



ŻYWNOŚĆ

Nauka Technologia Jakość

FOOD

Science Technology Quality

Nr 1 (86)

Kraków 2013

Rok 20

Redaktor naczelny: prof. dr hab. Tadeusz Sikora; tel./fax. 12 293-50-54; e-mail: sikorat@uek.krakow.pl

Sekretarz redakcji: dr Ewa Ślawska; tel. 12 662-48-30; e-mail: wnpttz@wp.pl

Redaktorzy: prof. dr hab. Włodzimierz Grajek (biotechnologia), prof. dr hab. Grażyna Jaworska (żywność pochodzenia roślinnego), prof. dr hab. Danuta Kolożyn-Krajewska (mikrobiologia, bezpieczeństwo i higiena żywności, żywność pochodzenia zwierzęcego), prof. dr hab. Bogusław Król (analiza i ocena żywności), prof. dr hab. Krzysztof Krygier (technologia tłuszczów, żywność funkcjonalna), prof. dr hab. Mieczysław Pałasiński (technologia węglowodanów), prof. dr hab. Tadeusz Sikora (jakość i bezpieczeństwo żywności, zarządzanie jakością, żywność pochodzenia zwierzęcego i towaroznawstwo żywności), prof. dr hab. Stefan Ziajka (technologia mleczarstwa, zarządzanie jakością)

Redaktor językowy (język polski): dr Anna Piechnik-Dębiec

Redaktor statystyczny: dr Antoni Goryl

Stali współpracownicy: prof. dr hab. Jacek Kijowski (Poznań), dr Grażyna Morkis (Warszawa), dr inż. Magdalena Niewczas (Kraków), prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana (Olsztyn)

Rada Naukowa: prof. dr Antoni Rutkowski (przewodniczący), dr hab. Kazimierz Dąbrowski (sekretarz), prof. dr hab. Barbara Baraniak, prof. dr hab. Nina Baryłko-Pikielna, prof. dr hab. Włodzimierz Bednarski, prof. dr hab. Józefa Chrzanowska, prof. dr hab. Janusz Czapski, prof. dr hab. Zbigniew Czarnecki, prof. dr Henryk Daun (USA), prof. dr hab. Teresa Fortuna, prof. dr hab. Mariola Friedrich, prof. dr hab. Jan Gawęcki, prof. dr hab. Stanisław Gwiazda, prof. dr Jerzy Jankun (USA), dr Józef Korolczuk (Francja), prof. dr hab. Henryk Kostyra, prof. dr hab. Andrzej Lenart, prof. dr hab. Zdzisława Libudzisz, prof. dr Marian Naczk (Kanada), prof. dr hab. Małgorzata Nogala-Kałużka, prof. dr hab. Jan Oszmiański, prof. dr Jan Pokorny (Czechy), prof. dr Roman Przybylski (Kanada), prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, prof. dr hab. Bogusław Staniewski, dr Alina Surmacka-Szcześniak (USA), prof. dr hab. Krzysztof Surówka, prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski, dr Andrzej Sośnicki (USA), prof. dr hab. Zdzisław Targoński, prof. dr hab. Tadeusz Trziszka, prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz, prof. dr hab. Erwin Wąsowicz, prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert, dr John Wojciak (Kanada), prof. dr hab. Maria Wojtatowicz

Konsultanci naukowci: prof. dr hab. Zbigniew Duda, prof. dr hab. Adolf Horubała, prof. dr hab. Jan Kiszka, prof. dr hab. Helena Oberman

WYDAWCA:

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI, WYDAWNICTWO NAUKOWE PTTŻ

W latach 1994 - 1999 wydawcą kwartalnika był Oddział Małopolski PTTŻ

© Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków 2012
Printed in Poland

Wydawanie publikacji dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

ISSN 1425-6959

Czasopismo w postaci wydrukowanej jest wersją główną (pierwotną)

ADRES REDAKCJI:

30-149 KRAKÓW, ul. Balicka 122

Nakład: 600 egz.

SKŁAD I DRUK:



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków
tel./fax (012) 280-71-51; www.akapit.krakow.pl
e-mail: wn@akapit.krakow.pl

ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość

Organ naukowy PTTŻ – dwumiesięcznik

Nr 1 (86)

Kraków 2013

Rok 20

SPIS TREŚCI

Od Redakcji.....	3
KATARZYNA ŚLIŻEWSKA, ADRIANA NOWAK, RENATA BARCZYŃSKA, ZDZIŚŁAWA LIBUDZISZ: Prebiotyki – definicja, właściwości i zastosowanie w przemyśle	5
EWELINA BASIAK, ANDRZEJ LENART: Powłoki skrobiowe stosowane w opakownictwie żywności.....	21
STANISŁAW TYSZKIEWICZ: Rozwój światowej standaryzacji żywności na przykładzie normy na mięso wieprzowe w tuszach i elementach handlowych	32
ELŻBIETA BILLER: Wpływ wybranych cech surowca na wskaźnik zbrązowienia i teksturę modelowego wyrobu pieczonego z mięsa mielonego.....	43
ANNA MILCZAREK, MARIA OSEK, BOGUSŁAW OLKOWSKI, BARBARA KLOCEK: Porównanie składu chemicznego świeżych i zamrażalniczo przechowywanych mięśni kurcząt brojlerów żywnych mieszkankami paszowymi z różną ilością oleju sojowego, lnianego i witaminy E.....	59
GRZEGORZ BIENKIEWICZ, ZDZIŚŁAW DOMISZEWSKI, GRZEGORZ TOKARCZYK, DOMINIKA PLUST: Rozmieszczenie lipidów i ich zmiany oksydacyjne w poszczególnych częściach filetów z pstrąga tęczowego	70
RYSZARD REZLER, HANNA M. BARANOWSKA: Właściwości reologiczne i zdolność wiązania wody przez stabilizowane skrobią ziemniaczaną emulsje typu tłuszcz w wodzie	81
MAŁGORZATA WRONIAK, ALEKSANDRA PTASZEK, KATARZYNA RATUSZ: Ocena wpływu warunków tłoczenia w prasie ślimakowej na jakość i skład chemiczny olejów rzepakowych	92
EWELINA ECKERT, ALEKSANDRA ZAMBROWICZ, MARTA POKORA, ANNA DĄBROWSKA, MAREK SZOŁTYSIK, JÓZEFA CHRZANOWSKA, TADEUSZ TRZISZKA: Zastosowanie proteaz pochodzenia mikrobiologicznego do otrzymywania hydrolizatów o aktywności przeciwutleniającej i przeciwdrobnoustrojowej z białek żółtka jaja	105
RADOSŁAW DEMBCZYŃSKI, ALEKSANDRA M. DOLATA, KINGA BOMBZYŃSKA, WOJCIECH BIAŁAS, TOMASZ JANKOWSKI: Separacja laktoferyny z serwatki w ekstrakcyjnych układach trójfazowych.....	119
BARTOSZ SOŁOWIEJ, WALDEMAR GUSTAW: Wpływ chlorku wapnia na właściwości fizykochemiczne analogów serów topionych na bazie białek mleka i tłuszczu mlecznego	137
KRZYSZTOF SIEMIANOWSKI, JERZY SZPENDOWSKI, KRZYSZTOF BOHDZIEWICZ, PIOTR KOŁAKOWSKI, KATARZYNA PAWLIKOWSKA, JACEK BARDOWSKI, MAGDALENA CHMIELEWSKA, JOANNA ŻYLIŃSKA: Wpływ zawartości suchej masy w mleku na dynamikę ukwaszania oraz cechy jakościowe skrzepu twarogowego	151
JOANNA ROZMIERSKA, ANDRZEJ UZAR, KRYSZYNA M. STECKA, BEATA CHABŁOWSKA, KATARZYNA PIASECKA-JÓZWIAK, ELŻBIETA SŁOWIK, EMILIA SZKUDZIŃSKA-RZESZOWIAK: Zastosowanie kultur starterowych bakterii fermentacji mlekowej do produkcji pieczywa z wysokim udziałem mąki owsianej	166
PAULINA PAWŁOWSKA, ANNA DIOWKSZ, EDYTA KORDIALIK-BOGACKA: Bezglutenowy stół owsiany jako surowiec browarniczy	181
ELŻBIETA RYTEL, AGNIESZKA NEMŚ, KLAUDIA KUŁAKOWSKA: Wpływ temperatury podsuszania na zawartość glikoalkaloidów i azotanów(V) podczas laboratoryjnej produkcji suszu z ziemniaków gotowanych.....	191
PIOTR KAFEL, TADEUSZ SIKORA: Wykorzystanie metod i narzędzi zarządzania jakością w przedsiębiorstwach branży spożywczej	204
JOANNA TRAFIAŁEK, JOANNA PAWŁOWSKA: Analiza efektów szkolenia pracowników firmy cateringowej z wdrożonym systemem zarządzania bezpieczeństwem żywności, zgodnym z normą ISO serii 22000	217
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interakcje składników żywności	230
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym	233
MAGDALENA NIEWCZAS: Nowe książki.....	235
Twórcy polskiej nauki o żywności.....	238
Technolog Żywności.....	242

Zamieszczone artykuły są recenzowane

*Czasopismo jest referowane przez: Chemical Abstracts Service, IFIS, Scopus,
Journal Citation Reports / Science Edition; Citation Index Expanded*

FOOD. Science. Technology. Quality

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

No 1 (86)

Kraków 2013

Vol. 20

CONTENTS

From the Editor.....	3
KATARZYNA ŚLIŻEWSKA, ADRIANA NOWAK, RENATA BARCZYŃSKA, ZDZISŁAWA LIBUDZISZ: Prebiotics - definition, properties, and applications in industry.....	5
EWELINA BASIAK, ANDRZEJ LENART: Starch coatings used in food packaging industry.....	21
STANISŁAW TYSZKIEWICZ: Development of world food standardization exemplified by standard for porcine meat in carcasses and commercial cuts.....	32
ELŻBIETA BILLER: Effect of selected parameters of raw material on browning index and texture of model product of roasted mincemeat.....	43
ANNA MILCZAREK, MARIA OSEK, BOGUSŁAW OLKOWSKI, BARBARA KLOCEK: Comparison between chemical composition of fresh and frozen-stored muscles of broiler chickens fed mixtures containing various amounts of soybean oil, linseed oil, and vitamin E.....	59
GRZEGORZ BIENKIEWICZ, ZDZISŁAW DOMISZEWSKI, GRZEGORZ TOKARCZYK, DOMINIKA PLUST: Distribution of lipids and oxidative changes therein in particularized parts of rainbow trout fillets.....	70
RYSZARD REZLER, HANNA M. BARANOWSKA: Rheological and water binding properties of fat-in-water type emulsions stabilized by potato starch.....	81
MAŁGORZATA WRONIAK, ALEKSANDRA PTASZEK, KATARZYNA RATUSZ: Assessing the effect of pressing conditions in expeller press on quality and chemical composition of rapeseed oil.....	92
EWELINA ECKERT, ALEKSANDRA ZAMBROWICZ, MARTA POKORA, ANNA DĄBROWSKA, MAREK SZOŁTYSIK, JÓZEFA CHRZANOWSKA, TADEUSZ TRZISZKA: Application of microbial proteases to obtain egg yolk protein hydrolysates with antioxidant and antimicrobial activity.....	105
RADOSŁAW DEMBCZYŃSKI, ALEKSANDRA M. DOLATA, KINGA BOMBECZYŃSKA, WOJCIECH BIAŁAS, TOMASZ JANKOWSKI: Separation of lactoferrin from whey in three-phase extraction systems (TPP method).....	119
BARTOSZ SOŁOWIEJ, WALDEMAR GUSTAW: Effect of calcium chloride on physicochemical properties of processed cheese analogues on the basis of milk proteins and milk fat.....	137
KRZYSZTOF SIEMIANOWSKI, JERZY SZPENDOWSKI, KRZYSZTOF BOHDZIEWICZ, PIOTR KOŁAKOWSKI, KATARZYNA PAWLIKOWSKA, JACEK BARDOWSKI, MAGDALENA CHMIELEWSKA, JOANNA ŻYLIŃSKA: Effect of dry matter content in milk on souring dynamics and quality parameters of tvorog curd.....	151
JOANNA ROZMIERSKA, ANDRZEJ UZAR, KRYSZYNA M. STECKA, BEATA CHABŁOWSKA, KATARZYNA PIASECKA-JÓŹWIĄK, ELŻBIETA SŁOWIK, EMILIA SZKUDZIŃSKA-RZESZOWIAK: Applying lactic acids bacteria starter cultures to produce bread with high content of oat flour.....	166
PAULINA PAWŁOWSKA, ANNA DIOWKSZ, EDYTA KORDIALIK-BOGACKA: Gluten-free oat malt as brewing raw material.....	181
ELŻBIETA RYTEL, AGNIESZKA NEMŚ, KLAUDIA KUŁAKOWSKA: Effect of pre-drying temperature on content of glycoalcaloids and nitrates(V) during laboratory production of dehydrated cooked potatoes.....	191
PIOTR KAFEL, TADEUSZ SIKORA: Utilisation of quality management methods and tools in food sector organizations.....	204
JOANNA TRAFIAŁEK, JOANNA PAWŁOWSKA: Effect analysis of training provided to employees in catering company with implemented food safety management system pursuant to ISO standard of 22000 series.....	217
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA: Interactions among food components.....	230
GRAŻYNA MORKIS: Food problems in Polish and EU legislation.....	233
MAGDALENA NIEWCZAS: Book reviews.....	235
Creators of the Polish food science.....	238
The Food Technologist.....	242

