBRANYCH PRODUKTÓW MLEKOZASTĘPCZYCH DLA NIEMOWLĄT POD WZGLĘDEM ZAWARTOŚCI CHOLESTEROLU METODĄ FTIR-ATR**

Anna Malwina Kamelska, Renata Pietrzak-Fiećko, Krzysztof Bryl

## **WPROWADZENIE**

Pierwszym pokarmem dla niemowlęcia jest mleko matki, jednak nie zawsze gruczoł mlekowy produkuje wystarczającą jego ilość. Jedynym rozsądnym wyjściem staje się wprowadzenie produktów mlekozastępczych dla niemowląt bądź też stworzenie baz pokarmu matek, które mają nadmiar mleka. Dlatego szczególnie ważne staje się precyzyjne ustalenie składu produktów, jakie dziecko będzie spożywać. Karmienie piersią wpływa na dziecko pozytywnie, stymulując prawidłowy rozwój jego układów immunologicznego, pokarmowego i innych. Składniki zawarte w mleku, m.in. czynniki wzrostu, cytokiny, immunoglobuliny, komórki immunokompetentne czy laktoferyna, mają dobroczynny wpływ na organizm niemowlęcia [16]. Skład mleka kobiet zmienia się w trakcie trwania laktacji głównie ze względu na dietę matek. Najpierw noworodek otrzymuje siarę (12.–16. tydzień ciąży), po ok. 5 dniach mleko przejściowe, a od 14. dnia po porodzie tzw. mleko dojrzałe. Oprócz białka, węglowodanów oraz tłuszczu pokarm matek zawiera również błonnik, składniki mineralne, m.in. potas, wapń, kobalt, magnez, żelazo i inne. Składniki te nie obciążają przy tym nerek niemowlaków. Mleko matek zawiera również witaminy, m.in. A, D, E, K, C, z grupy B, kwas foliowy, a także biotynę, hormony oraz enzymy. Wysoki poziom aminokwasów, m.in. karnityny, tauryny, cystyny, stymuluje rozwój siatkówki oka i układu nerwowego oraz sprzyja trawieniu tłuszczów. Laktoza mleka natomiast powoduje lepsze wchłanianie magnezu, wapnia i żelaza oraz ma działanie regenerujące na błonę śluzową jelit [27, 29]. Tłuszcze mleka kobiet są podstawowym źródłem energii i pokrywają zapotrzebowanie kaloryczne w 50% [12]. Karmienie piersią zmniejsza zachorowalność na alergię, RZS, krzywicę, otyłość, chorobę Crohna, cukrzycę typu I i niektóre nowotwory (sutka, jajnika) oraz osteoporozę [7, 16, 19, 22, 24]. Karmienie piersią wpływa ponadto na rozwój psychiczny i intelektualny dziecka. Niemowlę karmione mlekiem matki mniej płacze, jest spokojniejsze, w późniejszym wieku łatwiej nawiązuje kontakty towarzyskie oraz osiąga lepsze wyniki w nauce [9]. Tylko mleko matki jest zgodne w 50% z materiałem genetycznym dziecka i wpływa na kształtowanie

się więzi emocjonalnej matki z dzieckiem. Obecnie coraz częściej słyszy się o zjawisku programowania metabolicznego. Okazuje się, że zdarzenia metaboliczne w krytycznym przedziale czasowym przed- i pourodzeniowym w dużej mierze wpływają na zdrowie w późniejszym okresie życia [14, 15]. Badania prowadzone przez Reisera i Siedelmana pokazują, iż spożywanie mleka matki przez niemowlę wpływa również pozytywnie na utrzymywanie się prawidłowego poziomu cholesterolu w jego wieku dorosłym [25]. Poziom cholesterolu w mleku można badać metodami, z których wymienić należy: metody kolorymetryczne [3], zmydlanie a następnie chromatografię gazową [1], metodę FTIR [21] oraz FTIR-ATR [2]. Jednak żadna z tych metod nie odnosi się do oznaczania składu mleka modyfikowanego dla niemowląt. Analiza spektroskopowa w podczerwieni pozwala na oznaczanie jakościowe oraz ilościowe związków, a także analizę procesów zachodzących w układach biologicznych. Metodą FTIR oprócz tłuszczów czy olejów [11] można badać również inne składniki takie jak cukry oraz białka, oceniać autentyczność produktów spożywczych, m.in. ciast czy czekolad [8, 18], a także możliwa jest ocena obecności bakterii chorobotwórczych [4], przez co metoda ta może znaleźć szerokie zastosowanie w dogłębnej analizie mleka matki oraz produktów mlekozastępczych. Badanie składu produktów dla niemowląt odgrywa kluczową rolę, gdyż jest to pokarm, jaki spożywa niemowlę we wczesnym okresie swojego życia w przypadku zaburzeń laktacji matki. Staje się to szczególnie ważne, gdyż niemal 3% kobiet już w szpitalu nie podejmuje prób karmienia naturalnego. Następne 30% porzuca karmienie w pierwszym miesiącu życia, a do końca 6. miesiąca życia karmi w sposób naturalny tylko 35% matek [23]. Jest to istotne w stosunku do zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia WHO, aby karmić noworodki wyłącznie piersią – do ukończenia 6. miesiąca życia, a następnie kontynuować karmienie mlekiem matki – do 12. miesiąca życia. WHO uznało mleko matki za najlepszy środek do żywienia i leczenia wcześniaków oraz noworodków z niską masą urodzeniową, głównie ze względu na takie powikłania wcześniactwa jak retinopatia, sepsa czy martwicze zapalenie jelit.

Celem pracy było zastosowanie metody spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR-ATR do określenia zawartości cholesterolu w mleku modyfikowanym dla niemowląt.

## **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Produkty mlekozastępcze dla niemowląt zakupiono w lokalnych punktach handlowych w Olsztynie. Materiał do badań stanowiły produkty dla niemowląt przeznaczone do karmienia w różnym wieku i oznakowane jako MLEKO1 – mleko początkowe, MLEKO2 – mleko następne (po 6. miesiącu), MLEKO3 – dla niemowląt po 9. miesiącu życia. Kolejne powtórzenia oznaczono jako a, b, c, d. Analizie poddano 20 próbek produktów mlekozastępczych wybranych producentów – najbardziej popularnych produktów dla niemowląt wybieranych przez ich matki.

Standard cholesterolu oraz detrakontan (standard wewnętrzny cholesterolu) zakupiono w firmie Sigma Aldrich. Heksan zakupiono w Merck KGaA, aceton i eter naftowy w firmie Hempur, a etanol 96% w Eurochem BGD Tarnów.



Standard cholesterolu posłużył do wykonania roztworu wyjściowego, który przygotowano, rozpuszczając 2 g cholesterolu w 100 ml chloroformu. Roztwór wyjściowy służył do przygotowania standardów cholesterolu w zakresie od 2 do 14 mg/ml co 2 mg/ml. Otrzymane widma FTIR standardów cholesterolu posłużyły do przygotowania krzywej cechowania. Zawartość cholesterolu w standardach była skorelowana ze średnią zawartością cholesterolu w materiale badanym.

### *Przygotowanie próbek*

Pobrano 2 ml próby mleka modyfikowanego po rozpuszczeniu w ciepłej wodzie w ilości odpowiadającej zaleceniom producentów i umieszczono w słoiczku. Dodano mieszaninę reakcyjną (EtOH:KOH = 9:1) oraz „worteksowano” przez 20 sek. Próbkę podlegającą zmydlaniu przy użyciu KOH niezależnie od ich dalszych analiz (FTIR czy metody chromatograficzne). „Zmydlanie powoduje przekształcenie estrów cholesterolowych do wolnego cholesterolu” [6]. Maduco i Park [20] stosowali pirogallol, aby zapobiec oksydacji cholesterolu podczas zmydlania. Słoiczek umieszczono w łaźni wodnej w temperaturze 60°C, jednocześnie mieszając na mieszadle magnetycznym przy 200 r.p.m. przez 1 godz. Proces prowadzono w podwyższonej temperaturze w celu przyspieszenia procesu rozpuszczania białek, w tym również tych tworzących otoczki na kuleczkach tłuszczu.

Mieszaninę wystudzono do temperatury pokojowej i przeniesiono do próbek wirowniczych. Dodano 5 ml wody dejonizowanej i 10 ml n-heksanu. Wirowano przez trzy minuty przy 2 000 r.p.m. Wierzchnie warstwy n-heksanowe umieszczono w kolbkach. Dodano kolejną porcję n-heksanu do próbek wirowniczych. Procedurę wirowania powtórzono trzykrotnie. Wierzchnie warstwy n-heksanowe łączono i odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Próbkę po odparowaniu rozpuszczono w chloroformie i poddano analizie metodą FTIR-ATR.

Do badań FTIR-ATR stosowano spektrometr 7000 e firmy Digilab. Wykorzystywano źródło ceramiczne o wysokiej intensywności chłodzone wodą, zakres 9 600–50 cm<sup>-1</sup>, interferometr 600 Michelsona, na łożysku powietrznym, o wysokiej wydajności energetycznej, rozdzielczość od 0,25 cm<sup>-1</sup> (0,20 cm<sup>-1</sup> bez anodyzacji), beamsplitter KBr 6 000–400 cm<sup>-1</sup>, detektor DTGS (deuterowany siarczan trigliceryny) 10 000–150 cm<sup>-1</sup>.

Przystawka odbiciowa ATR firmy Spike zawierała kryształ ZnSe o długości 6 cm i szerokości 1 cm. Kryształ (ZnSe) myto przed użyciem wodą destylowaną oraz etanolem [30].

W celu walidacji pomiarów FTIR dane spektroskopowe porównano z danymi pochodzącymi z metody chromatografii gazowej GC. Próbkę do chromatografii przygotowano według zmodyfikowanej metody IDF 1992 (International Dairy Federation) [12]. Ekstrakcję tłuszczu z mleka kobiecego prowadzono według metody Rösego-Gotlieba z modyfikacją Krelowskiej-Kułas (metoda ekstrakcyjno-wagowa) [17]. Zmierzone objętość reszty dziennej próbki mleka kobiecego. Przeniesiono do kolby, dodano 30 ml acetonu oraz 30 ml eteru naftowego, zlano wierzchnią warstwę po ekstrakcji. Warstwę odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Przeniesiono do wcześniej zważonego naczynka i całość zważono na wadze analitycznej. Z naważek tłuszczu mleka kobiecego po ekstrakcji odmierzone 0,5 g tłuszczu do kolby stożkowej, dodano 1 ml standardu wewnątrz-

nego – detrakontan ( $1 \text{ mg/cm}^3$ ) oraz 50 ml 2 M roztworu KOH w metanolu. Mieszaninę poddano zmydłaniu w łaźni wodnej w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 1 godz. Po zmydłaniu próby schłodzono do temperatury  $40^\circ\text{C}$ . Następnie w rozdzielaczu dodano 50 ml wody destylowanej i prowadzono ekstrakcję 25 ml eteru dietylowego. Próbkę energicznie wytrząsano przez 1 min. Warstwę wodną przeniesiono do drugiego rozdzielacza i prowadzono kolejną ekstrakcję za pomocą 25 ml eteru dietylowego. Ekstrakcję eterem powtórzono trzykrotnie. Następnie połączone ekstrakty eterowe przepłukano pięciokrotnie wodą destylowaną i przesączono przez sączek z 25 g bezwodnego siarczanu sodu. Rozpuszczalnik odparowano w rotacyjnej wyparce próżniowej. Otrzymany ekstrakt rozpuszczono w mieszaninie heksan-izopropanol (93:7) i poddano analizie chromatograficznej. Analizę cholesterolu metodą GC wykonano przy użyciu aparatu PU-4600 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny FID. Analizę prowadzono na kolumnie szklanej ( $1 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ ) opłaszczonej nośnikiem Chromosorb W (HP) 80/100. Gazem nośnym był argon o przepływie  $50 \text{ ml/min}$ , temperatura detektora wynosiła  $300^\circ\text{C}$ , temperatura dozownika zaś  $290^\circ\text{C}$ .

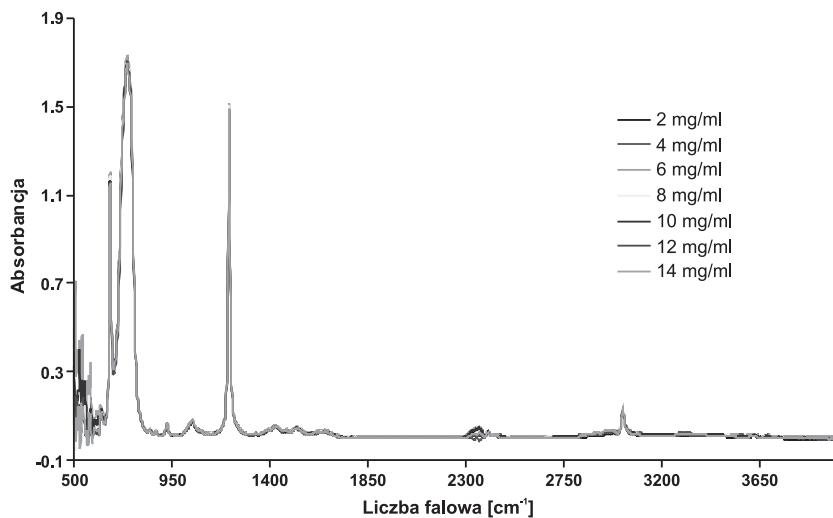
## WYNIKI I Dyskusja

### *Kalibracja metody*

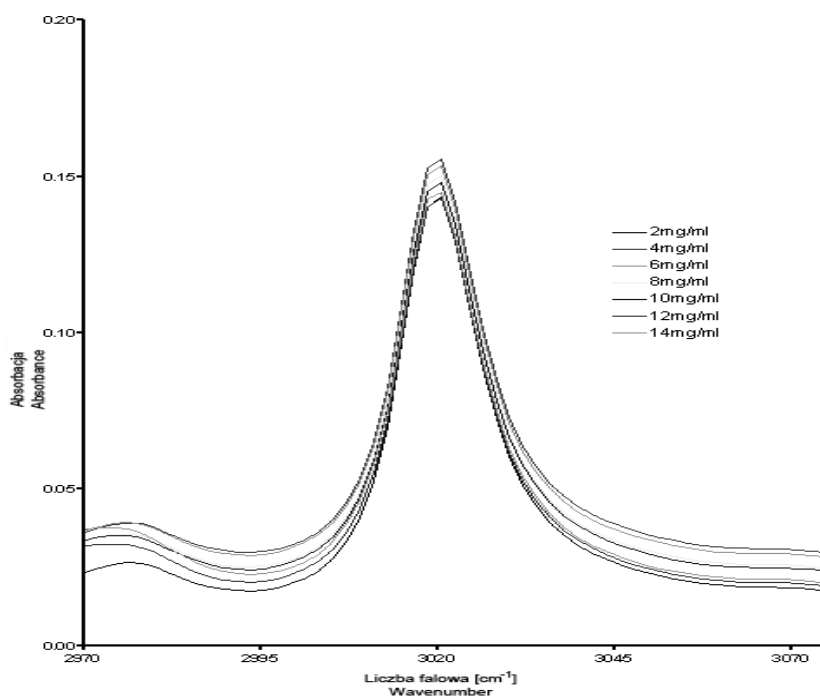
Widma FTIR-ATR standardów stężeniowych cholesterolu w zakresie od 2 do  $14 \text{ mg/ml}$  co  $2 \text{ mg/ml}$  przedstawia rysunek 1. Powiększony region charakterystyczny dla cholesterolu przedstawiono na rysunku 2. Na podstawie standardów stężeniowych sporządzono krzywe kalibracyjne metody FTIR-ATR: zależności absorbancji (dla wybranych liczb falowych) lub zależności pola powierzchni pod pasmem AUC (Area Under Curve) od stężenia.

Kalibracja polegała na określeniu absorbancji precyzyjnie przygotowanych wzorców cholesterolu na podstawie wysokości lub powierzchni pasm z zakresu  $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ . Obszar ten związany z asymetrycznymi i symetrycznymi drganiem grup  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  jest uważany za diagnostyczny obszar IR do analizowania cholesterolu [21].

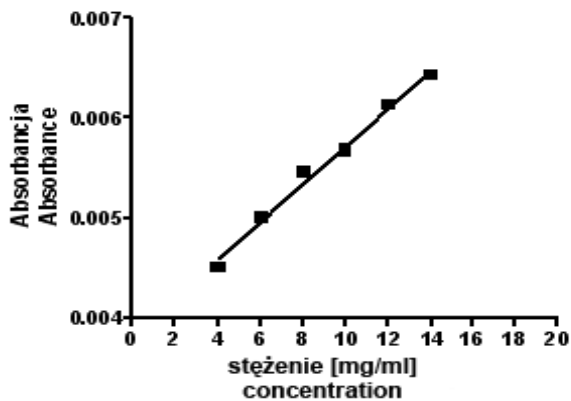
Jednakże te wibracje są charakterystyczne dla wielu związków i stanowią bazę do badania np. olejów [18], tłuszczów zwierzęcych, zafałszowań ciast, czekolady [28]. Zatem analiza jednego składnika w układach wieloskładnikowych musi być poprzedzona wykonaniem precyzyjnych krzywych kalibracyjnych. Wykresy absorbancji przy liczbach falowych  $2800$  oraz  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , a także pola powierzchni pod pasmem w funkcji stężenia cholesterolu przedstawiono na rysunkach 3, 4, 5. Do obliczeń zawartości cholesterolu zastosowano głównie pola powierzchni pod pasmem.



Rys. 1. Widmo FTIR-ATR standardów stężeniowych cholesterolu od 2 do 14 mg/ml co 2 mg/ml  
 Fig. 1. FTIR-ATR spectra of cholesterol standards at different concentration ranging from 2 to 14 mg/ml at intervals of 2 mg/ml

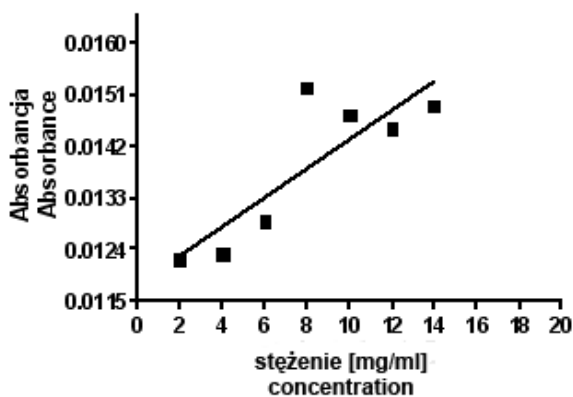


Rys. 2. Widmo FTIR-ATR standardów stężeniowych cholesterolu od 2 do 14 mg/ml co 2 mg/ml. Powiększony region 2900–3100  $\text{cm}^{-1}$   
 Fig. 2. FTIR-ATR spectra of cholesterol standards at different concentration ranging from 2 to 14 mg/ml at intervals of 2 mg/ml. Extended region between 2900–3100  $\text{cm}^{-1}$



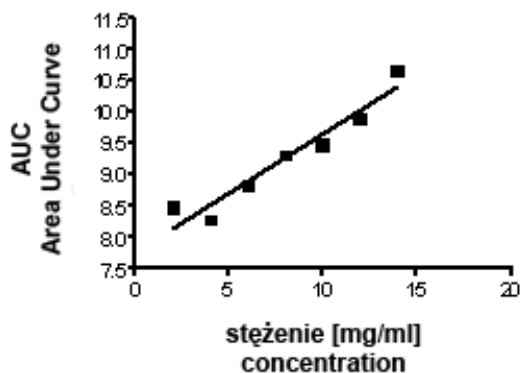
Rys. 3. Krzywa cechowania metody FTIR-ATR przy częstotliwości 2 800  $\text{cm}^{-1}$ . Poziom dopasowania  $r^2=0,9892$

Fig. 3. Calibration plot of FTIR-ATR method using the peak at 2 800  $\text{cm}^{-1}$ . Coefficient of determination  $r^2=0,9892$



Rys. 4. Krzywa cechowania metody FTIR-ATR przy częstotliwości 3 199  $\text{cm}^{-1}$ . Poziom dopasowania  $r^2=0,7176$

Fig. 4. Calibration plots of FTIR-ATR method using the peak at 3 199  $\text{cm}^{-1}$ . Coefficient of determination  $r^2=0,7176$



Rys. 5. Krzywa cechowania metody FTIR-ATR regionu 2 800–3 200  $\text{cm}^{-1}$ : pole powierzchni pod pasmem (AUC). Poziom dopasowania  $r^2=0,9303$

Fig. 5. Calibration plot of FTIR-ATR method using the region from 2 800 to 3 200  $\text{cm}^{-1}$ : area under curve (AUC). Coefficient of determination  $r^2=0,9303$

Nawet najbardziej precyzyjne krzywe kalibracyjne nie dadzą odpowiedzi na pytanie, jak przeprowadzać analizę ilościową jednego składnika w skomplikowanych układach. W tym celu potrzebna jest walidacja metody.

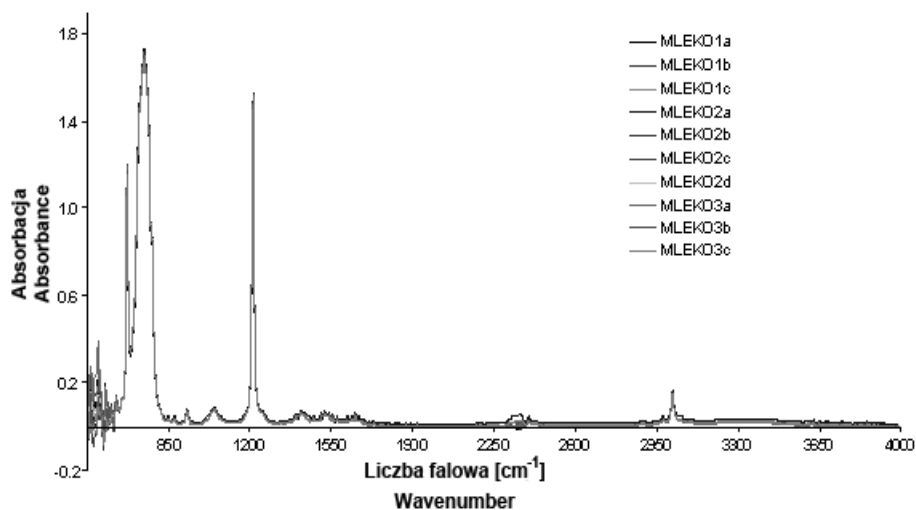
#### *Walidacja metody*

Dalekosiężnym celem przeprowadzonych badań jest opracowanie prostej, taniej, szybkiej metody analizy składu chemicznego produktów mlekozastępczych dla niemowląt oraz przede wszystkim mleka matek karmiących. Głównym zadaniem jest opracowanie takiej metody, która pozwalałaby na badanie materiału jak najmniej przetworzonego. Należy sądzić, że metoda FTIR-ATR powinna bardzo dobrze nadawać się do tego celu. Istnieje jednak konieczność walidacji tej metody. Najważniejszym etapem było opracowanie metody przygotowania próbek, która pozwoliłaby na przeprowadzenie badań za pomocą FTIR oraz chromatografii gazowej jako metody referencyjnej. Próbkę musiały być poddane obróbce chemicznej, gdyż „surowy” materiał nie może być zastosowany w innych analizach, m.in. z zastosowaniem chromatografii gazowej.

Przykładowe widmo FTIR-ATR wybranych produktów dla niemowląt przedstawiono na rysunku 6. Powiększony region charakterystyczny dla cholesterolu zaprezentowano na rysunku 7.

Stężenie cholesterolu w mleku modyfikowanym dla niemowląt uzyskane metodą FTIR-ATR przedstawiono w tabeli 1.

Dane dotyczące poziomu cholesterolu w produktach dla niemowląt uzyskane metodą chromatografii gazowej zaprezentowano w tabeli 2.

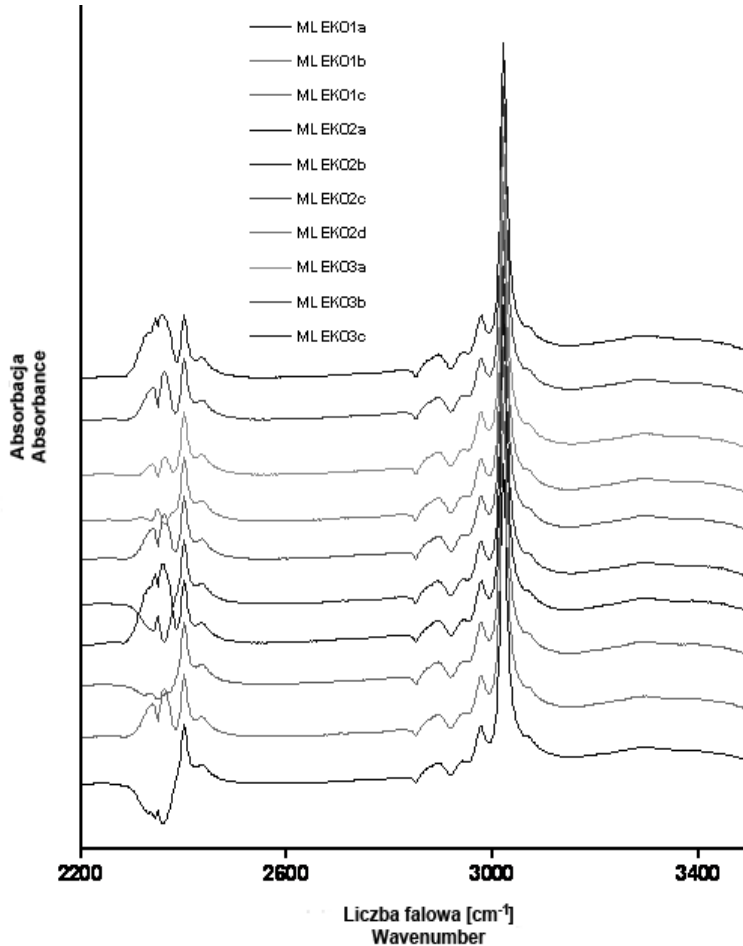


Rys. 6. Widma FTIR-ATR produktów mlekozastępczych dla niemowląt wybranego producenta  
 Fig. 6. FTIR-ATR spectra of infant formulas from chosen producer

Uzyskane wyniki pokazują, iż spektroskopia FTIR może być z powodzeniem używana do analizy ilościowej produktów mlekozastępczych stosowanych do karmienia niemowląt. Przedział stężeń cholesterolu w produktach dostępnych w punktach handlowych w Olsztynie wyznaczony za pomocą FTIR-ATR wynosił od 7,23 do 13,08 mg/100 ml. Przedział ten zawiera stężenie cholesterolu ( $7,3 \pm 9,1$  mg/100 ml) uzyskane metodą HPLC dotyczące produktów mlekozastępczych dostępnych na rynku włoskim [26]. Niestety, autorzy nie zweryfikowali swoich wyników za pomocą innych metod odwoławczych.

Stężenia cholesterolu uzyskane przy zastosowaniu chromatografii gazowej są niższe od stężeń uzyskanych za pomocą spektroskopii FTIR-ATR. Progi czułości obu metod są różne. Ponadto pomimo bardzo zbliżonych procedur przygotowawczych próbek do analiz te same próbki nie mogą być badane z podobną precyzją. Metoda chromatograficzna wymagała wstępnej ekstrakcji tłuszczu z produktów mlekozastępczych, natomiast do analiz spektroskopowych w podczerwienu wykorzystywano próbki produktów poddawanych mniejszej obróbce chemicznej. Kolejne etapy, m.in. saponifikacja, prowadzone były w podwyższonej temperaturze, niemniej jednak różniące się pomiędzy metodami. Procedury przygotowawcze do analiz FTIR są stosunkowo proste i nie wymagają tylu chemicznych obróbek materiału badanego. Docelowo najkorzystniejsze byłoby zbadanie próbek produktów mlekozastępczych bez wcześniejszej obróbki chemicznej, jednak taka analiza wymaga jeszcze dalszego opracowania.

Wydaje się, że pewne różnice w przygotowaniu próbek do badań FTIR oraz innych metod odwoławczych, głównie chromatograficznych, mogą być jedną z przyczyn rozbieżności analizy ilościowej wielu elementów żywności. Na przykład wyniki oznaczenia tłuszczu metodą FTIR w majonezach różniły się od wartości otrzymanych metodami ekstrakcyjnymi [10].



Rys.7. Widmo FTIR-ATR produktów mlekozastępczych dla niemowląt. Powiększony obszar 2 200–3 500 cm<sup>-1</sup>

Fig. 7. FTIR-ATR spectrum of infant formulas. Enlarged region from 2 200–3 500 cm<sup>-1</sup>

W przekonaniu autorów badania te są bardzo potrzebne, gdyż brakuje informacji o zawartości cholesterolu na opakowaniach produktów mlekozastępczych. Podjęty temat badawczy wymaga kontynuacji. Jednym z najważniejszych zadań jest precyzyjne określenie odpowiednich miejsc diagnostycznych do oznaczania cholesterolu w produktach mlekozastępczych. Jak pokazano w pracy, obszar 2 800 cm<sup>-1</sup>–3 200 cm<sup>-1</sup> jest właściwy do oznaczania cholesterolu. Jednak jak już wspomniano, powinien być stosowany z dużą ostrożnością w badaniach tzw. produktów pełnych, bez obróbki chemicznej, gdyż jest charakterystyczny dla wielu innych składników tych produktów.

Cytowana praca Scopeseigo i wsp. [26] wskazuje również na trudności stosowania metod chromatograficznych do wyznaczania stężenia cholesterolu w produktach mlekozastępczych. Oprócz cholesterolu, którego niepewność wyznaczenia stężenia przewyższyła jego wartość, autorzy określili również stężenie 7-ketocholesterolu. Wartość ta wynosiła  $3,6 \pm 3,9 \mu\text{g/g}$  lipidów. I tym razem niepewność pomiaru przewyższa wyznaczoną wartość stężenia.

Prezentowane badania pokazują, że metoda FTIR-ATR jest znacznie szybsza, bardziej ekonomiczna w porównaniu ze standardowymi metodami oznaczania cholesterolu.

Tabela 1

Table 1

Zawartość tłuszczu oraz cholesterolu w próbkach produktów mlekozastępczych dla niemowląt uzyskana dzięki metodzie FTIR-ATR  
Content of fat and cholesterol in infant formula samples determined by FTIR-ATR analysis

Numer próbki Sample code	Zawartość tłuszczu [g/ 100 ml] Fat content	Cholesterol [mg/100 ml] Cholesterol content	Choleste- rol średnia [mg/100 ml] Mean choleste- rol concentra- tion	Odchylenie standardowe SD Standard Deviation SD	Współczynnik zmienności Variation coefficient
MLEKO1a	3,6	8,56	9,30	0,86	9,20
MLEKO1b	3,6	9,11			
MLEKO1c	3,6	10,23			
MLEKO2a	3,2	13,08	9,51	2,44	25,69
MLEKO2b	3,2	8,71			
MLEKO2c	3,2	8,67			
MLEKO2d	3,2	7,56			
MLEKO3a	3,0	7,63	8,37	0,66	7,93
MLEKO3b	3,0	8,92			
MLEKO3c	3,0	8,55			
MLEKOX1a	3,5	7,36	7,92	0,63	7,96
MLEKOX1b	3,5	7,81			
MLEKOX1c	3,5	8,61			
MLEKOY2a	3,1	7,23	7,46	0,20	2,67
MLEKOY2b	3,1	7,62			
MLEKOY2c	3,1	7,52			
MLEKOZ3a	3,1	8,99	8,68	0,48	5,49
MLEKOZ3b	3,1	8,92			
MLEKOZ3c	3,1	8,13			



Zawartość tłuszczu oraz cholesterolu w próbkach produktów mlekozastępczych dla niemowląt uzyskana metodą chromatografii gazowej  
Content of fat and cholesterol in infant formula samples determined by gas chromatography

Numer próbki Sample code	Zawartość tłuszczu [g/100 ml] Fat content	Cholesterol [mg/100 ml] Cholesterol content	Cholesterol średnia [mg/100 ml] Mean cholesterol concentration	Odchylenie standardowe SD Standard Deviation SD	Współczynnik zmienności Variation coeffi- cient
MLEKO1a	3,6	1,90	1,49	0,58	38,74
MLEKO1b	3,6	1,08			
MLEKO2a	3,2	1,36	4,03	3,77	93,53
MLEKO2c	3,2	6,70			
MLEKOX1a	3,5	4,62	5,29	0,81	15,23
MLEKOX1b	3,5	6,18			
MLEKOX1c	3,5	5,05			
MLEKOY2a	3,1	4,91	5,70	1,10	19,39
MLEKOY2b	3,1	6,48			

Wstępne badania wskazują, że efektywną analizę zawartości cholesterolu można przeprowadzić, analizując obszar  $2\ 200\text{ cm}^{-1}$ – $2\ 500\text{ cm}^{-1}$  (rys. 7). W obszarze tym występują maksima absorpcji centrowane na  $2\ 400$  oraz  $2\ 450\text{ cm}^{-1}$ . Pierwsze z nich odpowiada maksimum absorpcji czystego cholesterolu w chloroformie [5]. Jednak ze względu na nakładanie się w tym obszarze bardzo silnego pasma absorpcyjnego dwutlenku węgla, odseparowanie wkładu cholesterolu jest trudne (rys. 7). Prace nad tym zagadnieniem są w toku.

## WNIOSKI

1. Spektroskopia FTIR-ATR z powroźdzeniem może być stosowana do analizy ilościowej produktów mlekozastępczych stosowanych do karmienia niemowląt.

2. Stwierdzono, że FTIR-ATR pozwala na stosunkowo precyzyjne oznaczanie zawartości cholesterolu w preparatach mlekozastępczych dla niemowląt (uzyskano dobry poziom niepewności pomiarowych).

3. Stwierdzono, że metoda FTIR-ATR jest znacznie szybsza, bardziej ekonomiczna w porównaniu ze standardowymi metodami oznaczania cholesterolu.

4. Ze względu na troskę o zdrowie dzieci badania dotyczące zawartości cholesterolu (oraz innych składników) w komercyjnych substytutach będą prowadzone.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Alonso L., Lozada L., Fontecha J., Juirez M., 1995. Determination of Cholesterol in Milk Fat by Gas Chromatography with Direct Injection and Sample Saponification. *Chromatographia*, 41(1/2), 23–28.
- [2] Arsov Z., Quaroni L., 2008. Detection of lipid phase coexistence and lipid interactions in sphingomyelin/cholesterol membranes by ATR-FTIR spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1778, 880–889.
- [3] Bachman K.C., Lin J.H., Wilcox C.J., 1976. Sensitive colorimetric determination of cholesterol in dairy products. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 59(5), 1146–1149.
- [4] Bosch A., Miñán A., Vescina C., Degrossi J., 2008. Rapid Identification of Nonfermenting Gram-Negative Bacteria Isolated from Sputum Samples of Cystic Fibrosis Patients by FTIR Spectroscopy. *J. Clin. Microbiol.*, 10.1128/JCM.02267-07.
- [5] Channa Naseem A., Khand Fateh D., 2008. Bhangar Muhammad Iqbal: Analysis of human gallstones by FTIR. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 12(3), 552–560.
- [6] El Hattab N., Daghbouche Y., El Hattab M., Piovetti L., Garrigues S., De la Guardia M., 2006. FTIR-determination of sterols from red alga *Asparagopsis armata*: Comparative studies with HPLC. *Talanta*, 68, 1230–1235.
- [7] Gartner L.M., Morton J., Lawrence R.A., Naylor A.J., O'Hare D., Schanler R.J., Eidelman A.I., 2005. American Academy of Pediatrics, Section on Breastfeeding: Breastfeeding and the use of human milk. *Pediatrics*, 115(2), 496–506.
- [8] Gillies M.T., 1974. Shortening, margarine and food oils, USA: Noyes Data Corporation, 65–133.
- [9] Góra-Gębka M., Plata-Nazar K., Delińska-Galińska A., Gruszczyńska I., 2008. Karmienie naturalne, [w:] *Mleko Kobięce – aktualny stan wiedzy*. Szlagatyś-Sidorkiewicz A., Brodzicki J. (red.). Wyd. Adam Marszałek, Toruń.
- [10] Gruczyńska E., Faszczka E., Koczom P., Kowalski B., 2005. Oznaczanie zawartości tłuszczu i wody w majonezach metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. *Powszechny Towarzystwo Technologów Żywności. Żywność – Nauka, Technologia, Jakość*, 2 (43), 95–107.
- [11] Guillen M.D., Cabo N., 1997. Characterization of edible oils and lard by FTIR: Relationship between composition and frequency of concrete bands in the fingerprint region. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 74, 1281–1286.
- [12] International Dairy Federation IDF Standard, 1992. Milk fat and milkfat products determination of cholesterol content., 159.
- [13] Jensen R.G., 1988. *The Lipids of Human Milk*. CRC Press, Boca Raton, 43–63.
- [14] Koletzko B., Akerblom H., Dodds P.F., Ashwell M. (Hrsg.), 2005. Early nutrition and its later consequences: New opportunities. New York, Springer Publishers. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 569, 1–237.
- [15] Koletzko B., 2005. Developmental origins of adult disease: Barker's or Dörner's hypothesis? *Am. J. Hum. Biol.*, 17, 381–382.
- [16] Kowalewska-Kantecka B., 2007. Karmienie pokarmem matki złotym standardem żywienia noworodków i niemowląt. *Pediatra Współczesna. Gastroenterologia, Hepatologia i Żywnienie Dziecka*, 9(1), 65–68.
- [17] Krelowska-Kułas M., 1993. *Badanie jakości produktów spożywczych*. Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne. Warszawa.
- [18] Lai Y.W., Kemsley E.K., Wilson R.H., 1995. Quantitative analysis of potential adulterant of extra virgin olive oil using IR spectroscopy. *Food Chemistry*, 53, 95–98.

- [19] Lonnerdal B., 2000. Breast Milk: A Truly Functional Food. *Nutrition*, 7/8, 509–511.
- [20] Maduco C.O., Park Y.W., 2007. Modification of fatty acid and sterol composition of caprine milk for use as infant formula. *International Dairy Journal*, 17, 1434–1440.
- [21] Paradkar M., Irudayaraj J., 2002. Determination of cholesterol in dairy products using infrared techniques: FTIR spectroscopy. *International Journal of Dairy Technology*, 55 (3), 127–132.
- [22] Pawlus B., Loniewska B., Kordek A., 2004. Mleko ludzkie – tkanka obronna i immunomodulująca. *Żywnienie człowieka i metabolizm*, 30 (4), 363–368.
- [23] Piotrowska-Jastrzębska J., Sidor K., Piotrowska-Depta M.J., 2001. Aspekty medyczne i społeczne karmienia piersią na świecie i w Polsce. *Klin. Pediatr.*, 3, 321–324.
- [24] Pokorska-Lis G., Tokarz A., Żytyńska-Daniluk J., Bogucka A., Daniluk M., Koprowska E., 2007. Zawartość azotanów w mleku kobiet karmiących w powiązaniu z dietą i innymi czynnikami. *Bromatologia i chemia toksykologiczna*, 40(4), 421–428.
- [25] Reiser R., Sidelman Z., 1972. Control of serum cholesterol homeostasis by cholesterol in the milk of the suckling rat. *J. Nutr.*, 102(8), 1009–1016.
- [26] Scopesi F., Zunin P., Mazzella M., Testa M., Boggia R., Eevangelisti F., Serra G., 2002. 7-keto-cholesterol in human and adapted milk formulas. *Clinical Nutrition*, 21(5), 379–384.
- [27] Skrajnowska D., 2006. Mleko kobiece – korzyści i zagrożenia dla dziecka. *Bromatologia i chemia toksykologiczna*, 2, 165–171.
- [28] Syahariza Z.A., Che Man Y.B., Selamat J., 2005. Detection of lard adulteration in cake formulation by FTIR spectroscopy, *Analytical, Nutritional and Clinical Methods. Food Chemistry*, 92, 365–371.
- [29] Szlagatys-Sidorkiewicz A., Brodzicki J., Góra-Gębka M., Radys W., Sikorska-Wiśniewska G., 2008. Składniki odżywcze pokarmu kobiecego, [w:] *Mleko kobiece – aktualny stan wiedzy*. Szlagatys-Sidorkiewicz A., Brodzicki J. (red.). Wyd. Adam Marszałek, Toruń.
- [30] Umemura J., Cameron D.G., Mantsch H.H., 1980. A Fourier transform infrared spectroscopic study of the molecular interaction of cholesterol with 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine. *Biochim. Biophys. Acta*, 602, 32–44.



# **WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE PRODUKTÓW MLEKOZASTĘPCZYCH PRZEZNACZONYCH DO ŻYWIENIA NIEMOWLĄT W WIEKU 0–4 MIESIĘCY**

Millena Ruszkowska

## **WPROWADZENIE**

Trwająca od kilku lat promocja ekologicznego, czyli zgodnego z naturą, stylu życia uświadamia, jak ważny dla rozwoju niemowlęcia jest pokarm matki.

Matczyne mleko stało się zdrową normą, a publiczne karmienie piersią nie wiąże się już ze stresem. Jednak nie zawsze udaje się młodym mamom przebrnąć przez trud karmienia piersią – wówczas decydują się one na preparaty mlekozastępcze. Przyczyny przejścia na karmienie produktami mlekozastępczymi bywają różne: brak pokarmu, złeczone dokarmianie, depresja poporodowa, konieczność powrotu do pracy zawodowej lub po prostu wygoda matki. Układ pokarmowy małego dziecka nie jest jeszcze w pełni rozwinięty i nie radzi sobie z trawieniem zwykłego mleka krowiego. Dlatego specjalnie dla niemowląt, jak i małych dzieci stworzone zostały preparaty mlekozastępcze.

Współczesne produkty mlekozastępcze nie tylko zaspokajają głód noworodka, ale również wspomagają jego układy odpornościowy i trawienny, a także korzystnie wpływają na rozwój mózgu. Początkowe preparaty mlekozastępcze (przeznaczone dla niemowląt w pierwszych 4 miesiącach życia) powinny charakteryzować się, w porównaniu z mlekiem krowim, obniżoną zawartością białka, zmienionym stosunkiem białek serwatkowych do kazeinowych, z tym że tłuszcz zwierzęcy zastępowany jest roślinnym, a zawartość składników mineralnych i witamin dostosowana do wieku dziecka. Producenci dążą do tego, aby mleko modyfikowane było jak najbardziej zbliżone składem do mleka matki. W związku z tym na rynku oferowana jest duża liczba rodzajów preparatów mlekozastępczych dla niemowląt, które powinny być bezpieczne pod względem zdrowotnym i cechować się wysoką wartością odżywczą. O wyróżnikach jakościowych i trwałości przechowalniczej decydują zmiany fizykochemiczne determinowane aktywnością wody i poziomem wilgotności produktu.

Stąd celem podjętych badań było porównanie właściwości sorpcyjnych dwóch angielskich i jednego polskiego preparatu mlekozastępczego dla niemowląt w wieku 0–4. miesiąca oraz instrumentalna ocena barwy badanych produktów w czasie przechowywania.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły trzy produkty mlekozastępcze przeznaczone do początkowego żywienia niemowląt, SMA (I) i Cow&Caw (II) – produkcji angielskiej i preparat Enfamilk (III), zakupiony na rynku polskim. Wybór materiału badawczego uwarunkowany był popularnością produktów mlekozastępczych na rynkach angielskim i polskim.

W badanych produktach oznaczono zawartość wody metodą suszenia w temperaturze 105°C przez 4 godz. [6] oraz aktywność wody w aparacie AquaLab Seria 3 model TE, w temp. 30 ± 1°C.

Zakładając, że podstawą charakterystyki produktów higroskopijnych jest izoterma sorpcji pary wodnej, wyznaczono przebieg izoterm dla badanych produktów mlekozastępczych, metodą statyczno-eksykatorową. Badane produkty I, II i III pobrane bezpośrednio z opakowania umieszczano w ekzykatorach. Jako czynniki higrostatyczne zastosowano nasycone roztwory soli [5, 8, 10]. Produkty przechowywano w warunkach stałej wilgotności względnej dla  $0,07 \leq a_w \leq 0,92$ , przez 45 dni, w temp. 30 ± 1°C. Następnie próbki ważono i mierzono aktywność wody. W higrostatkach o aktywnościach wody powyżej 0,6 umieszczono tymol krystaliczny, w celu ochrony przed rozwojem mikroflory. Czas wyznaczania izotermi determinowany był okresem przydatności produktu do spożycia po otwarciu opakowania. Na podstawie początkowej masy produktu oraz zmian jej zawartości w czasie – obliczono równowagowe zawartości wody i wykreślono izotermie sorpcji. Wszystkie pomiary i oznaczenia właściwości higroskopijnych badanych produktów mlekozastępczych wykonywano trzykrotnie.

Tabela 1

Table 1

Oryginalna i uproszczona forma równania izotermi sorpcji oraz równoznaczne oznaczenia  
Original and simplified form of equations of sorption isotherms and tantamount to a sign

Autorzy oraz oryginalna postać liniowa równania The authors and the original form of linear equations	Uproszczona forma równania A simplified form of equation	Równoznaczne oznaczenia			
		Aktyw. wody $a_w$ Water activity	Zawart. wody X Water content	Kąt nachyl. prostej The angle of the slope	Punkt przecięcia The intersection
Brunauer, Emmett i Teller (BET) $\frac{p}{(V(p_0-p))} = \frac{1}{V_m C_{\text{energ}}} + \frac{C_{\text{energ}} - 1}{V_m C_{\text{energ}}} \cdot \frac{p}{p_0}$	$a_w / (X(1-a_w)) = ca_w + e$	$p/p_0$	V	$(C-1)/(V_m C)$	$1/(V_m C)$
Guggenheim, Anderson, De Boer (GAB) $\frac{V}{V_m} = \frac{CkA_w}{(1 - kA_w)(1 - kA_w + CkA_w)}$	$\frac{A_w}{V} = aA_w^2 + bA_w + c$	$A_w$	V	–	–

gdzie: a – adsorpcja, [g/g];  $a_w$  – aktywność wody [-]; v – równowagowa zawartość wody [g/g];  $v_m$  – zawartość wody w monowarstwie [g/g]; k – stała;  $c_{\text{energ}}$  – stała energetyczna [kJ•mol<sup>-1</sup>].  
where: a – adsorption, [g/g];  $a_w$  – water activity [-]; v – equilibrium water content [g/g];  $v_m$  – monolayer water content [g/g]; k – constant;  $c_{\text{energ}}$  – constant energy [kJ•mol<sup>-1</sup>]

W celu opracowania uzyskanych wyników badań użyto programów komputerowych z pakietu Microsoft Excel 7.0, Jandel-Table Curve 2D v 5.01. Do matematycznej interpretacji przebiegu izoterm sorpcji pary wodnej zastosowano równanie BET (tab. 1) [3, 4] w zakresie aktywności wody  $0,07 \leq a_w \leq 0,33$  oraz równanie GAB (tab. 1) [3, 4] w pełnym zakresie aktywności wody  $0,07 \leq a_w \leq 0,92$ .

Instrumentalną ocenę barwy wykonano przy użyciu kolorymetru Konica Minolta Cr 400/410. Modelem opisującym barwę był system  $L^* a^* b^*$ . W zastosowanym systemie pomiarowym  $L^*$  oznacza jasność, która jest wektorem przestrzennym, natomiast  $a^*$  i  $b^*$  są współrzędnymi trójchromatyczności, gdzie wartości dodatnie  $a^*$  odpowiadają barwie czerwonej, ujemne barwie zielonej, dodatnie  $b^*$  – żółtej, ujemne  $b^*$  – niebieskiej. Pomiar barwy przeprowadzono, pobierając materiał bezpośrednio z opakowania oraz po 45 dniach przechowywania w warunkach stałej wilgotności względnej dla  $0,07 \leq a_w \leq 0,98$  [9].

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Skład chemiczny, deklarowany przez producentów produktów mlekozastępczych na opakowaniu, wskazywał, że produkt angielski I charakteryzował się, w porównaniu z produktem polskim III, nieznacznie wyższą wartością energetyczną (tab. 1). Oceniając skład chemiczny produktów, stwierdzono, że preparat polski odznaczał się wyższą zawartością białek i niższą zawartością tłuszczu w porównaniu z produktami angielskimi I i II (tab. 2).

Tabela 2

Table 2

Skład chemiczny badanych produktów I, II i III deklarowany przez producenta na opakowaniu  
The chemical constitution of investigated products I, II and III, declared by the producer on the wrapping

Informacja żywieniowa Nutritional information	Produkt I Product	Produkt II Product	Produkt III Product
	Wartość odżywcza w 100 g proszku The food value into 100 g powder	Wartość odżywcza w 100 g proszku The food value into 100 g powder	Wartość odżywcza w 100 g proszku The food value into 100 g powder
Wartość energetyczna [kJ/kcal] Energetic value	281 /67	275 /66	280 /66
Białko [g] – Protein	1,4	1,3	1,65
Węglowodany [g] – Carbohydrates	7,3	7,3	6,9
Tłuszcz [g] – Fat	3,6	3,5	3,5

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own correlation

Na podstawie przeprowadzonej oceny produktów pobranych bezpośrednio z opakowania stwierdzono, że wyższą początkową wilgotnością i aktywnością wody charakteryzował się produkt polski (III) (tab. 3). Badane angielskie produkty mlekozastępcze

I i II cechowały się nieznaczną różnicą początkowej zawartości wody w produkcie (tab. 3), najniższą aktywność wody miał produkt I (tab. 3).

Zmiany wilgotności i aktywności wody w badanych preparatach mlekozastępczych I, II i III w czasie przechowywania zaprezentowano w tabeli 4. Na podstawie wartości aktywności wody po 45 dniach przechowywania preparatów mlekozastępczych stwierdzono, że badane produkty nie osiągnęły stanu równowagi wilgotnościowej z otaczającą atmosferą (tab. 4).

Tabela 3

Table 3

Wilgotność i aktywność wody badanych produktów I, II i III, pobranych bezpośrednio z opakowania <sup>a)</sup>  
Water content and water activity of investigated products I, II and III, taken directly from packages <sup>a)</sup>

Produkt Product	Wilgotność [g 100 g s.s. <sup>-1</sup> ] Moisture concent [g 100 g d.m. <sup>-1</sup> ]	Aktywność wody (-) Water activity (-)
I	1,74 (±0,03)	0,155 (±0,02)
II	1,78 (±0,01)	0,171 (±0,01)
III	2,92 (±0,02)	0,221 (±0,01)

<sup>a)</sup> Wartości średnie, ± odchylenia standardowe z trzech powtórzeń – mean values, ± standard deviations calculated for the three replications

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own correlation

W preparatach angielskich I i II, w środowisku o  $a_w = 0,44-0,53$ , otrzymane wartości zawartości i aktywności wody wskazywały na zachodzący w nich proces krystalizacji laktozy (tab. 4). Uwolniona w wyniku tego procesu woda mogła zakłócić osiągnięcie stanu równowagi wilgotnościowej między wilgotnością badanych produktów mlekozastępczych a aktywnością otaczającej atmosfery (tab. 4). Z przeprowadzonych badań wynika, iż obniżenie wilgotności równowagowej w badanych produktach, towarzyszące procesowi krystalizacji laktozy, jest procesem stopniowym i następuje przy równoczesnym podwyższeniu aktywności wody w badanych produktach (tab. 4). Na podstawie otrzymanych zawartości i aktywności wody stwierdzono, że w produkcie polskim III nie zachodzi proces krystalizacji laktozy objawiający się zmniejszeniem zawartości wody w środowisku o  $a_w = 0,44-0,53$ . Jednocześnie produkt III, charakteryzujący się największą początkową zawartością i aktywnością wody, po 45 dniach przechowywania osiągnął najwyższą zawartość i aktywność wody (tab. 4), w porównaniu z produktami angielskimi I i II.

Izotermy sorpcji wody badanych produktów mlekozastępczych I, II i III przedstawione na rysunku 1 wykazywały przebieg zgodny z izotermą typu II, w klasyfikacji Brunauera, charakterystyczną dla produktów białkowych [3, 4, 7]. W badanych preparatach dla niemowląt I i II stwierdzono zbliżony przebieg izoterm (rys. 1). Kształt uzyskanych izoterm badanych produktów angielskich I i II charakteryzował się obniżeniem poziomu wilgotności równowagowych w zakresie aktywności wody  $a_w = 0,44-0,53$  (rys. 1).



Obniżenie poziomu wilgotności równowagowych wynikało z zachodzących przemian fazowych laktozy, jej przejścia ze stanu amorficznego w krystaliczny.

Izoterma sorpcji pary wodnej produktu III charakteryzowała się wyższym przebiegiem, przy stałej temperaturze pomiaru  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , osiągając wyższe wartości równowagowej zawartości wody w badanym produkcie. Można zatem przypuszczać, że różnica w przebiegu izotermy sorpcji produktu III determinowana była większą zawartością składnika hydrofilowego, jakim są białka (tab. 2).

Tabela 4

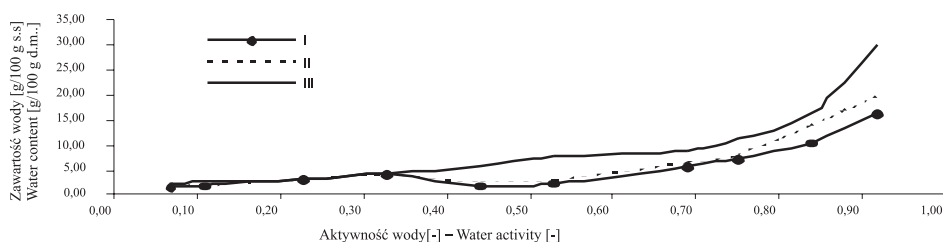
Table 4

Wilgotność i aktywność wody produktów I, II, i III, po upływie 45 dni przechowywania<sup>a)</sup>  
Water content and water activity of investigated products I, II and III after 45 storage days<sup>a)</sup>

$a_w$	Produkt I Product		Produkt II Product		Produkt III Product	
	Wilgotność [g (100 g s.s.) <sup>-1</sup> ] Moisture concent [g(100g d.m.) <sup>-1</sup> ]	Aktyw- ność wody (-) Water activity (-)	Wilgotność [g(100 g s.s.) <sup>-1</sup> ] Moisture concent [g(100 g d.m.) <sup>-1</sup> ]	Aktyw- ność wody (-) Water activity (-)	Wilgotność [g(100 g s.s.) <sup>-1</sup> ] Moisture concent [g(100 g d.m.) <sup>-1</sup> ]	Aktyw- ność wody (-) Water activity (-)
0,07	1,49 (±0,02)	0,118	1,61 (±0,03)	0,135	2,36 (±0,03)	0,123
0,11	1,78 (±0,02)	0,153	1,87 (±0,01)	0,168	2,55 (±0,01)	0,150
0,23	3,06 (±0,18)	0,286	2,84 (±0,03)	0,266	3,25 (±0,04)	0,269
0,33	4,06 (±0,01)	0,313	3,87 (±0,04)	0,311	4,26 (±0,09)	0,315
0,44	1,91 (±0,12)	0,395	2,40 (±0,02)	0,402	5,66 (±0,11)	0,410
0,53	2,24 (±0,05)	0,478	2,90 (±0,05)	0,589	7,58 (±0,07)	0,476
0,69	5,60 (±0,19)	0,627	6,30 (±0,08)	0,643	8,80 (±0,07)	0,620
0,75	7,31 (±0,28)	0,700	7,79 (±0,02)	0,722	11,03 (±0,10)	0,702
0,84	10,33(±0,49)	0,818	13,83 (±0,18)	0,829	16,20 (±0,10)	0,785
0,92	16,37(±0,67)	0,877	19,71 (±1,88)	0,916	29,96 (±1,60)	0,918

<sup>a)</sup> Wartości średnie, ± odchylenia standardowe z trzech powtórzeń – mean values, ± standard deviations calculated for the three replications

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own correlation



Rys. 1. Izotermy adsorpcji wody produktów I, II i III w temp.  $30^\circ\text{C}$   
Fig. 1. Adsorption isotherms of products I, II and III at temp. of  $30^\circ\text{C}$

Do opisu izoterm sorpcji badanych produktów zastosowano równanie BET (tab. 1) w zakresie aktywności wody  $a_w = 0,07-0,33$  i równanie GAB (tab. 1). W tabeli 5 przedstawiono parametry obu równań: pojemność monowarstwy  $V_m$ , stałą energetyczną  $c$ , stałą  $k$  dla równania GAB oraz współczynnik determinacji  $R^2$ . Z danych literaturowych wynika, że równanie GAB może być użyte do opisu doświadczenia tylko wówczas, gdy stałe  $k$  i  $c$  tego równania zawierają się w następujących przedziałach:  $0,24 < k \leq 1$  i  $5,67 < c \leq \infty$  [2].

Na podstawie uzyskanych wyników (tab. 5) stwierdzono, że w przeprowadzonych badaniach warunek ten został spełniony.

Model BET najlepiej opisywał izotermę sorpcji wody w zakresie  $a_w = 0,07-0,33$ . Największą pojemnością monowarstwy wyznaczoną z modelu BET charakteryzowały się produkty I oraz II (tab. 4). Wyznaczone z modelu BET wartości pojemności monowarstwy były nieznacznie wyższe od początkowej zawartości wody w badanych produktach, oznaczonej tuż po otwarciu opakowania (tab. 3). W produkcie III wartość pojemności monowarstwy wyznaczona z modelu BET była na nieznacznie niższym poziomie od początkowej zawartości wody po otwarciu opakowania (tab. 3). Występujące różnice pomiędzy badanymi preparatami mlekozastępczymi I, II i III, w wielkości warstwy monomolekularnej  $V_m$ , mogły zapewne wynikać z minimalnej różnicy w składzie chemicznym badanych produktów. Prawdopodobnie produkty I i II ze względu na wyższą zawartość węglowodanów i zbliżoną zawartość białka (tab. 2) charakteryzowały się większą ilością warstwy monomolekularnej (tab. 5), wyznaczonej w zakresie aktywności wody  $a_w = 0,07-0,33$  za pomocą modelu BET (tab. 1).

Dla modelu GAB (tab. 1) największą wartością warstwy monomolekularnej charakteryzował się produkt III. Porównując uzyskane wartości współczynnika determinacji ( $R^2$ ), stwierdzono, że równanie GAB, ze względu na wysoką wartość współczynnika determinacji, najlepiej opisuje zjawisko sorpcji pary wodnej w produkcie III (tab. 5). W przypadku produktów angielskich I i II, wyższe wartości współczynnika determinacji uzyskano w przypadku zastosowania równania BET.

Tabela 5

Table 5

Parametry równania BET i GAB (tab. 1)  
The BET and GAB equation parameters

	Produkt I Product				Produkt II Product				Produkt III Product			
	$V_m$	$c$	$k$	$R^2$	$V_m$	$c$	$k$	$R^2$	$V_m$	$c$	$k$	$R^2$
BET (0,07-0,33)	3,47	7,59	–	0,992	2,97	11,43	–	0,982	2,91	34,11	–	0,963
GAB	1,90	59,01	0,96	0,970	2,29	18,90	0,96	0,971	3,03	36,67	0,976	0,995

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own correlation

Objaśnienia: – Explanatory notes:

$V_m$  – pojemność warstwy monomolekularnej [g /100 g s.s.] – Capacity of monolayer [g /100 g d.m.],  $c$  – stała energetyczna – constant energy,  $k$  – stała – constant,  $R^2$  – współczynnik determinacji – coefficient of determination

Tabela 6  
Table 6

Składowe barwy badanych produktów I, II i III  
Components of the color test of products I, II and III

Pomiar Measurement	$a_w$	Produkt I Product	Produkt II Product	Produkt III Product
L*	przed przechowywaniem befor storage	93,24	94,55	91,29
	0,07	91,94	94,80	91,71
	0,11	92,31	92,19	91,85
	0,22	93,26	95,44	89,27
	0,33	92,75	93,82	90,61
	0,44	85,42	91,63	86,89
	0,53	87,82	89,23	71,88
	0,69	84,49	86,31	64,02
	0,75	84,18	87,54	62,51
	0,84	82,16	84,41	59,67
a*	przed przechowywaniem befor storage	-3,85	-5,27	-1,41
	0,07	-3,80	-4,97	-1,29
	0,11	-3,75	-4,95	-1,26
	0,22	-3,75	-4,95	-1,29
	0,33	-3,56	-4,83	-1,43
	0,44	-1,07	-2,84	-1,06
	0,53	-0,27	-1,30	1,26
	0,69	0,13	0,60	5,00
	0,75	-0,11	0,14	5,24
	0,84	0,44	0,49	7,06
b*	przed przechowywaniem befor storage	17,25	18,26	18,39
	0,07	18,20	18,52	18,94
	0,11	17,46	18,65	19,20
	0,22	17,96	18,32	18,80
	0,33	17,92	18,31	19,50
	0,44	20,74	18,26	19,95
	0,53	22,72	20,79	29,98
	0,69	22,85	22,76	37,67
	0,75	22,34	20,61	37,27
	0,84	22,51	19,94	39,64
0,92	21,81	21,77	31,62	

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own correlation

Istotnym czynnikiem obniżającym jakość produktów mlekozastępczych dla niemowląt podczas przechowywania jest proces nieenzymatycznego brązowienia.

Wizualna ocena barwy zależy od wielu czynników, np. od czułości wzroku oceniającego [7], natomiast instrumentalny pomiar barwy cechuje się przewagą nad oceną wizualną przede wszystkim ze względu na większą powtarzalność [10].

Zmiany wartości współrzędnych  $a^*$  i  $b^*$  są ściśle skorelowane ze zmianami składowej  $L^*$  [1]. Szczególna współzależność jest obserwowana pomiędzy składowymi  $L^*$  i  $a^*$ , jednoczesny spadek wartości  $L^*$  i wzrost współrzędnej  $a^*$  jest przejawem reakcji nieenzymatycznego brązowienia produktów spożywczych [9].

W przeprowadzonych badaniach zarówno w produktach angielskich I i II, jak również w preparacie mlekozastępczym polskim III, malejącym wartościom składowej  $L^*$  w czasie przechowywania, w środowisku  $a_w = 0,07-0,92$ , odpowiadały wzrastające wartości współrzędnej  $a^*$  (tab. 6). Najmniejszymi wielkościami jasności barwy, z zarazem największym udziałem barw czerwonej i żółtej, charakteryzował się produkt III, produkcji polskiej. W związku z tym można przypuszczać, iż czynnikiem determinującym przyspieszenie procesu nieenzymatycznego brązowienia w produkcie III był wzrost wilgotności produktu, który osiągnął równowagową zawartość wody na najwyższym poziomie 29,96 g 100 g s.s.<sup>-1</sup>.

## WNIOSKI

1. Izotermi sorpcji pary wodnej badanych produktów mlekozastępczych dla niemowląt miały przebieg zgodny z przebiegiem izoterm typu II, według klasyfikacji Brunauera.

2. W zakresie aktywności wody środowiska  $a_w = 0,44-0,53$ , produkty angielskie I i II charakteryzowały się obniżeniem wilgotności równowagowej przy równoczesnym podwyższeniu aktywności wody badanych produktów.

3. Instrumentalna ocena barwy wykazała, że produkt polski III w trakcie przechowywania cechował się większą szybkością reakcji nieenzymatycznego brązowienia w porównaniu z badanymi produktami angielskimi I i II.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Ahmed J., 2004. Rheological behavior and colour changes of ginger paste during storage. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 39, 325–330.
- [2] Lewicki P.P., 1997. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 32, 553–557.
- [3] Ościk J., 1993. Adsorpcja. PWN, Warszawa.
- [4] Paderewski M., 1999. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa.
- [5] Peng G., Chen X., Wu W., 2007. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *J. Food Engin.*, 80, 562–567.
- [6] Polska Norma PN-81/P-86024. Mleko i produkty mleczarskie. Metody badań.
- [7] Sikorski Z.E., 1994. Chemia żywności. WNT, Warszawa.
- [8] Świtka J., 1992. Wpływ wybranych czynników technologicznych na właściwości sorpcyjne suszonych produktów mleczarskich. *Prace Naukowe WSM w Gdyni, Gdynia*.

- [9] Tomaszewska M., Neryng A., 2007. Wpływ środowiska obróbki cieplnej oraz warunków przechowywania na barwę gotowych produktów ziemniaczanych przygotowanych według technologii gwałtownego schładzania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3 (52), 173–183.
- [10] Tyszkiewicz S., 1987. Aktywność wody produktów spożywczych. Definicja. Metody bezwzględnego pomiaru. *Wzorce, Przemysł Spożywczy*, 2 (87), 51.



# JAKOŚĆ ZDROWOTNA TŁUSZCZU MLEKA KROWIEGO SUROWEGO ORAZ SPOŻYWCZEGO UWARUNKOWANA OBECNOŚCIĄ INSEKTYCYDÓW CHLOROORGANICZNYCH

Barbara Felkner, Marika M. Kowalska, Michalina Kotlarska,  
Renata Pietrzak-Fiećko, Zbigniew Borejszo, Stefan S. Smoczyński

## WPROWADZENIE

Mleko i wyroby mleczarskie należą do rynkowych produktów spożywczych, których jakość, a w szczególności jakość zdrowotna nie może budzić zastrzeżeń. Jednakże utrzymanie oczekiwanej jakości mleka, a w konsekwencji produktów mleczarskich, wiąże się nadal ze stanem środowiska, a przede wszystkim z przenikaniem za pośrednictwem paszy do mleka wielu chemicznych związków szkodliwych. Najbardziej znanym, szeroko i trwale rozprzestrzenionym w środowisku jest DDT (Dichlorodifenylotrichloroetan, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)etan) oraz jego metabolity DDE i DDD. DDE powstaje w wyniku odchlorowania DDT, natomiast DDD jest produktem redukcji i dehalogenacji. Przemiany DDT do tych pochodnych intensyfikują procesy, w których stosowane są wysokie temperatury, takie jak smażenie, gotowanie czy rafinacja tłuszczów [3].

DDT i jego pochodne wykorzystywane były powszechnie od początku lat 40. XX w. do zwalczania takich plag jak malaria i wszawica na całym globie. Stosowany był również w znacznych ilościach w kilkudziesięciu krajach jako środek ochrony roślin, szczególnie przy zwalczaniu stonki ziemniaczanej. Okazało się, że DDT jest wyjątkowo trwałym związkiem, gdyż w glebie ulega rozkładowi dopiero po kilkunastu latach (szacuje się od 3 do 30 lat) [13]. DDT należy do tak zwanych POPs (Persistent Organic Pollutants), czyli persystentnych zanieczyszczeń organicznych [14]. Ponadto wykazuje zdolność kumulowania się we wszystkich organizmach żywych. Największe stężenie DDT zanotowano u zwierząt drapieżnych będących końcowym ogniwem łańcucha pokarmowego [17].

Spośród szeroko stosowanych w gospodarce insektycydów chloroorganicznych można wymienić HCH (heksachlorocykloheksan), który był używany do zwalczania **szkodników**, głównie w **leśnictwie** i uprawach **roślin przemysłowych**. Stosowano go też do ochrony **zielników** przed owadami. Związek ten oraz jego izomery charakteryzuje się wysoką toksycznością przewlekłą, wykazuje udokumentowane działanie kancerogenne, między innymi wywołuje raka wątroby, anemię aplastyczną, a także cechuje go duża toksyczność dla ryb [20].

Ze względu na wysoką toksyczność dla środowiska używanie DDT zostało zabronione w latach 70. (zarówno w USA, jak i w Polsce), natomiast zakaz stosowania lindanu ( $\gamma$ -HCH) wprowadzono w latach 1988–1990. Ze względu na wysokie zużycie tych związków oraz na zdolność ich kumulacji w organizmach żywych nadal są one wykrywane w środowisku [2]. Dzisiaj, ze względu na znane właściwości persystentne, wymaga dokładnego monitoringu, głównie w poszczególnych ogniwach łańcucha żywieniowego człowieka. Wśród rynkowych produktów żywnościowych szczególnym nadzorem objęte powinny być mleko i produkty mleczarskie, które zawsze wykazywały znaczne zawartości insektycydów chloroorganicznych, w tym DDT oraz lindanu [15].

Stąd celem niniejszej pracy było określenie aktualnej zawartości insektycydów chloroorganicznych w tłuszczu mleka krowiego surowego, a także mleka spożywczego pasteryzowanego oraz UHT.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badanym materiałem było mleko pozyskane w październiku 2009 r. bezpośrednio z nowocześnie prowadzonej obory znajdującej się na terenie województwa warmińsko-mazurskiego. Pobierane w ilości 250 ml z tanku zbiorczego, który zawierał całość udoju z dwóch dni, w chwili przekazywania surowca do cysterny samochodowej odbierającej mleko do przetwórstwa w zakładzie mleczarskim. Łączna liczba próbek wynosiła 12. Badaniem objęto także mleko spożywcze, zarówno UHT, jak i pasteryzowane, o zawartości 3,2% tłuszczu trzech różnych producentów, zakupione na terenie Olsztyna w tym samym miesiącu. Każde mleko spożywcze zostało przeanalizowane w czterech powtórzeniach.

Tłuszcz z mleka pozyskano metodą ekstrakcyjną według Rösego-Gottliba, polegającą na wytrząsaniu próbki mleka z amoniakiem, alkoholem, eterem etylowym i naftowym. Po oddzieleniu frakcji eterowej i oddestylowaniu eterów uzyskano tłuszcz do dalszych badań [12].

Insektycydy chloroorganiczne wyodrębniono z tłuszczu metodą opracowaną przez Amarowicza [1]. Naważkę tłuszczu przenoszono z naczynka wagowego za pomocą n-heksanu do cylindra o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, popłukując dwukrotnie n-heksanem. Następnie wkraplano 25 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego z szybkością 5 cm<sup>3</sup>/min. Po rozwarstwieniu warstwę heksanową przenoszono do cylindra o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, przepłukując dwukrotnie n-heksanem. Następnie wkraplano 80 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po rozwarstwieniu warstwę heksanową ściągnięto do probówek. Po odparowaniu heksanu do objętości 1 ml przeprowadzono analizę chromatograficzną.

Uzyskane ekstrakty w celu oznaczenia pestycydów analizowano metodą chromatografii gazowej z użyciem chromatografu gazowego 6890 N AGILENT TECHNOLOGIES. Aparat był wyposażony w detektor wychwytu elektronów (ECD), kolumnę kapilarną o długości 25 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm wypełnioną fazą ciekłą DB-1701 P o grubości filmu 0,25  $\mu$ m. Stosowano temperatury: dozownika – 250°C, detektora – 280°C, kolumny – 200°C. Gazem nośnym był hel przepływający z prędkością 2,5 ml/min. Próby wprowadzono na chromatograf gazowy w systemie z podziałem 10:1.



Identyfikacji pestycydów dokonano na podstawie porównania czasów retencji pików mieszaniny wzorcowej z pikami badanej próby. Wzorzec stanowiła mieszanina czterech insektycydów chloroorganicznych: DDT, DDE, DDD oraz  $\gamma$ -HCH. Po uwzględnieniu masy naważek, powierzchni pików wzorca, stężenia wzorca w mieszaninie oraz powierzchni pików badanych próbek, obliczono zawartość pestycydów w tłuszczu mlekowym. Do obliczenia powierzchni pików użyto oprogramowania CHEMSTATION.

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Jak pokazują wyniki badań, w tłuszczu mleka nadal stwierdza się obecność pozostałości insektycydów chloroorganicznych. W wyniku przeprowadzonego rozdziału chromatograficznego tłuszczu pozyskanego z mleka surowego oraz spożywczego stwierdzono zarówno obecność  $\gamma$ -HCH, jak i DDE w każdej z analizowanych próbek, przy czym zawartości DDE były zdecydowanie wyższe aniżeli zawartości HCH. W żadnej z próbek nie wykryto możliwych do oznaczenia ilości DDT oraz DDD.

W tabeli 1 zestawiono wyniki zawartości DDE w tłuszczu mleka surowego oraz spożywczego. W żadnej z badanych prób nie został przekroczony jego najwyższy dopuszczalny poziom, który dla mleka i produktów mlecznych ustalono na poziomie 0,04 mg/kg [4]. Średnia zawartość DDE była zróżnicowana w mleku spożywczym i wynosiła od 2,70 do 7,04  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu mleka UHT, a w przypadku mleka pasteryzowanego od 2,18 do 9,93  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu.

Zarówno w mleku UHT, jak i mleku pasteryzowanym najniższe stężenie DDE odnotowano w mleku producenta oznaczonego jako B, zaś najwyższe w mleku producenta oznaczonego jako C. W dwóch analizowanych przypadkach wykazano niższe stężenie tego insektycydu w mleku poddanym obróbce UHT aniżeli w mleku pasteryzowanym tego samego producenta.