Only reviewed papers are published

*Covered by: Chemical Abstracts Service, and IFIS, and Scopus,
Journal Citation Reports / Science Edition; Citation Index Expanded*

OD REDAKCJI

Szanowni Czytelnicy,

przekazujemy Państwu nr **1 (86)** naszego czasopisma, który zawiera różnorodne tematycznie artykuły naukowe, prezentujące dorobek kilku krajowych środowisk nauki o żywności. Jak zwykle w numerze stałe działy z interesującymi informacjami.

W numerze 1 (80)/2012 rozpoczęliśmy publikację cyklu pt. „**Twórcy polskiej nauki o żywności**”, w którym prezentujemy sylwetki wybitnych ludzi nauki o żywności w Polsce. Obecnie prezentujemy sylwetki uczonych działających w okresie po II wojnie światowej. Jeżeli uważacie Państwo, że w waszym środowisku byli uczeni, którzy wnieśli znaczący wkład do nauki o żywności, to prosimy o propozycje zamieszczenia ich biogramu.

Nasz apel jest stale aktualny: **cytujmy polskich autorów publikujących w „Żywności”** w artykułach kierowanych do czasopism zagranicznych! Zwracajmy także większą uwagę na cytowanie wcześniej opublikowanych artykułów w „Żywności”, w opracowaniach nadsyłanych do redakcji. Cytowanie wcześniej opublikowanych artykułów, wiążących się tematycznie z nadsyłanymi opracowaniami, będzie jednym z warunków przyjęcia pracy do druku.

Kraków, luty 2013 r.

Redaktor Naczelny



Tadeusz Sikora

**Komitet Nauk o Żywności
Polskiej Akademii Nauk**

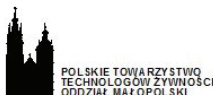


**Wydział Technologii Żywności
Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja
w Krakowie**



oraz

**Polskie Towarzystwo Technologów Żywności
Oddział Małopolski**



zapraszają na

**XLI Sesję Komitetu Nauk o Żywności Polskiej Akademii Nauk
pt. „Innowacyjność w nauce o żywności
i żywieniu”**

Kraków, 2 - 3 lipca 2013 r.

Adres Komitetu Organizacyjnego:

Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
ul. Balicka 122, 30-149 Kraków
tel./fax (12) 662-47-46

dr inż. Dorota Gałkowska
e-mail: sesjapan@ur.krakow.pl

KATARZYNA ŚLIŻEWSKA, ADRIANA NOWAK, RENATA BARCZYŃSKA,
ZDZISŁAWA LIBUDZISZ

PREBIOTYKI – DEFINICJA, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE W PRZEMYŚLE

Streszczenie

Prebiotyki są definiowane jako nietrawione składniki żywności, które korzystnie działają na organizm gospodarza przez selektywną stymulację wzrostu i/lub aktywności jednego rodzaju lub ograniczonej liczby bakterii bytujących w okrężnicy. Istnieje 5 podstawowych kryteriów klasyfikacji składników żywności jako prebiotyków: oporność na trawienie w górnych odcinkach przewodu pokarmowego, fermentacja prowadzona przez microbiotę jelitową, korzystny wpływ na zdrowie gospodarza, selektywna stymulacja wzrostu probiotyków oraz stabilność w różnych warunkach przetwarzania żywności. Dzięki cennym właściwościom technologicznym prebiotyki są stosowane w wielu produktach spożywczych jako zamiennik tłuszczu i cukru lub jako środek teksturotwórczy i żelujący.

W artykule omówiono definicje prebiotyków, kryteria klasyfikacji i charakterystykę substancji prebiotycznych oraz ich przemysłowe zastosowanie.

Słowa kluczowe: prebiotyki, definicja, właściwości, zastosowanie

Wprowadzenie

Zespół mikroorganizmów jelitowych człowieka liczy około 10^{14} komórek i stanowi jeden z najbogatszych gatunkowo ekosystemów, w skład którego wchodzi 17 rodzin, 45 rodzajów i ponad 1500 gatunków [41, 43]. Układ jakościowy i ilościowy mikroorganizmów jelitowych człowieka może ulec zmianie pod wpływem wielu czynników, a zwłaszcza pod wpływem diety [36]. Modyfikacja (wzbogacenie) tego zespołu w kierunku bakterii korzystnie oddziałujących na organizm człowieka powinna być prowadzona przez stosowanie odpowiednich preparatów lub produktów żywnościowych (prebiotyków), stymulujących wzrost korzystnych dla gospodarza mikroorganizmów. Zaletą stosowania prebiotyków jest zmiana składu mikroorganizmów w jelitach

Dr inż. K. Śliżewska, dr A. Nowak, prof. dr hab. Z. Libudzisz, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydz. Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 171/173, 90-924 Łódź, dr R. Barczyńska, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. J. Długosza w Częstochowie, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

człowieka, prowadząca do zmniejszenia liczby bakterii szkodliwych i zwiększenia - pożytecznych dla gospodarza [30].

Koncepcja prebiotyku

Historia i definicje

Termin prebiotyk został wprowadzony przez Gibsona i Roberfroida w 1995 roku. Prebiotyki zdefiniowane zostały jako nietrawione składniki żywności, które korzystnie działają na gospodarza przez selektywną stymulację wzrostu i/lub aktywności jednego rodzaju lub ograniczonej liczby bakterii bytujących w okrężnicy [11]. Definicja została zaktualizowana w 2004 roku i określa prebiotyk jako selektywnie fermentowany składnik umożliwiający swoiste zmiany w składzie i/lub aktywności mikroorganizmów przewodu pokarmowego o działaniu korzystnym na stan zdrowia i samopoczucie gospodarza [10]. Ostatecznie w 2007 roku eksperci FAO/WHO określili prebiotyki jako niezdolne do życia składniki pokarmowe, które wywierają korzystny wpływ na zdrowie gospodarza w związku z modulacją zespołu mikroorganizmów jelitowych [9].

Wymagania stawiane prebiotykom

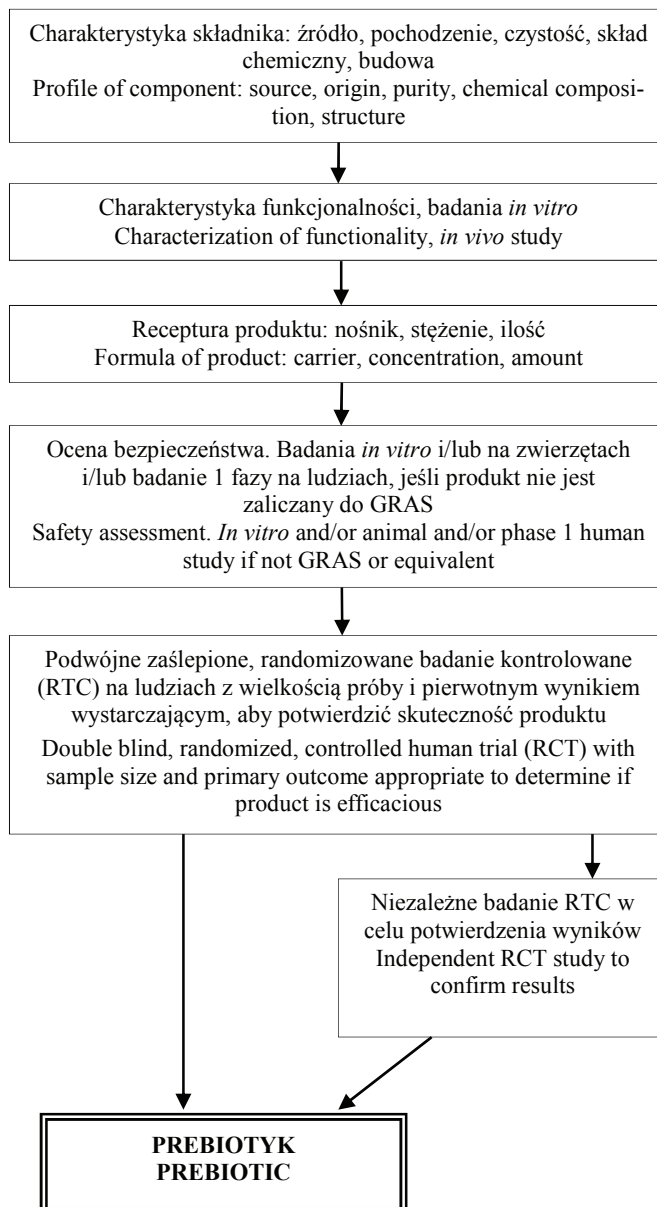
Substancje o właściwościach prebiotycznych muszą wykazywać następujące właściwości [5, 40]:

- selektywnie stymulować wzrost i aktywność wybranych szczepów bakterii mających korzystny wpływ na zdrowie,
- obniżać pH treści jelitowej,
- wykazywać korzystne dla człowieka działanie miejscowe w przewodzie pokarmowym,
- być odporne na hydrolizę i działanie enzymów przewodu pokarmowego,
- nie ulegać wchłanianiu w górnym odcinku przewodu pokarmowego,
- stanowić selektywny substrat dla jednego lub określonej liczby pożytecznych gatunków mikroorganizmów w okrężnicy,
- być stabilne w procesie przetwórstwa spożywczego.

Aby ocenić i uzasadnić, czy dany produkt jest prebiotykiem, należy podać źródło i pochodzenie substancji, czystość, skład chemiczny oraz strukturę. Bardzo ważne jest podanie nośnika, stężenia i ilości, w jakiej ma zostać dostarczony gospodarzowi. Odwołując się do najnowszej definicji prebiotyku, postanowiono wytypować trzy najważniejsze kryteria, jakie muszą spełniać substancje, aby mogły być zaliczone do prebiotyków [9]:

1. Składnik (komponent) – nie jest to ani organizm, ani lek; substancja, która może być scharakteryzowana chemicznie; w większości przypadków jest to składnik żywności.