W ostatnich latach przeprowadzono szereg badań dotyczących zawartości insektycydów chloroorganicznych w mleku z rynku olsztyńskiego. Zawartość DDE była zróżnicowana i wynosiła 4,39  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu w przypadku badań Parola i wsp. [9] oraz 9,18  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu mleka pochodzącego z północno-wschodniej Polski w przypadku badań Pietrzak-Fiećko i wsp. [11].

W latach 2004–2005 przeprowadzono badania na mleku pochodzącym z zakładów mleczarskich położonych w różnych regionach Polski. Wykazały one, iż najwyższe stężenie DDE występowało w mleku z rejonu północno-wschodniego i było ono zbliżone do poziomu otrzymanego przez Pietrzak-Fiećko i wsp. – 9,14  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu. Najniższy poziom tego insektycydu odnotowano w mleku z Polski południowo-zachodniej – 3,15  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu. Dla porównania, mleko z rejonu północno-zachodniego zawierało 5,41  $\mu\text{g/kg}$  DDE w kilogramie tłuszczu, zaś mleko z południowo-wschodniej Polski – 6,38  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu [10].

Pozostałości insektycydów w mleku spożywczym są znacznie niższe niż w roku 1990, kiedy stężenie sumarycznego DDT w mleku wyniosło średnio 65,8  $\mu\text{g/kg}$  tłuszczu [6]. W mleku spożywczym dostępnym na hiszpańskim rynku zawartość  $\Sigma$ DDT wynosiła od 0,002–0,538 (średnio 0,067 mg/kg), przy czym DDE stanowiło około 0,045 mg/kg [7].

Tabela 1  
Table 1

Zawartość DDE w tłuszczu mleka surowego oraz spożywczego [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu]  
The content of DDE in fat of raw milk and market milk [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  of fat]

Mleko Milk		Wartość średnia Mean value	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Coefficient of variation	Zakres Range
Surowe Raw		3,71	0,40	10,82	3,21–4,27
UHT	A	3,35	0,11	3,24	3,23–3,48
	B	2,70	0,23	8,46	2,53–3,03
	C	7,04	1,36	19,31	5,74–8,42
Pasteryzowane Pasteurized	A	3,49	0,32	9,09	3,28–3,96
	B	2,18	0,27	12,45	1,90–2,43
	C	9,93	0,65	6,51	9,36–10,75

Źródło: badania własne  
Source: own experiments

Stwierdzone pozostałości DDE w badanym mleku surowym kształtowały się na podobnym poziomie jak w przypadku mleka spożywczego – średnio od 3,21 do 4,27  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu (tab. 1). Wyniki pozyskane z próbek tego mleka charakteryzowały się mniejszym współczynnikiem zmienności aniżeli w przypadku mleka spożywczego. Wynika to z faktu, iż mleko surowe pochodziło z jednego gospodarstwa, natomiast w przypadku mleka spożywczego surowiec pochodził od wielu producentów z różnych rejonów Polski, stąd też wyniki pozostałości pestycydów są bardziej zróżnicowane.

Uzyskane wyniki były niższe od wyników badań monitoringowych mleka przedstawionych przez Niewiadowską i Żmudzkiego, gdzie zawartość  $\Sigma$  DDT plasowała się na poziomie 40–80  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu [8]. Na początku lat 80. stężenie DDT w mleku wynosiło średnio 110  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu [15]. Dane te wskazują na fakt, iż zawartość insektycydów w mleku wykazuje tendencję spadkową na przestrzeni lat.

Badania prowadzone przez Pietrzak-Fiećko i wsp., w których określano zawartość DDT oraz jego metabolitów w mleku pochodzącym z gospodarstw agroturystycznych, wskazują, iż zawartość DDE wynosiła średnio 8,61  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu [11].

Badania meksykańskie prezentują znacznie wyższą zawartość DDE w tamtejszym mleku, bowiem aż na poziomie 18–60  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu [19].

Analizując dane z tabeli 2, należy stwierdzić, iż zawartość  $\gamma$ -HCH w mleku spożywczym kształtowała się na zróżnicowanym poziomie od 0,148 do 0,570  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu.

Podobnie jak w przypadku DDE, badania wykonane w latach 2004–2005 wykazały najwyższą zawartość  $\gamma$ -HCH w mleku z północno-wschodniej Polski (0,31  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu), zaś najniższe w mlekach z rejonów północno-zachodniego (0,17  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu) oraz południowo-zachodniego (0,18  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu) [10]. Wartości te były zbliżone do

obecnie uzyskanych. W badaniach hiszpańskich stężenie lindanu w mleku pasteryzowanym było zdecydowanie wyższe i mieściło się w zakresie 1–50 µg/kg (średnio 7 µg/kg tłuszczu) [7].

Tabela 2  
Table 2

Zawartość  $\gamma$ -HCH w tłuszczu mleka surowego oraz spożywczego [µg/kg tłuszczu]  
The content of  $\gamma$ -HCH in fat of raw milk and market milk [µg/kg of fat]

Mleko Milk		Wartość średnia Mean value	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Coefficient of variation	Zakres Range
Surowe Raw		0,271	0,0308	11,37	0,229–0,316
UHT	A	0,301	0,112	37,23	0,157–0,410
	B	0,148	0,022	14,63	0,117–0,167
	C	0,309	0,164	53,09	0,165–0,536
Pasteryzowane Pasteurized	A	0,504	0,194	38,53	0,260–0,732
	B	0,292	0,030	10,25	0,247–0,311
	C	0,570	0,202	35,47	0,396–0,764

Źródło: badania własne  
Source: own experiments

Zawartość  $\gamma$ -HCH w badanym mleku surowym kształtowała się na podobnym poziomie jak w przypadku mleka spożywczego i wynosiła od 0,229 do 0,316 µg/kg tłuszczu. Wyniki uzyskane przez Pietrzak-Fiećko i wsp. dotyczące zawartości  $\gamma$ -HCH w mleku pochodzącym z gospodarstw agroturystycznych były znacznie niższe i wynosiły średnio 0,013 µg/kg tłuszczu [11].

Podobnie jak DDE również zawartość  $\gamma$ -HCH w mleku wykazuje tendencję spadkową na przestrzeni lat. Na początku lat 80. stężenie tego insektycydu w mleku osiągało średnio 6 µg/kg tłuszczu [15].

Wyniki badań mleka pod kątem pozostałości insektycydów prowadzonych w Meksyku są zdecydowanie wyższe od wyników badań prowadzonych na polskim surowcu i wynoszą od 14 do 52 µg  $\gamma$ -HCH w kilogramie tłuszczu [19].

## WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, iż w mleku nadal odnotowuje się pozostałości insektycydów chloroorganicznych – DDE oraz  $\gamma$ -HCH. Na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się tendencję spadkową zawartości tych związków w żywności pochodzenia zwierzęcego, w tym w mleku. Poziomy obecnie wykazywane nie stanowią już takiego zagrożenia jak niegdyś, gdy przekraczały dopuszczalne limity.

Ze względu na ich udowodnione, toksyczne oddziaływanie na zdrowie człowieka niezbędne jest prowadzenie dalszych badań monitoringowych pod kątem zakazanych insektycydów chloroorganicznych, takich jak DDT i HCH w mleku oraz innej żywności pochodzenia zwierzęcego.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z., 1986 Szybka metoda wyodrębniania chlorowanych węglowodorów z tłuszczu. *Roczniki PZH*, 37, 542–545.
- [2] Bojakowska I., Gliwicz T., 2005. Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyly w osadach rzek Polski. *Przegląd Geologiczny*, 53 (8), 649–655.
- [3] Czaja K., 1996. Aspekty toksykologiczne i aktualny stan narażenia populacji generalnej na DDT. Materiały Konferencyjne: Związki chlorowane w środowisku i żywności. DDT – obecny stan wiedzy, Olsztyn, 3–16.
- [4] Góralczyk K., Ludwicki J.K., Czaja K., Struciński P., 1998. Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce. *Roczniki PZH*, 49, 331–339.
- [5] John P.J., Bakore N., Bhatnagar P., 2001. Assessment of organochlorine pesticide residue levels in dairy milk and buffalo milk from Jaipur City, Rajasthan, India, *Environment International*, 26, 231–236.
- [6] Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K., 1992. Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w żywności w latach 1986–1990. *Roczniki PZH*, 43 (1), 21–31.
- [7] Martinez M.P., Angulo R., Pozo R., Jodral M., 1997. Organochlorine Pesticides in Pasteurized Milk and Associated Health Risks. *Food and Chemical Toxicology*, 35, 621–624.
- [8] Niewiadomska A., Żmudzki J., 2003. Chlorowane węglowodory aromatyczne w żywności zwierzęcego pochodzenia – ocena bezpieczeństwa. *Roczniki PZH*, 54 (suplement), 86–87.
- [9] Parol J., Felkner B., Garbowska B., Jakubowska D., Staniewska K., Borejszo Z., Smoczyński S., 2009. Chemiczne kontaminanty w rynkowych surowcach pochodzenia zwierzęcego, [w:] *Jakość i bezpieczeństwo produktów w zrównoważonym rozwoju – pod red. J. Żuchowskiego*, Wydawnictwo Politechnika Radomska, Radom, 59–65.
- [10] Pietrzak-Fiećko R., Skupińska B., Brandt E., Borejszo Z., Jakubowska D., Smoczyński S., 2009. Insektycydy chloroorganiczne w mleku z różnych regionów Polski, [w:] *Jakość i bezpieczeństwo produktów w zrównoważonym rozwoju – pod red. J. Żuchowskiego*, Wydawnictwo Politechnika Radomska, Radom, 130–135.
- [11] Pietrzak-Fiećko R., Dobjasz K., Radzyńska K., Tońska E., Smoczyński S., 2009. Charakterystyka mleka krowiego z gospodarstw agroturystycznych w Warmii i Mazur oraz mleka spożywczego pod kątem zawartości wybranych substancji chemicznych. *Mat. Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Promocyjnej: Żywność regionalna i tradycyjna – aspekty surowcowe, technologiczne i ekonomiczne*, Olsztyn, 227–231.
- [12] PN-EN ISO 1211:2002. Mleko – Oznaczanie zawartości tłuszczu – Metoda grawimetryczna
- [13] Rogan W.J., Chen A., 2005. Health risk and benefits of bis(4-hydrophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT). *Lancet*, 366, 763–771.
- [14] Rossini P.P., Guerzoni S., Matteucci G., Gattolin M., 2005. Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Margera, Italy. *Science of the Total Environment*, 349, 190–200.
- [15] Smoczyński S., Bierska J., Amarowicz R., Wiśniewska I., 1987. Chemiczne substancje obce w mleku i produktach mlecznych z wybranych regionów Polski. DDT, DDE, DDD i HCH w tłuszczu mlekowym z wybranych zakładów mleczarskich w latach 1982–1983. *Zesz. Nauk. ART w Olsztynie*, 22, 45–52.

- [16] Stobiecki S., Pruszyński S., 1998. V Międzynarodowe Forum HCH i nieprzydatnych środków ochrony roślin. *Ochrona Roślin*, 9, 18–20.
- [17] Struciński P., Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K., 2000. Wybrane aspekty działania kseno-estrogenów z grupy persystentnych związków chloro organicznych. *Roczniki PZH*, 51, 211–228.
- [18] Szpyrka E., Sadło S., Jaźwa A., 2007. Incydentalne przypadki wykrywania pozostałości DDT w materiale roślinnym i glebie. *Postępy w Ochronie Roślin*, 47 (4), 95–98.
- [19] Waliszewski S.M., Pardo V.T., Waliszewski K.N., Chantiri J.N., Aguirre A.A., Infanzon R.M., Rivera J., 1997. Organochlorine pesticide residues in cow's milk and butter in Mexico. *Science of the Total Environment*, 208, 127–132.
- [20] Walker C.H., 2009. *Organic Pollutants; An Ecotoxicological Perspectiv*. CRS Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- [21] Witkiewicz W., Romaniuk K., Witkiewicz A., 2000. Chlorowane węglowodory w środowisku. *Życie Weterynaryjne*, 75, 579–581.



# WPŁYW CHLORKU SODU NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE I TOPLIWOŚĆ ANALOGÓW SERÓW TOPIONYCH Z DODATKIEM PREPARATÓW SERWATKOWYCH

Bartosz Sołowiej

## WPROWADZENIE

W ostatnich latach uwaga wielu badaczy skupiona jest na analizie możliwości wykorzystania białek serwatkowych w produkcji serów topionych i analogów serowych.

Sery topione zaliczane są do produktów, w których zapewnienie właściwych cech tekstury jest jednym z podstawowych kryteriów oceny ich jakości. W dużej mierze tekstura sera topionego decyduje o jego rodzaju, funkcjonalności i przeznaczeniu [14].

Białka serwatkowe są dość powszechnie używanymi składnikami funkcjonalnymi i służą do produkcji całej gamy produktów spożywczych [17]. Zawierają wszystkie egzogenne aminokwasy i są łatwo strawne w stanie denaturowanym. Wysoka zawartość rozgałęzionych aminokwasów – leucyny, izoleucyny i waliny sprawia, iż są znakomitym materiałem do wzrostu tkanki mięśniowej. Mają one właściwości przeciwnowotworowe i przyspieszają wzrost tkanki kostnej u niemowląt [18]. Połączenie znakomych właściwości odżywczych białek serwatkowych z właściwościami funkcjonalnymi stanowi doskonałą bazę do wykorzystania ich jako dodatków do żywności.

Sól pełni w serach 3 zasadnicze funkcje: wydłuża ich trwałość, przyczynia się do powstania i kształtowania smaku w serach oraz jest źródłem sodu w diecie człowieka. Sól wraz z pH i jonami wapnia ma duży wpływ na zakres procesu uwadniania i agregację parakazeiny, co wpływa na zdolność skrzepu kazeinowego do wiązania wody, jego syntezę, właściwości reologiczne oraz właściwości podczas obróbki cieplnej [9].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu chlorku sodu na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych otrzymanych na bazie kazeiny kwasowej z dodatkiem preparatów białek serwatkowych.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań użyto koncentratu białek serwatkowych: serwatki zdeminiaralizowanej w 50% (SD 50) (Lacma sp. z o.o., Nadarzyn), koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) (Laktopol sp. z o.o., Warszawa), izolatu białek serwatkowych (WPI) (DAVISCO Foods International, Le Sueur, MN, USA), kazeiny kwasowej (KK) (ZPK, Murowana

Goślina), bezwodnego tłuszczu mlecznego (SM Mlekovita, Wysokie Mazowieckie), chlorku sodu, bezwodnego kwaśnego fosforanu dwusodowego i kwasu cytrynowego produkcji P.P.H. POCH w Gliwicach. Zawartość białka oznaczano metodą Kjeldahla [1]. Zawartość wody i popiołu określono, stosując metody AOAC [1], natomiast zawartość laktozy i tłuszczu wyznaczona została przez producenta.

Tabela 1

Table 1

Skład chemiczny preparatów stosowanych do otrzymywania analogów serów topionych  
Chemical composition of preparations used to obtain processed cheese analogs

Składniki [%] Ingredients	SD 50	WPC 35	WPI	KK
Białko – Protein	12,75	33,86	91,87	83,41
Laktoza – Lactose	77,09	54,28	0,35	–
Popiół – Ash	2,40	5,30	1,87	1,96
Woda – Water	2,16	3,68	4,34	10,94
Tłuszcz – Fat	3,9	1,6	1,2	2,09

#### *Proces produkcji analogu sera topionego*

Sporządzono roztwory białek serwatkowych (SD 50, WPC 35 i WPI) w wodzie destylowanej przez jednogodzinne mieszanie w temp. pokojowej, przy użyciu mieszadła magnetycznego Heidolph MR 3002 S (Schwabach, Niemcy). Roztwory te miały takie stężenie, by otrzymany analog sera zawierał 2% białek serwatkowych. Następnie dodano roztopiony w temp. 45°C bezwodny tłuszcz mleczny (30%), kazeinę (10% – stała wartość stężenia dla każdego rodzaju wytwarzanego analogu sera) i chlorek sodu (0,5; 1; 1,5 lub 2%). Całą mieszaninę umieszczono w pojemniku homogenizatora (H 500 Pol-Eko Aparatura, Polska). Mieszano przez 2 min przy 10 000 obr./min. Następnie dodano roztworu topnika (2%), ustalono pH na poziomie 6,2 za pomocą kwasu cytrynowego przy użyciu pH-metru CP-315 firmy Elmetron i zanurzono w łaźni wodnej o temp. 80°C. Całość homogenizowano przez 10 min przy 10 000 obr./min. Gotowe analogi serowe wylewano do zlewek w ilości 40 ml. Produkt pozostawiano w temperaturze pokojowej przez 30 min celem ostygnięcia, a następnie magazynowano przez 24 godz. w temp. 5°C.

#### *Profilowa analiza tekstury (TPA)*

Pomiary były dokonywane za pomocą teksturometru TA-XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, Wielka Brytania). Próbkę sera badano przy użyciu próbniaka cylindrycznego o śr. 15 mm, przy prędkości przesuwu głowicy 1 mm/s. Uzyskane wyniki (z 6 powtórzeń) rejestrowane były przez program Texture Expert version 1.22. W profilowej analizie tekstury (TPA) określano następujące cechy: twardość, przylegalność, sprężystość, spójność i żujność analogów serowych.



### *Pomiar lepkości*

Pomiarów dokonywano za pomocą reometru rotacyjnego Brookfield DV II+ (Stoughton, MA, USA) przy użyciu przystawki Helipath (F). Podczas pomiaru wrzeciono było zanurzone w badanej próbce. Pomiar wykonywano w stałej temp. 21°C, przy stałej prędkości wrzeciona  $V=10$  obr./min. Wyniki (z 4 powtórzeń) rejestrował komputer o oprogramowaniu Win Gather V1,0. W badaniach tych określano lepkość otrzymanych analogów serów topionych.

### *Pomiar topliwości (zmodyfikowany test Schreibera)*

Metoda polega na roztopieniu próbki analogu sera topionego w postaci krążka o średnicy 41 mm i wysokości 4,8 mm na płycie Petriego w kuchence mikrofalowej, poprzez 30-sekundowe ogrzewanie przy mocy 300 W. Roztopioną próbkę przykładano do wzorca, zliczano punkty w 6 miejscach, sumowano je i dzieląc na 6, otrzymywano średnią topliwości [16]. Dokonano 6 pomiarów dla każdego z 3 powtórzeń. Zakres skali dla testu Schreibera wynosi od 0 do 10 jednostek, gdzie powyżej 4 to dobra topliwość; natomiast poniżej 4 to zła topliwość.

### *Analiza statystyczna*

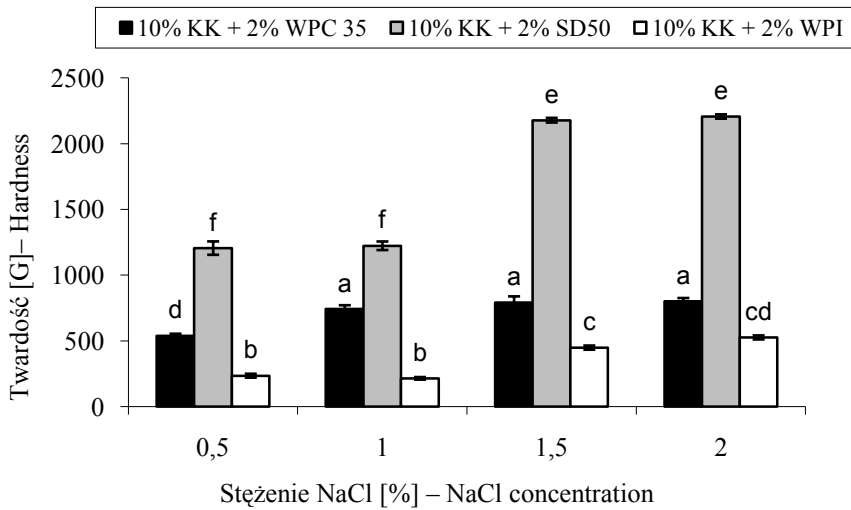
Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu STATISTICA 6.0 PL. W celu określenia stężenia chlorku sodu oraz typu preparatu serwatkowego na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych zastosowano dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA), wykorzystując test *post hoc* Tuckey'a na poziomie istotności  $p \leq 0,05$ .

## **WYNIKI I OMÓWIENIE**

Pierwszy etap badań miał na celu określenie właściwości teksturalnych analogów serów topionych za pomocą profilowej analizy tekstury (TPA), w której określano następujące cechy: twardość, przylegalność, sprężystość, spójność i żujność.

Twardość jest siłą niezbędną do osiągnięcia określonej deformacji. W określeniu sensorycznym jest to siła potrzebna do ściśnięcia sera między trzonowymi zębami. Według kryterium twardości produkty żywnościowe można podzielić na miękkie, zwięzłe i twarde [5].

Na rysunku 1 zobrazowano wpływ chlorku sodu na twardość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych (S D50, WPC 35 i WPI). W przypadku wszystkich badanych analogów większe stężenie chlorku sodu powodowało ich większą twardość ( $p \leq 0,05$ ). Najwyższą twardością charakteryzowały się analogi serów topionych otrzymane z 2-procentowym dodatkiem serwatki zdemineralizowanej (S D 50) i 2-procentowym chlorku sodu (2205,5 G) oraz 1,5-procentowym chlorku sodu (2177,5 G). Najniższą twardością charakteryzowały się zaś analogi otrzymane z dodatkiem WPI przy wszystkich stężeniach chlorku sodu.



a–f – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ )  
 a–f – the differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ( $p \leq 0.05$ )

Rys 1. Wpływ chlorku sodu (NaCl) na twardość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych

Fig. 1. The effect of sodium chloride (NaCl) on hardness of processed cheese analogs with whey preparations

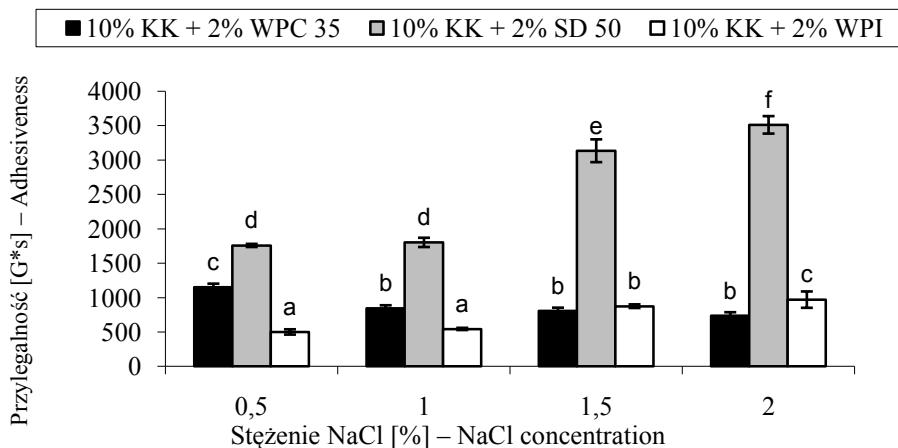
Wyniki te zbieżne są z wynikami Mistry i Kaspersona [15] oraz Pastorino i wsp. [20], którzy zanotowali wzrost twardości serów w miarę wzrostu stężenia chlorku sodu. Gustaw i Mleko [11], badając analogi serów topionych z dodatkiem izolatu białek serwatkowych i polisacharydów (guma ksantanowa, mączka chleba świętojańskiego, kappa karagen), stwierdzili wzrost ich twardości po dodaniu chlorku sodu. Natomiast Floury i wsp. [8] w swojej pracy udokumentowali wzrost twardości modelowych serów w miarę obniżania stężenia chlorku sodu w produkcie.

Odpowiednie stężenie soli pozwala kontrolować aktywność enzymatyczną w serach, modyfikuje strukturę białek, jak również wpływa na teksturę serów i poprawia ich smak [12, 13]. Zdaniem Cervantesa i wsp. [4], dodatek chlorku sodu do sera powoduje wzrost jego twardości poprzez interakcje pomiędzy białkami mleka. Jednakże nie mamy tu do czynienia tylko z interakcjami pomiędzy samymi białkami, a także białkami i tłuszczem, wodą czy topnikami. Ponadto wzrost twardości sera z dodatkiem białek serwatkowych może być spowodowany również tworzeniem się kompleksów pomiędzy białkami serwatki a micelami, szczególnie pomiędzy  $\beta$ -laktoglobuliną a  $\kappa$ -kazeiną. Bryant i wsp. [3] stwierdzili, że wysoki poziom stężenia białka w serze łączy się z wysokimi wartościami twardości.

Przylegalność jest pracą potrzebną do pokonania siły przyciągania pomiędzy serem i powierzchnią styku z uniwersalną maszyną do testowania. W znaczeniu sensorycznym jest to siła potrzebna do usunięcia materiału, który przylega do ust, szczególnie podnie-

bienia, podczas normalnego procesu jedzenia. Według kryterium przyległości materiały żywnościowe można podzielić na kleiste, klejące i zlepiające [5]. Wysoka przyległość serów, w przypadku serów pakowanych, zwłaszcza topionych, jest jednym z parametrów ograniczających ich spożycie. Konsumenci nie preferują kupowania produktów, od których trudno oddzielić się opakowanie [23].

Wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu wzrastała przyległość analogów z dodatkiem SD 50 i WPI, natomiast w przypadku analogów z dodatkiem WPC 35 zanotowano spadek ich przyległości przy większym stężeniu chlorku sodu ( $p \leq 0,05$ ) (rys. 2). Ze wszystkich badanych próbek najwyższą przyległością charakteryzowały się analogi serów topionych z dodatkiem SD 50 i 2% chlorku sodu (3509,2 G\*s) oraz 1,5% chlorku sodu (3132,8 G\*s).



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

Rys 2. Wpływ chlorku sodu (NaCl) na przyległość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych

Fig. 2. The effect of sodium chloride (NaCl) on adhesiveness of processed cheese analogs with whey preparations

Thapa i Gupta [24] zaobserwowali, że zmniejszona zawartość wody i podwyższony poziom cytrynianu trójsodowego w analogach serowych znacznie zwiększały ich przyległość. Ci sami autorzy ponadto wykazali, że zastąpienie kazeiny przez koncentrat białek serwatkowych powodowało istotny wzrost przyległości finalnego produktu. Gustaw i Mleko [11], badając analogi serów topionych z dodatkiem izolatu białek serwatkowych i polisacharydów, zanotowali spadek ich przyległości po dodaniu do nich chlorku sodu.

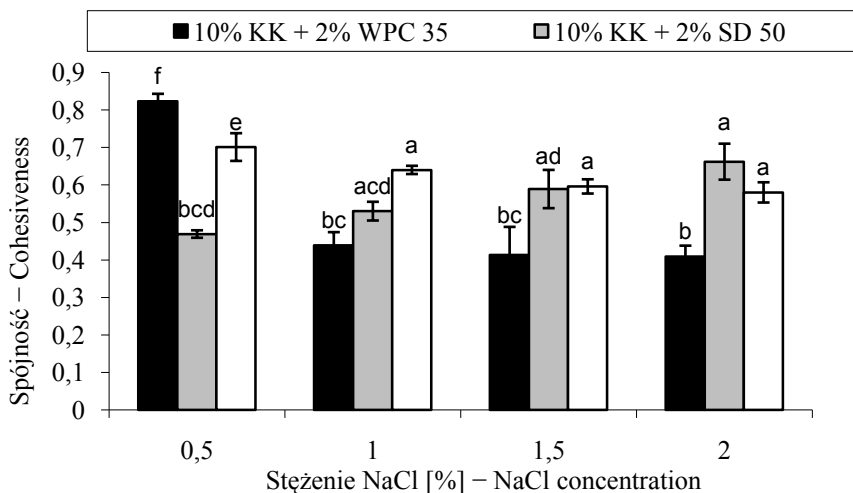
Sprężystość jest miarą powrotu do oryginalnego stanu, po tym jak pierwsza siła ściskania zostanie usunięta. W określeniu sensorycznym jest to stan, do którego produkt powraca względem swojego oryginalnego kształtu podczas ściskania między zębami. Według kryterium sprężystości produkty żywnościowe można podzielić na sprężyste albo plastyczne [5].

Wszystkie badane analogi serów topionych charakteryzowały się bardzo zblizoną, wysoką sprężystością, z wartościami w granicach od 0,95 do 1 (skala sprężystości 0–1 – dane niezamieszczone) ( $p > 0,05$ ). Z wykonanych badań wynika, że sprężystość jest cechą niezależną od twardości czy innych cech.

Podobne wnioski wyciągnięto po przeprowadzeniu badań własnych odnośnie do analogów serów topionych z dodatkiem różnych preparatów serwatkowych [23]. Stwierdzono, że sprężystość tych serów nie zależała w istotnym stopniu ani od typu preparatu serwatkowego, ani od stężenia białka. Thapa i Gupta [24] badali wpływ emulgatora i zawartości wody na sprężystość analogów serowych i stwierdzili, że wyższe stężenie cytrynianu trójsodowego pozwoliło na otrzymanie serów o wyższej sprężystości, natomiast wpływ zawartości wody na sprężystość analogów serowych był znikomy.

Spójność jest miarą zasięgu, do którego ser może zostać zniekształcony przed popękaniem. W znaczeniu sensorycznym jest to stopień, do którego substancja jest ściskana między trzonowymi zębami, zanim się złamie. W serze spójność jest miarą sił wewnętrznych. Według kryterium spójności materiały żywnościowe są dzielone na chrupkie albo kruche [5].

Wzrost stężenia chlorku sodu w trakcie otrzymywania analogów serów topionych z dodatkiem WPC 35 i WPI wpłynął na spadek spójności produktu końcowego, natomiast tylko w przypadku analogów z dodatkiem SD 50 ich spójność zwiększyła się przy wyższym stężeniu chlorku sodu ( $p \leq 0,05$ ) (rys. 3).



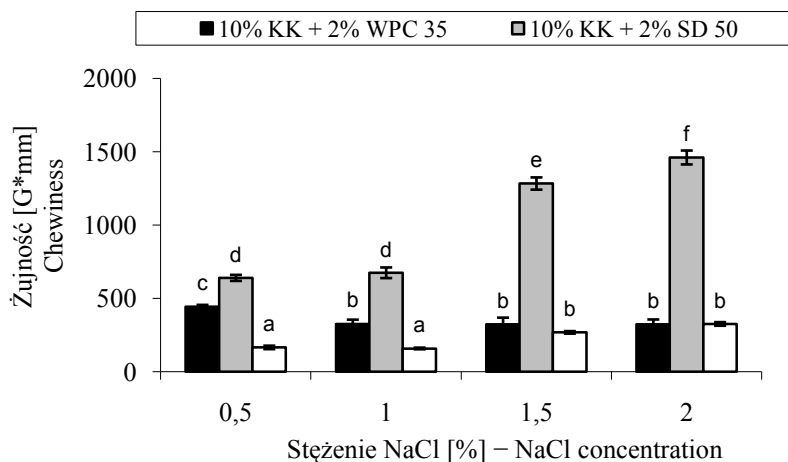
a–f – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ )  
a–f – the differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ( $p \leq 0.05$ )

Rys 3. Wpływ chlorku sodu (NaCl) na spójność analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych

Fig. 3. The effect of sodium chloride (NaCl) on cohesiveness of processed cheese analogs with whey preparations

Według Prentice i wsp. [22] wysokie stężenie soli powodowało wzrost ciśnienia osmotycznego, zmniejszenie zawartości wody i zmiany strukturalnych wiązań w sieci kazeinowej produktów serowych. Thapa i Gupta [24] oraz Gupta i Reuter [10] w swoich badaniach stwierdzili, że dodatek koncentratów białek serwatkowych o różnej zawartości białka powodował spadek spójności analogów serów topionych. Pinho i wsp. [21] zanotowali pośredni wpływ stężenia chlorku sodu na właściwości reologiczne serów. Dodatek chlorku sodu do roztworów miceli kazeinowych oddziałował na równowagę wapniowo-fosforanową w tych roztworach [7].

Żujność jest drugorzędowym parametrem tekstury sera. Jest to miara energii potrzebna do zmiżdżenia sera do jednolitego stanu przed połknięciem. W określeniu sensorycznym jest to energia potrzebna do rozdrobnienia sera i do zmiany konsystencji na odpowiednią do przełknięcia. Bazując na żujności, materiały żywnościowe można podzielić na kruche, ciągliwe i twarde [5].



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

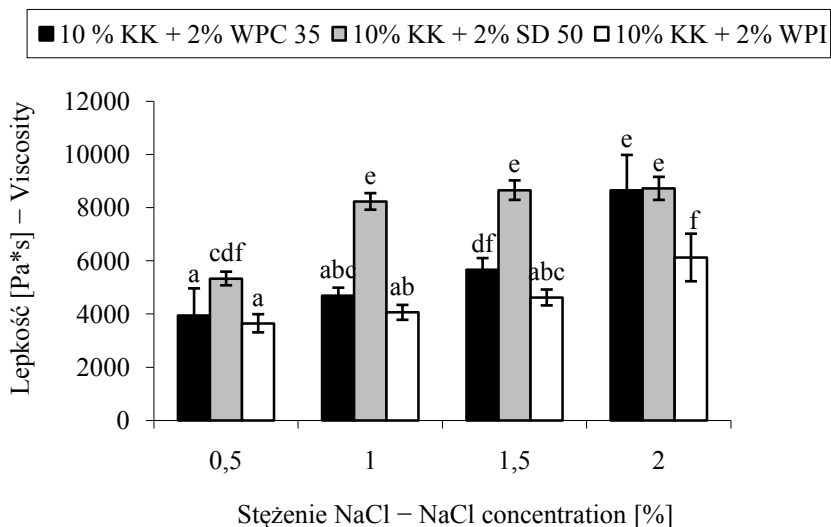
Rys. 4. Wpływ chlorku sodu (NaCl) na żujność analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych

Fig. 4. The effect of sodium chloride (NaCl) on chewiness of processed cheese analogs with whey preparations

Na rysunku 4 zobrazowano wpływ chlorku sodu na żujność analogów serów topionych z dodatkiem różnych preparatów serwatkowych (SD 50, WPC 35, WPI). W przypadku analogów serów topionych z dodatkiem SD 50 i WPI wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu nastąpił wzrost ich żujności, natomiast odnośnie do analogów z dodatkiem WPC 35 zanotowano niewielki spadek żujności ( $p \leq 0,05$ ). Największą żujnością spośród wszystkich badanych serów charakteryzowały się próbki z dodatkiem serwatki zdeminielizowanej SD 50, przy wszystkich stężeniach chlorku sodu, jednakże największe jej wartości zanotowano przy 2-procentowym i 1,5-procentowym stężeniu NaCl (1 460,6 G\*mm i 1 282,9 G\*mm).

Analiza wartości tego wyróżnika przeprowadzona przez Gupta i Reutera [10] wykazała, że żujność analogów serowych wzrastała w miarę dodatku koncentratów białek serwatkowych. Potwierdzają to również badania własne [23] dotyczące wpływu dodatku sproszkowanych preparatów serwatkowych na teksturę analogów serów topionych, gdzie stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia białka w produkcie nastąpił wzrost ich żujności. Natomiast Thapa i Gupta [24] zanotowali w swojej pracy znaczący wzrost żujności analogów serowych wraz ze spadkiem zawartości wody w końcowym produkcie.

W przypadku wszystkich analogów serów topionych wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu ich lepkość wzrastała ( $p \leq 0,05$ ) (rys. 5). Największą lepkością charakteryzowały się analogi serów topionych z dodatkiem SD 50 (8720 Pa·s), WPC 35 (8645 Pa·s) oraz WPI (6122,5 Pa·s), przy stężeniu chlorku sodu 2%.