2. Korzyści zdrowotne – wymierne, przewyższające jakiegokolwiek działania niepożądane.
3. Modulacja – obecność składnika i preparat, w jakim jest dostarczany; zmienia skład lub aktywność mikrobioty u docelowego gospodarza.



Rys. 1. Wytyczne do oceny i udowodnienia działania prebiotyków.

Fig. 1. Guidelines to the assessment and proof of action of prebiotics.

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [9] / the authors' own study on the basis of [9].

Prebiotyki, podobnie jak inne składniki żywności, muszą spełniać określone wymagania bezpieczeństwa ustalone w danym państwie. W ocenie bezpieczeństwa końcowego produktu należy uwzględnić (rys. 1) [9]:

1. Czy, zgodnie z krajowymi przepisami prawa, znane są dokumenty bezpiecznego stosowania produktu u gospodarza (jak GRAS lub jego odpowiednik). Jeśli tak, to przeprowadzenie dalszych badań toksykologicznych na zwierzętach i ludziach może nie być konieczne.
2. Bezpieczne, dopuszczalne normy spożycia z minimalnymi objawami oraz działaniami niepożądanymi.
3. Stan czystości produktu (produkt nie może zawierać zanieczyszczeń).
4. Mikrobiotę (prebiotyk nie może zmieniać mikrobioty tak, aby spowodowało to długotrwały, szkodliwy wpływ na gospodarza).

Związki prebiotyczne

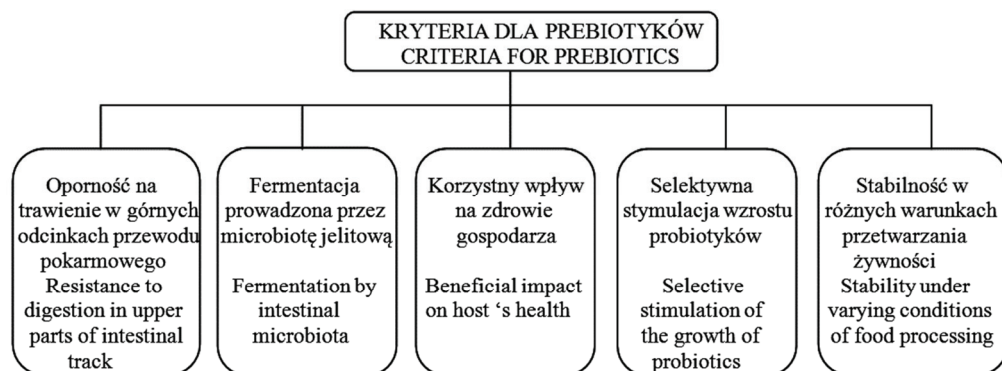
Według Wang [40], istnieje 5 podstawowych kryteriów klasyfikacji składników żywności jako prebiotyków (rys. 2). Pierwsze kryterium zakłada, że prebiotyki są nietrawione (lub tylko częściowo trawione) w górnych odcinkach przewodu pokarmowego, dzięki czemu docierają do jelita grubego, gdzie są selektywnie fermentowane przez potencjalnie korzystne bakterie (wymóg drugiego kryterium) [18]. Fermentacja ta może prowadzić do zwiększenia ekspresji lub zmiany w składzie krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych, zwiększenia masy kałowej, umiarkowanej redukcji pH jelita grubego, zmniejszenia azotowych produktów końcowych i enzymów fekalnych oraz do poprawy systemu immunologicznego [6, 7], co jest korzystne dla zdrowia gospodarza (wymóg trzeciego kryterium). Selektywna stymulacja wzrostu i/lub aktywności bakterii jelitowych potencjalnie związanych z ochroną zdrowia i dobrego samopoczucia jest uważana za kolejne z kryteriów [10]. W celu oceny zdolności prebiotyku do selektywnej stymulacji bakterii *Bifidobacterium* i *Lactobacillus* wprowadzono tzw. indeks prebiotyczny (PI), który można obliczyć z równania [27]:

$$PI = (Bif/Total) - (Bac/Total) + (Lac/Total) - (Clos/Total).$$

Indeks prebiotyczny pozwala określić zmiany liczby populacji (Bif – *Bifidobacterium*, Bac – *Bacteroides*, Lac – *Lactobacillus*, Clos – *Clostridium*, Total – suma bakterii) w danym czasie w warunkach *in vitro*.

Ostatnie kryterium klasyfikacji (rys. 2) zakłada, że prebiotyk musi wytrzymać warunki przetwarzania żywności tak, aby pozostać nienaruszonym, niezdegradowanym lub chemicznie zmienionym i dostępnym do metabolizmu bakterii w jelitach [40]. Huebner i wsp. [13] przebadali kilka komercyjnych prebiotyków w różnych warunkach

przetwarzania. Nie stwierdzili istotnych zmian aktywności prebiotycznej badanych substancji w różnych warunkach przetwarzania [13].



Rys. 2. Kryteria klasyfikacji składników żywności jako prebiotyków.

Fig. 2. Criteria for classifying food ingredients as prebiotics.

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [40] / the authors' own study on the basis of [40].

Tabela 1

Główne sposoby produkcji prebiotyków.

Major production methods of prebiotics.

Metoda Method	Proces Process	Przykłady prebiotyków Examples of prebiotics
Bezpośrednia ekstrakcja Direct extraction	Ekstrakcja z nieprzetworzonych surowców roślinnych	Oligosacharydy sojowe otrzymywane z soi, inulina z cykorii, oporna skrobia z kukurydzy
Kontrolowana hydroliza Monitored hydrolysis	Kontrolowana enzymatyczna hydroliza polisacharydów	Fruktooligosacharydy otrzymywane z inuliny, ksylooligosacharydy z arabinoksyłanu
Transglikozylacja Transglycosylation	Proces enzymatyczny mający na celu otrzymanie oligosacharydów z disacharydów	Galaktooligosacharydy otrzymywane z laktozy, fruktooligosacharydy z sacharozy
Procesy chemiczne Chemical processes	Katalityczna konwersja sacharydów	Oporne dekstryny otrzymywane w wyniku pirokonwersji, która obejmuje trzy etapy: termolizę, transglukozylację i repolimeryzację. Laktuloza otrzymywana w wyniku alkalicznej izomeryzacji laktozy, laktitol w wyniku uwodornienia laktozy

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [4, 23] / the authors' own study on the basis of [4, 23].

Część prebiotyków otrzymywana jest przez ekstrakcję z roślin lub owoców. Większość jest jednak syntetyzowana przemysłowo za pomocą metod chemicznych i enzymatycznych. W tab. 1. przedstawiono najważniejsze metody otrzymywania prebiotyków.

Prebiotyki w produktach spożywczych funkcjonują jako błonnik pokarmowy. Każdy z tych terminów dotyczy składnika pokarmowego niepodlegającego strawieniu w przewodzie pokarmowym, z tą różnicą że prebiotyki są fermentowane przez ściśle określone mikroorganizmy, zaś błonnik pokarmowy wykorzystywany jest przez większość grup mikroorganizmów bytujących w okrężnicy [26]. Stąd też prebiotyki mogą być błonnikami, jednak błonnik niekoniecznie jest prebiotykiem. Do błonnika pokarmowego zalicza się wielocukry nieskrobiowe: celulozę, hemicelulozę, pektyny, gumy, czy substancje otrzymywane z glonów morskich, jak również fruktooligosacharydy, galaktooligosacharydy, ksyloligosacharydy, izomaltooligosacharydy, laktulozę, oligosacharydy sojowe, skrobie odporne, inuliny oraz pektyny.

Oligosacharydy

Oligosacharydy to grupa polimerycznych sacharydów składających się z dwóch lub więcej połączonych ze sobą monomerów – cukrów prostych o stopniu polimeryzacji (DP) do 10 (tab. 2). Do tej pory przedstawiono wiele dowodów, że oligosacharydy podawane ludziom, dzięki konfiguracji swych wiązań, są odporne na działanie endogennych enzymów przewodu pokarmowego, dzięki czemu mogą być wykorzystywane tylko przez określoną liczbę mikroorganizmów, w tym *Bifidobacterium* i *Lactobacillus*, a efektem fermentacji oligosacharydów przez bakterie jelitowe jest powstanie poza kwasem mlekowym również krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (masłowy, propionowy, octowy) [21, 35]. Oligosacharydy te określane są jako czynniki bifidogenne. W badaniach *in vitro* oraz *in vivo* potwierdzono właściwości prebiotyczne takich oligosacharydów, jak: fruktooligosacharydy (FOS), galaktooligosacharydy (GOS), izomaltooligosacharydy (IMO), ksyloligosacharydy (XOS), laktuloza oraz oligosacharydy sojowe (SBOS) [1, 22].

Fruktooligosacharydy (FOS) są krótkołańcuchowymi fruktanami zbudowanymi z 2-10 reszt fruktofuranozowych połączonych wiązaniem β -(1 \rightarrow 2). FOS występują jako oligosacharydy homogenne, złożone wyłącznie z fruktozy oraz jako oligosacharydy heterogenne zbudowane z jednej cząsteczki sacharozy i 1 - 8 reszt fruktozy przyłączonych wg wzoru: $1^F(1-\beta\text{-D-fruktofuranozyl})_n\text{-sacharoza}$, w którym $n = 1 - 8$ [9, 16]. Naturalnym źródłem FOS są m.in. cebula, szparagi, pszenica, banany, ziemniaki oraz miód. Fruktooligosacharydy otrzymywane są dwiema metodami. W pierwszej metodzie otrzymuje się je z sacharozy w reakcji transfruktozylacji, katalizowanej przez β -fruktofuranozydazę. W wyniku tej reakcji otrzymuje się fruktooligosacharydy zawierające 2 - 4 jednostki fruktozylowe β -(1 \rightarrow 2) połączone z końcową resztą

α -D-glukozy. Jednostki te nazywa się 1-kestożą (GF_2), 1-nystozyną (GF_3) i 1^F-fruktozylonystozą (GF_4) [28, 38]. Półproduktami tej reakcji są: glukoza i niewielkie ilości fruktozy. W wyniku reakcji transfruktozylacji z katalizatorem (β -fruktofuranozydaza) otrzymuje się fruktooligosacharydy o wzorze: α -D-Glu-(1 \rightarrow 2)-[β -D-Fru-(1 \rightarrow 2)-]_n, gdzie n = 2 - 4 [19]. W drugiej metodzie wykorzystuje się kontrolowaną reakcję enzymatycznej hydrolizy polisacharydu inuliny. Otrzymaną w tym procesie mieszaninę fruktooligosacharydów można opisać wzorami: β -D-Fru-(1 \rightarrow 2)-[β -D-Fru-(1 \rightarrow 2)-]_n, gdzie n = 1 - 9 oraz α -D-Glu-(1 \rightarrow 2)-[β -D-Fru-(1 \rightarrow 2)-]_n, gdzie n = 2 - 9 [37].

Tabela 2

Prebiotyczne oligosacharydy.
Prebiotic oligosaccharides.