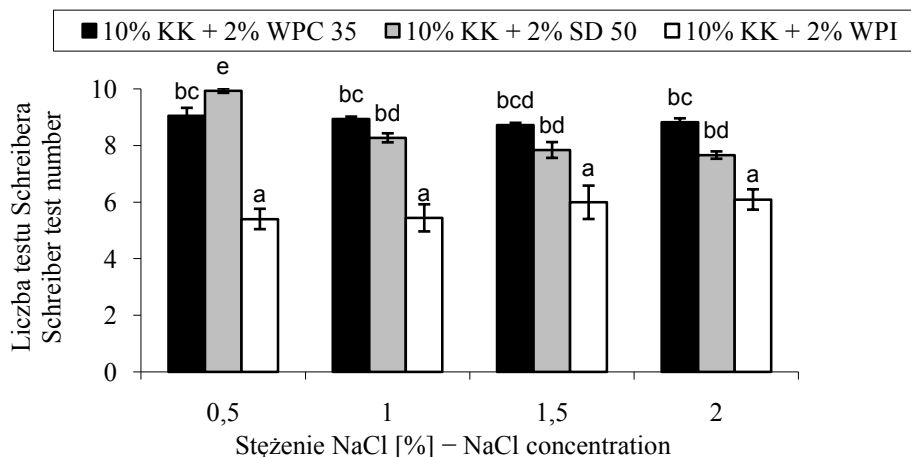
a–f – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ )  
a–f – the differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ( $p \leq 0.05$ )

Rys. 5. Wpływ chlorku sodu (NaCl) na lepkość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych

Fig. 5. The effect of sodium chloride (NaCl) on viscosity of processed cheese analogs with whey preparations

Chlorek sodu wraz z pH i jonami wapnia ma duży wpływ na zakres procesu uwadniania i agregację parakazeiny, co wpływa na zdolność skrzepu kazeinowego do wiązania wody, jego syntezę, właściwości reologiczne oraz właściwości podczas obróbki cieplnej [9]. Białka serwatkowe prawdopodobnie współdziałają z matrycą białkową kazeiny, działając jako aktywny wypełniacz albo tworząc razem z nią mieszany żół o większej lepkości [16]. Natomiast Damodaran [6] stwierdził, że lepkość roztworów białkowych wzrasta w miarę koncentracji białka, co może świadczyć o interakcji uwodnionych cząsteczek białka.

Na rysunku 6 zobrazowano wpływ chlorku sodu na topliwość analogów serów topionych z dodatkiem różnych preparatów serwatkowych (SD 50, WPC 35, WPI). Wszystkie badane sery charakteryzowały się dobrą i bardzo dobrą topliwością (liczba testu Schreibera powyżej 5). W przypadku analogów serów topionych z dodatkiem WPI wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu ich topliwość nie obniżyła się, natomiast odnośnie do analogów z dodatkiem SD 50 zanotowano niewielki spadek topliwości ( $p \leq 0,05$ ). W przypadku analogów serów topionych z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych WPC 35 nie odnotowano istotnego wpływu chlorku sodu na ich topliwość.



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

Rys. 6. Wpływ chlorku sodu (NaCl) na topliwość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych

Fig. 6. The effect of sodium chloride (NaCl) on meltability of processed cheese analogs with whey preparations

Potwierdzają to wyniki uzyskane przez Gustawa i Mleko [11], którzy stwierdzili, że wzrost stężenia chlorku sodu oraz dodatek polisacharydów powodował wzrost topliwości analogów serów topionych z dodatkiem izolatu białek serwatkowych. O'Mahony i wsp. [19] dowiedli, że wraz ze wzrostem stężenia fosforanu wapnia nastąpiło obniżenie topliwości sera. Ustunol i wsp. [25] zestawili test Arnotta (test empiryczny) z dynamicznymi właściwościami reologicznymi, do określenia topliwości sera Cheddar. Autorzy wykazali, że topliwość znacznie zależała od zawartości tłuszczu w serze. Według Bogenriefa i Olsona [2] topliwość i tekstura są ściśle powiązane z hydrolizą  $\beta$ -kazeiny. Zaawansowana hydroliza powoduje wzrost topliwości i spadek siły kruchości. Topliwość poprawia się wraz z postępowaniem hydrolizy w czasie dojrzewania sera. Chevanan i wsp. [5] stwierdzili, że topliwość sera jest odwrotnie proporcjonalna do jego twardości. Ser o niższej twardości charakteryzował się wyższą topliwością.

## WNIOSKI

1. Wzrost stężenia chlorku sodu spowodował wzrost twardości analogów serów topionych z dodatkiem wszystkich preparatów serwatkowych (SD 50, WPC 35, WPI).

2. Analogi serów topionych z dodatkiem SD 50 i WPI charakteryzowały się wyższą przylegalnością i żujnością w miarę wzrostu stężenia chlorku sodu, natomiast zanotowano spadek tych cech w przypadku analogów z dodatkiem WPC 35.

3. Wzrost stężenia chlorku sodu w trakcie otrzymywania analogów serów topionych z dodatkiem WPC 35 i WPI wpłynął na spadek spójności produktu końcowego, natomiast tylko w przypadku analogów z dodatkiem SD 50 ich spójność rosła w miarę wzrostu stężenia chlorku sodu.

4. Sprężystość badanych serów nie zależała w istotnym stopniu ani od stężenia chlorku sodu, ani od typu preparatu serwatkowego.

5. Odnośnie do wszystkich analogów serów topionych wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu ich lepkość wzrastała.

6. W przypadku analogów serów topionych z dodatkiem WPI wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu ich topliwość uległa poprawie, natomiast odnośnie do analogów z dodatkiem SD 50 zanotowano niewielki spadek topliwości. W przypadku analogów serów topionych z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych WPC 35 nie odnotowano istotnego wpływu chlorku sodu na ich topliwość.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 1984. *Official Methods of Analysis* (14th Ed.). Arlington, VA.
- [2] Bogenrief D.D., Olson N.F., 1995. Hydrolysis of  $\beta$ -casein increases Cheddar cheese meltability. *Milchwissenschaft*, 50, 678–682.
- [3] Bryant A., Ustunol Z., Steffe J., 1995. Texture of Cheddar cheeses as influenced by fat reduction. *J. Food Sci.*, 60, 1216–1219.
- [4] Cervantes M.A., Lund D.B., Olson N.F., 1983. Effects of salt concentration and freezing on Mozzarella cheese texture. *J. Dairy Sci.*, 66, 204–213.
- [5] Chevanan N., Muthukumarappan K., Upreti P., Metzger L.E., 2006. Effect of calcium and phosphorus, residual lactose and salt-to-moisture ratio on textural properties of Cheddar cheese during ripening. *J. Texture Stud.*, 37, 711–730.
- [6] Damodaran S., 1997. Food proteins: an overview, [in:] Damodaran S., Paraf A. (eds.). *Food proteins and their applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1–24.
- [7] Famelart M.H., Le Graet Y., Raulot K., 1999. Casein micelle dispersions into water, NaCl and CaCl<sub>2</sub>: physicochemical characteristics of micelles and rennet coagulation. *Inter. Dairy J.*, 9 (3–6), 293–297.
- [8] Flourey J., Camier B., Rousseau F., Lopez C., Tissier J.P., Famelart M.H., 2009. Reducing salt level in food: Part 1. Factors affecting the manufacture of model cheese systems and their structure–texture relationships. *LWT – Food Sci. and Technol.*, 42, 1611–1620.
- [9] Guinee T.P., Fox P.F., 2004. *General aspects* (3rd ed.), [in:] *Salt in cheese: Physical, chemical and biological aspects in cheese: Chemistry, physics and microbiology*, Vol. 1 Elsevier Ltd.



- [10] Gupta V.K., Reuter H., 1992. Processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Lait*, 72, 201–212.
- [11] Gustaw W., Mleko S., 2007. The effect of polysaccharides and sodium chloride on physical properties of processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft*, 62 (1), 59–62.
- [12] Hayaloglu A.A., Guven M., Fox P.F., 2002. Microbiological, biochemical and technological properties of Turkish White cheese 'Beyaz Peynir'. *Inter. Dairy J.*, 12, 635–648.
- [13] Kaya S., 2002. Effect of salt on hardness and whiteness of Gaziantep cheese during short-term brining. *J. Food Eng.*, 52, 155–159.
- [14] Kycia K., 2008. Czynniki kształtujące teksturę serów topionych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3 (58), 5–17.
- [15] Mistry V.V., Kasperson K.M., 1998. Influence of salt on the quality of reduced fat Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.*, 81 (5), 1214–1221.
- [16] Mleko S., Foegeding E.A., 2000. Physical properties of rennet casein gels and processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft*, 55, 513–516.
- [17] Nastaj M., 2009. Wpływ zmiennego czasu ubijania na właściwości reologiczne pian otrzymanych z różnych preparatów białek serwatkowych i sproszkowanej albuminy jaja. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 6 (67), 37–46.
- [18] Nastaj M., 2009. Bezkonkurencyjne białko serwatkowe. *Kulturystyka i Fitness*, 2, 140–143.
- [19] O'Mahony J.A., McSweeney P.L.H., Lucey J.A., 2006. A model system for studying the effects of colloidal calcium phosphate concentration on the rheological properties of Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.*, 89, 892–904.
- [20] Pastorino A.J., Hansen C.L., McMahon D.J., 2003. Effect of salt on structure function relationships of cheese. *J. Dairy Sci.*, 86, 60–69.
- [21] Pinho O., Mendes E., Alves M.M., Ferreira I.M.P.L.V.O., 2004. Chemical, physical, and sensorial characteristics of „Terrincho” ewe cheese: changes during ripening and intravarietal comparison. *J. Dairy Sci.*, 87 (2), 249–257.
- [22] Prentice J.H., Langley K.R., Marshall R.J., 1993. Cheese rheology, [in:] *Cheese: Chemistry, Physics, and Microbiology*. Vol. 1. P. F. Fox, ed. Chapman & Hall, London, UK, 303–640.
- [23] Sołowiej B., 2007. Analiza tekstury analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5 (54), 292–300.
- [24] Thapa T.B., Gupta V.K., 1992. Rheology of processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Indian J. Dairy Sci.*, 45, 88–92.
- [25] Ustunol Z., Kawachi K., Steffe J., 1994. Arnott test correlates with dynamic rheological properties for determining Cheddar cheese meltability. *J. Food Sci.*, 59 (5), 970–971.



# WPŁYW WERSENIANU SODU NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE PIAN OTRZYMANYCH Z RÓŻNYCH PREPARATÓW BIAŁEK SERWATKOWYCH

Maciej Nastaj, Dominik Sz wajgier, Tomasz Czernecki

## WPROWADZENIE

Pienienie się jest operacją, która umożliwia wytwarzanie unikalnych struktur i tekstury w technologii żywności. Głównie białkom, jak albumina jaja kurzego czy preparaty białek serwatkowych, przypisuje się zdolności do tworzenia i stabilizacji pian spożywczych [3]. Różnice między tymi białkami są widoczne we właściwościach reologicznych powstałych z nich żeli i w zdolnościach pienienia się. Może to wynikać z różnic w strukturze i sekwencji białek obecnych w tych preparatach [7]. W przypadku białek serwatkowych należy również zwrócić uwagę na ich wyjątkowe właściwości odżywcze i fizjologiczne, które według FAO/WHO są białkami o najwyższej wartości biologicznej [25].

Piany definiuje się jako gaz rozproszony w ciągłym lub stałym układzie [3]. Piany w technologii żywności są obecne w wielu produktach spożywczych takich jak chleby, ciasta, ciastka, nugaty, bezy, lody oraz różne wyroby piekarnicze [19].

Zastosowanie dostępnych na rynku preparatów białkowych jako środków spieniających niesie ze sobą wiele przeszkód jak: ograniczony zakres pH oraz siły jonowej, co ma istotny wpływ na ich właściwości pianotwórcze. Zmienność procesu spieniania preparatów białkowych jest kolejnym ograniczeniem ich zastosowania. Dlatego też poznanie nowych technologii mających na celu poprawę właściwości pianotwórczych białek jest bardzo pożądane przez przemysł spożywczy [16].

Celem pracy było określenie wpływu dodatku wersenianu sodu na właściwości reologiczne pian otrzymanych z trzech rodzajów preparatów białek serwatkowych.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano: izolat białek serwatkowych (WPI) o zawartości białka 91,7% (MILEI GmbH, Leutkirch, Niemcy), koncentratów białek serwatkowych (WPC 80 i WPC 65), zawierających odpowiednio: 75,4% i 65,2% białka (MILEI GmbH, Leutkirch, Niemcy).

Z preparatów białkowych użytych do badań przygotowano roztwory o stężeniu białka: 2, 6 i 10 % (m/v). Piany wytwarzano przez ubijanie 50 ml roztworu w zlewkach wysokościennych o pojemności 600 ml z zastosowaniem miksera Philips Essence. Dla każdej próbki roztworu czas ubijania wynosił 2 min.

Właściwości reologiczne pian badano przy użyciu reometru oscylacyjnego HAAKE RS 300 (ThermoHaake, Karlsruhe, Niemcy). Pomiarów granicy płynięcia ( $\tau$ ) dokonywano przy stałej prędkości ścinania wynoszącej  $0,01 \text{ s}^{-1}$  z zastosowaniem modułu pomiarowego vane. W teście oscylacyjnym dla badanych pian określono liniowy zakres lepkości przy częstotliwości 1 Hz i zakresie odkształcenia 0,002–0,05%. Określono również wartości modułów zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) oraz wielkości kąta fazowego ( $E$ ) przy zakresie częstotliwości drgań 0,1–10,00 Hz i przy odkształceniu wynoszącym 0,003%. Dla każdej próbki piany pomiaru dokonywano w trzech powtórzeniach. Uzyskane wyniki rejestrowano komputerowo, wykorzystując program RheoWin Pro (ThermoHaake, Karlsruhe, Niemcy).

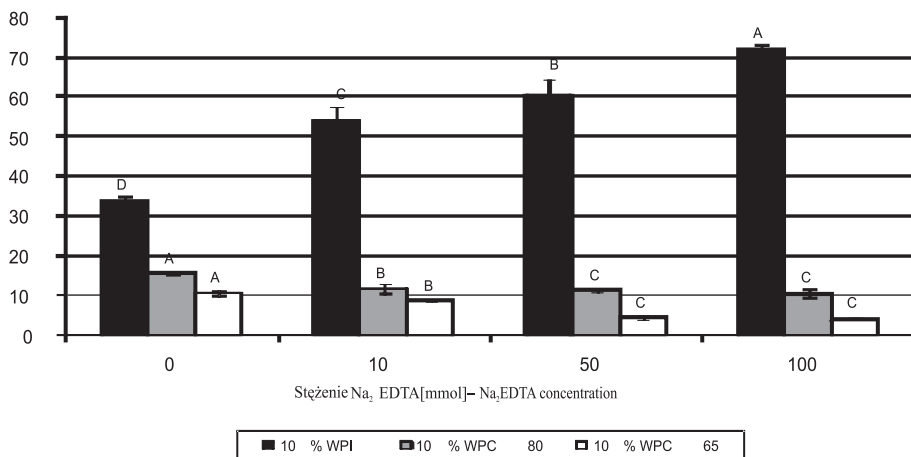
Pomiarów wydajności pienienia ( $\Phi$ ) roztworów białek dokonano zgodnie z wcześniej stosowaną metodyką [3].

Uzyskane wyniki analizowano statystycznie przy użyciu SAS Enterprise Guide 3.0.3.414. Istotne różnice między średnimi zostały stwierdzone na podstawie metody ANOVA z zastosowaniem analizy wariancji i testu Studenta-Newmana-Keulsa.

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Na rysunku 1 przedstawiono wartości  $\tau$  dla pian otrzymanych z 10-procentowych roztworów badanych preparatów. Największe wartości  $\tau$  stwierdzono dla najwyższych stężeń (10%), a dla stężeń niższych wartości te ulegały systematycznemu zmniejszeniu. Według Pernela i wsp. [19] wiąże się to prawdopodobnie z faktem zwiększania ilości materiału aktywnego powierzchniowo w układzie i większej ilości białkowych powłok międzyfazowych.

Piany uzyskane z roztworów WPI cechowały się najwyższymi wartościami  $\tau$ . W przypadku WPI zwiększanie stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  w całym zakresie (0–100 mM) powodowało systematyczny wzrost  $\tau$ . Dla pian otrzymanych z WPC 80 i WPC 65 stwierdzono dokładnie odwrotne zjawisko. Wzrost stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  powodował spadek wartości  $\tau$ . Piany uzyskane z WPC 80 cechowały się mniejszymi, a z WPC 65 najmniejszymi wartościami  $\tau$  w stosunku do pian wytworzonych z WPI. W porównaniu do WPI – WPC 80 zawiera większe, a WPC 65 największe ilości laktozy. Luck i wsp. [12] stwierdzili, że wzrost zawartości laktozy w roztworze WPI prowadził do spadku  $\tau$  dla uzyskanych pian. Właściwości pianotwórcze białek ulegają zmianie, gdy w układzie są obecne inne składniki niebiałkowe, tj. cukry [17, 23]. Wcześniejsze publikacje donoszą o możliwości poprawy właściwości reologicznych pian z WPI poprzez zastosowanie różnych soli. Wyższe wartości  $\tau$  autorzy tłumaczą modyfikacją międzyfazowych właściwości powłoki białkowej oraz agregacją białek [6, 12]. Według Lucka i wsp. [12] zwiększanie się  $\tau$  wydaje się zachodzić pod wpływem oddziaływania jonów przeciwnych na ujemne cząsteczki białka, co zmniejsza barierę elektrostatyczną i mogą się one łatwiej absorbować na granicy faz.



A, B, C, D – jednakowe litery oznaczają grupy homogeniczne

Rys. 1. Wpływ rodzaju preparatu i stężenia molowego Na<sub>2</sub>EDTA na wartości granicy płynięcia pian uzyskanych z 10 % roztworów białek

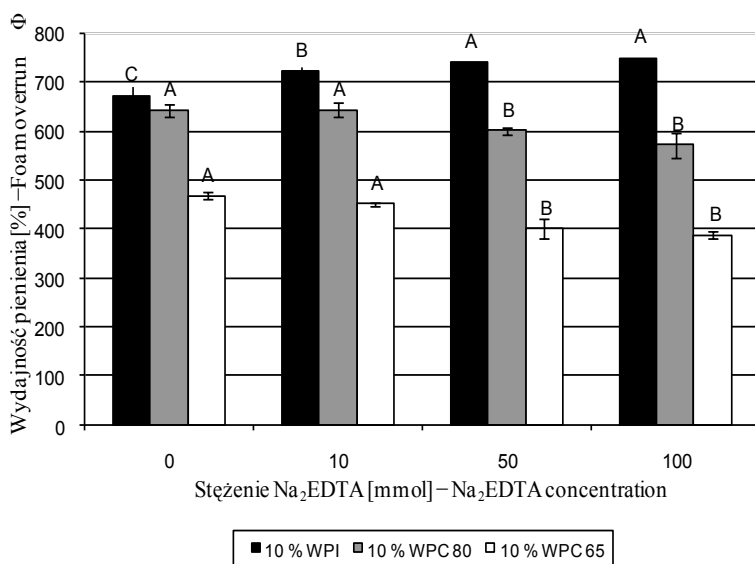
Fig. 1. The effect of preparation type and Na<sub>2</sub>EDTA concentration on yield stress values of the foams obtained from the 10 % protein solutions

W przypadku zastosowania Na<sub>2</sub>EDTA różni badacze stwierdzają, że sól ta poprawia właściwości pianotwórcze białek mlecznych [13, 18]. Kazeina w formie zdysocjowanej i  $\alpha$ -laktoalbumina w formie pośredniej są bardziej aktywne powierzchniowo niż w stanach natywnych [4]. Zhang i wsp. [26], którzy badali wpływ EDTA na właściwości pianotwórcze WPI oraz odtłuszczonego mleka w proszku (SMP), stwierdzili wyraźną poprawę pienistości obu preparatów.

Stwierdzono pogorszenie właściwości reologicznych pian otrzymanych z koncentratów WPC 80 i WPC 65. Damodaran i wsp. [5] zdefiniowali negatywny wpływ nadmiaru soli na pienistość i stabilność pian spożywczych poprzez zahamowanie adsorpcji i zmiany w powłokach białkowych na granicy faz. Również istotne są różnice w składzie badanych preparatów; każdy roztwór przygotowanych dyspersji białek miał inną początkową zawartość jonów wapniowych, które były w wyniku dodatku soli chelatowane przez EDTA. Stąd prawdopodobnie wynikają różnice we właściwościach reologicznych dla otrzymanych pian. Mleko [14] stwierdził istotne różnice działania EDTA na teksturę żeli uzyskanych z WPI i WPC 80.

Na rysunku 2 przedstawiono wartości wydajności pienienia ( $\Phi$ ) dla pian otrzymanych z 10-procentowych roztworów badanych preparatów. Największe wartości  $\Phi$  stwierdzono dla najwyższych stężeń (10%), a dla stężeń niższych wartości te ulegały systematycznemu zmniejszeniu. Największe wartości  $\Phi$  odnotowano dla pian otrzymanych z WPI. Piany uzyskane z WPC 80 cechowały się mniejszymi, a z WPC 65 najmniejszymi wartościami  $\Phi$ . Pernell i wsp. [19] stwierdzili, że wartość  $\Phi$  jest zależna od stężenia

białka w roztworze i czasu ubijania. Według Lucka i wsp. [12] wzrost udziału laktozy w WPI prowadzi do powstania pian o mniejszej wartości  $\Phi$  w porównaniu z próbkami WPI o obniżonej zawartości laktozy. Lau i Dickinson [11] oraz Raikos'a i wsp. [20] stwierdzili, że dodatek cukru do napowietrzanego roztworu albuminy powoduje wzrost lepkości fazy ciągłej, co jest zjawiskiem niekorzystnym dla inkorporacji powietrza oraz dyfuzji i rozkładowania się białek w pobliżu granicy faz. Antipova i wsp. [1] wykazali, że adsorpcja białek zmniejsza się w obecności cukrów, prawdopodobnie z uwagi na tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy cząstkami białek i cukrami, co przyczynia się do obniżenia ich hydrofobowości i aktywności powierzchniowej.



A, B, C – jednakowe litery oznaczają grupy homogeniczne

Rys. 2. Wpływ rodzaju preparatu i stężenia molowego Na<sub>2</sub>EDTA na wartości wydajności pienienia 10% roztworów otrzymanych z badanych preparatów białkowych

Fig. 2. The effect of preparation type and various Na<sub>2</sub>EDTA concentration on foam overrun values of the 10% solutions obtained from analyzed protein prepares

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że wartość  $\Phi$  zależy w istotnym stopniu również od stężenia Na<sub>2</sub>EDTA w roztworze. W przypadku WPI, zwiększanie stężenia Na<sub>2</sub>EDTA w całym zakresie (0–100 mM) powodowało stopniowy wzrost  $\Phi$  uzyskanych pian. Najmniejsze wartości  $\Phi$  stwierdzono dla natywnych roztworów białek bez modyfikacji stężenia Na<sub>2</sub>EDTA.

Zhang i wsp. [26] zaobserwowali, że zdolność pienienia się izolatu białek serwatkowych rośnie wraz ze wzrostem stężenia soli w roztworze. W przypadku  $\alpha$ -laktoalbuminy jej cząsteczka ulega przemianie konformacyjnej wywołanej przez jony Na<sup>+</sup>, co wpływa na zmianę elektrostatycznych interakcji między białkami. Również Raikos i wsp. [20]

stwierdzili, że dodatek jonów  $\text{Na}^+$  do roztworów izolowanej albuminy powoduje poprawę jej właściwości pianotwórczych, czego odzwierciedleniem były większe wartości  $\Phi$  zarejestrowane dla badanych pian w porównaniu do próby kontrolnej.

W przypadku pian otrzymanych z roztworów WPC 80 i WPC 65 – wraz ze zwiększaniem stężenia soli stwierdzono dokładnie odwrotne zjawisko w porównaniu z WPI. Dla obu badanych koncentratów wzrost stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  prowadził do systematycznego spadku  $\Phi$ . Należy również wspomnieć, że analizowane preparaty WPC 80 i WPC 65 same w sobie zawierają pewną ilość jonów metali. W przeciwieństwie do izolatu białek serwatkowych, którego retenat w czasie produkcji jest demineralizowany w wyniku procesów ultrafiltracji, dializy czy odwróconej osmozy, to w przypadku badanych koncentratów procesy te miały miejsce w ograniczonym zakresie. Zatem dla obu preparatów zwiększenie wartości stężenia  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  może wywoływać pogorszenie właściwości reologicznych badanych pian pod wpływem efektu wysalania białek. Zhang i wsp. [26] zaobserwowali, że przy stężeniach wyższych sole zmieniają stopień rozpuszczalności białek. Również Funtenberger i wsp. [8] potwierdzili spadek rozpuszczalności białek w roztworze w obecności soli, który był proporcjonalny do zwiększania stężenia soli.

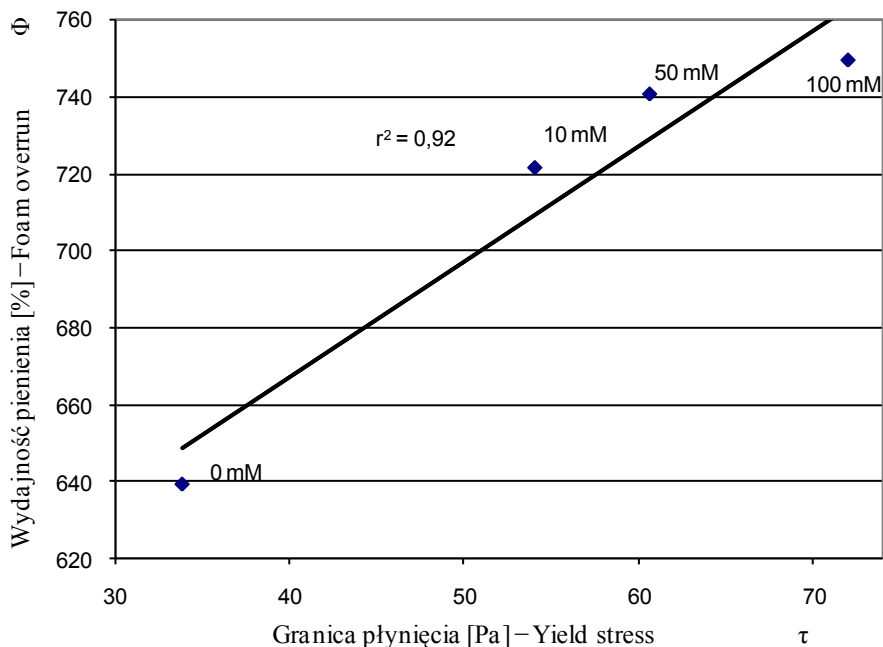
Rysunek 3 ilustruje zależność pomiędzy  $\Phi$  a wartościami  $\tau$  dla 10-procentowych pian uzyskanych z roztworu WPI. Określono wysoki współczynnik determinacji  $r^2$ , który wynosi 0,92. Dla pian białkowych uzyskanych z koncentratów białek serwatkowych nie stwierdzono wyżej wymienionej zależności między tymi dwoma parametrami fizykochemicznymi. Już wcześniejsze badania nad WPI donoszą o podobnej zależności [7, 12]. Również inni autorzy zauważyli istnienie korelacji związanej ze wzrostem udziału fazy gazowej w pianie, która powoduje wzrost wartości  $\tau$  [2, 24].

Porównując wpływ zastosowanego preparatu na wspomnianą korelację, można stwierdzić, że WPI zachowuje się jak preparat modelowy, dla którego zależności między tymi właściwościami fizykochemicznymi są najbardziej widoczne. WPI w porównaniu z WPC 80 i WPC 65 zawiera w swoim składzie najmniej laktozy, tłuszczu i soli mineralnych. W przypadku preparatów o mniejszej zawartości białka, a co za tym idzie – większej zawartości składników towarzyszących, układ staje się bardziej skomplikowany i trudniej jest zaobserwować zależności między wielkościami fizykochemicznymi.

Mleko i wsp. [16] oraz Gunasekaran i Ak [9] stwierdzili, że piany spożywcze podczas przeprowadzenia testów oscylacyjnych wykazywały właściwości reologiczne podobne do wysoce elastycznych materiałów jak żele. Wykazali dodatkowo, że wartości  $G'$  zwiększały się powoli wraz ze wzrostem częstotliwości. Wzrost częstotliwości drgań powoduje wzrost ilości energii dostarczonej do badanego układu w jednostce czasu. Sołowiej i wsp. [21] oraz Ju i Kilara [10] badając wpływ  $\text{NaCl}$  na właściwości reologiczne żeli otrzymanych izolatu białek serwatkowych, stwierdzili, że twardość żeli wrażliwa była wraz ze zwiększaniem stężenia jonów metali w układzie. Również Mleko i wsp. [15] podczas przeprowadzania procesu podwójnego żelowania WPI uzyskali wzrost wartości modułu zachowawczego ( $G'$ ) wraz ze wzrostem stężenia soli. Można zakładać, że w przypadku takich układów jak piany uzyskane z WPI, mechanizm działania jonów metali na poprawę ich właściwości reologicznych, może być analogiczny, jak dla żeli uzyskanych z tego preparatu.

W przypadku pian uzyskanych z WPI – wraz ze wzrostem stężenia  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  stwierdzono spadek wartości kątów fazowych, co świadczy o polepszeniu ich właściwości reologicznych. Spadek wartości kątów fazowych pian oznacza wzrost elastycznego charakteru próbki [16, 22].

Rysunek 4 ilustruje zależność między wartościami kątów fazowych a granicami płynięcia pian otrzymanych z WPI w warunkach zmiennego stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Określono wysoki współczynnik determinacji  $r^2$ , który wynosi 0,81. W przypadku pozostałych preparatów nie zaobserwowano tej zależności. Im mniejszy jest kąt fazowy, tym układ jest bardziej elastyczny, wobec tego piana będzie bardziej podatna na elastyczne rozciąganie.



Rys. 3. Zależność pomiędzy wydażnościami pianienia a granicami płynięcia 10-procentowych pian uzyskanych z roztworów WPI w warunkach zmiennego stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$

Fig. 3. The relationship between overrun and yield stress values for the 10% foams obtained from WPI solutions with various molar concentration of  $\text{Na}_2\text{EDTA}$



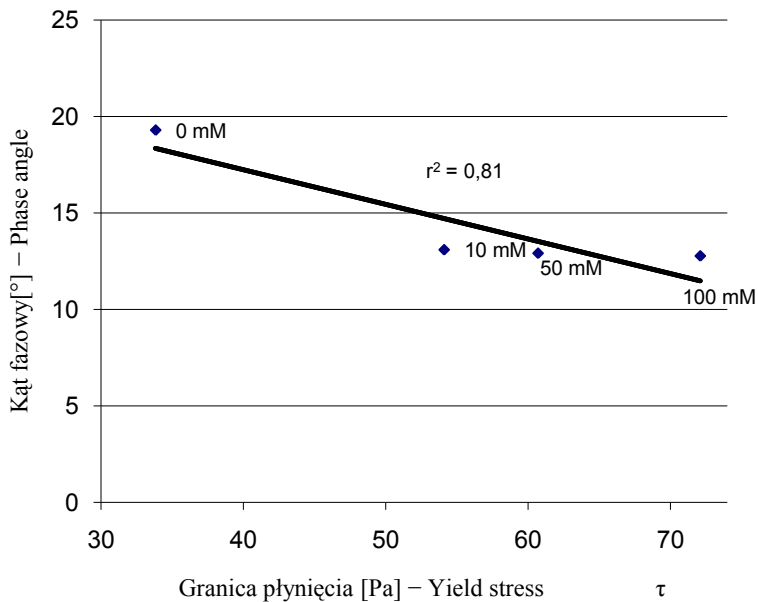
Tabela 1  
Table 1

Wpływ zmiany stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  na wartości modułu zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) oraz kąta fazowego (E) dla 10-procentowych pian uzyskanych z roztworów WPI

The effect of various molar concentrations of  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  on storage ( $G'$ ), loss moduli ( $G''$ ) and phase angle (E) values for the WPI foams obtained from the 10% protein solutions

$\text{Na}_2\text{EDTA}$ [mM]	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	E (°)
0	425,6C±39,03	165,3A±20,8	19,29A±0,54
10	633,1B±31,03	155,8A±8,2	13,09B±0,29
50	649,7B±36,2	155,4A±10,9	12,91B±0,19
100	729,5A±36,16	161,6A±2,9	12,77B±0,53

Średnie odnoszące się do danego preparatu oznaczone różnymi literami w tabeli różnią się istotnie statystycznie



Rys. 4. Zależność między wartościami granicy płynięcia i kątami fazowymi dla pian o stężeniu 10-procentowym białka otrzymanych z roztworów WPI w warunkach zmiennego stężenia  $\text{Na}_2\text{EDTA}$

Fig. 4. Relationship between yield stress and phase angle values for the 10% foams obtained from WPI solutions with various molar concentration of  $\text{Na}_2\text{EDTA}$

Wzrost siły działającej na próbkę wynikający z obrotu układu pomiarowego powoduje rozciąganie się próbki piany – układ jest w zakresie linowej lepkości. Dla bardziej elastycznych pian (mniejszy kąt fazowy) nastąpi zerwanie elastycznych połączeń przy większej wartości siły, czyli przy wyższej wartości  $\tau$ .

## WNIOSKI

1. Rodzaj zastosowanego preparatu i stężenie molowe  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  istotnie wpływały na parametry reologiczne otrzymanych pian białkowych.

2. W przypadku pian otrzymanych z izolatu białek serwatkowych wzrost stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  prowadzi do poprawy ich właściwości reologicznych, zaś dla koncentratów WPC 80 i WPC 65 prowadzi do ich pogorszenia.

3. Preparaty białek serwatkowych mogą być z powodzeniem stosowane jako czynnik spieniający w technologii żywności i stanowić dobrą alternatywę dla albuminy jaja kurzego.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Antipova A.S., Semenova M.G., Belyakova L.E., 1999. Effect of sucrose on the thermodynamic properties of ovalbumin and sodium caseinate in bulk solution and at air-water interfaces. *Colloids and Surfaces: Biointerfaces*, 12, 261–270.
- [2] Calvert J.R., Nezhati K., 1987. Bubble size effects in foams. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 8, 102–106.
- [3] Campbell G.M., Mougeot E., 1999. Creation and characterization of aerated food products. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 283–296.
- [4] Dalgleish D.G., Senaratne V., Francois S., 1997. Interactions between  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin in the early stages of heat denaturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3459–3464.
- [5] Damodaran S., Anand K., Razumovsky L., 1998. Competitive adsorption of egg-white proteins at the air water interface: Direct evidence for electrostatic complex formation between lysozyme and other egg proteins at the interface. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 872–876.
- [6] Davis J.P., Foegeding E.A., 2004. Foaming and interfacial properties of polymerized whey protein isolate. *Journal of Food Science*, 69(5), 404–410.
- [7] Foegeding E.A., Li L.H., Pernell C.W., Mleko S., 2000. A comparison of the gelling and foaming properties of whey and egg proteins, [in:] *Hydrocolloids – Part 1*, Elsevier Science, B.V., 357–366.
- [8] Funtenberger S., Dumay E., Cheftel J.C., 1995. Pressure-induced aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin in pH 7,0 buffers. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 28, 410–418.
- [9] Gunasekaran S., Ak M.M., 2000. Dynamic oscillatory shear testing of foods-selected applications. *Food Science and Technology*, 11, 115–127.
- [10] Ju Z.Y., Kilara A. 1998. Effects of preheating on properties of aggregates and of cold-set gels of whey protein isolate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 3604–3608.
- [11] Lau C.K., Dickinson E., 2005. Instability and structural change in an aerated system containing egg albumen and invert sugar. *Food Hydrocolloids*, 19, 111–121.