Rodzaj Type	Monosacharydy Mono-saccharides	Stopień polimeryzacji (DP) Degree of polymerisation	Rodzaj wiązania Type of bond
FOS - fruktooligosacharydy fructooligosaccharides	fruktoza, glukoza	2-10	α -1,2; β -1,2
Glukooligosacharydy Glucooligosaccharides	glukoza	2-10	α -1,2; β -1,3; β -1,6
GOS - galaktooligosacharydy galactooligosaccharides	galaktoza	2-5	α -1,4; β -1,6
IMO – izomaltooligosacharydy isomaltooligosaccharides	glukoza	2-8	α -1,6
Laktuloza / Lactulose	galaktoza, fruktoza	2	β -1,4
Maltooligosacharydy maltooligosaccharides	glukoza	2-8	α -1,2
MOS - maltooligosacharydy maltooligosaccharides	glukoza	2-10	α -1,2; α -1,4
Rafinoza / Raffinose	galaktoza, fruktoza, glukoza	3	α -1,4; β -1,2
SBOS - oligosacharydy sojowe soybean oligosaccharides	fruktoza, galaktoza, glukoza	1-4	α -1,2; α -1,6
Stachioza / Stachyose	galaktoza, fruktoza, glukoza	4	α -1, 4
XOS - ksylooligosacharydy xylooligosaccharides	ksyloza	2-9	α -1, 4

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [40, 42] / the authors' own study on the basis of [40, 42].

Galaktooligosacharydy (GOS) składają się z szeregu jednostek galaktopiranozylowych β -(1 \rightarrow 6) połączonych z końcową resztą glukopiranozylową poprzez wiązanie glikozydowe α -(1 \rightarrow 4). Są polimerami o wzorze α -D-Glu-(1 \rightarrow 4)-[β -D-Gal-(1 \rightarrow 6)-]_n, gdzie n = 2 - 5 [20]. GOS otrzymywane są z laktozy w reakcji β -galaktozylowego przeniesienia, w wyniku czego powstaje cała grupa di- i heksasacharydów. GOS można otrzymywać metodami chemicznymi i enzymatycznymi. Podstawą metody

chemicznej jest hydroliza wiązań glikozydowych w laktozie z zastosowaniem kwasu hydrochlorowego. W metodzie enzymatycznej galaktooligosacharydy mogą być syntetyzowane przez zastosowanie glikozylotransferaz szlaku Leloir'a. Na skalę przemysłową GOS otrzymywane są z laktozy po jej enzymatycznej transgalaktozylacji. Najczęściej jest to mieszanina cukrów różniących się składem monomerów, stopniem polimeryzacji oraz sekwencją wiązań glikozydowych [33].

Izomaltooligosacharydy (IMO) zbudowane są z reszt α -D-glukozy powiązanych wiązaniami glikozydowymi α -(1 \rightarrow 6) o wzorze $[\alpha$ -D-Glu-(1 \rightarrow 6)]_n, gdzie $n = 2 - 8$ [10]. IMO otrzymywane są przede wszystkim ze skrobi w dwustopniowej reakcji enzymatycznej. W pierwszym etapie pod wpływem hydrolitycznego działania α -amylazy następuje upłynnienie skrobi. W drugim upłynniona skrobia jest poddawana działaniu zarówno β -amylazy, jak i α -glukozydazy. Pod wpływem działania β -amylazy skrobia zostaje przekształcona w maltozę. Następnie, pod wpływem α -glukozydazy, maltoza ulega przemianie w mieszaninę izomaltooligosacharydów [24].

Ksylooligosacharydy (XOS) są polimerami D-ksylanów, strukturalnych składników ziarna zbóż i traw. Pod wpływem działania endo-1,4- β -ksylanazy, ksylan ulega hydrolizie do ksylooligosacharydów o wzorze $[\beta$ -Xyl-(1 \rightarrow 4)]_n, gdzie $n = 2 - 9$ [14, 15].

Laktuloza jest syntetycznym disacharydem o wzorze: β -D-Gal-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fru [9]. Laktulozę otrzymuje się z laktozy. W wyniku przemiany reszty glukozowej w cząsteczce laktozy we fruktozę powstaje disacharyd – laktuloza. W tej technologii wykorzystuje się chemiczny proces izomeryzacji w środowisku zasadowym [14].

Oligosacharydy sojowe (SBOS), w przeciwieństwie do innych oligosacharydów, ekstrahuje się bezpośrednio z surowca, a więc nie jest wymagana obróbka enzymatyczna. Ogólny wzór oligosacharydów sojowych jest następujący: $[\alpha$ -D-Gal-(1 \rightarrow 6)]_n- α -D-Glu-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru, gdzie $n = 1 - 4$. Serwatka sojowa, produkt uboczny przy otrzymywaniu białka sojowego, zawiera oligosacharydy, rafinozę, stachiozę, glukozę i fruktozę. Rafinoza i stachioza nie ulegają hydrolizie w żołądku i jelicie cienkim i nienaruszone docierają do okrężnicy. Tam działają jako czynniki bifidogenne, stymulujące wzrost bifidobakterii [4].

Polisacharydy

Polisacharydy są to wielkocząsteczkowe biopolimery o wzorze ogólnym $(C_6H_{10}O_5)_n$, zbudowane z monosacharydów, o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych. Polisacharydy zbudowane z jednego rodzaju monosacharydu to homopolisacharydy, np. glikogen lub z różnych monosacharydów czy ich pochodnych – to heteropolisacharydy, np. heparyna, kwas hialuronowy [2].

Inulina jest naturalnym biopolimerem roślinnym występującym np. w: cykorii, cebuli, czosnku, topinamburze, pomidorach, bananach, pszenicy. Inulina to zdysper-

gowana mieszanina liniowych cząsteczek o takiej samej podstawowej strukturze chemicznej, oznaczanej jako $G-F_n$ (gdzie: G to reszta glukozowa, F – reszta fruktozowa i n – liczba cząsteczek fruktozy połączonych wiązaniem β -(2→1) [10]. Stopień polimeryzacji inuliny oraz charakter wiązań zależy od źródła jej pochodzenia. Ogólnie DP tego wysokocząsteczkowego polimeru wynosi więcej niż 30 [39].

Skrobia jest polimerycznym sacharydem złożonym z reszt α -D-glukopiranozy połączonych ze sobą wiązaniami α -D-(1→4) i (1→6) glikozydowymi [17]. Cząsteczka skrobi składa się z amylozy i amylopektyny. Udział tych frakcji zależy od botanicznego pochodzenia skrobi. W cząsteczce skrobi najczęściej występuje 20 - 30 % amylozy i 70 - 80 % amylopektyny. Zdarza się tak, że niektóre skrobie zawierają ponad 70 % amylozy (skrobia wysokoamylozowa), a inne blisko 100 % amylopektyny (skrobie woskowe). Skrobia z reguły jest traktowana jako związek łatwo trawiony przez enzymy pokarmowe człowieka i absorbowany w jelicie cienkim w postaci glukozy (głównego produktu hydrolizy enzymatycznej). Odnosi się to jednak do skrobi poddanej wstępnej obróbce termicznej w odpowiedniej ilości wody (tzw. skrobia skleikowana) i spożytej bezpośrednio po przygotowaniu. Także skrobia ziarnista (nieskleikowana) niektórych gatunków roślin (szczególnie zbóż) może ulegać całkowitej, aczkolwiek powolnej, hydrolizie enzymatycznej [17]. Biorąc pod uwagę trawienie skrobi w jelicie cienkim człowieka, można ją podzielić na skrobię szybko trawioną (RDS, *rapidly digestible starch*) i skrobię wolno trawioną (SDS, *slowly digestible starch*). Okazuje się, że część skrobi nie ulega trawieniu i przechodzi przez jelito cienkie, docierając do jelita grubego. Tę frakcję skrobi nazwano skrobią oporną (RS, *resistant starch*) [32].

Skrobia oporna to suma skrobi i produktów jej rozkładu, które nie ulegają trawieniu i wchłanianiu w jelicie cienkim zdrowego człowieka. Stanowi ona różnicę między ilością skrobi poddanej działaniu kompleksu enzymów amylolitycznych a ilością skrobi rozłożonej do glukozy w wyniku hydrolizy przez te enzymy [8]. Skrobia oporna otrzymywana metodą modyfikacji chemicznej lub fizycznej wzbudza szerokie zainteresowanie, zarówno ze względu na specyficzne właściwości fizyczne, jak i korzyści zdrowotne [34]. W wyniku chemicznej modyfikacji następuje wprowadzenie grup funkcyjnych do cząsteczki skrobi, co w końcowym efekcie prowadzi do zmiany właściwości fizycznych i chemicznych otrzymanego produktu, jak również zmniejsza dostępność skrobi dla enzymów amylolitycznych, ponieważ nowe grupy funkcyjne uniemożliwiają tworzenie kompleksu enzym-substrat [25].

Tabela 3

Wybrane polisacharydy nieskrobiowe jako prebiotyki.
Selected non-starch polysaccharides as prebiotics.

Związek Compound	Budowa chemiczna Chemical structure	Charakterystyka Profile	Źródło występowania Source	Znaczenia dla zdrowia Benefits for health
Celuloza Cellulose	Nierozgałęziony, liniowy polisacharyd o cząsteczkach zbudowany z jednostek glukozowych połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi oraz β -1,6-glikozydowymi, które nie są rozkładane przez enzymy trawienne człowieka.	Nierozpuszczalna w wodzie, bez smaku i zapachu. W warunkach tlenowych rozkładana jest przez wiele gatunków grzybów oraz bakterie celulolityczne: beztlenowy rozkład celulozy przeprowadzają bakterie <i>Clostridium</i> , znajdujące się w żwacu przeżuwaczy, z wytworzeniem SCFA i metanu.	Warzywa, owoce, ziarna zbóż. Niemal czystą celulozę zawierają: len, bawełna i konopie; występuje ona w komórkach roślinnych, grzybów, bakterii i zwierząt.	Przeciwdziała: zaparciom, powstaniu raka jelita grubego i wzrostowi masy ciała, normalizuje poziom glukozy we krwi, zwiększa sorpcję wody oraz ilość usuwanych odpadów, usuwa toksyny i inne niebezpieczne dla zdrowia metabolity.
Hemicelulozy Hemicellulose	Niejednorodna grupa polimerów cukrów prostych i ich pochodnych, połączonych wiązaniami β -glikozydowymi i tworzących rozgałęzione łańcuchy.	Częściowo rozpuszczalna w wodzie. W zależności od funkcji spełnianych w ścianie komórki roślin wyróżnia się: <ul style="list-style-type: none"> • materiał wypełniający ścianę. • Zbudowane z reszt kwasu glukuronowego ($C_6H_{10}O_7$) lub metylowanej pochodnej tego kwasu i arabinozy oraz ksylozy; • materiał zapasowych występujący w ścianach. Polimery heksoz (np. mannozy, glukozy, galaktozy), pentoz (np. ksylozy). 	Drewno, słoma, nasiona i otręby.	Przeciwdziała zaparciom oraz wzrostowi masy ciała. Obniża ryzyko raka okrężnicy.

<p>Pektyny Pectins</p>	<p>Polisacharydy o strukturze liniowej utworzonej z połączonych cząsteczek kwasu galakturonowego</p>	<p>Rozpuszczalne w wodzie, wykazują zdolność do tworzenia żeli w środowisku kwaśnym (pH 3,2-3,5), Pektyny składają się z trzech głównych rodzajów węglowodanów:</p> <ul style="list-style-type: none"> • homogalakturonan – polisacharyd zbudowany z merów kwasu galakturonowego, • ramnogalakturonan I - polisacharyd złożony z dimerów (ramnoza + kwas galakturonowy), • ramnogalakturonan II – rozgałęziony polisacharyd. 	<p>Owoce i warzywa.</p>	<p>Reguluje gospodarkę kwasów żółciowych, zmniejsza ryzyko raka okrężnicy i powstaniu kamieni żółciowych, Obniża poziom cholesterolu.</p>
----------------------------	--	---	-------------------------	---

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [3, 31] / the authors' own study on the basis of [3, 31].

Do pozostałych polisacharydów naturalnych o największym znaczeniu żywieniowym zalicza się: celulozę, hemicelulozy, pektyny (tab. 3).