- [12] Luck P.J., Bray N., Foegeding E.A., 2001. Factors determining yield stress and overrun of whey protein foams. *JFS: Food Chemistry and Toxicology*, 69(5), 1667–1861.
- [13] Matsamura Y., Mitsui S., Dickinson E., Mori T., 1994. Competitive adsorption of  $\alpha$ -lactalbumin in the molten globule state. *Food Hydrocolloids*, 8, 555–566.
- [14] Mleko S., 1996. Influence of chelating agent EDTA on the fracture properties of whey protein gels. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 4, 38–45.
- [15] Mleko S., Glibowski P., Gustaw W., Janas P., 2002. Calcium ions induced gelation of double heated whey protein isolate. *Journal of Food Science and Technology*, 39(5), 563–565.
- [16] Mleko S., Kristinsson H.G., Liang Y., Gustaw W., 2007. Rheological properties of foams generated from egg albumin after pH treatment. *LWT – Food Science and Technology*, 40, 908–914.
- [17] Murray B.S., 2007. Stabilization of bubbles and foams. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12, 232–241.
- [18] Noyelle K., van Dael H., 2002. Kinetics of conformational changes induced by the binding of various metal ions to bovine  $\alpha$ -lactalbumin. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 88(1), 69–76.
- [19] Pernel C.W., Foegeding E.A., Luck P.J., Davis J.P., 2002. Properties of whey and egg white protein foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204, 9–21.
- [20] Raikos V., Campbell L., Euston R.S., 2007. Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. *Food Research International*, 40, 347–355.
- [21] Sołowiej B., Gustaw W., Glibowski P., Szwałgier D., Czernecki T., 2006. Właściwości reologiczne oraz struktura polimerów izolatu białek serwatkowych. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 2(47), 325–333.
- [22] Tabilo-Munizaga G., Barbosa-Canovas G.V., 2005. Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering*, 67, 147–156.
- [23] Thakur R.K., Vial Ch., Djelveh G., 2007. Effect of pH of food emulsions on their continuous foaming using a mechanically agitated column. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7, 203–210.
- [24] Yoshimiura A.S., Prud'homme R.K., Princen H.M., Kiss A.D., 1987. A comparison of techniques for measuring yield stresses. *Journal of Rheology*, 31, 699–710.
- [25] Young S., 1999. Whey products in cold pack and pasteurized processed cheese foods and cheese spreads. *Reference Manual for U.S. Whey and Lactose Products*. J. Page, D. Meyer, B. Haines, V. Lagrange, A. Kenney (eds.). US Dairy Export Council, 1–10.
- [26] Hang Z., Goff H.D., 2004. Protein distribution at air interfaces in dairy foams and ice cream as affected by casein dissociation and emulsifiers. *International Dairy Journal*, 14, 647–657.



# WPLYW SONIKACJI NA BARWĘ I WYCIEK TERMICZNY MIĘSA PSE

Joanna Stadnik

## WPROWADZENIE

Poubojowe kształtowanie cech technologicznych decydujących o jakości i przydatności przetwórczej mięsa wymaga stosowania metod oddziałujących na fizyczne, chemiczne i organoleptyczne cechy surowca. Od kilkunastu lat podejmowane są próby aplikacji fal ultradźwiękowych do kształtowania jakości mięsa, głównie wołowiny [11, 12]. O zainteresowaniu wykorzystaniem fal ultradźwiękowych decyduje szerokie spektrum zjawisk i efektów wywoływanych ich oddziaływaniem [9, 14, 16]. Wyniki badań nad wpływem obróbki ultradźwiękowej na tkankę mięśniową wskazują, że jej zastosowanie powoduje zmiany fizykochemicznych właściwości tkanki, szczególnie w aspekcie interakcji woda – białko, a tym samym cech teksturalnych surowca [7, 19].

Jednym z najważniejszych wyróżników jakości, którymi kieruje się konsument przy zakupie produktu żywnościowego, jest barwa. Jasna barwa mięsa utożsamiana jest ze świeżością, zaś ciemna budzi wątpliwości co do jakości i zmniejsza pożądanłość konsumentką [13]. Znajomość kryteriów, którymi kieruje się konsument, dokonując wyboru produktu, a także zmienność właściwości mięsa, sprawiają, że poszukiwaniu nowych metod kształtowania jakości mięsa musi towarzyszyć ocena barwy i jej trwałości [6]. Zagadnienie to ma szczególne znaczenie w przypadku mięsa wodnistego, określanego jako PSE (ang. pale soft exudative). Mięso PSE cechuje się niskimi wartościami pH, obfitym wyciekami swobodnym oraz nieprawidłową, zbyt jasną barwą. Zmiany PSE najczęściej dotyczą najbardziej wartościowych partii mięśni, takich jak: mięsień najdłuższy grzbietu, mięsień półbłoniasty, mięsień półścięgnisty, mięsień czterogłowy uda, w których udział ilościowy jasnych włókien jest szczególnie duży [18, 22]. Wady jakości mięsa wieprzowego generują olbrzymie straty ekonomiczne w przemyśle mięsnym. Najczęstszymi przyczynami odchyłań jakościowych są genetycznie uwarunkowane nieprawidłowości mechanizmów przemian energetycznych ujawniające się po uboju i wpływające na strukturę białek mięśniowych. Istotnym efektem zmian jakości mięsa jest stan związania wody i związana z tym jasność barwy. Decydującą rolę w kształtowaniu barwy mięsa i wyrobów mięsnych odgrywa mioglobina (stanowi ona do 90% wszystkich barwników znajdujących się w mięsie). Na barwę mięsa wpływa również szereg innych czynników, m.in. ilość i jakość pozostałych barwników mięśniowych, rodzaj mięśnia, pH, aktywność redukcyjna, zawartość tlenu i innych gazów, oświetlenie, wilgotność [6, 13].

Badania nad wpływem sonikacji na właściwości technologiczne mięsa, szczególnie mięsa PSE, i proces jego przetwarzania mogą być przyczynkiem do wyjaśnienia mechanizmów oddziaływania fal ultradźwiękowych na przemiany struktur białkowych tkanki mięśniowej i ewentualnego wykorzystania ultradźwięków do kierunkowego kształtowania jakości.

Celem badań było określenie efektów oddziaływania obróbki ultradźwiękowej na jakość mięsa wieprzowego o cechach PSE poprzez ocenę barwy i wielkości wycieku podczas obróbki termicznej.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Mięso wieprzowe (*m. biceps femoris* – mięsień dwugłowy uda) pozyskiwano po 24 h od uboju z półtuszy tuczników o masie przyżyciowej 110–120 kg wychładzanych do temp. 7°C. Dokonywano pomiaru wartości pH za pomocą elektrody kombinowanej OSH 12-00 (Metron) oraz parametru  $L^*$  w systemie  $L^*a^*b^*$  metodą odbiciową przy użyciu spektrofotometru sferycznego X-Rite Color® Premiere 8200 (X-Rite Incorporated, Michigan, USA) z otworem pomiarowym o średnicy 12,7 mm. Stosowano źródło światła  $D_{65}$  i standardowy obserwator kolorymetryczny o polu widzenia 10. Na podstawie pomiaru pH i wartości parametru  $L^*$  mięśnie klasyfikowano jako PSE ( $L^* > 50$ ;  $pH_u \leq 5,6$ ) lub normalne ( $pH_u 5,6-6,0$ ;  $L^* = 42-50$ ) [21]. Spośród mięśni z objawami PSE (z tej samej sztuki) o zbliżonej masie jeden stanowił próbę kontrolną (próba K), a drugi poddawano obróbce w polu ultradźwiękowym o częstotliwości ok. 45 kHz (próba S). Natężenie drgań wynosiło ok.  $2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , a czas obróbki 2 min. Po sonikacji próby przechowywano w warunkach chłodniczych (4°C) przez 72 h. Po 0, 24, 48 i 72 h od obróbki ultradźwiękowej (tj. po 24, 48, 72 i 96 h od uboju) wykonywano oznaczenia:

- Kwasowości, którą określano przez pomiar pH za pomocą pH-metru (CPC-501, Elmetron) wyposażonego w zespoloną elektrodę sztyletową, którą wprowadzano w mięsień na głębokość około 5 cm. Po ustaleniu wskazań odczytywano wynik z dokładnością do 0,01.
- Ilości wycieku termicznego, w temperaturach najbardziej istotnych pod względem zakresu zmian w obrębie poszczególnych grup białkowych, na podstawie pomiaru masy prób mięsa przed obróbką termiczną i po niej. Do oznaczeń wykorzystano nierozdrobnione próbki mięsa o masie ok. 10 g i regularnym, sześciennym kształcie. Przed obróbką termiczną próbki mięsa szczelnie zamykano w woreczki foliowe. Obróbkę prowadzono w laboratoryjnej łaźni wodnej (PolyScience, Niles, IL, USA) do osiągnięcia w centrum geometrycznym próbki temperatury 50, 60, 70 lub 80°C. Ilość wycieku podawano w procentach, w stosunku do wyjściowej masy próbki [10].
- Barwy w układzie CIE  $L^*a^*b^*$ , gdzie  $L^*$  – określa jasność barwy,  $a^*$  – opisuje chromatyczność w zakresie czerwono-zielonym,  $b^*$  – chromatyczność w zakresie żółto-niebieskim [2]. Do pomiarów barwy używano kolorimetru sferycznego X-Rite Color® Premiere 8200 ze szczeliną pomiarową o średnicy 8 mm. Jako źródło odniesienia stosowano wzorzec bieli ( $L^* = 95,87$ ,  $a^* = -0,49$ ,  $b^* = 2,39$ ). Próbkę do pomiarów

wycinano na głębokości ok. 20 mm tak, aby zachować układ włókien równoległy do najdłuższej krawędzi. Pomiar odbiciowy prowadzono przy oświetleniu D65, stosując standardowy obserwator kolorymetryczny o polu widzenia 10. Całkowitą zmianę barwy mięsa obliczano według równania CIE [5]:

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

Badania przeprowadzono na 6 różnych partiach surowca, każdy pomiar wykonano w 3 powtórzeniach. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Microsoft Office Excel 2007. Różnice wartości średnich (na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ ) zweryfikowano testem T-Tukey'a. Obliczono współczynniki korelacji liniowej Pearsona (r) pomiędzy parametrami barwy  $L^*a^*b^*$  a kwasowością mięsa.

## WYNIKI I OMÓWIENIE

Otrzymane wyniki badań wykazały, że próba sonikowana cechowała się statystycznie istotnie wyższą wartością współrzędnej  $L^*$ , określającej jasność barwy, w stosunku do próby kontrolnej po 72 i 96 h od uboju (rys. 1). Nie odnotowano wpływu obróbki ultradźwiękowej na jasność barwy mięsa bezpośrednio po sonikacji.

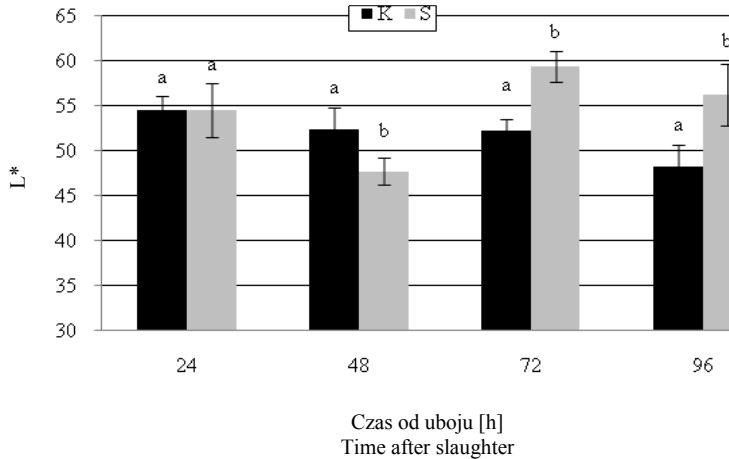
Wpływ obróbki ultradźwiękowej na przebieg zmian wartości parametru  $a^*$  podczas przechowywania badanych prób mięsa (rys. 2) był niejednoznaczny. Bezpośrednio po sonikacji próba S charakteryzowała się niższą wartością parametru  $a^*$  w stosunku do próby kontrolnej. W kolejnej dobie zaobserwowano sytuację odwrotną – wyższe wartości parametru  $a^*$  odnotowano w próbie po sonikacji. Oznaczenia wykonane po 72 h od uboju wykazały, że badane próby charakteryzowały się bardzo zbliżonym udziałem barwy czerwonej. Największe różnice w wartości badanej cechy zaobserwowano po 96 h od uboju.

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń stwierdzono statystycznie istotny spadek wartości parametru  $b^*$  bezpośrednio po obróbce ultradźwiękowej (rys. 3). W dalszym okresie przechowywania wartości tej współrzędnej kształtowały się na zbliżonym poziomie w obu badanych próbach. Najwyższe wartości badanej cechy odnotowano po 72 h od uboju.

Analiza wartości  $\Delta E$  charakteryzujących całkowitą zmianę barwy wykazała wpływ czasu dojrzewania i obróbki ultradźwiękowej na trwałość barwy. Przebieg zmian wartości  $\Delta E$  badanych prób mięsa w zależności od czasu dojrzewania przedstawiono na rysunku 4. Po 48 i 72 h przechowywania bardziej zauważalne zmiany, wyrażone wartością całkowitej zmiany barwy, stwierdzono w przypadku próby sonikowanej. Odwrócenie tych relacji nastąpiło w czwartej dobie od uboju.

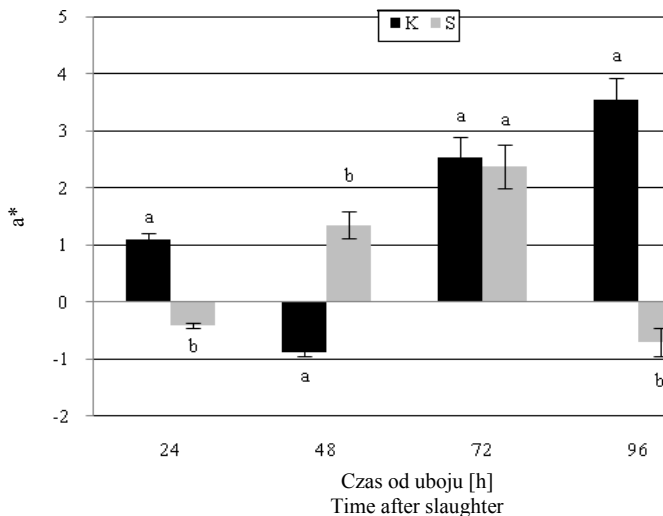
W dostępnej literaturze brak jest danych dotyczących wpływu sonikacji na parametry barwy mięsa wieprzowego o cechach PSE. Wyniki badań Pohlmana i wsp. [17] przeprowadzonych na wołowym mięśniu *Biceps femoris*, przy zastosowaniu zbliżonego do stosowanego w niniejszym doświadczeniu natężenia drgań ( $1,55 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), nie wykazały istotnego wpływu sonikacji na zmiany wartości parametrów barwy podczas dojrzewania. Również Jayasooriya i wsp. [11] nie odnotowali istotnego wpływu obróbki mięsa wołowego falami o natężeniu  $12 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  na zmiany współrzędnych  $L^*a^*b^*$  podczas dojrzewania. Zastosowanie ultradźwięków o wysokim natężeniu ( $22 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [16] spowodowało

statystycznie istotny wzrost wartości parametru  $L^*$  przy jednoczesnym spadku wartości współrzędnej  $a^*$ . Obróbka ultradźwiękowa wywołała spadek intensywności barwy prób. Powyższe zmiany wynikają ze zmian denaturacyjnych spowodowanych dyssypacją energii fal ultradźwiękowych o natężeniu znacznie wyższym niż zastosowane w niniejszej pracy.



Objaśnienia: – Explanatory notes: Wartości średnie oznaczone różnymi literami <sup>a-b</sup> różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha=0,05$ ) – Means followed by different letters <sup>a-b</sup> differ significantly ( $\alpha=0.05$ )

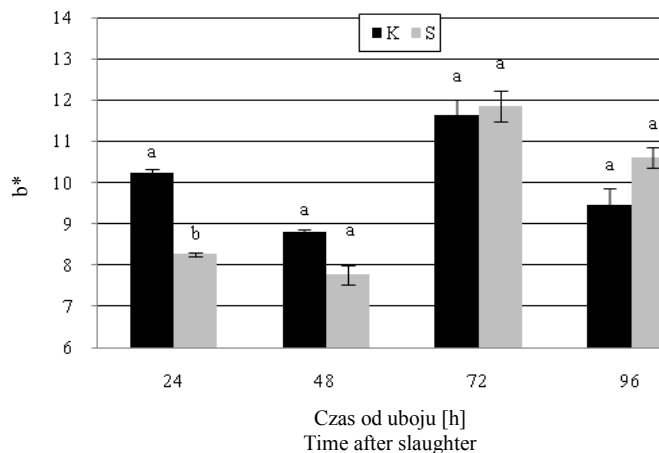
Rys. 1. Wpływ sonikacji na wartość współrzędnej  $L^*$   
 Fig. 1. Influence of sonication on the colour coordinate  $L^*$



Objaśnienia jak na rys. 1 – Explanatory notes as in Fig. 1

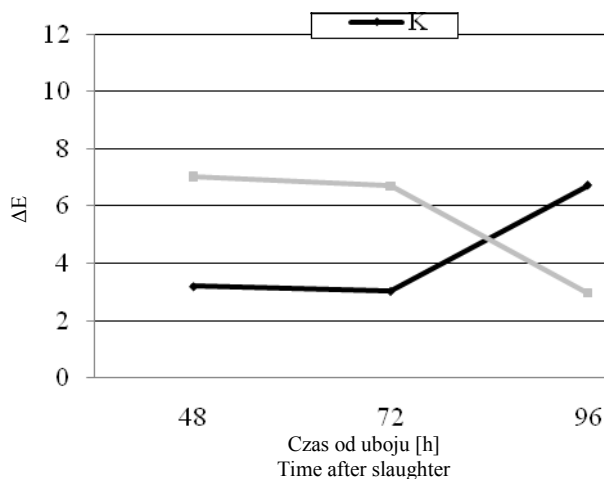
Rys. 2. Wpływ sonikacji na wartość współrzędnej  $a^*$   
 Fig. 2. Influence of sonication on the colour coordinate  $a^*$





Objaśnienia jak na rys. 1 – Explanatory notes as in Fig. 1

Rys. 3. Wpływ sonikacji na wartość współrzędnej b\*  
 Fig. 3. Influence of sonication on the colour coordinate b\*



Rys. 4. Wpływ sonikacji na całkowitą zmianę barwy mięsa  
 Fig. 4. Influence of sonication on the total colour change of meat

Przeprowadzone badania i obliczenia wskazują na istnienie liniowej zależności pomiędzy parametrem L\* a kwasowością czynną mięsa. Potwierdza to wyniki dotychczasowych badań stwierdzające, że wzrost wartości pH mięsa powoduje zmniejszenie jasności jego barwy [13]. Zależność liniową odnotowano również między parametrem b\* a wartością pH mięsa, o czym świadczą wartości współczynników korelacji przedstawione w tabeli 1. Uzyskane wartości współczynników korelacji świadczą o braku liniowej

zależności pomiędzy parametrem  $a^*$  barwy a wartością pH mięsa. Analiza wartości współczynników korelacji wskazuje na zacieśnienie związku jasności barwy z kwasowością czynną mięsa pod wpływem sonikacji.

Tabela 1

Table 1

Wartości współczynników korelacji liniowej Pearsona (r) pomiędzy parametrami barwy a kwasowością mięsa

Pearson's correlation coefficients (r) between colour parameters and meat acidity

Parametr barwy Colour parameter	Próba Sample	pH
L*	K	-0,795**
	S	-0,931**
a*	K	0,050
	S	0,260
b*	K	-0,773**
	S	-0,670**

Objaśnienia: – Explanatory notes: \*\* – współczynnik statystycznie istotny przy  $\alpha=0,05$  – \*\* – coefficient statistically significant at  $\alpha = 0.05$

Badane próby mięsa wieprzowego charakteryzowały się zróżnicowaną zdolnością utrzymywania wody podczas obróbki termicznej w zależności od temperatury procesu i czasu, jaki upłynął od uboju (tab. 2.) Wielkość wycieku wszystkich prób wzrastała wraz ze wzrostem temperatury obróbki, co potwierdzają wyniki wielu badań [3, 8, 15], w których wykazano, że wielkość wycieku termicznego zwiększa się ze wzrostem temperatury wewnętrznej mięsa.

Wyniki badań przeprowadzonych bezpośrednio po zastosowanej obróbce ultradźwiękowej (po 24 h od uboju) ukazują fakt, że badane próby cechowały się zbliżoną zdolnością utrzymywania wody podczas obróbki w temp. 50 i 60°C. W wyższych temperaturach statystycznie istotnie większą zdolnością wiązania wody charakteryzowało się mięso PSE poddane obróbce ultradźwiękami o częstotliwości 45 kHz (próba S).

Wartości uzyskane w kolejnej dobie były niższe w porównaniu do wyników oznaczeń przeprowadzonych po 24 h od uboju. W całym zakresie temperatur istotnie niższą wartość wycieku termicznego odnotowano w próbie S.

Po 72 h od uboju w próbie K po obróbce w temp. 50°C nastąpił spadek (z 12,5 do 10,9%), a w temp. 60 i 70°C wzrost wartości badanej cechy. Zdolność utrzymywania wody podczas obróbki w temp. 80°C utrzymywała się na poziomie odnotowanym dla tej próby po 48 h od uboju. Próba mięsa PSE poddana, po 24 h od uboju, działaniu ultradźwięków charakteryzowała się statystycznie istotnie niższymi stratami masy. Jedynie po obróbce w temp. 80°C niższą wartość odnotowano w próbie K (32,7%).

Po upływie 96 h od uboju uzyskane wartości wycieku termicznego były na ogół wyższe lub kształtowały się na poziomie zbliżonym do wyników oznaczeń przeprowadzonych po 72 h od uboju. W zakresie temp. 50–70°C statystycznie istotnie wyższą zdolnością utrzymywania wody charakteryzowała się próba poddana sonikacji.

Tabela 2  
Table 2

Wpływ sonikacji na wyciek [%] po obróbce termicznej mięsa wieprzowego  
Influence of sonication on thermal drip [%] of pork

Czas od uboju [h] Time after slaughter	Próba Sample	Temperatura obróbki [°C] Temperature of treatment			
		50	60	70	80
24	K	15,4 <sup>a</sup>	18,2 <sup>b</sup>	28,4 <sup>c</sup>	34,4 <sup>c</sup>
	S	15,1 <sup>a</sup>	16,9 <sup>b</sup>	25,2 <sup>d</sup>	30,7 <sup>f</sup>
48	K	12,5 <sup>a</sup>	14,5 <sup>c</sup>	19,6 <sup>d</sup>	32,8 <sup>f</sup>
	S	10,9 <sup>b</sup>	14,5 <sup>c</sup>	16,5 <sup>e</sup>	30,7 <sup>g</sup>
72	K	10,9 <sup>a</sup>	20,3 <sup>c</sup>	26,4 <sup>e</sup>	32,7 <sup>g</sup>
	S	8,6 <sup>b</sup>	17,7 <sup>d</sup>	24,7 <sup>f</sup>	33,4 <sup>g</sup>
96	K	10,9 <sup>a</sup>	21,3 <sup>c</sup>	29,5 <sup>e</sup>	34,6 <sup>g</sup>
	S	8,3 <sup>b</sup>	17,6 <sup>d</sup>	26,2 <sup>f</sup>	33,6 <sup>g</sup>

Objaśnienia: – Explanatory notes: Wartości średnie w kolumnach (w obrębie tego samego czasu od uboju) oznaczone różnymi literami <sup>a-g</sup> różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha=0,05$ ) – Means in the same columns (within the same time after slaughter) followed by different letters <sup>a-g</sup> differ significantly ( $\alpha=0.05$ )

Procesy cieplne należą do najczęściej stosowanych metod utrwalania i przygotowywania mięsa do spożycia. Zachodząca w ich wyniku denaturacja białek prowadzi do określonych zmian w mikrostrukturze włókien mięśniowych i wewnątrzmięśniowej tkance łącznej, które z kolei w decydujący sposób wpływają na stopień uwodnienia mięsa [3, 4, 8]. Zjawiskiem ubocznym, towarzyszącym denaturacji, jest utrata wody przez białka w postaci tzw. wycieku termicznego [1]. Wyciek ten jest bardzo niepożądany zarówno ze względu na straty ekonomiczne, jak i na zmniejszenie soczystości mięsa.

Efektem denaturacji jest kontrakcja włókien mięśniowych w dwóch wymiarach (długość i szerokość). Pierwszy skurcz jest obserwowany w temp. powyżej 40°C i przypisuje się go zmianom w strukturze miofibryli, drugi w temperaturze powyżej 55°C – skurczowi tkanki łącznej, a trzeci po przekroczeniu 70°C – interakcji składników miofibrylarnych i łącznotkankowych [4]. Największy ubytek wody obserwuje się w zakresie 50–70°C. Wiąże się to z cieplną denaturacją głównych białek miofibrylarnych: miozyny (40–50°C), aktyny (66–73°C) oraz skurczem kolagenu (56–65°C). Konsekwencją tych zmian jest zacieśnianie struktury i zmniejszanie wewnątrzkomórkowej przestrzeni dostępnej dla wody. W temperaturze powyżej 70°C zachodzą przemiany denaturacyjne białek cytoszkieletowych: troponiny, tropomiozyny (> 80°C) oraz titiny (73°C) i nebuliny (> 80°C), które nie mają już tak istotnego wpływu na wielkość ubytków cieplnych. Ponadto w wyższych temperaturach czynnikiem ograniczającym ilość wycieku termicznego może być proces termohydrolyzy kolagenu [1, 15].

Obserwowane w niniejszych badaniach zróżnicowanie wielkości wycieku termicznego próby kontrolnej i próby poddanej sonikacji świadczy, iż obróbka ultradźwiękowa powoduje zmiany interakcji białko – białko i białko – woda w tkance mięśniowej prowadzące do ograniczenia ubytków masy podczas obróbki termicznej. Wcześniejsze badania [20] wykazały, iż sonikacja powoduje zmiany wielkości powierzchni hydrofobowej wskazujące na zróżnicowany potencjał elektrostatyczny fragmentów powierzchni białka, decydujący o jego przestrzennym kształcie i interakcji z wodą oraz innymi składnikami komórki mięśniowej. Obserwowano również istotne różnice w budowie włókien badanych próbek mięsa, szczególnie w zakresie kształtu i odległości w obrębie struktur białkowych tkanki mięśniowej. Przyczyną tych zmian może być przyspieszenie poubojowych przemian struktur białkowych mięsa PSE pod wpływem sonikacji, znajdujące odzwierciedlenie w jego uwodnieniu.

## WNIOSKI

1. Parametry  $L^*$  i  $a^*$  barwy prób mięsa PSE poddanych sonikacji różniły się istotnie od wartości uzyskanych w próbie kontrolnej. Sonikacja nie wpłynęła na wartość parametru  $b^*$  badanych prób. W próbach poddanych sonikacji stwierdzono bardziej istotną korelację pomiędzy jasnością barwy a kwasowością czynną mięsa.

2. Niższe wartości wycieku termicznego odnotowane w próbach poddanych sonikacji świadczą o wpływie obróbki ultradźwiękowej na interakcje typu białko – woda i białko – białko.

3. Uzyskane wyniki wskazują, iż obróbka ultradźwiękowa realizowana w warunkach zaproponowanych w niniejszym doświadczeniu może być stosowana jako metoda poubojowego kształtowania jakości mięsa o cechach PSE.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Aaslyng M.D., Bejerholm C., Ertbjerg P., Bertram H.C., Andersen H.J., 2003. Cooking loss and juiciness of pork in relation to raw meat quality and cooking procedure. *Food Qual. Prefer.*, 14, 277–288.
- [2] American Meat Science Association (AMSA): Guidelines for meat color evaluation. AMSA, Savoy 2005.
- [3] Bowers J.A., Craig J.A., Kropf D.H., Tucker T.J., 1987. Flavor, color and other characteristics of beef *longissimus* muscle heated to seven internal temperatures between 55° and 85°C. *J. Food Sci.*, 52 (3), 533–536.
- [4] Christensen M., Purslow P.P., Larsen L.M., 2000. The effect of cooking temperature on mechanical properties of whole meat, single muscle fibers and perimysial connective tissue. *Meat Sci.*, 55, 301–307.
- [5] Commission Internationale de l'Éclairage (CIE): Supplement No. 2 to CIE Publication No. 15, Colorimetry. Bureau Central de la CIE, Paris 1978.
- [6] Dasiewicz K., Pisula A., Strzelec M., 2004. Czynniki wpływające na zmiany barwy wołowego mięsa mielonego. *Mięso i Wędliny*, 6, 40–44.
- [7] Dolatowski Z.J., Twarda J., 2004. Einfluss von Ultraschall auf das Wasserbindungsvermögen von Rindfleisch. *Fleischwirtschaft*, 12, 95–99.

- [8] Foegeding E.A., 1988. Thermally induced changes in muscle proteins. *Food Technol.*, 23 (6), 58–64.
- [9] Got F., Culioli J., Berge P., Vignon X., Astruc T., Quideau J. M., Lethiecq M., 1999. Effects of high - intensity high - frequency ultrasound on ageing rate, ultrastructure and some physico - chemical properties of beef. *Meat Sci.*, 51, 35–42.
- [10] Honikel K.O., 1998. Reference methods for the assessment of physical characteristics of meat. *Meat Sci.*, 49 (4), 447–457.
- [11] Jayasooriya S.D., Torley P.J., D'Arcy B.R., Bhandari B.R., 2007. Effect of high power ultrasound and ageing on the physical properties of bovine *Semitendinosus* and *Longissimus* muscles. *Meat Sci.*, 75, 628–639.
- [12] Lyng J.G., Allen P., McKenna B.M., 1998. The effect on aspects of beef tenderness of *pre-* and *post rigor* exposure to a high intensity ultrasound probe. *J. Sci. Food Agr.*, 78, 308–314.
- [13] Mancini R.A., Hunt M.C., 2005. Current research in meat color. *Meat Sci.*, 71, 100–121.
- [14] Mason T.J., Paniwnyk L., Lorimer J.P., 1996. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasound. Sonochem.*, 3, S253–S260.
- [15] Palka K., Daun H., 1999. Changes in texture, cooking losses, and myofibrillar structure of bovine *m. semitendinosus* during heating. *Meat Sci.*, 51, 237–243.
- [16] Pohlman F.W., Dikeman M.E., Kropf D.H., 1997. Effects of high intensity ultrasound treatment, storage time and cooking method on shear, sensory, instrumental color and cooking properties of packaged and unpackaged beef *pectoralis* muscle. *Meat Sci.*, 46 (1), 89–100.
- [17] 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 Sci.*, 45 (3), 329–337.
- [18] Pospiech E., Borzuta K., 1998. Cechy surowcowe a jakości mięsa. *Roczniki IPMiT*, 35 (1), 7–33.
- [19] Stadnik J., Dolatowski Z.J., Baranowska H.M., 2008. Effect of ultrasound treatment on water holding properties and microstructure of beef (*m. semimembranosus*) during ageing. *LWT - Food Sci. Technol.*, 41, 2151–2158.
- [20] Stadnik J., 2008. Wpływ sonikacji wieprzowego mięsa PSE na zmiany powierzchni hydrofobowej białek miofibrylarnych. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 5 (60), 289–298.
- [21] Strzelecki J., 2006. Rozkład mięsa bladego (PSE) w mięśniach szkieletowych tuszy wieprzowej. *Gosp. Mięsna*, 2, 20–26.
- [22] Warner R.D., Kauffman R.G., Greaser M.L., 1997. Muscle protein changes *post mortem* in relation to pork quality traits. *Meat Sci.*, 45 (3), 339–352.



# IDENTYFIKOWALNOŚĆ PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH NA PRZYKŁADZIE NIEKTÓRYCH PRODUKTÓW MIĘSNYCH

Angelika Ziółkowska, Jacek Kijowski

## WPROWADZENIE

System identyfikowalności ma na celu zapewnienie bezpieczeństwa zdrowotnego żywności. Umożliwia prześledzenie drogi artykułów spożywczych przez wszystkie etapy produkcji, przetwarzania oraz dystrybucji [5]. Obejmuje on swoim zasięgiem pochodzenie materiałów, historię przetwarzania i dystrybucję rozpatrywanej żywności [2]. Identyfikacja może być przeprowadzona dwukierunkowo – od surowca do produktu finalnego lub od produktu finalnego do surowca.

Prawidłowo działający system identyfikowalności powinien być w stanie udokumentować historię produktu i zlokalizować go w łańcuchu żywnościowym. Dzięki temu można odnaleźć ewentualną przyczynę niezgodności wytworzonego artykułu z wymogami i w razie potrzeby wycofać wadliwy produkt ze sprzedaży.

Najważniejszym aspektem identyfikowalności jest zachowanie ciągłości przepływu informacji w łańcuchu produkcyjnym podczas operacji transferu, łączenia lub dzielenia partii surowców, półproduktów czy dodatków. W przypadku transferu całej partii surowców numer partii surowca nie ulega zmianie, podobnie jak w przypadku operacji dodawania składnika do całej partii, jednak gdy zachodzi potrzeba łączenia lub dzielenia partii surowców, nowa partia lub partie muszą mieć nowe oznaczenie [16].

System identyfikowalności przyczynia się do zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności, a także umożliwia realizację następujących celów: dokumentowanie historii lub pochodzenia produktu, wycofanie ze sprzedaży albo z obrotu produktów, identyfikowanie odpowiedzialnych organizacji, ułatwienie weryfikacji konkretnych informacji o produkcie oraz przekazanie informacji odpowiednim udziałowcom i konsumentom [4]. System ten powinien być systematycznie weryfikowany, aby wyeliminować pojawiające się problemy, które mogłyby utrudnić identyfikację produktu [14].

Zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady Nr 178/2002/WE, dotyczącym kluczowych zagadnień bezpieczeństwa żywności, zakłady przemysłu spożywczego są zobowiązane do wdrożenia systemu identyfikowalności od 1 stycznia 2005 r. Kraje członkowskie Unii Europejskiej są zobowiązane do zapewnienia identyfikacji produktów żywnościowych, dostawców surowców i odbiorców produktów gotowych.

Zasady i podstawowe wymagania dotyczące projektowania i wdrażania systemu identyfikowalności podane są w normie PN-EN ISO 22005:2007: „Identyfikowalność w łańcuchu pasz i żywności. Ogólne zasady i podstawowe wymagania przy projektowaniu i wdrażaniu systemu”. Norma ta może być stosowana przez każdą organizację działającą w łańcuchu paszowym lub żywnościowym oraz organizacje współpracujące w ramach tego łańcucha [9].

Podstawowe zasady systemu identyfikowalności przedstawił jako pierwszy Pugh [10] w 1973 r. Następnie Kim i wsp. [6] zaprezentowali główne filary tego systemu, takie jak: identyfikację produktu, śledzone dane, drogę produktu w łańcuchu żywnościowym i narzędzia systemu. W dalszej kolejności Sarig [13] scharakteryzował strukturę systemu identyfikowalności, podobnie jak Smith i Furness [14], którzy opisali również najczęściej pojawiające się słabe punkty tego systemu i zaproponowali sposoby ich eliminacji. Z kolei Moe [8] wymienił zalety systemu identyfikowalności i wskazał na możliwości jego zastosowania w łańcuchu żywnościowym, a Miotrag [7] oraz Regattieri i wsp. [12] przedstawili techniki wykorzystywane w identyfikacji.

Z informacji literaturowych wynika, że zastosowanie identyfikowalności do śledzenia produktów w łańcuchu żywnościowym szeroko przeanalizowali: Stein [15], Ramesh i wsp. [11], Furness i Osman [3], natomiast Abbott [1] szczegółowo opisał sposób wycofania wadliwego produktu z rynku za pomocą systemu identyfikowalności.

Teoria systemu identyfikowalności jest dobrze poznana, jednak mało jest informacji na temat funkcjonowania identyfikowalności w poszczególnych branżach przemysłu spożywczego. Autorzy w jednej z publikacji [17] przedstawili funkcjonowanie tego systemu w zakładzie rybnym, natomiast teraz postanowili sprawdzić funkcjonowanie identyfikowalności w wybranym zakładzie mięsnym.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał doświadczalny stanowiły: surowiec mięsny – boczek i produkt mięsny – kiełbasa śląska. Identyfikację boczku przeprowadzono od surowca do produktu finalnego, natomiast identyfikację kiełbasy śląskiej – od produktu finalnego do surowca. Boczek pobrano z magazynu surowców, natomiast kiełbasę śląską – z magazynu wyrobów gotowych zakładu.