Zastosowanie prebiotyków w przemyśle

Prebiotyki najczęściej tworzą z wodą bezbarwne roztwory i są w niej dobrze rozpuszczalne, a zatem można je doskonale łączyć z żywnością. Substancje te nie tylko wpływają na jakość zdrowia człowieka, ale również wykazują szereg korzystnych cech technologicznych. W tab. 4. przedstawiono przykłady zastosowania oligosacharydów w przemyśle.

Tabela 4

Zastosowania oligosacharydów.
Applications of oligosaccharides

Zastosowanie Application	Rodzaj oligosacharydów Type of oligosaccharide
Do żywności / As food: <ul style="list-style-type: none"> • słodziki / sweeteners • napoje owocowe / fruit beverages • galaretki / jellies • żywność dietetyczna / dietetic food • mieszanki spożywcze dla dzieci / food mixtures for children • chleb / bread • napoje przeciwzaparciowe / anti-constipation drinks 	<ul style="list-style-type: none"> • oligosacharydy wielofunkcyjne • izomaltooligosacharydy • fruktooligosacharydy • oligosacharydy błonnikowe • galaktooligosacharydy • galaktooligosacharydy • galaktooligosacharydy •
Zastosowania medyczne / In medicine: <ul style="list-style-type: none"> • leki / drugs • kosmetyki / cosmetics • stymulatory układu immunologicznego immune system stimulants • środki wspomagające wchłanianie wapnia w przewodzie pokarmowym agents to support absorption in alimentary track • środki przeciwpróchnicze / anti-caries agents 	<ul style="list-style-type: none"> • cykloinulooligosacharydy • estry kwasów tłuszczowych z oligosacharydami • fruktooligosacharydy, chitooligosacharydy • izomaltooligosacharydy • galaktooligosacharydy • • większość oligosacharydów, trehaloza, centoza
Dla zwierząt / For animals: <ul style="list-style-type: none"> • pasza dla drobiu / poultry feeds • pasza dla innych zwierząt / feeds for other animals • inhibitory bakterii <i>Salmonella</i> <i>Salmonella</i> inhibitors 	<ul style="list-style-type: none"> • izomaltooligosacharydy • fruktooligosacharydy • fruktooligosacharydy
Inne zastosowanie / Other applications: <ul style="list-style-type: none"> • stymulator wzrostu roślin / plant growth stimulants 	<ul style="list-style-type: none"> • alginooligosacharydy, inulooligosacharydy

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study.

Dzięki cennym właściwościom technologicznym oligosacharydy są stosowane w wielu produktach spożywczych jako zamiennik tłuszczu i cukru lub jako środek teksturotwórczy i żelujący (tab. 5). Obecnie oligosacharydy są szeroko stosowane w przemyśle mleczarskim. W jogurtach oligosacharydy powodują poprawę konsystencji i smaku oraz zwiększają stabilność produktu. W innych produktach mleczarskich oligosacharydy mogą być stosowane jako substancje zastępujące tłuszcz, umożliwiające zachowanie tekstury, stabilności i dobrej smakowitości, nawet w produktach o znacznie zredukowanej kaloryczności. Prebiotyczne oligosacharydy stosowane są również w produkcji niskotłuszczowych serków twarogowych, deserów mlecznych oraz śmietany [12].

Tabela 5

Zastosowanie prebiotyków w żywności.
Application of prebiotics in foods.

Zastosowanie Application	Właściwości funkcjonalne Functional properties
Jogurty i desery / Yogurts and desserts	zastąpienie cukru, lepsza konsystencja i smak
Napoje / Beverages	zastąpienie cukru, lepszy smak, stabilizacja piany
Pieczyno / Bakery products	zastąpienie tłuszczu lub cukru, lepsza tekstura
Produkty mięsne / Meat products	zastąpienie tłuszczu, lepsza tekstura i trwałość
Produkty dietetyczne / Dietetic products	zastąpienie tłuszczu lub cukru
Ciasta i ciastka / Cakes and pastries	zastąpienie cukru, zatrzymywanie wilgoci
Czekolada / Chocolate	zastąpienie cukru, odporność termiczna
Wyroby cukiernicze Confectionary products	zastąpienie cukru
Zupy i sosy / Soups, sauces and gravies	zastąpienie cukru
Żywność dla niemowląt / Infant and baby foods	lepsza tekstura, smak i stabilność

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [35, 40] / the authors' own study on the basis of [35, 40].

Polisacharydy prebiotyczne są stosowane w żywności o obniżonej wartości kalorycznej oraz w produktach dla diabetyków. Są one bezzapachowe i dlatego możliwe jest ich zastosowanie w wielu produktach typu soft/light, jak np. wyroby czekoladowe, mrożone desery, ciasta, cukierki i kremy. Inulina dobrze zastępuje białą mąkę w zupach i sosach, pełniąc rolę zagęszczacza. Używana jest również jako dodatek do wyrobów cukierniczych oraz deserów typu budyni, kisiel, ponieważ gotowana z wodą inulina przyjmuje postać galaretki. Jest też dobrym stabilizatorem emulsji oraz piany białkowej.

Podsumowanie

Nie ma wątpliwości, że niektóre sacharydy, przez stymulację wzrostu bakterii probiotycznych, mogą odgrywać istotną rolę w funkcjonowaniu przewodu pokarmowego, a szczególnie jelita grubego. Spożywanie żywności prebiotycznej może, przynajmniej częściowo, chronić człowieka przed niektórymi tzw. chorobami cywilizacyjnymi oraz może poprawić kondycję ludzi w różnym wieku. W zachowaniu konsumentów zauważa się wyraźny trend spożywania produktów, które są korzystne dla zdrowia. Stąd też obserwuje się znaczący rozwój rynku żywności z udziałem prebiotyków. W Europie Zachodniej prebiotyki występują najczęściej w: produktach mleczarskich, płatkach, batonach, snackach, słodyczach i napojach. Rynek żywności zawierającej prebiotyki (UE, USA, Azja) szacuje się na około 25 tys. ton. W 2002 roku tylko 15 produktów zawierało inulinę i oligofruktozę, dziś jest to 181 produktów na rynku globalnym. Według raportu Frost & Sullivan ocenia się, że rynek dodatków prebiotycznych w 2008 roku wart był 180 mln euro, obecnie wynosi 295 mln euro (92 tys. ton), a w 2015 roku ma osiągnąć 767 mln euro [31]. Ten gwałtowny rozwój można po części przypisać wzrostowi różnorodności produktów, do których prebiotyki są i będą dodawane [36].

Literatura

- [1] Annison G., Illman R., Topping D.: Acetylated, propionylated or butyrylated starches raise large bowel short-chain fatty acids preferentially when fed to rats. *J. Nutr.*, 2003, **133**, 3523-3528.
- [2] Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemia*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007.
- [3] Chen Y.C., Nakthong C., Chen T.C.: Improvement of laying hen performance by dietary prebiotic chicory oligofructose and inulin. *Int. J. Poultry Sci.*, 2005, **4**, 103-108.
- [4] Crittenden R., Playne M.J.: Prebiotics. In: Lee Y.K., Salminen S., eds. *Handbook of Probiotics and Prebiotics*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, pp. 535-561.
- [5] Douglas L.C., Sanders M.E.: Probiotics and prebiotics in dietetics practice. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2008, **108**, 510-521.
- [6] Eckburg P.B., Bik E.M., Bernstein C.N.: Diversity of the human intestinal microbial flora. *Science*, 2005, **308**, 1635-1638.
- [7] Egert M., de Graaf A.A., Smidt H.: Beyond diversity: functional microbiomics of the human colon. *Trends Microbiol.*, 2006, **14**, 86-91.
- [8] Englyst H.N., Kingman S.M., Cummings J.H.: Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *Eur. Clin. Nutr.*, 1992, **46**, 33-50.
- [9] FAO Technical Meeting on Prebiotics.: Food Quality and Standards Service (AGNS), Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). FAO Technical meeting Report, 15-16.09.2007.
- [10] Gibson G.R., Probert H.M., van Loo J., Rastall R.A., Roberfroid M.: Dietary modulation of the human colonic microbiota: updating the concept of the prebiotics. *Nutr. Res. Rev.*, 2004, **17**, 259-275.
- [11] Gibson R., Roberfroid M.: Dietary modulation of the human colonic microbiota: introducing the concept of prebiotics. *J. Nutr.*, 1995, **125**, 140-1412.

- [12] Gray, J.: Dietary Fibre. Definition, analysis, physiology and health. In ILSI Europe Concise Monograph Series. Brussels, ILSI Europe, 2006, pp. 1-44.
- [13] Huebner J., Wehling R.L., Parkhurst A., Hutkins R.W.: Effect of processing conditions on the prebiotic activity of commercial prebiotics. *Int. Dairy J.*, 2008, **18**, 287-293.
- [14] Kolinda S., Gibson G.R.: Prebiotic capacity of inulin-type fructans. *J. Nutr.*, 2007, **137**, 2503-2506.
- [15] Król B., Klewicki R.: Wytwarzanie koncentratów fruktooligosacharydów (FOS) o zróżnicowanym składzie oligomerycznym z wykorzystaniem enzymatycznej biokonwersji sacharozы. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2(43)**, 5-22.
- [16] Laurentin A., Edwards Ch.A.: Differential fermentation of glucose-based carbohydrates *in vitro* by human faecal bacteria. *Eur. Nutr.*, 2004, **42**, 183-189.
- [17] Leszczyński W.: Resistant Starch – classification, structure, production. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2004, **13**, 37-50.
- [18] Maccarlane G.T., Steed H., Maccarlane S.: Bacterial metabolism and health-related effects of galacto-oligosaccharides and other prebiotics. *J. Appl. Microbiol.*, 2008, **104**, 305-344.
- [19] Meyer P.D.: Nondigestible oligosaccharides as dietary fiber. *J. AOAC Int.*, 2004, **87**, 718-726.
- [20] Mussatto S.I., Mancilha I.M.: Non-digestible oligosaccharides: a review. *Carbohydr. Res.*, 2007, **68**, 587-597.
- [21] Nakakuki T.: Present status and future prospects of functional oligosaccharide development in Japan. *Jap. Soc. Appl. Glycosci.*, 2005, **52**, 267-271.
- [22] O'Sullivan M.G.: Metabolism of bifidogenic factors by gut flora-an overview. *Bull. Int. Dairy Fed.*, 1996, **289**, 27-30.
- [23] Ohkuma K., Matsuda I., Katta Y., Hanno Y.: Pyrolysis of starch and its digestibility by enzymes – Characterization of indegestible dextrin. *Denpun Kagaku*, 1999, **37**, 107-114.
- [24] Olano-Martin E., Gibson G.R., Rastall R.A.: Comparison of the *in vitro* bifidogenic properties of pectins and pectic-oligosaccharides. *J. Appl. Microbiol.*, 2002, **93**, 505-511.
- [25] Onyango C., Bley T., Jacob A.: Influence of incubation temperature and time on resistant starch type III formation from autoclaved and acid-hydrolysed cassava starch. *Carbohydr. Polym.*, 2006, **66**, 497-499.
- [26] Ouwehand A., Derrien M., de Vos W., Tiihonen K., Rautonen N.: Prebiotics and other microbial substrates for gut functionality. *Current Biology*, 2005, **16**, 212-217.
- [27] Palframan R., Gibson G.R., Rastall R.A.: Development of a quantitative tool for comparison of the prebiotic effect of dietary oligosaccharides. *Lett. Appl. Microbiol.*, 2003, **37**, 281-284.
- [28] Playne M.J., Crittenden R.: Commercially available oligosaccharides. *Bull. Int. Dairy Fed.*, 1996, **313**, 10-22.
- [29] Raport Frost & Sullivan, www.frost.com/prod/servlet/frost-home.pag. [dostęp 2.06.2008].
- [30] Rastall R.A., Gibson G.R.: Modulation of the microbial ecology of the human colon by probiotics, prebiotics and synbiotics to enhance human health: An overview of enabling science and potential applications. *FEMS Microbiol. Ecology*, 2005, **25**, 145-152.
- [31] Report of the Dietary Fiber Definition Committee to the Board of Directors of the American Association Of Cereal Chemists, www.food-info.net. [dostęp: 12.02.2013].
- [32] Sang Y., Seib P.A.: Resistant starches from amylose mutants of corn by simultaneous heat-moisture treatment and phosphorylation. *Carbohydr. Polym.*, 2006, **63**, 167-175.
- [33] Schwab C., Lee V., Sørensen K.I., Gänzle M.G.: Production of galactooligosaccharides and heterooligosaccharides with disrupted cell extracts and whole cells of lactic acid bacteria and bifidobacteria. *Int. Dairy J.*, 2011, **21**, 748-754.
- [34] Singha J., Kaurb L.: Review factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 1-22.

- [35] Śliżewska K., Libudisz Z.: Wykorzystywanie oligosacharydów jako prebiotyków. *Przem. Spoż.*, 2002, **56**, 10-12.
- [36] Starling S.: Prebiotics: Misunderstood but not missing in action. *Breaking News on Supplements & Nutrition*, www.nutraingredients-usa.com [dostęp: 20.05.2011].
- [37] Swennen K., Courtin Ch.M., Delcour J.A.: Non-digestible oligosaccharides with prebiotic properties. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2006, **46**, 459-471.
- [38] Tokunaga T.: Novel physiological function of fructooligosaccharides. *BioFactors*, 2004, **21**, 89-94.
- [39] Trabs K., Kasprick N., Henle T.: Isolation and identification of Di-D-fructose dianhydrides resulting from heat-induced degradation of inulin. *Eur. Food Res. Technol.*, 2011, **233**, 151-158.
- [40] Wang Y.: Prebiotics: present and future in food science and technology. *Food Res. Int.*, 2009, **42**, 8-12.
- [41] Wu G.D., Chen J., Hoffmann C., Bittinger K., Chen Y.-Y., Keilbaugh S.A., Bewtra M., Knights D., Walters W.A., Knight R., Sinha R., Gilroy E., Gupta K., Baldassano R., Nessel L., Li H., Bushman F.D., Lewis J.D.: Linking long-term dietary patterns with gut microbial enterotypes. *Science*, 2011, **334**, 105-108.
- [42] Xu Q., Chao Y.L., Wan Q.B.: Health benefit application of functional oligosaccharides. *Carbohydr. Polymers*, 2009, **77**, 435-441.
- [43] Zoetendal E.G., Vaughn E.E., de Vos W.M.: A microbial world within us. *Mol. Microbiol.*, 2006, **59**, 1639-1650.

PREBIOTICS – DEFINITION, PROPERTIES, AND APPLICATIONS IN INDUSTRY

Summary

Prebiotics are defined as non-digestible food ingredients, which beneficially impact the organism of a host by means of selectively stimulating the growth and/or activity of one type or of a limited number of colonic microbiota. There are 5 basic criteria for classifying food ingredients as prebiotics: resistance to digestion in upper gastrointestinal tracts; fermentation by intestinal microbiota; beneficial impact on health of host; selective stimulation of the growth of probiotics; stability under varying food processing conditions. Owing to their valuable technological properties, the prebiotics are applied in many food products as fat and sugar substitutes or as a texture- and gel-forming agent.

In the paper discussed are the definitions, criteria of classification, profile of prebiotic substances, and their industrial applications.

Key words: prebiotics, definition, properties, application ☒

EWELINA BASIAK, ANDRZEJ LENART

POWŁOKI SKROBIOWE STOSOWANE W OPAKOWALNICTWIE ŻYWNOŚCI

Streszczenie

Do przedłużenia trwałości niektórych produktów coraz częściej stosuje się jadalne powłoki skrobiowe. Mają one wiele zalet, wśród których istotne są: biodegradowalność, szeroka dostępność i niska cena. Charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, optycznymi, sorpcyjnymi, a w połączeniu z innymi składnikami (takimi, jak np. tłuszcze) także właściwościami barierowymi. Są szczególnie przydatne do wprowadzenia substancji dodatkowych do żywności z możliwością ich kontrolowanego uwalniania w czasie spożywania potraw, jak i ich przygotowywania. Powłoki i filmy skrobiowe są wytwarzane najczęściej techniką wylewania. W połączeniu z plastyfikatorem i/lub innymi składnikami tworzą ciągłe struktury nadające się do bezpośredniego powlekania surowców i produktów spożywczych.

Słowa kluczowe: opakowania żywności, powłoki skrobiowe, plastyfikatory, właściwości fizyczne

Wprowadzenie

W opakowalnictwie produktów spożywczych jako materiał opakowaniowy stosuje się najczęściej syntetyczne polimery. Mają one wiele zalet, jak: dostępność surowca, niska cena, łatwość transportowania, duża i wybiórcza barierowość dla gazów, aromatów, wody i pary wodnej. Jednak są wyjątkowo niekorzystne dla środowiska naturalnego z uwagi na ich długotrwały rozkład. Opakowania biodegradowalne wymagają zazwyczaj specjalnych warunków do kompostowania, a ich cena jest wyższa niż syntetycznych. Innym sposobem zagospodarowania i zmniejszenia masy produkowanych odpadów mogą stać się powłoki jadalne.

Właściwości powłok jadalnych

Żywność surowa oraz produkty o małym stopniu przetworzenia są przedmiotem wzrastającego zainteresowania konsumentów. Przy ich wprowadzaniu na rynek istotne

Mgr inż. E. Basiak, prof. dr hab. A. Lenart, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

znaczenie odgrywa ochrona środowiska, tzn. dąży się do wytwarzania jak najmniejszej ilości opakowań, gdyż po jednokrotnym użyciu stają się odpadami [3, 38]. Problemu nie rozwiązują powłoki nakładane bezpośrednio na produkt lub filmy otrzymane poza nim, wytwarzane z syntetycznych polimerów, takich jak: polietylen niskiej gęstości, chlorek poliwinylu czy polipropylen. Opakowania te, chroniąc produkty przed uszkodzeniami mechanicznymi, ograniczają kontakt żywności ze środowiskiem, ale ich wadą są wysokie koszty utylizacji [37].

Alternatywą tego typu opakowań są jadalne i/lub biodegradowalne powłoki. Wytwarza się je z węglowodanów, białek i tłuszczów lub też mogą być kombinacją białek z węglowodanami i węglowodanów z tłuszczami [3, 7]. Źródłami polisacharydów są np. korzenie warzyw i ziarna zbóż oraz pektyny, alginiany i celuloza wyizolowane z komórek roślin oraz karageny z wodorostów morskich. Białkami wykorzystywanymi do produkcji powłok są m.in. białka serwatkowe i sojowe oraz gluten pszeniczny, zaś tłuszczami estry, mono-, di- i triacyloglicerole, woski pszczele i żywice [15, 16, 33].

Główną funkcją powłok jadalnych jest zapobieganie wymianie wody i innych substancji tj. tlenu, ditlenku węgla i związków aromatycznych pomiędzy produktem a otoczeniem albo pomiędzy różnymi warstwami w materiale. Oprócz właściwości barierowych powłoki mogą spowalniać absorpcję pary wodnej w produktach o małej zawartości wody np. w krakersach [34]. Wpływają na przenoszenie substancji przeciwdrobnoustrojowych, składników aromatu, barwników albo na polepszenie właściwości mechanicznych żywności. Dodatkowo mogą być używane jako aktywne składniki materiałów opakowaniowych [29, 34]. Powinny charakteryzować się dobrymi właściwościami wiążącymi, adhezyjnymi i plastycznymi. Jadalne powłoki białkowe i polisacharydowe cechują się większą siłą rozciągania i lepszą selektywnością w stosunku do gazów niż tłuszcze, ale mniejszą barierowością wody, ponieważ są hydrofilowe. Mniejsza przepuszczalność pary wodnej w materiałach hydrofobowych, np. w tłuszczach, powoduje, że są one dodawane do powłok hydrofilowych poprzez laminowanie, czyli pokrycie cienką warstwą lub poprzez wytworzenie emulsji [7, 37].

Charakterystyka powłok skrobiowych

Skrobia jest jednym z najważniejszych naturalnych biopolimerów w technologii żywności, w szczególności w projektowaniu właściwości reologicznych żywności [3, 25, 28]. Równocześnie może ona być jednym z najważniejszych składników materiałów opakowaniowych. Ma wiele pozytywnych cech, m.in. relatywnie niską cenę (znacznie tańsza od polietylenu), dostępność i biodegradowalność. Ponadto jest jadalna i łatwa w obróbce technologicznej [12, 14, 26, 27, 35, 39].

Skrobia, jako węglowodan zapasowy, stanowi główny składnik energetyczny roślin wyższych (nawet około 90 % suchej masy) [9]. Jest najczęściej akumulowana w bulwach, nasionach i korzeniach [4, 35]. Największym źródłem skrobi dla przemy-

słu są kolejno: kukurydza, pszenica, maniok jadalny, ziemniak i ponownie docenione – szarłat i komosa ryżowa [4, 18]. Ważną rolę odgrywa skrobia natywna, jak i modyfikowana [19, 35].

W zależności od rodzaju surowca ziarna skrobi różnią się od siebie składem, rozmiarem i kształtem. Cechy te przekładają się na funkcjonalność, właściwości barierowe, mechaniczne i sorpcyjne. Z kolei właściwości sorpcyjne skrobi wpływają na skład powłok, proces ich formowania, metody nakładania na produkt i zastosowanie [18, 21, 26].

Cząsteczka skrobi zbudowana jest z dwóch rodzajów polimerów D-glukozy: amylozy (20 - 30 %) i amylopektyny (70 - 80 %). Amyloza jest polimerem składającym się z łańcuchów liniowych, połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi. Natomiast w amylopektynie większość stanowią wiązania α -1,6-glikozydowe zapewniające rozgałęzienie łańcucha liniowego, z częścią wiązań liniowych α -1,4-glikozydowych. Skrobia pochodząca z różnych źródeł ma różny stosunek amylozy do amylopektyny i przez to różne właściwości [19, 21, 29, 32, 35, 40]. Przewaga amylozy w skrobi powoduje, że filmy z niej otrzymane są bardziej wytrzymałe, zaś rozgałęziona struktura amylopektyny prowadzi do uzyskania powłok o zróżnicowanych właściwościach mechanicznych – o mniejszej sile rozciągania w porównaniu z tymi, które zawierają więcej amylozy [35]. W celu uzyskania powłok z dużym dodatkiem amylozy stosuje się np. modyfikację genetyczną. Tego typu surowce są jednak bardzo kosztowne i nie we wszystkich krajach są dozwolone. Stąd inną, bardziej powszechną techniką separacji amylozy jest jej selektywne ługowanie. Polimery te ekstrahuje się ze skrobi poprzez ługowanie w gorącej wodzie (50 - 70 °C) [3, 35]. Po ochłodzeniu ze skrobi uzyskuje się cenne w przemyśle spożywczym żele [33]. W czasie żelowania amyloza i amylopektyna ulegają wewnątrz- i międzycząsteczkowemu sieciowaniu. W rezultacie dochodzi do produkcji makrocząsteczkowych sieci [19, 41].