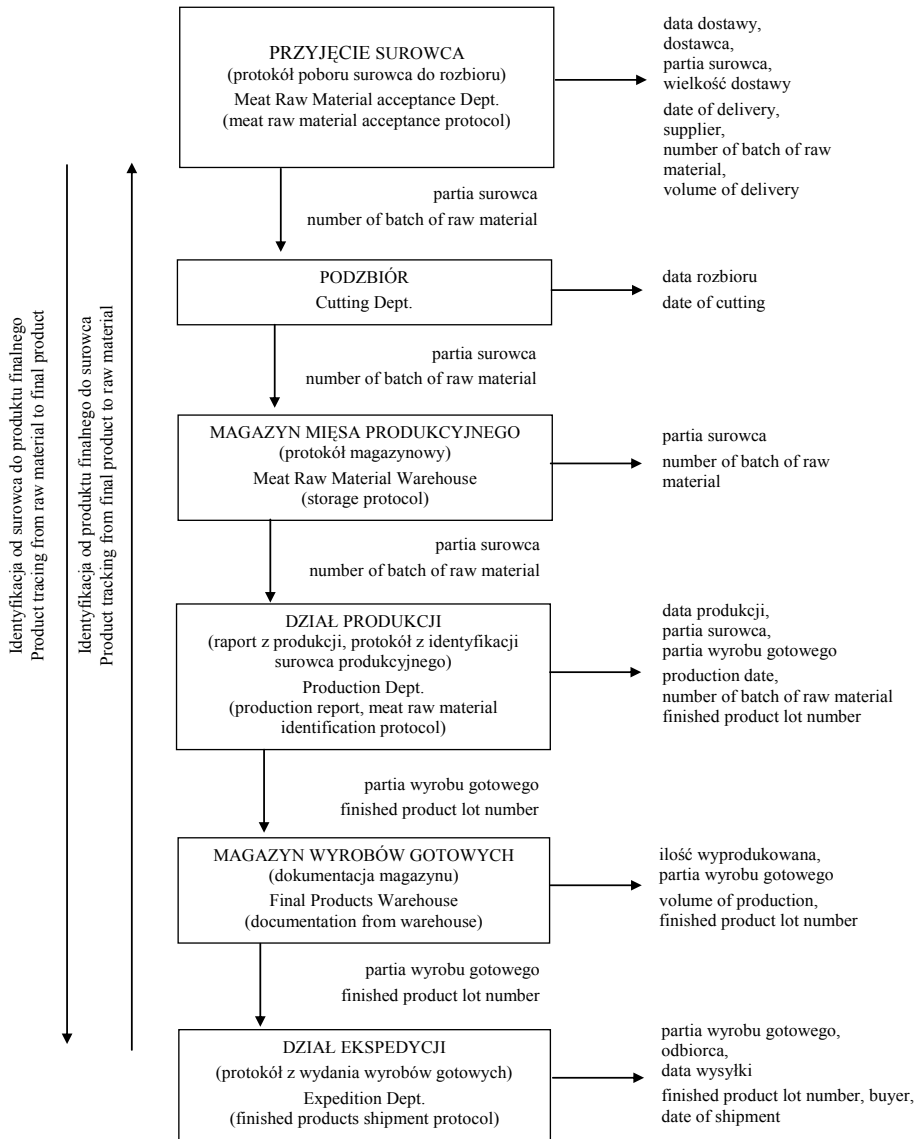
Badania wykonano w zakładzie mięsnym „X” znajdującym się na terenie Wielkopolski. Polegały one na prześledzeniu drogi powyższego surowca mięsnego i produktu w zakładzie podczas przyjęcia surowca, produkcji i magazynowania wyrobów oraz na identyfikacji tych artykułów w czasie ich dystrybucji do sklepów i marketów. Zastosowano dwie metody badań:

- prześledzenie wyrobu od surowca do produktu finalnego,
- prześledzenie wyrobu od produktu finalnego do surowca.

### *Prześledzenie wyrobu mięsnego od surowca do produktu finalnego*

W celu zidentyfikowania boczku – jako surowca użytego do produkcji wyrobów mięsnych prześledzono jego drogę w całym łańcuchu żywnościowym, poprzez zdefiniowane etapy produkcji, przetwarzania oraz dystrybucji (rys. 1).





Rys. 1. Schemat przeprowadzenia identyfikacji od surowca do produktu finalnego i *vice versa*  
Fig. 1. A diagram of product tracing from raw material to final product and *vice versa*

Badania polegały na uzyskaniu informacji dotyczących surowca i wyrobów gotowych, w skład których wchodził boczek oraz na określeniu możliwości odtworzenia całej historii tego artykułu w łańcuchu produkcyjnym od surowca do produktu finalnego. Uzyskane informacje obejmowały: partię surowca, datę jego dostawy, dostawcę oraz wielkość dostawy, datę i wielkość produkcji wyrobów zawierających w swoim składzie boczek oraz dane dotyczące dystrybucji tych produktów – odbiorcę i datę wydania.

Przeprowadzenie pełnej identyfikacji boczku było możliwe dzięki zachowaniu ciągłości w przepływie danych w ciągu poszczególnych etapów: dostawy, produkcji i dystrybucji. Zachowanie ciągłości było możliwe dzięki znanemu numerowi partii surowca oraz partii wyrobów gotowych.

#### *Prześledzenie wyrobu mięsnego od produktu finalnego do surowca*

W celu identyfikacji kielbasy śląskiej prześlędzono drogę tego produktu w całym łańcuchu żywnościowym, poprzez poszczególne etapy produkcji, przetwarzania oraz dystrybucji (rys. 1).

Badania polegały na zebraniu wszystkich informacji dotyczących kielbasy śląskiej znajdujących się w poszczególnych działach zakładu „X” oraz na zbadaniu możliwości prześledzenia drogi tego produktu w łańcuchu produkcyjnym od produktu finalnego do surowca.

Zebrane informacje obejmowały między innymi: partię surowca mięsnego, datę jego dostawy, dostawcę i wielkość dostawy podane w protokole poboru surowca do rozbioru, datę produkcji wyrobu i numer jego partii znajdujące się w raporcie z produkcji, ilość wyprodukowanych artykułów zawartą w dokumentacji znajdującej się w magazynie oraz dane dotyczące dystrybucji wyrobów gotowych: odbiorcę i datę wydania wyrobu umieszczone w protokole z wydania wyrobów gotowych.

Przeprowadzenie pełnej identyfikacji kielbasy śląskiej było możliwe dzięki zachowaniu ciągłości w przepływie danych przez poszczególne etapy produkcji i dystrybucji. Ciągłość można było zachować również dzięki znanemu numerowi partii surowca oraz partii wyrobu gotowego.

## **WYNIKI I OMÓWIENIE**

Wyniki prześledzenia drogi boczku od surowca do produktu finalnego przedstawiono w tabelach 1–4.

Drogę boczku prześlędzono od działu przyjęcia surowca, poprzez wszystkie działy zakładu mięsnego, do działu ekspedycji – według schematu zaprezentowanego na rysunku 1 (identyfikacja od surowca do produktu finalnego).

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 1–4. W tabeli 1 podano informacje dotyczące boczku, takie jak: data dostawy do zakładu i wielkość tej dostawy oraz numer partii surowca.

Informacje te mogą być przydatne w przypadku podejrzenia, że wada produktu finalnego wynika ze złej jakości boczku zastosowanego do produkcji różnych wyrobów. Z tabeli 2 wynika, że boczek był wykorzystany do produkcji kielbasy ze świniobicia, kielbasy podwawelskiej, kielbasy luksusowej i kielbasy litewskiej o wyszczególnionych numerach partii tych produktów.

Tabela 1  
Table 1

Opis surowca mięsnego  
Description of meat raw material

Asortyment Assortment	Data dostawy Date of delivery	Dostawca Supplier	Partia surowca Number of batch of raw material	Wielkość dostawy Volume of delivery
Boczek	03.12.07	Osowo	127337	378 kg

Dane te mogą posłużyć do identyfikacji ewentualnych wadliwych partii wyrobów finalnych. W tabeli 3 uwzględniono natomiast ilości wyprodukowane wspomnianych wyrobów.

Tabela 2  
Table 2

Boczek w poszczególnych produktach  
Bacon in individual products

Nazwa wyrobu Product name	Data produkcji Production date	Partia wyrobu gotowego Finished product lot number
Kiełbasa ze świniobicia	05.12.07	07336
Kiełbasa podwawelska	05.12.07	07339
Kiełbasa luksusowa	05.12.07	07343
Kiełbasa litewska	05.12.07	07351

Tabela 3  
Table 3

Wykaz produktów z magazynu wyrobów gotowych  
List of products from Final Products Warehouse

Nazwa wyrobu Product name	Partia wyrobu gotowego Finished product lot number	Ilość wyprodukowana Volume of production
Kiełbasa ze świniobicia	07336	768,3 kg
Kiełbasa podwawelska	07339	286,1 kg
Kiełbasa luksusowa	07343	869,4 kg
Kiełbasa litewska	07351	325,7 kg

Z kolei w tabeli 4 podano odbiorców tych produktów i datę ich wydania.

Tabela 4

Table 4

Dystrybucja produktów, w skład których wchodził boczek o numerze partii 127337  
Distribution of products containing bacon no. 127337

Nazwa wyrobu Product name	Partia wyrobu gotowego Finished product lot number	Odbiorca – Buyer	Data wysyłki Date of shipment
Kielbasa ze świniobicia	07336	Piotr i Paweł SOLL	08.12.07
Kielbasa podwawelska	07339	„Eskudo” Danuta i Zenon Dziki	09.12.07
Kielbasa luksusowa	07343	Spółdzielnia Dobrosława	09.12.07
Kielbasa litewska	07351	Artykuły spoż. Stanisław Pakulski	11.12.07

Informacje te mogą być wykorzystane w sytuacji, kiedy należy wycofać całą wadliwą partię produktu z rynku – konieczne jest wtedy ustalenie wszystkich jej odbiorców.

Wyniki przesłедzenia wyrobu mięsnego – kielbasy śląskiej od produktu finalnego do surowca przedstawiono w tabelach 5–8.

Identyfikację kielbasy śląskiej przeprowadzono od działu ekspedycji, poprzez wszystkie działy zakładu mięsnego, do działu przyjęcia surowca – według schematu przedstawionego na rysunku 1 (identyfikacja od produktu finalnego do surowca). Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 5–8. Z tabeli 5 wynika, że do produkcji kielbasy śląskiej zużyto półtusze wieprzowe i przody wieprzowe.

Tabela 5

Table 5

Opis surowców mięsnych  
Description of meat raw materials

Asortyment Assortment	Data dostawy Date of deli- very	Dostawca Supplier	Partie surowców Number of batches of raw material	Wielkość dostawy Volume of delivery	Data produkcji Production date
półtusze wieprzowe	01.12.07	Sieletyccy	7507335	931 kg	10.12.07
półtusze wieprzowe	05.12.07	Przywarty	87339	13 553 kg	10.12.07
przody wieprzowe	05.12.07	J-ol	1847339	10 390 kg	10.12.07
półtusze wieprzowe	06.12.07	Sieletyccy	7507340	1 710 kg	10.12.07
przody wieprzowe	06.12.07	Maki	37340	2 457 kg	10.12.07

Informacja ta może okazać się bardzo pomocna w przypadku wykazania, że wada produktu gotowego, czyli kielbasy śląskiej, była wywołana użyciem surowca złej jakości. Natomiast w tabeli 6 uwzględniono datę produkcji kielbasy śląskiej oraz numer partii tego wyrobu.

Tabela 6  
Table 6

Raport z produkcji  
Production report

Nazwa wyrobu – Product name	Data produkcji – Production date	Partia wyrobu gotowego Finished product lot number
kielbasa śląska	10.12.07	07344

Z kolei w tabelach 7 i 8 podano ilość wyprodukowanej kielbasy śląskiej i wyszczególniono odbiorców tej kielbasy.

Tabela 7  
Table 7

Wykaz produktów z magazynu wyrobów gotowych  
Products from Final Products Warehouse

Nazwa wyrobu – Product name	Partia wyrobu gotowego Finished product lot number	Ilość wyprodukowana Volume of production
kielbasa śląska	07344	744,1 kg

Tabela 8  
Table 8

Dystrybucja kielbasy śląskiej o numerze partii 07344  
Distribution of Silesian Sausage no. 07344

Partia wyrobu gotowego – Finished product lot number	Odbiorca – Buyer	Data wysłania wyrobu – Date of shipment
07344	Przedsiębiorstwo Wielobranżowe „Ludwik”	16.12.07
07344	PHU „Emar”	16.12.07
07344	Firma Handlowa Tomasz Biegun	16.12.07
07344	Andrzej Gintrowicz „Ginaso”	17.12.07
07344	S.C. Pram Real	17.12.07

Dane te mogą być wykorzystane do ustalenia wszystkich odbiorców tego produktu w razie konieczności wycofania go ze sprzedaży.

## WNIOSKI

1. W pracy zaprezentowano dwa sposoby prowadzenia identyfikacji produktów mięsnych: od surowca do produktu finalnego oraz od produktu finalnego do surowca, na przykładzie identyfikacji boczku – surowca stosowanego w przetwórstwie mięsnym i kielbasy śląskiej jako produktu finalnego. Prześlędzono drogę wybranego surowca i produktu w całym łańcuchu żywnościowym poprzez poszczególne etapy produkcji oraz dystrybucji. Na podstawie poczynionych obserwacji w czasie prowadzonych badań stwierdzono, że w zakładzie „X” możliwa jest pełna identyfikacja wyrobów od surowca do produktu finalnego, jak również od produktu finalnego do surowca.

2. Na podstawie wyników zestawionych w dokumentach 1–8 można, w przypadku wystąpienia nieprawidłowości w procesie produkcji, określić etap, na którym się ona pojawiła, a także odnaleźć przyczynę wystąpienia możliwej wady produktu gotowego.

3. Podsumowując – w każdym zakładzie mięsnym pochodzenie surowców, jak i cała historia przetwarzania i dystrybucji produktów muszą być możliwe do prześledzenia, a funkcjonujący w zakładzie system identyfikowalności powinien być systematycznie weryfikowany.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Abbott H., 1991. *Managing a Product Recall*. Pitman Publishing, London, 274–276.
- [2] Czarnecki J., 2005. Identyfikowalność – nie tylko obowiązek. *Bezpieczeństwo i Higiena Żywności*, 11, 18–19.
- [3] Furness A., Osman K.A., 2003. *Developing Traceability Systems across the Supply Chain*, [in:] *Food authenticity and traceability*, Lees M.(ed.). Woodhead Publishing, USA, 473–495.
- [4] Kijowski J., Cegielska-Radziejewska R., 2006. HACCP, ISO 22000 zagrożenia żywności, funkcjonowanie, audytowanie i certyfikowanie systemu. *Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań*, 30–56.
- [5] Kijowski J., Nowak E., 2006. Identyfikowalność w łańcuchu pasz i żywności – nowy międzynarodowy standard. *Mięso i Wędliny*, 6, 30–32.
- [6] Kim H.M., Fox M.S., Gruning M., 1995. *Ontology of Quality for Enterprise Modelling*. *Proceedings of the Fourth IEEE Workshop on Enabling Technologies: Infrastructure for Collaborative Enterprises*, Washington, USA, 105–116.
- [7] Miotrag M., 2001. *Food safety – Using technology to improve traceability*. *Proceedings of CIES convention*, Amsterdam, 21–34.
- [8] Moe T., 1998. *Perspectives on traceability in food manufacture*. *Trends in Food Science & Technology*, 9, 211–214.
- [9] PN-EN ISO 22005:2007. *Identyfikowalność w łańcuchu pasz i żywności. Ogólne zasady i podstawowe wymagania przy projektowaniu i wdrażania systemu*.
- [10] Pugh N.R., 1973. *Principles of Product Traceability*. *Product Liability Prevention Conference*, Newark, USA, 65–69.
- [11] Ramesh B., Dwiggin D., DeVries G., Edwards M., 1995. *Towards Requirements Traceability Models*. *Proceedings of IEEE International Symposium and Workshop on Systems Engineering of Computer Based Systems*, Boston, USA, 229–232.
- [12] Regattieri A., Gamberi M., Manzini R., 2007. *Traceability of food products: General framework and experimental evidence*. *J. of Food Engineering*, 81, 347–356.
- [13] Sarig Y., 2003. *Traceability of food products*. *CIGR J. of Scientific Research and Developments*, 12, 54–65.
- [14] Smith I., Furness A., 2006. *Improving traceability in food processing and distribution*. Woodhead Publishing, England, 50–70.
- [15] Stein R.R., 1990. *Improving Efficiency and Quality by Coupling Quality Assurance/Quality Control Testing and Process Control Systems with a Laboratory Information Management System*. *Process Control Quality*, 1, 3–14.
- [16] Szulecka O., Bykowski P.J., 2008. *Identyfikowalność produktów rybnych*. *Morski Instytut Rybacki w Gdyni, Gdynia*, 69–70.
- [17] Ziółkowska A., Kijowski J., 2009. *Teability of selected fish products*. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 3, 199–204.

# ZASADY WALIDACJI PROCESU POMIAROWEGO NA PRZYKŁADZIE URZĄDZEŃ MILKOSCAN I MILKO-TESTER

Marta Białkowska, Anna Tarczyńska

## WPROWADZENIE

W obliczu dowolności stosowania różnych metod kontroli pomiarów należy zapewnić, iż są to odpowiednie środki do danego typu działań, dlatego coraz większe znaczenie zyskuje walidacja metod pomiarowych. Walidacja stanowi wyzwanie, a zarazem pokonanie kolejnego szczebla w drodze ku polepszeniu jakości zarówno metod badawczych, jak i wyrobów gotowych.

Walidacja metody analitycznej dokonuje się na kilku etapach i polega na przeprowadzeniu: analizy założeń, analizy stabilności oraz analizy zdolności metody pomiarowej [5]. Ponadto dla każdej walidowanej metody analitycznej niezbędne jest wyznaczenie jej cech, tj. zakresu i poprawności, selektywności i specyficzności, liniowości, powtarzalności, odtwarzalności, odporności na czynniki zewnętrzne, odporności na zakłócenia [2]. Wyznaczenie powyższych parametrów metody możliwe jest dzięki metodom i narzędziom statystycznym oraz polega na wykorzystaniu podstawowych wielkości statystycznych: średniej i odchylenia standardowego.

Celem pracy było określenie wybranych parametrów dwóch metod badawczych, stosowanych do procentowego oznaczania tłuszczu w mleku surowym, za pomocą Milkoscana<sup>TM</sup> Minor oraz Milko-testera MK III, a następnie porównanie obu metod i ocena ich stopnia przygotowania do zwalidowania.

## MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Obie metody wykorzystywane były przez laboratorium Spółdzielni Mleczarskiej. Oceniano je na podstawie danych z książki obsługi urządzeń z czterech wybranych miesięcy w roku kalendarzowym 2009. Były to miesiące: styczeń, kwiecień, lipiec oraz listopad. Zapisy prowadzono codziennie. Przy użyciu Milko-testera każda próba badana była w pięciu powtórzeniach, a w zapisach znajdowały się dwie serie pomiarowe z każdego dnia, natomiast za pomocą Milkoscana – próby badano w czterech powtórzeniach, a każdego dnia przeprowadzano jedną serię pomiarów. W poszczególnych dniach zmieniały

się osoby badające i odpowiedzialne za zapisanie wyników, co było odnotowane w książce obsługi urządzenia. Z instrukcji obsługi urządzeń wynikało, iż Milko-tester uznawany był za sprawny, jeśli wartość pomiarów w stosunku do próby kontrolnej nie przekraczała  $\pm 0,02$ . Natomiast wskazania na Milkoscianie mieściły się w granicy błędu  $\pm 0,04$  w stosunku do próby wzorcowej, aby przyrząd uznany był za sprawny [8].

Z uwagi na duży rozrzut w obrębie danych z jednego miesiąca (0,5% zawartości tłuszczu), spowodowany tym, iż surowiec pochodził od różnych rolników, zbiory przyjęte do badań, z każdego miesiąca, zostały podzielone na dwa podzbiory: A i B.

Na pierwszym etapie zidentyfikowane zostały operacje krytyczne, czyli te czynności wykonywane podczas pomiarów, które miały potencjalnie największy wpływ na wiarygodność i dokładność uzyskanych wyników.

Następnie, przed przystąpieniem do wyznaczenia cech obu metod analitycznych, sprawdzone zostało założenie normalności rozkładu, przyjętego do badania zbioru wyników.

Normalność rozkładu potwierdzono równoległe metodą graficzną, przy użyciu wykresu normalności oraz testem Shapiro-Wilka, w którym obliczono wielkość prawdopodobieństwa testowego  $p$  [7].

Kolejnym etapem było wyznaczenie cech obu metod badawczych, a następnie porównanie uzyskanych wielkości i ocena, która metoda jest dokładniejsza. Poprawność metody została wyznaczona za pomocą przedziału ufności dla wartości średniej. Przedział ufności zbudowano za pomocą testu t-Studenta, według następującego wzoru:

$$\bar{x} - \frac{s}{\sqrt{n}} t_{(0,025;n-1)} < \mu < \bar{x} + \frac{s}{\sqrt{n}} t_{(0,025;n-1)} \quad (1)$$

gdzie:

$\bar{x}$  – średnia z badanego zbioru,

$s$  – odchylenie standardowe ze zbioru,

$t$  – wartość statystyki testu t-Studenta, przy założonym poziomie istotności  $\alpha=0,025$  i  $n-1$  stopniach swobody,

$\mu$  – średnia wzorcowa [1].

Kolejnymi wyznaczanymi charakterystykami metody były powtarzalność i odtwarzalność. Powtarzalność, czyli precyzja wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych [4], liczona była z następującego wzoru:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (n_i - 1) * S_i^2}{\sum_{i=1}^m (n_i - 1)}} \quad (2)$$

gdzie:

$S_r$  – powtarzalność,

$n_i$  – liczność w klasach,

$S_i$  – odchylenie standardowe.



Odtwarzalność, czyli precyzja wyników uzyskanych w innych warunkach z zastosowaniem danej procedury pomiarowej [4], została obliczona według wzoru 3:

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2}, \quad (3)$$

gdzie:

$S_L^2$  – wariancja, opisująca zmienność wyników między seriami (lub laboratoriami) [5].

Po wyznaczeniu cech metody oceniono jej stabilność. Oceny stabilności procesu pomiarowego dokonano za pomocą karty kontrolnej Shewarta wartości średniej i rozstępu. Karta kontrolna przedstawia wykres przebiegu z naniesionymi wartościami średnimi i liniami kontrolnymi. Linie kontrolne wyznacza się w odległości  $\pm 3\sigma$  od średniej, co gwarantuje, że 99,73% pomiarów zawiera się pomiędzy nimi, gdy proces jest stabilny. Jeśli na wykresie karty kontrolnej znajdują się punkty leżące poza liniami kontrolnymi, może to być sygnał, iż metoda nie jest stała w czasie [9].

Ostatnim etapem postępowania podczas walidacji metody analitycznej była weryfikacja, na ile badany parametr mieścił się w wytyczonych granicach tolerancji. Do wyznaczenia granicy tolerancji służą dwie wartości nazywane górną granicą specyfikacji (USL – Upper Specification Limit) oraz dolną granicą specyfikacji (LSL – Lower Specification Limit). Jeśli parametr spełni założenia narzucone przez specyfikację, to będzie to nazywane jego zdolnością. Miarą zdolności jest stosunek pola tolerancji do pola szerokości procesu (wskaźnik  $C_p$ ). Szerokość tolerancji  $T$  jest różnicą pomiędzy górną a dolną granicą specyfikacji. Szerokość procesu jest to  $6\sigma$ .

W celu dokonania dokładniejszej analizy oceny zdolności procesu sporządza się histogram zdolności procesu. Wizualizacja danych w postaci wykresu może dostarczyć dodatkowych informacji, które mogły być pominięte przy analizie liczb, np. w którą stronę przesuwała się średnia procesu [3].

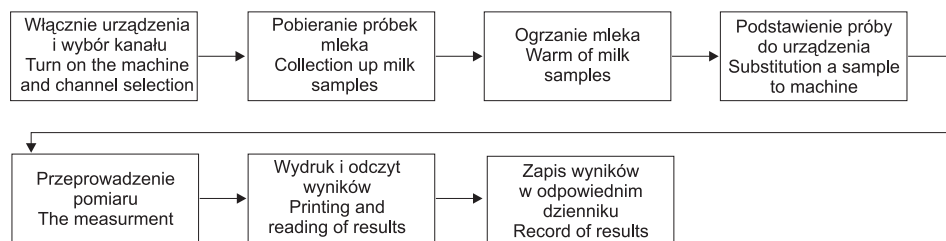
## WYNIKI I OMÓWIENIE

Podczas oznaczania % zawartości tłuszczu w mleku surowym za pomocą Milkoscanu – zidentyfikowano dwie operacje krytyczne (rys. 1): włączenie urządzenia i wybór odpowiedniego kanału oraz ogrzanie próby do odpowiedniej temperatury. Urządzenie wykorzystywane jest do pomiaru % zawartości tłuszczu w surowcu, półproduktach i wyrobach gotowych, zatem wybór właściwego kanału urządzenia jest niezwykle ważny, ponieważ kolejne kanały są kalibrowane odpowiednio do poszczególnych prób produktów, mleka surowego i półproduktów.

Drugą istotną operacją w procesie analizy zawartości tłuszczu w mleku jest ogrzanie próby do temp. 38–40°C. Zachowanie odpowiedniej temperatury próby przy oznaczaniu % zawartości tłuszczu jest ważne ze względu na właściwości tłuszczu mlekowego.

Tłuszcz zawarty w mleku ma ciężar właściwy 0,93 g/cm<sup>3</sup>, temperaturę topnienia od 31 do 36°C, krzepnięcia zaś od 21 do 26°C. W surowym mleku tłuszcz znajduje się w stanie płynnym i tę własność zachowuje nawet w temperaturze bliskiej 0°C. Zjawisko

przechłodzenia łączy się ściśle z napięciem powierzchniowym. Pod wpływem wstrząsów w temperaturze powyżej punktu topnienia tłuszcz rozprasza się, natomiast wstrząsany w temperaturze poniżej punktu krzepnięcia skupia się i wydziela w postaci grudek masła [6]. Dlatego uzyskanie wiarygodnych wyników determinowane jest przestrzeganiem odpowiedniej temperatury badanej próby. Operacjami krytycznymi podczas oznaczania tłuszczu w mleku surowym za pomocą Milko-testera były: przygotowanie urządzenia do pracy oraz uruchomienie urządzenia (rys. 2). Odpowiednie przygotowanie urządzenia do pracy determinuje prawidłowość wskazań przyrządu.

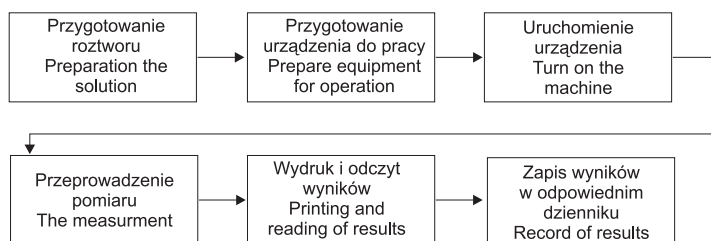


Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from the dairy

Rys. 1. Identyfikacja operacji krytycznych podczas oznaczania procentowej zawartości tłuszczu w mleku surowym za pomocą Milkoscana

Fig. 1. Identification of critical operations during the determination of the percentage fat content in raw milk using MilkoScan

Operator urządzenia przed przystąpieniem do pracy musi upewnić się, że zbiorniczki urządzenia są napełnione odpowiednimi substancjami o właściwych stężeniach. Ponadto osoba przeprowadzająca badanie powinna również wykonać pomiary kontrolne w celu stwierdzenia, czy sprzęt nie uległ awarii. Drugą operacją krytyczną było uruchomienie urządzenia odpowiednio wcześniej przed zamiarem dokonania pomiarów. Aparat powinien być włączony na około godzinę przed badaniami, ponieważ tyle czasu potrzebuje, aby się ustabilizować w odpowiedniej temperaturze [8].

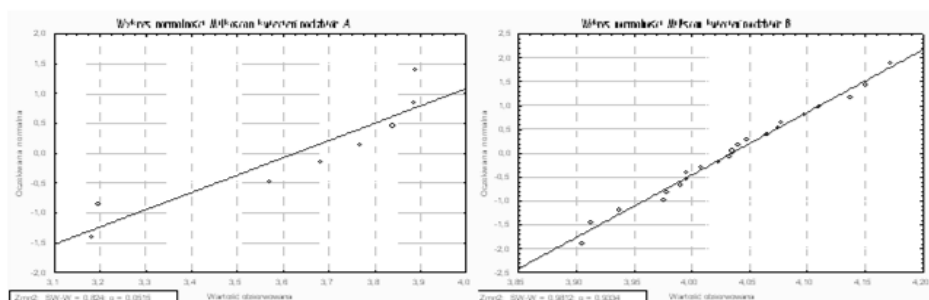


Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from the dairy

Rys. 2. Identyfikacja operacji krytycznych podczas oznaczania procentowej zawartości tłuszczu w mleku surowym za pomocą Milko-testera

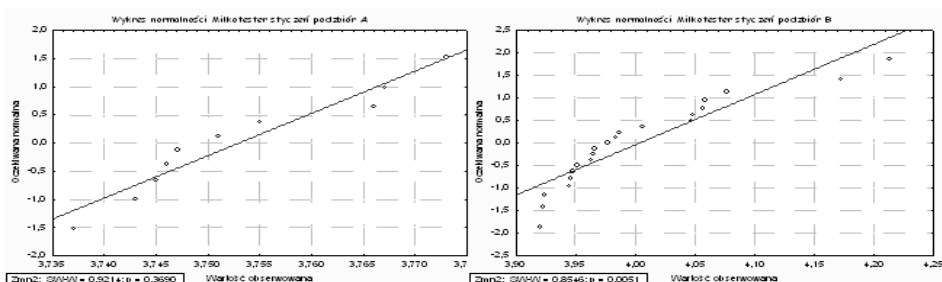
Fig. 2. Identification of critical operations during the determination of the percentage fat content in raw milk using Milko-tester.

Normalność rozkładu została zbadana na podstawie uśrednionych wartości wyników uzyskanych dla każdej serii pomiarowej, ponieważ występowanie powtórzeń w obrębie jednej serii zakłócało ocenę normalności rozkładu. Wyniki przedstawione w formie graficznej (rys. 3 i 4) wskazują na rozkład normalny. Świadczy o tym ułożenie punktów wzdłuż prostej. Jest to jednak metoda, która nie pozwala uzyskać jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o rozkład, dlatego w celu potwierdzenia normalności rozkładu przeprowadzony został test Shapiro–Wilka, który polegał na wyznaczeniu statystyki testowej  $p$ .



Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from the dairy

Rys. 3. Wykres normalności rozkładu danych z MilkoScanu z kwietnia; podzbiory A i B  
Fig. 3. Chart data normality MilkoScan of April, a subset of A and B



Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from the dairy

Rys. 4. Wykres normalności rozkładu danych z Milko-testera z kwietnia; podzbiory A i B  
Fig. 4. Chart data normality Milko-tester of April, a subset of A and B

W tabeli 1 zaprezentowana została wartość statystyki testowej  $p$ , na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ . Wartość statystyki testowej  $p$  większa od wartości granicznej 0,05 wskazuje, iż nie ma podstaw, aby sądzić, że dane mają rozkład inny niż normalny, czyli przyjmujemy hipotezę o normalności rozkładu.

Tabela 1  
Table 1

Wartości statystyki testowej  $p$  dla Milkoscanu i Milko-testera  $\alpha=0,05$   
Test statistic  $p$  values for MilkoScan and Milko-Tester,  $\alpha=0.05$

MILKOSCAN			MILKO-TESTER		
Numer podzbioru Subset number	Wartość $p$ $p$ values	Czy rozkład jest normalny? Is the distribu- tion normal?	Numer podzbioru Subset number	Wartość $p$ $p$ values	Czy rozkład jest normalny? Is the distribu- tion normal?
Styczeń A January A	0,1296	Tak – Yes	Styczeń A January A	0,369	Tak – Yes
Styczeń B January B	0,103	Tak – Yes	Styczeń B January B	0,051	Tak – Yes
Kwiecień A April A	0,515	Tak – Yes	Kwiecień A April A	<b>0,0184</b>	<b>Nie – No</b>
Kwiecień B April B	0,93	Tak – Yes	Kwiecień B April B	0,054	Tak – Yes
Lipiec A July A	0,0791	Tak – Yes	Lipiec A July A	0,1328	Tak – Yes
Lipiec B July B	0,147	Tak – Yes	Lipiec B July B	<b>0,00109</b>	<b>Nie – No</b>
Listopad A November A	0,0845	Tak – Yes	Listopad A November A	0,0524	Tak – Yes
Listopad B November B	<b>0,0001</b>	<b>Nie – No</b>	Listopad November B	0,0556	Tak – Yes

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – source: Own calculations based on data from dairy

Z tabeli 1 wynika, iż w przypadku Milkoscanu dane z podzbioru B z listopada podlegają rozkładowi innemu niż normalny, natomiast w przypadku Milko-testera rozkład inny niż normalny występował w podzbiorze A z kwietnia i podzbiorze B z lipca.

Zbiory, z których dane nie podlegały rozkładowi normalnemu lub te zbiory, dla których brakowało równoległego zbioru z drugiego urządzenia, zostały wyłączone z kolejnych analiz.

W dalszej części niniejszego opracowania zastosowane będą kody do poszczególnych zbiorów (tab. 2).

Tabela 2  
Table 2

Kody zbiorów przyjętych do dalszych analiz dla Milkoscanu i Milko-testera  
Codes sets adopted for further analysis for MilkoScan and Milko-Tester

MILKOSCAN		MILKO-TESTER	
Numer podzbioru – Subset number	Kod – Code	Numer podzbioru – Sub- set number	Kod – Code
Styczeń A – January A	01 A	Styczeń A – January A	01 A
Styczeń B – January B	01 B	Styczeń B – January B	01 B
Kwiecień B – April B	04 B	Kwiecień B – April B	04 B
Lipiec A – July A	07 A	Lipiec A – July A	07 A
Listopad A – November A	11 A	Listopad A – November A	11 A

Źródło: Opracowanie własne – Source: Own studies

O poprawności metody świadczy fakt, że średnia wzorcowa mieści się w wyznaczonych przedziałach ufności. W sytuacji gdy średnia wzorcowa nie mieści się w wyznaczonych przedziałach, metoda obciążona jest błędem tak dużym, jak duża jest różnica pomiędzy średnią wzorcową a granicami przedziału ufności.

Wyniki oceny poprawności metody (tab. 3) wskazują na to, że Milkoscan funkcjonuje poprawnie, a wartości mierzonych wielkości nie są obciążone błędem. W każdym z badanych dla Milkoscanu zbiorów średnia wzorcowa mieściła się w zadanym przedziale ufności. W przypadku Milko-testera (tab. 3) wyniki z dwóch zbiorów 01 A i 11 A są obciążone stałą niepoprawnością [5], a zastosowany test statystyczny wykazał istotne różnice pomiędzy średnią ze zbioru a średnią wzorcową. Oznacza to, że wyniki ze zbioru 01 A są zawyżone o 0,041 (bo  $3,741 - 3,7 = 0,041$ ), czyli od każdego wyniku uzyskanego z tego zbioru powinniśmy odjąć 0,041, aby uzyskać prawidłową wartość. W przypadku drugiego zbioru 11A wyniki są zawyżone aż o 0,2.

Tabela 3  
Table 3

Poprawność metody – Milkoscan i Milko-tester  
Propriety method – Milkoscan and Milko-tester

Milkoscan				Milko-tester			
Nr zbioru Subset number	$x$	$\mu$	Przedział ufności Confidence interval	Nr zbioru Subset number	$x$	$\mu$	Przedział ufności Confidence interval
01 A	3,72	3,70	<3,70; 3,74>	01 A	<b>3,75</b>	<b>3,70</b>	< <b>3,741;3,752</b> >
01 B	4,00	4,00	<3,99; 4,02>	01 B	4,00	4,00	<3,99 ; 4,01>
04 B	4,03	4,00	<4,02; 4,05>	04 B	4,01	4,00	<4,01 ; 4,01>
07 A	3,12	3,15	<3,11; 3,16>	07 A	3,85	3,85	<3,84 ; 3,85>
11 A	3,80	3,82	<3,76; 3,84>	11 A	<b>4,04</b>	<b>3,82</b>	< <b>4,02 ; 4,06</b> >

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from diary

Tabela 4  
Table 4

Zmienność systemu pomiarowego – Milkoscan, Milko-tester  
Variability of the measurement system – Milkoscan, Milko-tester

Milkoscan				Milko-tester			
Nr zbioru Subset number	$S_R$	$S_r$	Liczba laborantów Number of lab	Nr zbioru Subset number	$S_R$	$S_r$	Liczba laborantów Number of lab
01 A	0,05	0,02	4	01 A	0,02	0,01	5
01 B	0,09	0,07	6	01 B	0,09	0,007	7
04 B	0,11	0,05	6	04 B	0,03	$9,3 \cdot 10^{-3}$	6
07 A	0,09	0,04	5	07 A	0,06	0,055	4
11 A	0,28	0,09	3	11 A	0,11	0,06	4

Źródło: Opracowanie własne – Source: Own studies

Całkowita zmienność systemu pomiarowego ( $S_c$ ), ustalona na poziomie 0,2, została przekroczona w jednym przypadku – zbiór 11A, Milkoscan. Tabela 4 przedstawia wyniki powtarzalności i odtwarzalności poszczególnych zbiorów dla obu metod. Zauważalne są różnice w całkowitej zmienności zarówno pomiędzy poszczególnymi zbiorami jednego urządzenia, jak i pomiędzy równoległymi zbiorami z obu urządzeń.