Możliwości wykorzystania jadalnych powłok na bazie skrobi są bardzo duże. Wynika to z zalet tego surowca, przede wszystkim z dobrej barierowości dla gazów. Najważniejszym ograniczeniem w użyciu skrobi jest wysoka przepuszczalność pary wodnej, która dodatkowo negatywnie wpływa na właściwości mechaniczne powłoki [26]. Pod wpływem wysokiej wilgotności względnej otoczenia powłoki mogą się fałdować (związać w rulon) lub wyginać. Właściwości mechaniczne filmów skrobiowych są determinowane przez jednokierunkową siłę rozciągania. Eksperymentalna krzywa naprężenia jest używana do obliczania wytrzymałości na rozciąganie powłok, odkształceń i wydłużenia prowadzących do zerwania lub pęknięcia. Właściwości te są zależne od długości łańcuchów polimerowych, interakcji łańcuchów i grubości powłok [24]. Badana jest również barierowość powłok w stosunku do drobnoustrojów. Mimo że drobnoustroje chorobotwórcze tj. *Escherichia coli* czy *Staphylococcus aureus* po-

winy być kontrolowane w przemyśle spożywczym, badania ich obecności w powłokach wykonuje się bardzo rzadko [27].

Właściwości funkcjonalne, mechaniczne i barierowe powłok spożywczych nie powinny być modyfikowane chemicznie. Dodatki tego typu są niepożądane przez konsumentów, ponieważ powłoki i filmy są spożywane razem z produktem i muszą spełniać wszystkie wymogi dotyczące produkcji żywności bezpiecznej dla zdrowia. Dlatego preferuje się znacznie bardziej złożone postępowanie, jak np. modyfikację właściwości skrobi. Powłoki wytwarzane z tego typu skrobi mogą mieć bardzo zróżnicowane właściwości użytkowe. Skrobia utleniona jest szeroko wykorzystywana w przemyśle, gdyż zapewnia uzyskanie bardzo dobrych zdolności powłokotwórczych [41]. Natomiast roztwór powłokotwórczy ze skrobi natywnej z tapioki wymaga zawsze intensywnej homogenizacji przed utworzeniem powłoki [5].

Plastyfikatory i dodatki strukturalne w powłokach skrobiowych

Właściwości sensoryczne, odżywcze, użytkowe, w tym i mechaniczne powłok jadalnych mogą być modyfikowane poprzez dodatek różnych substancji, tzw. plastyfikatorów [26]. Włączenie do struktury tych substancji jest niezbędne w celu uzyskania elastycznych powłok [39]. Filmy składające się wyłącznie ze skrobi mają dużą energię kohezji. Plastyfikatory redukują tę siłę poprzez zmniejszenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych występujących pomiędzy łańcuchami polimerów [14]. Lourdin i wsp. [20] porównywali mechaniczne właściwości filmów skrobiowych z dodatkiem plastyfikatora i bez niego. Powłoki z samej skrobi charakteryzowały się siłą rozciągania w granicach 45 MPa, a z glicerolem około 10 MPa. Dodatek plastyfikatora powoduje wzrost przestrzeni międzycząsteczkowych, a tym samym wpływa na zwiększenie ruchliwości cząsteczek, prowadzącej do obniżenia stopnia krystalizacji, zmiany modułu Younga i siły rozciągania [21, 23, 26, 34]. Smits i wsp. [30] wykazali, że tendencja do krystalizacji skrobi ziemniaczanej może być znacznie zredukowana, kiedy plastyfikator będzie w kontakcie z większą liczbą grup -OH podczas żelowania.

Oprócz poprawy elastyczności i siły rozciągania plastyfikatory sprawiają, że powłoki nie są twarde i kruche oraz nie pękają [14]. Zmniejszając ich sztywność zwiększają rozciągliwość polimerów poprzez zmniejszenie sił międzycząsteczkowych oddziałujących między sąsiadującymi łańcuchami [26, 34]. Poprawiają ich właściwości strukturalne, ale wpływają też często negatywnie na właściwości barierowe [26, 33].

W przypadku dodawania do roztworu powłokotwórczego skrobi tylko jednego plastyfikatora w dużej ilości może nastąpić rozdzielanie faz i krystalizacja plastyfikatora [34]. Natomiast kiedy jest obecny więcej niż jeden plastyfikator (oprócz wody) dochodzi do oddziaływań typu plastyfikator – plastyfikator. Ta interakcja prowadzi do uwydatnienia właściwości obu dodatków [23]. Stosowane plastyfikatory muszą być kompatybilne z głównymi składnikami, to jest z polimerami powłokotwórczymi [34].

Dlatego też najpopularniejszymi plastyfikatorami dodawanymi do powłok skrobiowych są alkohole polihydroksylowe tj. glicerol, sorbitol, ksylitol i mannitol [38]. Nie powodują one sieciowania filmów podczas magazynowania i stanowią barierę dla różnego rodzaju gazów [21]. Oprócz tego wpływają na właściwości powłok, tj. sorpcję wody, migrację pary wodnej i właściwości mechaniczne [33].

Alkohole polihydroksylowe mają tendencję do silnej adsorpcji wody, która zależy od masy cząsteczkowej i liczby grup hydroksylowych [23]. Jednym z najczęściej używanych plastyfikatorów wśród alkoholi polihydroksylowych jest glicerol. Uwydatnia on właściwości mechaniczne, ponieważ ma naturę hydrofilową [38]. Jego dodatek w odpowiedniej ilości może wpływać na interakcje pomiędzy łańcuchami innych polimerów poprzez zmianę wartości i sił wiązań wodorowych [4]. Powoduje także, że otrzymane powłoki są przezroczyste, cienkie, elastyczne i mają jednolitą formę [4, 38]. Glicerol jest rozpuszczalny w wodzie, polarny, nietłoczny, daje się łatwo mieszać ze skrobią. Jego zawartość wpływa także na temperaturę przemiany szklistej oraz na takie właściwości powłok skrobiowych, jak sorpcja i przepuszczalność pary wodnej [39].

Adhikari i wsp. [2] badali właściwości powłok ze skrobi kukurydzianej o małej zawartości amylozy z dodatkiem glicerolu (3 grupy hydroksylowe) i ksylitolu (5 grup hydroksylowych) w stosunku do skrobi 1 : 1. Wykazali, że ksylitol w porównaniu z glicerolem jest bardziej efektywnym plastyfikatorem, ma większą masę cząsteczkową i tendencję do tworzenia silniejszych wiązań wodorowych z cząsteczkami skrobi. Ksylitol jako plastyfikator powodował większą migrację wilgoci i miał lepsze właściwości dyfuzyjne. Muscat i wsp. [23] wykazali, że jego dodatek w ilości poniżej 15 % powodował kruchość i łamliwość filmów. W tych powłokach, w których dodatek ksylitolu był na poziomie powyżej 30 %, po kondycjonowaniu do wilgotności względnej 52,9 % dochodziło do rozdzielenia faz. Optymalnym rozwiązaniem okazało się połączenie glicerolu z ksylitolem. Filmy z udziałem obu plastyfikatorów miały mniejszą zawartość wilgoci niż te, które zawierały tylko jeden alkohol polihydroksylowy [23].

Woda również pełni funkcję plastyfikatora w powłokach polisacharydowych. Jej zawartość ma istotne znaczenie w kształtowaniu właściwości powłok i filmów skrobiowych [35, 41]. Gdy zawartość wody w filmach rośnie, wzrasta znacząco aktywność wody i analogicznie, gdy zawartość wody zmniejsza się, istotnie maleje aktywność wody [33]. Najlepszym narzędziem do kontroli zawartości wody w powłokach polisacharydowych jest przebieg izoterm sorpcji pary wodnej [13]. Woda jest także dobrym rozpuszczalnikiem innych substancji, takich jak: glukoza, sacharoza, ksyloza, sorbitol i glicerol [5].

Wiedza z zakresu plastyfikatorów, a w szczególności alkoholi polihydroksylowych, jest niezbędna do jak najefektywniejszego przygotowania powłok i filmów skrobiowych o pożądanym cechach, jak np. o małej bądź dużej zawartości amylozy [23]. Talija i wsp. [33] zauważyli, że zwiększenie zawartości amylozy w skrobi kuku-

rydzianej powoduje wzrost stopnia krystalizacji składników filmów. Dodatek plastyfikatora niweluje te niepożądane zmiany. Jednak ilość plastyfikatora musi być kontrolowana. Duża zawartość alkoholi polihydroksylowych powoduje rozdzielenie faz, a powierzchnia filmu jest lepka (dodatek glicerolu) i dochodzi do krystalizacji części składników (ksylitol i sorbitol). Do filmów z natywnej skrobi ziemniaczanej Taliya i wsp. [33] dodawali taką samą ilość glicerolu, ksylitolu i sorbitolu. Każdy alkohol inaczej wpływał na właściwości powłok, z uwagi na inną masę cząsteczkową. Np. przepuszczalność pary wodnej malała ze wzrostem masy cząsteczkowej plastyfikatora.

Kwasy tłuszczowe są dodawane do powłok skrobiowych w celu obniżenia przepuszczalności pary wodnej. Jej zawartość jest zazwyczaj duża w powłokach i filmach polisacharydowych, ponieważ są one silnie hydrofilowe. Galus i Lenart [11] wykazali, że dodatek kwasów tłuszczowych do powłok i filmów oddziałuje na ich właściwości i wpływa na zdolność krystalizacji podczas formowania powłok i ich późniejszego przechowywania. Jiménez i wsp. [14], badając powłoki i filmy na bazie skrobi kukurydzianej, zauważyli, że kwasy tłuszczowe (palmitynowy i stearynowy) w kontakcie z glicerolem i przy zawartości wody poniżej 10 % zmniejszają temperaturę przemiany szklistej i żelowania powłok skrobiowych.

Środki powierzchniowo czynne, jako substancje, które mają jednocześnie charakter hydrofilowy i hydrofobowy, mogą być włączane w strukturę filmów skrobiowych w celu zredukowania napięcia powierzchniowego roztworów powłokotwórczych, poprawienia zwilżalności i zmiany siły adhezji [7, 26]. Villalobos i wsp. [36] wykazali, że dodatek środków powierzchniowo czynnych (Span 60 i estru sacharozy P1570) do powłoki istotnie wpływa na równowagową zawartość wody i zwiększa barierowość w stosunku do wody w filmach z hydroksypropylometylocelulozy. Z kolei Rodríguez i wsp. [26] zaobserwowali, że powłoki ze skrobi ziemniaczanej z dodatkiem takich substancji, jak Tween 20, Span 80 i lecytyna nie wykazują istotnego wzrostu barierowości dla wody, ale mają zróżnicowane właściwości mechaniczne.

Wytwarzanie powłok skrobiowych

Podczas wytwarzania powłok skrobiowych dąży się do uzyskania materiałów homogenicznych, cienkich i wytrzymałych [10]. Filmy produkowane z jednego rodzaju skrobi mają zróżnicowane właściwości. W celu poprawy niezadowolających cech stosuje się mieszaniny kilku biopolimerów. Takie powłoki składają się z 2 - 3 rodzajów skrobi i są przygotowywane za pomocą różnych metod [12]. Podczas wytwarzania ważne jest też, żeby skrobia w pełni rozpuszczała się w wodzie lub w innych rozpuszczalnikach. Taki efekt można uzyskać przez wytwarzanie powłok następującymi sposobami: wylewanie, ekstruzja, termiczne formowanie, wtryskiwanie, powlekanie i wydmuchiwanie. Najpopularniejszą i najczęściej stosowaną z tych metod jest wyle-

wanie, czyli tzw. metoda na mokro. Technika ta jest preferowana z tego względu, że powłoki można łatwo nakładać bezpośrednio na produkty spożywcze [10].