W związku z faktem, iż liczba laborantów wykonujących pomiary w poszczególnych zbiorach różniła się, zostało również zbadane, czy miało to bezpośrednie przełożenie na zmienność systemu pomiarowego.

Jak wynika z tabeli 4, największej liczbie laborantów dokonujących pomiary w badanym zbiorze nie odpowiada największa zmienność systemu pomiarowego. Dla zbioru, gdzie liczba laborantów była największa, tj. zbiór 01 B Milko-tester – 7 laborantów, zmienność systemu pomiarowego wynosiła 0,09 i była mniejsza od największej zmienności dla tego urządzenia, wynoszącej 0,11, kiedy to liczba laborantów dla Milkotestera była najniższa i wynosiła 4. W przypadku Milkoscanu największa zmienność systemu pomiarowego miała miejsce wówczas, gdy pomiarów dokonywało najmniej osób – zbiór 11A, 3 laborantów, zmienność 0,28. Powyższa sytuacja pozwala na stwierdzenie, że to nie liczba laborantów determinuje zmienność systemu pomiarowego, dlatego prześledzono również, kto dokonywał pomiarów. Nazwiska laborantów zostały zakodowane w taki sposób, że przyporządkowano im litery alfabetu łacińskiego.

Zestawienie częstości dokonywania pomiarów przez danego laboranta przedstawiają tabele 5 i 6. Z poniższych tabel wynika, iż w zbiorach o największej zmienności systemu pomiarowego dla Milkoscanu (wynoszącej 0,28) i Milko-testera (wynoszącej 0,11) najczęściej pomiarów dokonywał laborant L, odpowiednio 7- i 4-krotnie.

Tabela 5  
Table 5

Zestawienie dokonywania pomiarów przez laborantów – Milkoscan  
Statement by the lab measurements – Milkoscan

Milkoscan														
Nr zbioru Subset number	Kody laborantów – Lab codes												Powtarzalność – Repeatability	Odtwarzalność – Reproducibility
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	Sr	SR
01 A	0	1	0	0	0	0	3	1	1	0	0	0	0,02	0,05
01 B	9	6	0	5	0	1	3	0	1	0	0	0	0,07	0,09
04 B	1	3	0	0	0	3	5	0	11	1	0	0	0,05	0,11
07 A	1	3	0	1	0	2	0	0	3	0	0	0	0,04	0,09
11 A	3	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	7	0,09	0,28

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from dairy

Druga co do wielkości zmienność w zbiorach z Milko-testera odnotowana była dla zbioru 01B, w którym to najczęściej pomiarów dokonywał laborant A. Podobną wielkość zmienności dla Milkoscanu uzyskano w zbiorze 01B, gdzie również większości pomiarów dokonywał laborant A.

Tabela 6

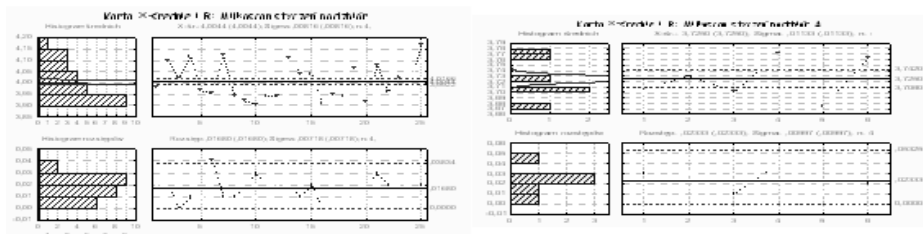
Table 6

Zestawienie dokonywania pomiarów przez laborantów – Milko-tester  
Statement by the lab measurements – Milko-tester

Milko-tester														
Nr zbioru Subset number	Kody laborantów – Lab codes												Powtarzalność Repeatability $S_T$	Odtwarzalność Reproducibility $S_R$
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L		
01 A	1	4	0	0	0	0	3	1	1	0	0	0	0,01	0,02
01 B	9	2	4	1	1	1	3	0	0	0	0	0	0,007	0,09
04 B	0	5	0	2	0	2	6	0	9	1	0	0	$9,3 \cdot 10^{-3}$	0,03
07 A	4	2	0	5	0	0	0	0	1	0	0	0	0,055	0,06
11 A	2	0	0	2	0	0	0	0	2	0	0	4	0,06	0,11

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from dairy

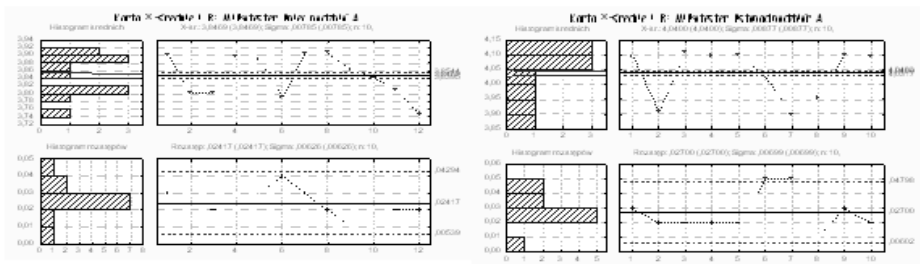
Analiza stabilności przeprowadzona za pomocą kart kontrolnych Shewarta (rys. 5 i 6) wskazuje w obu przypadkach na rozregulowanie procesu pomiarowego. Wiele punktów wykracza poza linie kontrolne na karcie. W żadnym z badanych zbiorów, stabilność procesu pomiarowego nie została potwierdzona.



Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from dairy

Rys. 5. Karty kontrolne dla Milkoscanu, zbiory 01 A i B.

Fig. 5. Control charts for MilkoScan, sets 01 A and B



Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from dairy

Rys. 6. Karty kontrolne dla Milko-testera, zbiory 07 i 11A  
 Fig. 6. Control charts for Milko-tester, sets 07 and 11A

W sytuacji gdy analiza zdolności wykaże, że wartość wskaźnika zdolności procesu  $C_p = 1$ , oznacza to, że zmienność własna procesu (szerokość procesu) równa jest szerokości specyfikacji. O zadowalającej wartości wskaźnika  $C_p$  można mówić wówczas, gdy jego wartość przekracza 1,33.

Powyższe twierdzenie jest prawdziwe, kiedy średnia parametru procesu pokrywa się ze środkiem przedziału tolerancji, jednakże w sytuacji, kiedy ów warunek nie jest spełniony, dokonywana jest korekta wskaźnika  $C_p$  i obliczany jest współczynnik korekcyjny  $k$ , który jest niezbędny do wyznaczenia skorygowanego wskaźnika  $C_p$ , oznaczanego  $C_{pk}$  [3].

Powyższa sytuacja miała miejsce w omawianym przypadku, dlatego wyznaczone zostały oba wskaźniki. Analiza zdolności (tab. 7) dowiodła, iż w czterech zbiorach z Milkoscianu (01B, 04B, 07A, 11A) wartość wskaźnika  $C_p$  wynosi ponad 1,33, ale nastąpiło przesunięcie średniej z pomiarów w stosunku do wartości docelowej. Największe przesunięcie miało miejsce w zbiorze 04B, kiedy średnia z pomiarów w stosunku do wartości docelowej była przesunięta aż o 1,25 (rys. 7). Im większa różnica między średnią docelową a średnią z pomiarów, tym większe przesunięcie uzyskanych z pomiarów wartości od docelowej wielkości. Wskaźnik  $C_p$  dla Milko-testera był większy od 1,33 we wszystkich badanych zbiorach, ale i tu, podobnie jak w Milkoscianie, nastąpiło przesunięcie średniej wartości z pomiarów w stosunku do wartości docelowej. Największe przesunięcie miało miejsce w zbiorze 01A i wynosiło 1,98, a najmniejsze dotyczyło pomiarów uzyskanych w zbiorze 07A i wynosiło 0,13 (rys. 7). Na rysunkach 6 i 7 wartość docelową oznaczono literą  $z$ , natomiast średnią z pomiarów:  $\bar{x}_{str}$ .

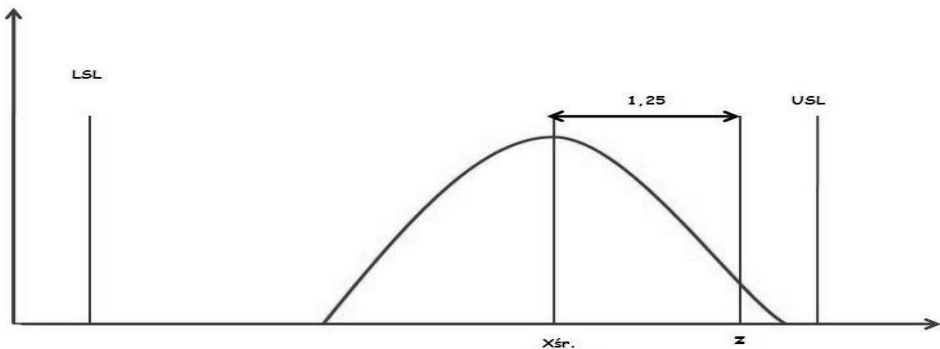


Tabela 7  
Table 7

Analiza zdolności: Milkoscan i Milko-tester  
Capabilities analysis: Milkoscan and Milko-tester

Milkoscan			Milko-tester		
Nr zbioru – subset number	$C_p$	$C_{pk}$	Nr zbioru Subset number	$C_p$	$C_{pk}$
01 A	1,17	0,44	01 A	2,93	0,95
01 B	1,63	1,45	01 B	3,31	3,01
04 B	1,58	0,33	04 B	2,18	1,53
07 A	2,49	1,57	07 A	1,69	1,56
<b>11 A</b>	<b>2,13</b>	<b>1,97</b>	11 A	1,52	0,89

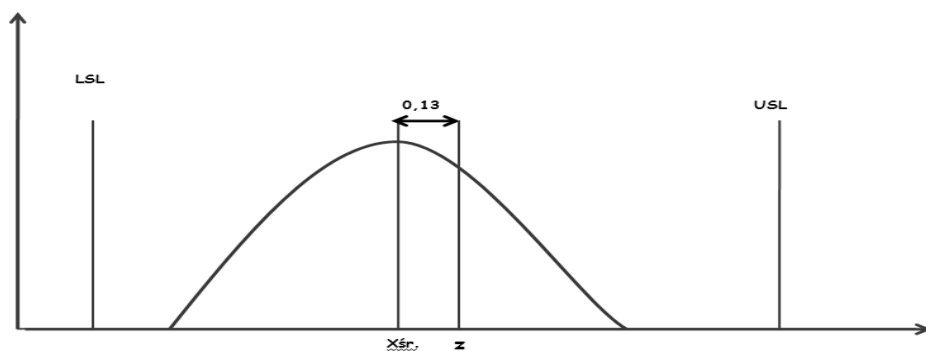
Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from the dairy



Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from the dairy

Rys. 7. Interpretacja graficzna wskaźników przesunięcia średniej z procesu w stosunku do średniej docelowej, Milkoscan zbiór 04B

Fig. 7. Graphical interpretation of the indicators of the process mean shift relative to the average target MilkoScan set 04B



Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z mleczarni – Source: Own calculations based on data from the dairy

Rys. 8. Interpretacja graficzna wskaźników przesunięcia średniej z procesu w stosunku do średniej docelowej, Milko-tester zbiór 01A

Fig. 8. Graphical interpretation of the indicators of the process mean shift relative to the average target Milko-tester set 01A

## WNIOSKI

Analiza krytyczności wykazała istnienie dwóch operacji krytycznych dla każdego z urządzeń. Z zapisów z książki obsługi urządzenia wynika, iż działania prowadzone przez pracowników laboratorium wykonywane są prawidłowo, a oni sami są świadomi wpływu tych działań na jakość wyników.

Zbiór do badań przyjęty był w sposób prawidłowy w większości przypadków. Brak rozkładu normalnego w trzech zbiorach mógł być spowodowany awarią urządzenia (Milko-testera) w czerwcu i ewentualnie brakiem kalibracji po naprawie sprzętu oraz ponownym włączeniu urządzenia do badań w lipcu. Drugim czynnikiem braku rozkładu normalnego mógł być fakt, iż badano surowiec od różnych rolników, a co się z tym wiąże – inny był sposób żywienia krów i inna zawartość tłuszczu w mleku surowym.

Poprawność metody została potwierdzona dla wszystkich zbiorów Milkoscancu oraz dla trzech badanych zbiorów Milko-testera. Zbiory 01A i 11A wskazują na rozregulowanie przyrządu i zawyżanie wyników o maksymalnie 0,2. Prawdopodobnie spowodowane było to faktem, iż przyrząd nie został skalibrowany, ponieważ brak jest zapisów z kalibracji, a żaden z pracowników laboratorium nie był w stanie potwierdzić faktu przeprowadzenia kalibracji.

Limit całkowitej zmienności metody został przekroczony w jednym przypadku badań na Milkoscancie. Przyczyną tego mógł być fakt wykonywania pomiarów głównie przez laboranta L, który jak się okazało po wywiadzie z kierownikiem laboratorium, był pracownikiem z krótkim stażem i małym doświadczeniem. Największą zmienność w Milko-testerze uzyskano również dla zbioru, w którym większość pomiarów przeprowadzał

laborant L. Doświadczenie i staranność prowadzenia analiz przez laboranta w dużym stopniu determinują zmienność systemu pomiarowego.

Analiza stabilności wykazała, iż w żadnym zbiorze (zarówno dla Milkoscanu, jak i Milko-testera) proces pomiarowy nie był stabilny. Spowodowane to było faktem, iż surowiec pochodził od różnych rolników, gdzie w poszczególnych gospodarstwach sposób żywienia zwierząt może się różnić. Ponadto rozrzut wyników zawartości tłuszczu materiału badanego na jednym kanale wynosił od 0,3 do 0,5%, co przy takiej liczbie prób rzutuje na stabilność.

Analiza zdolności dowiodła, iż niemal we wszystkich badanych zbiorach występuje znaczne przesunięcie średniej z pomiarów w stosunku do średniej docelowej.

Taki wynik nie jest zaskoczeniem, ponieważ analizę zdolności powinno się przeprowadzać dla procesów stabilnych, a w badanym przypadku stabilność nie została potwierdzona z przyczyn opisanych wyżej.

Z wyników uzyskanych dla obu metod nie można jednoznacznie stwierdzić, która z nich jest lepsza, ponieważ na dokładność wyników wpływają czynniki zewnętrzne, np. osoba obsługująca urządzenie i przeprowadzająca badanie, kalibrację czy też cechy samego sprzętu.

Przygotowanie obu metod do walidacji na tym etapie jest niewystarczające. Należałoby przede wszystkim zadbać o regularną kalibrację sprzętu, kompetencje laborantów, a także uporządkować badany surowiec w taki sposób, aby na jednym kanale badać próby o zawartości tłuszczu różniące się od siebie maksymalnie o 0,2%.

## PIŚMIENICTWO

- [1] Benjamin J.R., 1977. Rachunek prawdopodobieństwa, statystyka matematyczna i teoria decyzji dla inżynierów. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 344.
- [2] Dobecki M., 2004. Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wydawnictwo Instytutu Medycyny Pracy, 68.
- [3] Greber T., 2005. Zarządzanie Jakością, 1, 43–51.
- [4] Huber L., 2007. Validation and Qualification In Analytical Laboratories. Informa, 144.
- [5] Iwaniec M., 2009. Statystyka w walidacji metod pomiarowych, materiały szkoleniowe. Statsoft, Kraków.
- [6] Licznerski J., 1951. Praktyczne serowarstwo. PWT, Warszawa, 36.
- [7] Stanisław A., 2006. Przystępny kurs statystyki. Kraków, 131.
- [8] Instrukcje obsługi urządzeń Milkoscan i Milko-tester.
- [9] PN-ISO 8258+AC1: 1996: Karty kontrolne Shewharta.
- [10] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące laboratoriów badawczych i wzorcujących. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2005.



## STRESZCZENIA

### AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA KIEŁKÓW FASOLI MUNG I BROKUŁU

Renata Bączek-Kwinta, Żaneta Michalec

Celem badań było porównanie właściwości przeciwutleniających wodnych oraz etanolowych ekstraktów kiełków: fasoli Mung (*Vigna radiata*) i brokułu włoskiego (*Brassica oleracea* var. *botrytis italica*), pochodzących z zakupu i produkcji domowej. Do badań włączone zostały części róży brokułu z podziałem na łodyżki i nierozwinięte pąki kwiatowe (rózyczki); świeże i mrożone.

Aktywność przeciwrodnikowa (FRSA) i redukcyjna (FRAP) była zróżnicowana w zależności od gatunku rośliny i sposobu pozyskania kiełków. Kiełki brokułu miały wyższe wartości FRSA i FRAP niż fasola Mung. Z kolei kiełki fasoli Mung pozyskane z uprawy domowej dawały wyższe (o 20–60%) wartości niż kiełki zakupione, niezależnie od sposobu ekstrakcji (woda czy etanol). W przypadku kiełków brokułu nie odnotowano natomiast różnic wynikających ze sposobu pozyskania. Porównując wartości FRSA i FRAP uzyskane na kiełkach brokułu i częściach róży tego warzywa, stwierdzono przewagę wszystkich grup kiełków. Wpływ zastosowanej metody zaobserwowano u różyczek świeżego brokułu, które miały wartości FRSA na poziomie takim jak kiełki, jednak metoda FRAP wykazała niską aktywność tych części warzywa, przy dużym odchyleniu standardowym.

Uprawa domowa pozwala zatem na pozyskanie kiełków fasoli Mung o wyższej aktywności przeciwutleniającej niż mają kiełki zakupione. Aktywność kiełków brokułu jest jednak zawsze wyższa od aktywności fasoli Mung, a sposób pozyskania nie ma na nią wpływu. Metoda FRSA pozwala na ujawnienie aktywności przeciwutleniającej części róży brokułu lepiej niż metoda FRAP.

**Słowa kluczowe:** fasola Mung, brokuł, kiełki, aktywność przeciwutleniająca, DPPH, FRSA, FRAP

## ANTIOXIDATIVE ACTIVITY OF MUNG BEAN AND BROCCOLI SPROUTS

Renata Bączek-Kwinta, Żaneta Michalec

The aim was to compare the antioxidative properties of water and ethanolic extracts of Mung bean (*Vigna radiata*) and broccoli (*Brassica oleracea* var. *botrytis italica*) sprouts, both home-cultivated and bought ones. The parts of broccoli rose, namely, young stems and non-developed florets (rosettes), fresh and frozen, were also included in the study.

Anti-radical (FRSA) and reducing activity (FRAP) was differentiated, and it was dependent on the plant species and how the sprouts were obtained. FRSA and FRAP values of broccoli sprouts were higher than these of Mung bean sprouts. Next, Mung bean sprouts obtained from home-made cultivation had the higher (of 20–60%) values than the bought ones, irrespectively of the way of extraction (water or ethanol). In case of broccoli sprouts there were no differences between home-cultivated and bought ones. When compared the values of FRSA and FRAP obtained from broccoli sprouts and the parts of vegetable rose, the higher levels were noticed for of all groups of sprouts.

The influence of the method was visible in case of fresh broccoli rosettes, which had FRSA values at as the same level as the sprouts had. However, FRAP method revealed low activity of these parts of the vegetable, and the standard deviation was high.

Hence, home-made cultivation of Mung bean sprouts allows to obtain the sprouts of higher antioxidative activity than bought ones have. However, broccoli sprouts activity is always higher than this of Mung bean sprouts, and the way of cultivation has no impact on the values. FRSA method allows to reveal the antioxidative activity of the broccoli rose parts better than FRAP method.

**Key words:** Mung bean, broccoli, sprouts, antioxidative activity, DPPH, FRSA, FRAP

## **WPLYW DODATKU PREPARATÓW PEKTYN NISKOMETYLOWANYCH NA JAKOŚĆ NEKTARÓW TRUSKAWKOWYCH**

Krystian Marszałek, Stanisław Kalisz, Marta Mitek

Celem pracy było zbadanie wpływu dodatku preparatu pektyn niskometylowanych na wybrane parametry jakościowe nektarów truskawkowych w trakcie czteromiesięcznego przechowywania w temperaturze 4 i 20°C. Z truskawek odmiany Senga Sengana wyprodukowano nektar truskawkowy bez dodatków oraz nektar truskawkowy z dodatkiem preparatu pektyn niskometylowanych.

W nektarach oznaczono zawartość polifenoli ogółem, witaminy C, antocyjanów oraz półokres ich rozpadu i aktywność przeciwutleniającą. Oznaczono także zawartość cukrów ogółem, bezpośrednio redukujących i sacharozy oraz parametry barwy w systemie CIELab.

Bezpośrednio po wyprodukowaniu najwyższą zawartością polifenoli, witaminy C oraz pojemnością przeciwutleniającą charakteryzował się nektar kontrolny i wartości te wynosiły odpowiednio: 81,6 i 6,12 mg/100 ml oraz 4,63  $\mu$ mol Trolox/ml. Poziom zawartości antocyjanów był identyczny w obu próbkach i wynosił 13,8 mg/100 ml.

Po czterech miesiącach przechowywania stwierdzono statystycznie istotny spadek zawartości wszystkich badanych składników. Jednocześnie wykazano korzystniejsze działanie temperatury chłodniczej na składniki biologicznie aktywne w badanych nektarach. Nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnego, pozytywnego wpływu dodatku preparatu pektynowego na zachowalność badanych parametrów jakościowych z wyjątkiem barwy. Parametry barwy po całym okresie przechowywania w temp. chłodniczej były bliższe wyjściowym niż w przypadku pokojowej temperatury przechowywania.

**Słowa kluczowe:** truskawka, nektar, pektyna

## THE INVESTIGATION ON INFLUENCE OF ADDITIONAL PREPARATE HIGH METHOXYL PECTIN ON QUALITATIVE PARAMETERS IN STRAWBERRY NECTARS

Krystian Marszałek, Stanisław Kalisz, Marta Mitek

The main objective of the research was to determine qualitative changes in strawberry nectars from Senga Sengana cultivars, which was kept by 4 months the in temp. 4°C and 20°C. The process of manufacturing take over: washing, picking, detached from the stalk, first enzyme using, pressing, once more enzyme using, filtration, standarize, pasteurization and storage.

During investigation the following analysis were carried out: polyphenols content, anthocyanins content and half-time of break-up, ascorbic acid content, total antioxidant activity, total, reducing sugars, saccharose content and parameters of colour in CIELab systems.

Directly after production the highest content polyphenols and ascorbic acid and total antioxidant activity was distinguished control nectar: 81,6 mg/100 ml, 6,12 mg /100 ml and 4,63  $\mu$ mol Trolox/ml, respectively. On the other hand nectar with addition prepare low methoxyl pectin and control nectar showed the same content of anthocyanins – 13,8 mg/100 ml. The parameters of colour L\*a/b, were the highest level in nectars with addition of pectin preparation also and showed 44,18.

After storage it was observed the greatest loss of all studied compounds essential, and it was significance of statisticaly, as well as also better their decrease during storage in temp. 4°C in relation to room temperature storage. At the same time it was not observed positive influence of addition prepare pectin on decrease of qualitative parameters of studied nectars.

**Key words:** strawberry, nectar, pectin



## WPLYW ODMIANY JABŁEK NA ZMĘTNIENIE I BARWĘ NATURALNIE MĘTNYCH SOKÓW

Mirosława Teleszko, Joanna Kolniak, Jan Oszmiański

Celem pracy było wytypowanie odmian jabłek, które z racji niskiej podatności na ciemnienie enzymatyczne byłyby pożądane w przetwórstwie na soki mętne. Parametry barwy: jasność ( $L^*$ ), intensywność barw czerwonej ( $a^*$ ) i żółtej ( $b^*$ ) oznaczono kolorymetrycznie. Dodatkowo zbadano stabilność zmętnienia otrzymanych z nich produktów. Naturalnie mętne soki wyprodukowano w dwóch wariantach: bez dodatku oraz z dodatkiem do 1 kg miazgi jabłkowej 500 mg kwasu askorbinowego. Pomiarów parametrów barwy i trwałości zmętnienia dokonano w sokach świeżych i przechowywanych przez 6 miesięcy w temperaturze 4 °C.

Badania wykazały, że soki różniły się zawartością stabilnego zmętnienia, jednak krytyczną wartość 50% NTU, gwarantującą niesedymentowanie cząstek z serum, oznaczono tylko w świeżym soku z odmiany Fantazja, niewzbogacanym w witaminę C (>52%NTU). Atrakcyjną, jasną barwą charakteryzowały się natomiast soki z odmian Szampion, Ozark Gold czy Fantazja. Przechowywanie wpłynęło w większości przypadków na spadek trwałości zmętnienia soków, bez względu na zastosowany wariant produkcji. Zmiany parametrów barwy związane były zarówno z czynnikiem odmianowym, jak i sposobem produkcji soków (z lub bez dodatku kwasu askorbinowego).

**Słowa kluczowe:** jabłka, soki mętne, barwa, stabilność zmętnienia, przechowywanie

## **INFLUENCE OF APPLE VARIETIES ON TURBIDITY AND COLOR PARAMETERS OF NATURAL CLOUDY JUICES**

Mirosława Teleszko, Joanna Kolniak, Jan Oszmiański

The main goal of this research was classification apple varieties because of their low susceptibility for enzymatic browning. This is great attribute for cloudy juice production. The factors of color: brightness ( $L^*$ ), the red and yellow color intensity ( $a^*$ ,  $b^*$ ) colorimetric fixed. Additionally, the product cloudiness stability was tested. Natural cloudy juices were produced in two variants: with 500 mg/kg apples addition of ascorbic acid, and without this addition. We analyzed samples of fresh juice and stored (6 months, 4°C) as well.

Research results shown differences in content of stabile cloudy in samples. Attractive, bright colour was typically for juices made of Szampion, Ozark Gold or Fantazja varieties. Storage conditions mostly had influence for drop of fastness juice cloudiness, regardless of production technology. Color parameters changes was connected with variety and technology of production as well (with or without ascorbic acid addition).

**Key words:** apples, cloudy juices, color, cloudiness stability, storage

## WARTOŚĆ KONSUMPCYJNA BULW ZIEMNIAKA W ZALEŻNOŚCI OD ODMIANY I ZABIEGU ODCHWASZCZANIA

Dorota Wichrowska, Ilona Rogozińska

Doświadczenie przeprowadzono w latach 2002–2004 w Stacji Badawczej Wydziału Rolniczego Akademii Techniczno-Rolniczej w Mochelku; założone metodą split-plot w trzech powtórzeniach na glebie płowej, wytworzonej z gliny zwałowej, zakwalifikowanej do kompleksu żyniego dobrego, klasy IV b. Czynnikiem badawczym były sposoby odchwaszczania z zastosowaniem herbicydów (Afalon 50 WP, Sencor 70 WG+ adiuwant Olbras 88 EC, Apyros 75 WG + adiuwant Atpolan 80 EC, Azogard 50 WP) oraz średnio-późne odmiany ziemniaka: Rywal i Saturna. Zastosowane na plantacji ziemniaka herbicydy nieznacznie pogarszały walory smakowo-zapachowe gotowanych bulw, szczególnie preparaty stosowane powszodowo (Sencor 70 WG, Apyros 75 WG). Bulwy obu odmian odznaczały się podobną smakowitością. Barwa miąższu była determinowana czynnikiem odmianowym – miąższ bulw odmiany Rywal był bardziej żółty niż odmiany Saturna. Zarówno zastosowane herbicydy, jak i czynnik odmianowy nie wpływały na zmianę typu użytkowo-konsumpcyjnego bulw ziemniaka. Obie odmiany charakteryzowały się dość zwięzłą konsystencją, były lekko mączyste, wilgotne, o delikatnej strukturze, co kwalifikuje je do typu B, mimo iż odmiana Saturna według kwalifikacji przyjętej przez Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin (IHAR) zalicza się do odmian o typie kulinarnym pośrednim – wszechstronnie użytkowym do mączystego (BC). Cechy te były istotnie skorelowane z zawartością suchej masy i skrobi oraz cukrów redukujących. Bulwy gotowane odmiany Saturna, pochodzące z poletek opryskiwanych herbicydami, oceniane zarówno po 10 min, jak i po 24 godzinach, bardziej ciemniały od tych, które były zebrane z poletek kontrolnych, od 0,1 do 0,8 stopnia w 9-stopniowej skali, a było to dodatnio skorelowane z zawartością kwasu chlorogenowego, a ujemnie z zawartością kwasu cytrynowego.

**Słowa kluczowe:** smakowitość, barwa miąższu, typ użytkowo-konsumpcyjny, ciemnienie miąższu bulw po ugotowaniu, herbicydy, odmiany ziemniaka

## CONSUMPTION VALUE OF POTATO TUBERS IN DEPENDENCE ON CULTIVAR AND WEEDING CONTROL

Dorota Wichrowska, Ilona Rogozińska

The field experiment was conducted over 2002–2004 on the Experiment Station of the Faculty of Agriculture of the University of Technology and Agriculture at Mochefek, set up following the split-plot method in three reps on lessive soil, formed from moraine clay qualified as good rye complex, class IV b. The factors investigated were weeding control methods with herbicides used (Afalon 50 WP, Sencor 70 WG+ adjuvant Olbras 88 EC, Apyros 75 WG + adjuvant Atpolan 80 EC, Azogard 50 WP) and two mid-late potato cultivars: Rywal and Saturna. The herbicides used on the potato plantation slightly deteriorated the flavor and aroma qualities of tubers, especially post-emergence agents (Sencor 70 WG, Apyros 75 WG). Tubers of both cultivars showed a similar tastefulness. The cultivars selected for the research differed slightly as far as that character was concerned. Rywal tuber flesh was more yellow than that of Saturna. The herbicides used and as well as the cultivars did not affect a change in the functional and consumption type of potato tubers. Both cultivars demonstrated quite a compact density, were slightly floury, moist, of delicate structure, which qualifies them as type B, even though Saturna, according to the qualification assumed by the IHAR, was considered as representing culinary intermediate – versatile functional to floury (BC). These characters were significant correlated with content of dry matter and starch as well as reducing sugars. Cooked tubers of Saturna from the plots sprayed with herbicides, evaluated both after 10 minutes, as well as after 24 hours, blackening more than those which were collected from the control plots, from 0.1 to 0.8 degree using the 9-degree scale. There were also observed slight, from 0.2 to 0.3, differences in cooked tuber blackening of both cultivars. Tendencies to flesh blackening after cooking were greater in Saturna, and this was positively correlated with content of chlorogenic acid and negatively with content of citric acid.

**Key words:** tastefulness, tuber flesh color, culinary and functional type, flesh blackening after cooking, herbicides, cultivars of potato

## PRÓBA PROGNOZOWANIA WIELKOŚCI PLONU I JAKOŚCI ZIARNA JĘCZMIENIA BROWARNEGO METODAMI SPAD I BISHOPA

Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed, Agnieszka Zembold-Guła,  
Marek Liszewski, Józef Błazewicz

Celem pracy było określenie możliwości zastosowania metod SPAD i Bishopa w prognozowaniu przydatności słodowniczej ziarna. W ścisłym doświadczeniu polowym badano ziarno jęczmienia jarego odmian Sebastian i Mauritia, uprawianych w sezonie 2008 przy zróżnicowanym poziomie nawożenia azotem ( $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ): 0, 20, 40, 60, 60 (40+20I), 60 (40+20II). Nawożenie N zostało wykonane przedsięwzięcie i pogłównie (dawki dzielone) w dwóch fazach rozwojowych jęczmienia: I – pod koniec krzewienia, II – w fazie 2. kolanka. Wzrost nawożenia azotem od 0 do 40  $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  powodował zwiększenie zawartości chlorofilu w liściach (oznaczonego metodą SPAD) oraz istotny wzrost plonu ziarna. Nawożenie pogłowne nie miało wpływu na zwiększenie wskazań chlorofilometru, powodowało natomiast przyrost zawartości białka w ziarnie do wartości ponadnormatywnej ( $>11,5\%$ ). Czynniki nawozowy nie różnicował masy tysiąca ziaren, która dla odmian wynosiła średnio 43,5 g s.m. Wykazano, że wysoka zawartość białka w ziarnie była przyczyną obniżenia ekstraktywności teoretycznej obliczonej według wzoru Bishopa. Ustalono również, że nawożenie pogłowne pogorszyło wskaźnik wartości browarnej (Q). Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że obie metody SPAD i Bishopa stwarzają możliwość wstępnej oceny ziarna, bez poddawania go długotrwałym i kosztownym analizom.

**Słowa kluczowe:** jęczmień browarny, nawożenie azotem, sód, test roślinny SPAD, wzór Bishopa

## PREDICTION OF BREWING BARLEY GRAIN QUALITY WITH SPAD AND BISHOP METHODS

Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed, Agnieszka Zembold-Guła,  
Marek Liszewski, Józef Błażewicz

The purpose of this paper was estimation of methods SPAD and Bishop usability in prediction of grain's malting usability. In the strict field experiment brewing barley grain of Sebastian and Mauritia cultivars, cultivated in 2008 vegetation season on different nitrogen fertilization levels ( $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ): 0, 20, 40, 60, 60 (40+20I), 60 (40+20II) was researched. Nitrogen fertilization was prosecuted preplant and top-dressing (divided doses) in two stages of growth: I – at the end of tillering, II – in the stage of second node. Increase of nitrogen fertilization from 0 to 40  $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  resulted in increase of chlorophyll content in leaves (measured with SPAD method) as well as significant increase of grain yield. Top-dressing fertilization haven't effected with increased readings of chlorophyllometer, but caused an increase in grain protein content to oversized values ( $>11,5\%$ ). Fertilization factor didn't differentiated mass of thousand grains, which for investigated varieties had average value of 43,5 g d.m. It was proved, that high content of proteins in grain was the cause of theoretical extractivity lowering estimated by Bishops equation. It was also proved, that top-dressing fertilization deteriorated the value of brewing index (Q). Basing on results of experiment it can be stated, that both methods SPAD and Bishop equation give possibility of preliminary evaluation of grain, without conducting it to long and expansive analysis.

**Key words:** brewing barley, nitrogen fertilization, malt, floral test SPAD, Bishop's formula

## WARTOŚĆ SŁODOWNICZA ZIARNA JĘCZMIENIA W ZALEŻNOŚCI OD STANU ODŻYWIENIA ROŚLIN AZOTEM

Agnieszka Zembold-Guła, Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed, Józef Błażewicz, Marek Liszewski

Badania miały na celu określenie wpływu zróżnicowanego nawożenia azotem oraz stanu odżywienia roślin jęczmienia browarnego na długość kielka liścieniowego, optymalny czas kielkowania ziarna oraz jakość sładów typu pilznieńskiego. Materiał badawczy pochodził z sezonu wegetacyjnego 2008, ze ścisłego doświadczenia nawozowego prowadzonego w Rolniczym Zakładzie Doświadczalnym w Pawłowicach. W czasie uprawy jęczmienia browarnego odmian Sebastian i Mauritia zastosowano sześć poziomów nawożenia azotem ( $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ): 0, 20, 40, 60, 60 (40+20I), 60 (40+20II). Nawożenie N zostało wykonane przedsięwzięciem i pogłównie (dawki dzielone) w dwóch fazach rozwojowych jęczmienia: I – pod koniec krzewienia, II – w fazie 2. kolanka. W czasie wegetacji jęczmienia wykonywano pomiary stanu odżywienia roślin azotem połowym miernikiem SPAD-502. Z ziarna otrzymano w warunkach laboratoryjnych 3-, 4-, 5- i 6-dniowe słody typu pilznieńskiego i brzezki laboratoryjne. Dodatkowo, po zakończeniu kielkowania, określono długość kielka liścieniowego jako:  $<1/4$ ,  $1/4-3/4$  i  $>3/4$  (huzary) w stosunku do długości całego ziarniaka. Otrzymane wyniki przeanalizowano programem Statistica. Stwierdzono, że cechy odmianowe oraz czas kielkowania ziarna różnicowały, natomiast poziom nawożenia roślin azotem nie różnicował długości kielka liścieniowego. Dzielenie dawki  $60 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  (optymalnej pod względem stanu odżywienia roślin jęczmienia browarnego azotem) powodowało pogorszenie jakości ziarna i sładów, podobnie jak zbyt krótkie (3-dniowe) kielkowanie ziarna w trakcie otrzymywania sładu typu pilznieńskiego. Ekstraktywność sładów typu pilznieńskiego zależała od poziomu nawożenia roślin azotem, wpływającego na zawartość białka w ziarnie jęczmienia. Optymalny czas kielkowania ziarna jęczmienia browarnego odmian Sebastian i Mauritia pod względem długości kielka liścieniowego wynosi odpowiednio 3 dni i  $<3$  dni, natomiast oceniany na podstawie wartości wskaźnika Q powinien wynosić 4 dni.

**Słowa kluczowe:** jęczmień browarny, nawożenie azotem, czas kielkowania, kielki liścieniowy, ekstraktywność sładu, ocena Molina-Cano, SPAD

## MALTING VALUE OF BARLEY GRAIN IN DEPPENDING ON NUTRITIONAL STATUS OF PLANTS WITH NITROGEN

Agnieszka Zembold-Guła, Katarzyna Kozłowska, Łukasz Szwed, Józef Błazewicz, Marek Liszewski

The purpose of this research was to determine varying nitrogen fertilization's influence of brewing barley plants nutrition state on acrospire length, optimal grain germination time and Pilsner type malts quality. Investigated material was originating from 2008 vegetation season, from strict fertilizing experiment, which was carried in Agricultural Experimental Station in Pawłowice. In the course of brewing barley cultivation of Sebastian and Mauritia cultivars six levels of nitrogen fertilization was used ( $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ): 0, 20, 40, 60, 60 (40+20I), 60 (40+20II). Nitrogen fertilization was carried by preplant fertilization and top-dressing with nitrogen (divided dose) in two development stages: I – at the end of tillering, II – in the second node stage. During barley cultivation, measurement of nutrition status of plants was carried, by field meter SPAD-502. From grain, in laboratory conditions, 3, 4, 5 and 6-day malts of Pilsner type and laboratory worts were obtained. Additionally, after germination, the length of acrospire was estimated as:  $< \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4} - \frac{3}{4}$  i  $> \frac{3}{4}$  (hussar) in ratio to overall length of grain. Obtained results were analyzed with Statistica program. It was stated, that cultivar properties and grain germination time differentiated, while plant fertilization level didn't differentiated length of acrospire. Divided dose of  $60 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  (which was optimal considering nutritional status of brewing barley plants with nitrogen), caused grain and malt quality deterioration, similarly to too short (3-day) grain germination during Pilsner type malts obtaining. Malts extractivity depended from nitrogen fertilization level, which influenced content of barley grain protein. Optimal germination time of Sebastian and Mauritia brewing barley grain cultivars, considering length of acrospire is correspondingly 3 days and  $< 3$  days, while basing on quality index Q should be 4 days.

**Key words:** brewing barley grain, nitrogen fertilization, germination time, acrospire, malt extractivity, Molina-Cano evaluation, SPAD



## WPLYW OTRĄB OWSIANYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CIASTA PSZENNO-OWSIANEGO

Małgorzata Kobus, Anna Matuszewska, Alicja Kawka, Jan Michniewicz

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu otrąb owsianych na właściwości fizyczne ciasta pszenno-owsianego. Materiał doświadczalny stanowiły handlowe surowce: mąki pszenne typu 500, o różnicowanej zawartości mokrego glutenu (32 i 25%) i otręby owsiane, które stosowano jako zamiennik mąki pszennej w ilości 10, 20, 30, 40 i 50% ogólnej masy mieszanki. Analizę cech fizycznych ciasta pszennego i ciasta z mieszanek pszenno-owsianych wykonano przy użyciu farinografu® E firmy Brabender i alweografu NG firmy Chopina. Mąki pszenne wykorzystane w badaniach, mimo różnicy w zawartości mokrego glutenu, cechowały się bardzo dobrą wartością wypiekową. Stwierdzono, że zwiększenie udziału otrąb owsianych w mieszankach pszenno-owsianych powodowało wzrost wodochłonności i zmiany czasu rozwoju, czasu stałości oraz rozmiękczenia ciasta pszenno-owsianego. Testy alweograficzne dowiodły, że ze wzrostem udziału otrąb owsianych w mieszankach zmniejszały się rozciągliwość ciasta (L), wskaźnik rozdęcia ciasta (G), praca jednostkowa odkształcenia ciasta (W), elastyczność (Ie), a zwiększała się wartość wskaźnika sprężystości (P). Otręby owsiane, stosowane jako zamiennik mąki pszennej o różnej zawartości glutenu, w istotny sposób wpływały na właściwości ciasta, a 20-procentowy ich udział można uznać za optymalny.

**Słowa kluczowe:** mąki pszenne, otręby owsiane, właściwości fizyczne ciasta

## **EFFECT OF OAT BRAN ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF WHEAT-OAT DOUGH**

Małgorzata Kobus, Anna Matuszewska, Alicja Kawka, Jan Michniewicz

The purpose of this study was to determine the influence of oat bran on the physical properties of wheat-oat dough. In the experiments were used as raw materials: wheat flour type 500, with different wet gluten content (32 and 25%) and oat bran. Wheat flour was substituted with up to 50% of oat bran to determine the effects on physical properties of dough. Physical dough properties of the wheat flour and the oat-wheat blends were determined with a Brabender farinograph® E and Chopin alveograph NG by the constant flour weight.

Wheat flour type 500 used in the study, despite differences in wet gluten content, characterized by a very good baking value. It was found that 10–50% of oat bran in flour blends increased water absorption, improved dough development, dough stability and degree of softening as the amounts of oat bran in the blends increased. Moreover, the decrease of dough extensibility (L), dough swelling index (G), and dough deformation work (W) as well as elasticity index and the increase of dough tenacity (P) were observed. Oat bran, used as a substitute for wheat flour of different gluten content, significantly affected the properties of dough and 20% of their contribution can be considered as optimal.

**Key words:** wheat flour, oat bran, physical properties of dough

# POPULARNE OLEJE ROŚLINNE A ICH ZANIECZYSZCZENIE WIELOPIERŚCIENIOWYMI WĘGLOWODORAMI AROMATYCZNYMI OZNACZONYMI METODĄ GC-MS

Marta Ciecierska, Mieczysław Obiedziński

Celem pracy było określenie poziomu zanieczyszczenia wybranych popularnych olejów roślinnych przez 15 WWA (wytypowanych do badań przez Komitet Naukowy ds. Żywności UE) przy zastosowaniu metody GC-MS.

Materiał badawczy stanowiły dostępne na rynku: oliwa z oliwek extra virgin, oliwa z wyłoków oliwnych pomace oraz oleje: rzepakowy i słonecznikowy (zarówno tłoczone na zimno, jak i rafinowane). Metodyka badań obejmowała izolację WWA z matrycy tłuszczowej przy użyciu techniki chromatografii preparatywnej oraz jakościowe i ilościowe oznaczenie związków metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

Wyniki badań zawartości WWA w analizowanych olejach roślinnych tłoczonych na zimno oraz ich rafinowanych odpowiednikach potwierdziły, że oleje rafinowane cechowały się istotnie statystycznie niższym poziomem zanieczyszczenia w porównaniu do tak zwanych olejów ekologicznych (tłoczonych na zimno). Na podstawie porównania sumarycznego zanieczyszczenia olejów przez 15 WWA wykazano, iż najbardziej zanieczyszczona była oliwa z wyłoków oliwnych pomace. Zawartość benzo[a]pirenu w tym oleju była około 30-krotnie wyższa od dopuszczalnego maksymalnego poziomu ustanowionego w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006, wynoszącego 2 µg/kg. Mając na względzie dopuszczalny maksymalny poziom benzo[a]pirenu w badanej grupie produktów, stwierdzono, że pozostałe oleje roślinne w pełni spełniały wymogi prawa żywnościowego UE w ww. zakresie.

**Słowa kluczowe:** wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), oleje roślinne, analiza GC-MS

## **POPULAR VEGETABLE OILS AND THEIR CONTAMINATION BY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS DETERMINED BY GC-MS METHOD**

Marta Ciecierska, Mieczysław Obiedziński

The objective of this research was to perform studies dealing with contamination of popular vegetable oils by 15 PAHs (listed by The Scientific Committee on Food UE) using GC-MS method.

The material investigated were commercially available: extra virgin olive oil, olive pomace oil and rapeseed and sunflower oils (both pressed and refined). Methodology applied for the study consisted of PAHs' isolation from the oil matrix using gel permeation chromatography and qualitative-quantitative compounds' determination by the method of gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS).

The obtained results of PAHs content in analyzed pressed and refined vegetable oils proved statistically significant lower level of refined oils contamination in comparison with their pressed equivalents. Comparison of oils total contamination by 15 PAHs showed that olive pomace oil was the most contaminated. Benzo[a]pyrene's content in this oil was about 30-times higher than maximum tolerable limit stated in Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 (2 µg/kg). Considering benzo[a]pyrene's maximum tolerable limit in analyzed group of products, there were stated that remaining vegetable oils completely fulfilled European Union food law requirements in this field.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), vegetable oils, GC-MS analysis

## **ANALIZA SKŁADU WYBRANYCH PRODUKTÓW MLEKOZASTĘPCZYCH DLA NIEMOWLĄT POD WZGLĘDEM ZAWARTOŚCI CHOLESTEROLU METODĄ FTIR-ATR**

Anna Malwina Kamelska, Renata Pietrzak-Fiećko, Krzysztof Bryl

W pracy zastosowano metodę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) z wykorzystaniem zjawiska osłabionego całkowitego odbicia ATR (FTIR-ATR) jako metodę łatwą i szybką do oznaczania stężenia cholesterolu w wybranych produktach mlekozastępczych dla niemowląt. Przyjęto region między  $2\ 800\text{--}3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  jako charakterystyczny dla badania zawartości cholesterolu w próbkach. Dane FTIR-ATR zostały zweryfikowane za pomocą metody chromatografii gazowej z zastosowaniem procedury IDF. Poziom cholesterolu w analizowanym mleku modyfikowanym dla niemowląt uzyskany metodą FTIR-ATR mieścił się w granicach od 7,23 do 13,08 mg/100 ml.

**Słowa kluczowe:** cholesterol, produkty mlekozastępcze dla niemowląt, spektroskopia FTIR-ATR

## **ANALYSIS OF SELECTED INFANT FORMULA SAMPLES INCLUDING CHOLESTEROL DETERMINATION BY FTIR-ATR METHOD**

Anna Malwina Kamelska, Renata Pietrzak-Fiećko, Krzysztof Bryl

Attenuated Total Reflectance Fourier Transformed Infrared (FTIR-ATR) method for easy and rapid determination of cholesterol in infant formulas was demonstrated. This paper propose an alternative to other published procedures. FTIR spectrum of pure cholesterol was characterized and the region between 3 200 and 2 800  $\text{cm}^{-1}$  was found to be the most significant in infant formulas cholesterol content determination. The FTIR-ATR method was verified with gas chromatography method with IDF procedure. Cholesterol content from FTIR method ranged from 7,23 to 13,08 mg/100 ml.

**Key words:** cholesterol, infant formulas, FTIR-ATR spectroscopy

## WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE PRODUKTÓW MLEKOZASTĘPCZYCH PRZEZNACZONYCH DO ŻYWIENIA NIEMOWLĄT W WIEKU 0-4 MIESIĘCY

Millena Ruszkowska

Celem pracy była ocena właściwości sorpcyjnych dwóch angielskich i jednego polskiego produktu mlekozastępczego dla niemowląt oraz ocena barwy badanych produktów w czasie przechowywania. Zakres pracy obejmował ocenę zawartości i aktywność wody. Izotermy sorpcji wyznaczono w zakresie aktywności wody  $a_w=0,07-0,92$ . Izotermy poddano przekształceniu BET w zakresie aktywności wody  $a_w=0,07-0,33$ , oraz GAB w zakresie  $a_w=0,07-0,92$ . Zmiany barwy produktów w czasie przechowywania analizowano metodą instrumentalnej oceny barwy (parametry  $L^* a^* b^*$ ) przy użyciu kolorymetru Konica Minolta Cr 400/410.

Na podstawie wartości aktywności wody po 45 dniach przechowywania preparatów – stwierdzono, że badane produkty nie osiągnęły stanu równowagi wilgotnościowej z otaczającą atmosferą. Izotermy sorpcji pary wodnej badanych produktów mlekozastępczych dla niemowląt miały przebieg zgodny z przebiegiem izoterm typu II, według klasyfikacji Brunauera. W zakresie aktywności wody środowiska  $a_w=0,44-0,53$ , preparaty angielskie I i II charakteryzowały się obniżeniem poziomu wilgotności równowagowych i wzrostem aktywności wody. Najmniejszymi wielkościami jasności barwy, z zarazem największym udziałem barw czerwonej i żółtej, charakteryzował się produkt III, produkcji polskiej.

**Słowo kluczowe:** produkty mlekozastępcze dla niemowląt, aktywność wody, izoterma sorpcji, barwa w systemie  $L^* a^* b^*$

## SORPTION PROPERTIES OF MILKREPLACER PRODUCTS FOR INFANTS AGED 0-4 MONTHS

Millena Ruszkowska

The aim of this study was to evaluate the sorption properties of two British and one Polish-milk substitute products for infants and to assess the color of the products during storage. The scope of the study covered the evaluation of water content and activity. Sorption isotherms determined in the field of water activity  $a_w=0,07-0,92$ . BET isotherms were converted to water activity  $a_w=0,07-0,33$ , and in the GAB= $0,07-0,92$ . Color changes during storage products were analyzed by instrumental evaluation of color (parameters  $L^* a^* b^*$ ) using a colorimeter Konica Minolta 400/410 Cr.

Based on the values of water activity after 45 days of storage, preparation, found investigational products that have not reached equilibrium moisture of the surrounding atmosphere. Water vapor sorption isotherms of the products have a milk replacer for infant course of conduct consistent with the type II isotherms according to Brunauer classification. In terms of water activity and the environment  $a_w=0,44-0,53$ , preparations of English I and II were characterized by a reduction in equilibrium moisture content and water activity increases. Smallest color brightness values, with the largest share of both red and yellow product III was characterized by a polish production.

**Key words:** Milk replacer products for infants, water activity, sorption isotherm, the color of the system  $L^* a^* b^*$



## JAKOŚĆ ZDROWOTNA TŁUSZCZU MLEKA KROWIEGO SUROWEGO ORAZ SPOŻYWCZEGO UWARUNKOWANA OBECNOŚCIĄ INSEKTYCYDÓW CHLOROORGANICZNYCH

Barbara Felkner, Marika M. Kowalska, Michalina Kotlarska,  
Renata Pietrzak-Fiećko, Zbigniew Borejszo, Stefan S. Smoczyński

Wielu zanieczyszczeń chemicznych żywności nie sposób uniknąć, nawet przy zachowaniu najbardziej nowoczesnych systemów jakości w produkcji. Wynika to z faktu, iż są to związki powszechnie występujące w środowisku i charakteryzujące się wysoką trwałością. Do tego typu związków należą metale ciężkie, dioksyny, polichlorowane bifenyle, furany oraz pozostałości pestycydów. Celem pracy było określenie aktualnej zawartości insektycydów chloroorganicznych w tłuszczu mleka krowiego surowego oraz mleka spożywczego. Materiałem badawczym było mleko pozyskane bezpośrednio z nowocześnie prowadzonej obory znajdującej się na terenie województwa warmińsko-mazurskiego, a także mleko spożywcze UHT oraz pasteryzowane trzech różnych producentów zakupione na terenie Olsztyna. W wyniku przeprowadzonego rozdziału chromatograficznego tłuszczu pozyskanego z mleka surowego oraz spożywczego stwierdzono zarówno obecność  $\gamma$ -HCH, jak i DDE w każdej z analizowanych próbek, przy czym zawartości DDE były zdecydowanie wyższe aniżeli zawartości  $\gamma$ -HCH. Średnia zawartość DDE w tłuszczu mleka surowego wyniosła 3,71  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , mleka pasteryzowanego 5,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , a UHT – 4,36  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Natomiast stężenie  $\gamma$ -HCH wynosiło odpowiednio: 0,27; 0,46 oraz 0,25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tłuszczu. Mimo zakazu stosowania i upływu lat związki te nadal występują w pożywieniu, co wymaga ich ciągłego monitorowania.

**Słowa kluczowe:** mleko oborowe, mleko spożywcze, insektycydy chloroorganiczne, DDE, HCH

## HEALTH QUALITY OF FAT OF THE COW'S RAW MILK AND MARKET MILK CONDITIONED WITH THE CONTENT OF ORGANOCHLORINE INSECTICIDES

Barbara Felkner, Marika M. Kowalska, Michalina Kotlarska,  
Renata Pietrzak-Fiećko, Zbigniew Borejszo, Stefan S. Smoczyński

A considerable part of chemical contaminants of food cannot be avoided, even with preserving the most modern quality systems in the production. It results from the fact that they are compounds universally appearing in the environment and they are very long-lasting. This type of compounds includes: heavy metals, dioxins, polychlorinated biphenyls, furans and the pesticide residues. The aim of this study was to determine the actual content of organochlorine insecticides in the fat of cow's raw milk and market milk. Research material was raw milk obtained directly from a modern barn which is situated in the Warmia and Mazury, and also UHT and pasteurized milk from three different manufacturers purchased in Olsztyn. As a result of the chromatographic separation of fat obtained from raw milk and market milk, the presence of  $\gamma$ -HCH and DDE was detected in each of the analyzed samples, while the content of DDE was significantly higher than the content of  $\gamma$ -HCH. The average content of DDE in fat of raw milk was 3.71  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , of pasteurized milk 5.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and of UHT milk – 4.36  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . While the concentration of  $\gamma$ -HCH was respectively 0.27, 0.46 and 0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  of fat. In spite of the prohibition on the use and the passage of years, these compounds are still appearing in the food and that requires their constant monitoring.

**Key words:** cow's raw milk, market milk, organochlorine insecticides, DDE, HCH

## WPLYW CHLORKU SODU NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE I TOPLIWOŚĆ ANALOGÓW SERÓW TOPIONYCH Z DODATKIEM PREPARATÓW SERWATKOWYCH

Bartosz Sołowiej

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu chlorku sodu na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych otrzymanych na bazie kazeiny kwasowej z dodatkiem preparatów białek serwatkowych (serwatki zdemineralizowanej w 50% SD 50, koncentratu białek serwatkowych WPC 35, izolatu białek serwatkowych WPI). Teksturę otrzymanych analogów serów topionych badano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i próbnikiem cylindrycznym o średnicy 15 mm (prędkość przesuwu 1 mm/s, stała temperatura 21°C). W profilowej analizie tekstury (TPA) określano następujące cechy: twardość, przylegalność, sprężystość, spójność i żujność analogów serowych. Pomiar lepkości analogów wykonywano za pomocą reometru rotacyjnego Brookfield DV II+ przy użyciu przystawki Helipath (F). Pomiarów topliwości dokonano za pomocą zmodyfikowanego testu Schreibera. Wzrost stężenia chlorku sodu spowodował wzrost twardości analogów serów topionych z dodatkiem wszystkich preparatów serwatkowych (SD 50, WPC 35, WPI). Analogi serów topionych z dodatkiem SD 50 i WPI charakteryzowały się wyższą przylegalnością i żujnością w miarę wzrostu stężenia chlorku sodu, natomiast zanotowano spadek tych cech w przypadku analogów z dodatkiem WPC 35. Wzrost stężenia chlorku sodu w trakcie otrzymywania analogów serów topionych z dodatkiem WPC 35 i WPI wpłynął na spadek spójności produktu końcowego, natomiast tylko w przypadku analogów z dodatkiem SD 50 ich spójność rosła w miarę wzrostu stężenia chlorku sodu. Sprężystość badanych serów nie zależała w istotnym stopniu ani od stężenia chlorku sodu, ani od typu preparatu serwatkowego. Odnośnie do wszystkich analogów serów topionych – wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu ich lepkość wzrastała. W przypadku analogów serów topionych z dodatkiem WPI wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu ich topliwość uległa poprawie, natomiast odnośnie do analogów z dodatkiem SD 50 zanotowano niewielki spadek topliwości. W przypadku analogów serów topionych z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych WPC 35 nie obserwowano istotnego wpływu chlorku sodu na ich topliwość.

**Słowa kluczowe:** analogi serów topionych, białka serwatkowe, chlorek sodu, reologia, topliwość

## **EFFECT OF SODIUM CHLORIDE ON RHEOLOGICAL PROPERTIES AND MELTABILITY OF PROCESSED CHEESE ANALOGS WITH WHEY PREPARATIONS**

Bartosz Sołowiej

The objective of this study was to evaluate the effect of sodium chloride on rheological properties and meltability of processed cheese analogs obtained from an acid casein with addition of different whey protein preparations (50% demineralized whey powder SD 50, whey protein concentrate WPC 35, whey protein isolate WPI). The textural properties (hardness, adhesiveness, springiness, cohesiveness, chewiness) of processed cheese analogs were examined using a TA-XT2i Texture Analyser. The cheese samples were penetrated to 20 mm by a testing set (15 mm diameter) in constant temperature (21°C). The rate of penetration was 1 mm/s. Viscosity of processed cheese analogs were measured using a Brookfield DV II+ rotational viscometer with a Helipath countershaft (F). Meltability of processed cheese analogs were measured using a modified Schreiber test. The increase in sodium chloride concentration caused significant increase of hardness of all processed cheese analogs with SD 50, WPC 35 or WPI. Adhesiveness and chewiness values for the samples obtained with the SD 50 and WPI addition increased with increase in sodium chloride concentration, and decreased in samples with WPC 35 addition. The increase in sodium chloride concentration in process of obtaining cheese analogs with WPC 35 and WPI caused decrease of final product cohesiveness, whereas caused increase of cohesiveness in case of processed cheese analogs with SD 50. Springiness of examined cheese analogs was independent of sodium chloride concentration or type of whey preparations. The increase in sodium chloride concentration caused significant increase of viscosity of all processed cheese analogs with SD 50, WPC 35 or WPI. The meltability of processed cheese analogs with WPI increased when the sodium chloride concentration increased, but decreased for cheese samples with SD 50. The effect of sodium chloride on cheese analogs with WPC 35 meltability was insignificant.

**Key words:** processed cheese analogs, whey proteins, sodium chloride, rheology, meltability

## WPLYW WERSENIANU SODU NA WLAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE PIAN OTRZYMANYCH Z RÓŻNYCH PREPARATÓW BIAŁEK SERWATKOWYCH

Maciej Nastaj, Dominik Sz wajgier, Tomasz Czernecki

Celem pracy było przebadanie wpływu dodatku wersenianu sodu ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) na właściwości reologiczne pian otrzymanych z trzech rodzajów preparatów białek serwatkowych: izolatu (WPI) oraz dwóch koncentratów (WPC 80 i WPC 65). Właściwości reologiczne pian oceniano za pomocą reometru oscylacyjnego HAAKE RS 300. Dla badanych próbek wyznaczono wartości granicy płynięcia ( $\tau$ ), modułów zachowawczych ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) oraz wielkości kątów fazowych ( $E$ ). Dokonano również wyznaczenia wydajności pienienia roztworów badanych preparatów. Właściwości reologiczne otrzymanych pian były zależne od rodzaju zastosowanego preparatu i zastosowanego stężenia  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Piany otrzymane z roztworów WPI cechowały się najlepszymi właściwościami reologicznymi w porównaniu do pian otrzymanych z koncentratów białek serwatkowych. W przypadku pian uzyskanych z izolatu białek serwatkowych (WPI), zwiększenie stężenia molowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  prowadziło do systematycznego zwiększania się granicy płynięcia i wydajności pienienia. Z kolei, dla pian otrzymanych z koncentratów WPC 80 i WPC 65, zwiększanie stężenia soli prowadziło do spadków wartości ich granicy płynięcia i wydajności pienienia. Dla pian otrzymanych z WPI stwierdzono zależności liniowe pomiędzy wartościami granicy płynięcia a wydajnościami pienienia oraz granicami płynięcia a kątami fazowymi.

**Słowa kluczowe:** białka serwatkowe, piany, reologia

# THE EFFECT OF SODIUM AMINOACETATE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FOAMS OBTAINED FROM WHEY PROTEIN PREPARATIONS

Maciej Nastaj, Dominik Szwajgier, Tomasz Czernecki

The objective of this paper was to investigate the effect of sodium aminoacetate ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) on rheological properties of foams obtained from different types of whey protein preparations: isolate (WPI) and two concentrates (WPC 80 and WPC 65). The rheological properties of analyzed foams were evaluated by using an oscillatory Thermo-Haake RS 300 rheometer. For the foam samples, the following rheological parameters were determined: yield stress ( $\tau$ ), **stotage ( $G'$ )**, **loss ( $G''$ ) moduli and phase angle ( $E$ ) values**. For the each protein solution, the values of foam overrun ( $\Phi$ ) were also calculated. The rheological properties of the analyzed foams were dependant on sodium aminoacetate concentration and protein preparation type. WPI foams exhibied superior rheological properties in comparison to foams obtained from WPCs. For the foams produced from WPI, the increase of molar concentration of  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  resulted in systematic yield stress and overrun increase. In the case of foams obtained from WPCs, it effected in yield stress and overrun decrease. For the WPI foams, the following linear relationships between the analyzed parameters have been found: yield stress and foam overrun values and yield stress and phase angle values as well.

**Key words:** whey proteins, foams, rheology

## WPLYW SONIKACJI NA BARWĘ I WYCIEK TERMICZNY MIĘSA PSE

Joanna Stadnik

Poubojowe kształtowanie cech technologicznych decydujących o jakości i przydatności przetwórczej mięsa wymaga stosowania metod oddziałujących na fizyczne, chemiczne i organoleptyczne cechy surowca. Zagadnienie to ma szczególne znaczenie w przypadku mięsa PSE

Celem badań było określenie efektów oddziaływania obróbki ultradźwiękowej na jakość mięsa wieprzowego o cechach PSE poprzez ocenę barwy i wielkości wycieku podczas obróbki termicznej.

Badaniom poddano mięso wieprzowe (*m. biceps femoris* – mięsień dwugłowy uda) z półtuszy wychładzanych przez 24 h do temp. 7°C. Na podstawie pomiaru pH i wartości parametru  $L^*$  w systemie  $L^*a^*b^*$  – mięśnie klasyfikowano jako PSE lub normalne. Spośród mięśni z objawami PSE jeden stanowił próbę kontrolną (próba K), a drugi poddawano obróbce w polu ultradźwiękowym o częstotliwości ok. 45 kHz (próba S). Natężenie drgań wynosiło ok. 2 W·cm<sup>-2</sup>, a czas obróbki 2 min. Po sonikacji próby przechowywano w warunkach chłodniczych (temp. 4°C) przez 96 h od uboju. Zakres badań obejmował oznaczanie: kwasowości, ilości wycieku termicznego w najbardziej istotnych pod względem zakresu zmian w obrębie poszczególnych grup białkowych temperaturach, tj.: 50, 60, 70 i 80°C, parametrów barwy w układzie CIE  $L^*a^*b^*$  oraz obliczenie całkowitej zmiany barwy mięsa  $\Delta E$ .

Obróbka mięsa o cechach PSE falami ultradźwiękowymi spowodowała spadek ilości wycieku termicznego. Parametry  $L^*$  i  $a^*$  barwy prób mięsa PSE poddanych sonikacji różniły się istotnie od wartości uzyskanych przez próbę kontrolną. Sonikacja nie wpłynęła na wartość parametru  $b^*$  badanych prób. Stwierdzono wpływ sonikacji na wzrost wartości współczynnika korelacji pomiędzy jasnością barwy a kwasowością czynną mięsa.

Uzyskane wyniki wskazują, że obróbka ultradźwiękowa realizowana w warunkach zaproponowanych w niniejszym doświadczeniu może być stosowana jako metoda poubojowego oddziaływania na jakość mięsa o cechach PSE.

**Słowa kluczowe:** sonikacja, mięso PSE, barwa

## INFLUENCE OF SONICATION ON COLOUR AND THERMAL DRIP OF PSE MEAT

Joanna Stadnik

Postmortem formation of meat properties responsible for its quality and technological usefulness requires application of methods which will influence physical, chemical as well as organoleptic properties. It is especially important in case of PSE meat.

The aim of this study was to assess the influence of ultrasound treatment of PSE pork on its colour and thermal drip.

Analyses were carried out on the pork muscle (*m. biceps femoris*) taken from carcasses chilled for 24 h to 7°C. On the basis of the pH and L\* parameter (L\*a\*b\* colour space) muscles were classified as PSE or normal. One of the PSE muscles was regarded as a control sample (sample K). The other one (sample S) was subjected to the low intensity ultrasonic field (2 W·cm<sup>-2</sup>) with frequency of 45 kHz for 2 min. Meat samples were then stored at 4°C for 96 h after slaughter. Following parameters were examined: meat acidity, thermal drip after treatment at temperatures most important for protein changes i.e. 50, 60, 70 and 80°C, colour parameters CIE L\*a\*b\*. The total colour change ΔE was calculated as well.

Ultrasound treatment of PSE meat caused a decrease of thermal drip. L\* and a\* colour parameters of samples subjected to ultrasound treatment were statistically significantly different from those obtained for the control sample. Sonication did not influence the value of b\* colour coordinate. Obtained results proved that sonication caused an increase of the correlation coefficient between lightness and meat acidity.

This study demonstrates the potential of ultrasound application for formation of PSE meat quality.

**Key words:** sonication, PSE meat, colour



## IDENTYFIKOWALNOŚĆ PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH NA PRZYKŁADZIE NIEKTÓRYCH PRODUKTÓW MIĘSNYCH

Angelika Ziółkowska, Jacek Kijowski

W publikacji przedstawiono dwa sposoby przeprowadzenia identyfikacji produktów mięsnych: od surowca do produktu finalnego oraz od produktu finalnego do surowca, na przykładzie identyfikacji boczku jako surowca stosowanego w przetwórstwie mięsnym i kielbasy śląskiej jako produktu finalnego. Badania wykonano w zakładzie mięsnym „X” znajdującym się na terenie Wielkopolski.

Identyfikacja polegała na prześledzeniu drogi wybranego surowca od działu przyjęcia surowca aż do działu ekspedycji i produktu mięsnego – od działu ekspedycji do działu przyjęcia surowca.

Na podstawie informacji uzyskanych z poszczególnych działów zakładu „X” oraz dostępnych dokumentów odtworzono historię badanych wyrobów w łańcuchu produkcyjnym. Uzyskane rezultaty wskazują na możliwość przeprowadzenia identyfikacji wyrobów od surowca do produktu finalnego, jak również od produktu finalnego do surowca.

Otrzymane wyniki mogą okazać się bardzo pomocne w przypadku wykazania, że wada produktu gotowego była wywołana użyciem surowca złej jakości, jak również mogą posłużyć do identyfikacji ewentualnych wadliwych partii wyrobów gotowych.

**Słowa kluczowe:** system identyfikowalności, identyfikowalność, łańcuch produkcyjny, produkt mięsny

## **TRACEABILITY OF FOODSTUFFS BASED ON SELECTED MEAT PRODUCTS**

Angelika Ziólkowska, Jacek Kijowski

The paper presents two identification methods of meat products: tracing the product from the raw material to the final product and tracking product from the final product to the raw material based on the traceability of bacon as raw material used in meat processing and Silesian Sausage as the final product. Investigations were conducted at "X" meat processing plant located in Wielkopolska region.

Identification consisted in tracing selected raw material from the raw material acceptance department up to the dispatch department and tracking meat product – from dispatch department up to raw material acceptance department.

Based on information collected from individual departments of the "X" plant and available documents, the history of analyzed products in the production chain was recreated. Results indicate that it is possible to trace the products from the raw material to the final product and from the final product to the raw material.

This results may prove very useful in case when product defect was caused by poor quality raw material being used in production and serve for identification of possible defected batches of final products.

**Key words:** traceability, tracing, production chain, meat product

## ZASADY WALIDACJI PROCESU POMIAROWEGO NA PRZYKŁADZIE URZĄDZEŃ MILKOSCAN I MILKO-TESTER

Marta Białkowska, Anna Tarczyńska

Walidacja metod pomiarowych, rozumiana jako proces zapewnienia, że metoda dostosowana jest do zamierzonego celu [10], jest coraz chętniej przeprowadzana przez laboratoria zakładowe przemysłu spożywczego.

Walidacja metody analitycznej przebiega na kilku etapach i polega na przeprowadzeniu: analizy założeń, analizy stabilności oraz analizy zdolności metody pomiarowej. Ponadto dla każdej walidowanej metody analitycznej niezbędne jest wyznaczenie jej cech, tj. zakresu i poprawności, selektywności i specyficzności, liniowości, powtarzalności, odtwarzalności, odporności na czynniki zewnętrzne, odporności na zakłócenia.

Celem pracy było określenie wybranych parametrów dwóch metod badawczych, stosowanych do procentowego oznaczania tłuszczu w mleku surowym, za pomocą Milkoscana<sup>TM</sup> Minor oraz Milko-testera MK III, a następnie porównanie obu metod i ocena ich stopnia przygotowania do zwalidowania.

Analiza krytyczności wykazała istnienie dwóch operacji krytycznych dla każdego z urządzeń. Zbiór do badań przyjęty był w sposób prawidłowy. Poprawność metody została potwierdzona dla wszystkich zbiorów Milkoscana oraz dla trzech badanych zbiorów Milko-testera.

Limit całkowitej zmienności metody został przekroczony w jednym przypadku badań na Milkoscanie. Przyczyną tego mógł być fakt wykonywania pomiarów głównie przez laboranta, który był pracownikiem z krótkim stażem i małym doświadczeniem. Doświadczenie i staranność prowadzenia analiz przez laboranta determinują w dużym stopniu zmienność systemu pomiarowego.

Analiza stabilności wykazała, iż w żadnym zbiorze (zarówno dla Milkoscana, jak i Milkotestera) proces pomiarowy nie był stabilny. Spowodowane to było faktem, iż surowiec pochodził od różnych rolników, gdzie w poszczególnych gospodarstwach sposób żywienia zwierząt może być odmienny.

Analiza zdolności dowiodła, iż niemal we wszystkich badanych zbiorach występuje znaczne przesunięcie średniej z pomiarów w stosunku do średniej docelowej.

Z wyników uzyskanych dla obu metod nie można jednoznacznie stwierdzić, która metoda jest lepsza, ponieważ na dokładność pomiarów wpływają czynniki zewnętrzne, np. osoba, obsługująca urządzenie i przeprowadzająca badanie, kalibrację, czy też cechy samego sprzętu.

**Słowa kluczowe:** walidacja, metoda analityczna, jakość pomiarów

# PRINCIPLES OF VALIDATION OF THE MEASUREMENT PROCESS ON THE EXAMPLE OF EQUIPMENT MILKOSCAN AND MILKO-TESTER

Marta Białkowska, Anna Tarczyńska

Validation of measurement methods, understood as a process establishing evidence that provides a high degree of assurance that an analytical method accomplishes its intended requirements [10], is more likely to be carried out by the laboratories of the food industry works.

Validation of analytical methods carried out in several stages and involves performing the analysis of assumptions, the analysis of stability and analysis of the ability measurement method. In addition, for each validated analytical method is necessary to designate the characteristics of such scope and accuracy, selectivity and specificity, linearity, repeatability, reproducibility, resistance to external factors, resistance to interference.

The aim of this study was to determine some parameters of the two test methods used the determination of the percentage of fat in raw milk, using Milkoscan™ Minor and Milko-Tester MK III, and then compare the two methods and assess their level of preparation for validation.

Analysis of criticality revealed the existence of two critical operations for each of the equipments. Series to test was adopted in a proper manner. Accuracy of the method was confirmed for all test series of Milkoscan and for the three test series of Milko-Tester.

The total variation method's limit has been exceeded in one case study on Milkoscan. The reason for this could be that the employee from the laboratory was with a short and small experience. Experience and care of laboratory studies by largely determines the variability of the measurement system.

Analysis of the stability showed that in any test series (for both Milkoscan and Milko-tester) the measurement process was not stable. It was caused by the fact that the material came from various farmers, where in individual farms as animal feed may vary.

Analysis of the ability has proven that almost in all test series is a substantial shift sets the average of measurements in relation to the average target.

The results obtained for both methods is not always clear which method is better, because the accuracy of the results, the influence of external factors, such as person-enabled device and conducting research, calibration, or the characteristics of the equipment.

**Key words:** validation, analytical methods, quality of the measurement