Jednym z najważniejszych parametrów przy wytwarzaniu powłok skrobiowych za pomocą metody na mokro są warunki suszenia. Mają one istotny wpływ na właściwości mechaniczne i barierowe, decydują o produkcie końcowym, np. jego homogeniczności itp. Podczas doboru urządzenia suszarniczego i warunków procesu ważne jest, by otrzymane produkty nie były zbyt wilgotne lub przesuszone [4].

Rodríguez i wsp. [26] przygotowywali wodny roztwór skrobi ziemniaczanej i podgrzewali go w łaźni wodnej w temp. 70 °C przez 30 min. Następnie dodawali 20 % glicerolu względem pierwotnej masy skrobi i 0,5 lub 5 % środka powierzchniowo czynnego Tween 20 lub Merc 80, także względem masy skrobi. Roztwory homogenizowano przez 10 min przy prędkości 19000 rpm i 5 min przy 22000 rpm. Wylewano 50 g tak przygotowywanego roztworu na płytkę Petriego o średnicy 147 mm i suszono w komorach klimatycznych (temp. 60 °C, wilgotność względna 60 %) przez około 24 h. Następnie zdejmowano powłoki z płytek i mierzono m.in. ich grubość, napięcie powierzchniowe, przepuszczalność pary wodnej i wytrzymałość na zerwanie.

Dias i wsp. [8] uzyskiwali jadalne powłoki skrobiowe również techniką wylewania. Wodny roztwór zawierał 5 % skrobi ryżowej i był mieszany przez 15 min, przy prędkości 4000 rpm. Jako plastyfikator był dodawany glicerol i sorbitol w ilości 0,20 lub 0,30 g/g skrobi. Całość podgrzewano w łaźni wodnej w temp. 85 °C przez 1 h. Następnie mieszaninę, po wylaniu na płytki, suszono w 30 °C w suszarce z cyrkulacją powietrza. Po upływie 14 h powłoki były zdejmowane z płytek i poddawane analizom. Wyznaczano izotermę sorpcji pary wodnej, współczynniki dyfuzji i rozpuszczalności oraz grubość i gęstość.

Wytwarzanie powłok skrobiowych metodą ekstruzji jest rozwijane od wielu lat. Na proces ten mają istotny wpływ: zawartość wody, temperatura, prędkość obrotów ślimaka w ekstruderze i prędkość podawania surowca. Ekstruzja z zastosowaniem surowców skrobiowych jest bardziej złożona niż z użyciem innych polimerów. Li i wsp. [17] przygotowywali filmy skrobiowe przy użyciu matrycy do wytwarzania powłok. W ekstruderze znajdowało się 8 stref kontroli temperatury. Od pierwszej do szóstej strefy temp. wzrastała od 60 do 115 - 180 °C. W kolejnych strefach malała do 90 - 100 °C. Prędkość obrotów ślimaka w urządzeniu wynosiła 30 - 120 rpm, a wydajność 1,2 - 2,4 kg/h. Po procesie ekstruzji filmy były kondycjonowane przez tydzień w eksykatorach z chlorkiem sodu o wilgotności względnej 75 % w temp. pokojowej. Końcowa zawartość wody, po suszeniu w suszarce próżniowej w temp. 120 °C przez 24 h, wynosiła $17 \pm 0,5$ %.

Chen i wsp. [6] eksperymentowali z mieszaninami skrobi z polimerami syntetycznymi. Do natywnej skrobi wyizolowanej z grochu dodawali syntetyczny polimer polialkohol winylowy (PVA). Jednak nie uzyskano zadowalających właściwości po-

włok. Filmy wykazywały zwiększoną przepuszczalność światła, słabsze właściwości mechaniczne, większą przepuszczalność pary wodnej, a ich wytworzenie było droższe niż filmów ze skrobi modyfikowanej z grochu czy z natywnej skrobi z grochu z nanokryształami.

Zastosowanie powłok skrobiowych

Powłoki ze skrobi charakteryzują się wieloma zaletami: niskim kosztem, są łatwe w otrzymywaniu i zastosowaniu, chronią nie tylko żywność, ale i środowisko przed odpadami z tworzyw sztucznych. W przechowalnictwie owoców i warzyw są wykorzystywane do kontroli wymiany gazów między surowcem a otoczeniem. Dzięki nim dochodzi do modyfikacji składu atmosfery gazowej, będącej w kontakcie z powierzchnią surowców, i mniejszych ubytków wody, co powoduje spowolnienie procesów metabolicznych oraz wydłużenie trwałości przechowywanych surowców [16, 33].

W przemyśle mięsnym powłoki i filmy są najczęściej wykorzystywane jako osłonki do kiełbas. Mogą stanowić również składnik mieszaniny peklującej lub glazurę nanoszoną na produkty mięsne i rybne. Owoce morza, np. krewetki i ośmiornice, pokrywane są powłokami zarówno w formie półproduktu, jak i produktu końcowego. Także sushi z ryżu i ryb pokrywa się filmami z wodorostów morskich (nori). Z kolei papier ryżowy jest coraz częściej stosowany do pakowania żywności, nie tylko w Azji, ale i na świecie. Powłoki i filmy ze skrobi są pozbawione smaku, zapachu i barwy. Stąd dzięki tym pozytywnym cechom mogą być aplikowane m.in. na słodycze [8].

Powłoki ze skrobi umożliwiają pakowanie produktów spożywczych o różnym stopniu przetworzenia. Mogą służyć jako torebki lub saszetki do pakowania suchych składników np. do napojów w proszku. Mogą być też używane do kapsułkowania składników w celu ułatwienia ich dozowania i mieszania [1]. Sothornvit i Pitak [31] wykazali, że cukier może być przechowywany nie tylko w papierowych czy polietylenowych torebkach, ale także w opakowaniach z filmów ze skrobi bananowej. Wprowadzenie do powłok skrobiowych barwników, witamin, przeciwutleniaczy, substancji przeciwdrobnoustrojowych, enzymów itp. umożliwia użycie powłok i filmów jadalnych w technologii żywności [16].

Jadalne filmy i powłoki ze skrobi są coraz częściej wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Obecnie dąży się do zmniejszenia masy powłok oraz do zastosowania ich do produktów niszowych. Planuje się również zastąpienie etykiet i folii polietylenowych powłokami skrobiowymi. Drukowanie lub grawerowanie informacji o produkcie i producencie może następować bezpośrednio na powłoce. Jednocześnie przeprowadza się badania nad polepszeniem właściwości barierowych powłok, precyzyjnym dozowaniu substancji aktywnych oraz wytworzeniem powłok i filmów z nanoemulsji skrobiowych i wielowarstwowych laminatów [8].

Podsumowanie

Opakowania w przemyśle spożywczym odgrywają istotną rolę z następujących względów: stanowią barierę dyfuzyjną dla pary wodnej, aromatów i gazów, chronią przed drobnoustrojami i uszkodzeniami mechanicznymi, są łatwe i wygodne, zarówno w transporcie, jak i użyciu przez konsumentów. Powłoki jadalne wytwarzane z biopolimerów, głównie z polisacharydów, takich jak skrobia, stały się alternatywą opakowań syntetycznych. Mogą być spożywane bezpośrednio przez konsumentów, mogą być w nie pakowane różne produkty, bądź mogą stanowić składnik produktów wielowarstwowych. W większości przypadków bardzo szybko rozpuszczają się w wodzie lub w jamie ustnej. Takie rozwiązanie znacznie redukuje masę zużytych opakowań i czas ich rozkładu w warunkach naturalnych.

Powłoki i filmy skrobiowe są używane nie tylko jako opakowanie produktu. Mogą być dodatkiem funkcjonalnym, stanowić warstwę ochronną lub rozdzielającą produkty o różnym pH i o różnej aktywności wody. Ze względu na cechy wynikające z ich struktury powłoki i filmy skrobiowe do żywności można łatwo barwić, wzbogacać w aromaty, enzymy, witaminy i substancje chroniące przed rozwojem drobnoustrojów.

Literatura

- [1] Abdorreza M.N., Cheng L.H., Karim A.A.: Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. *Food Hydrocoll.*, 2011, **25**, 56-60.
- [2] Adhikari B., Chaudhary D.S., Clerfeuille E.: Effect of plasticisers in the moisture migration behaviour of low-amylose starch films during drying. *Drying Technol.*, 2010, **28**, 468-480.
- [3] Alves V.D., Mali S., Beléia A., Grossman M.V.E.: Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *J. Food Eng.*, 2007, **78**, 941-946.
- [4] Araujo-Farro P., Podadera G., Sobral P.J.A., Menegalli F.C.: Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydr. Polym.*, 2010, **81**, 839-848.
- [5] Chang Y.P., Karim A.A., Seow C.C.: Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. *Food Hydrocoll.*, 2006, **20**, 1-8.
- [6] Chen Y., Cao X., Chang P., Huneault M.A.: Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydr. Polym.*, 2008, **73**, 8-17.
- [7] Chen Ch.H., Kuo W.S., Lai L.S.: Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 714-721.
- [8] Dias A., Müller C.M.O., Larotonda F.D.S., Laurindo J.B.: Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *J. Cereal Sci.*, 2010, **51**, 213-219.
- [9] Embuscado M.E., Huber K.C.: *Edible films and coatings for food applications*, USA, Ed. Springer, New York 2009.
- [10] Fu Z., Wang L., Li D., Wei Q., Adhikari B.: Effects of high-pressure homogenization on the properties of starch-plasticizer dispersions and their films. *Carbohydr. Polym.*, 2011, **86**, 202-207.
- [11] Galus S., Lenart A.: Wpływ emulsji tłuszczowej na właściwości mechaniczne i strukturę powłok serwatkowych. *Acta Agrophys.*, 2010, **16 (2)**, 275-284.
- [12] Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A.A.: Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovate Food Sci. Emerg. Tech.*, 2010, **11**, 697-702.

- [13] Godbillot L., Dole P., Joly C., Rogé B., Mathlouthi M.: Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chem.*, 2006, **96**, 380-386.
- [14] Jiménez A., Fabra M.J., Talens P., Chiralt A.: Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocoll.*, 2012, **26**, 302-310.
- [15] Kokoszka S., Lenart A.: Edible coatings – formation, characteristics and use – a review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **57**, 399-404.
- [16] Kowalczyk D., Pikula E.: Wpływ jadalnej powłoki białkowo-woskowej na jakość przechowalniczą winogron (*Vitis vinifera* L.). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5 (72)**, 66-76.
- [17] Li M., Liu P., Zou W., Yu L., Xie F., Pu H., Liu H., Chen L.: Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. *J. Food Eng.*, 2011, **106**, 95-101.
- [18] Li Y., Shoemaker Ch.F., Ma J., Shen X., Zhong F.: Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. *Food Chem.*, 2008, **109**, 616-623.
- [19] Liu Z.: Edible films and coatings from starches, in *Innovations in Food Packaging*. Ed. by Jung Han. Elsevier Academic Press, 2005, pp. 319-351.
- [20] Lourdin D., Valle G.D., Colonna P.: Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydr. Polym.*, 1995, **27**, 261-270.
- [21] Mali S., Grossmann M.V.E., Garcia M.A., Martino M.N., Zaritzky N.E.: Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *J. Food Eng.*, 2006, **75**, 453-460.
- [22] Mitrus M., Wojnowicz A., Mościcki L.: *Biodegradable Polymers and Their Practical Utility in Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries*. Ed. by Janssen L., Mościcki L., Wiley-VCH, Weinheim 2009, pp. 1-30.
- [23] Muscat D., Adhikari B., Chaudhary D.S.: Comparative study on film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *J. Food Eng.*, 2012, **109**, 189-201.
- [24] Müller C.M.O., Laurindo J.B., Yamashita F.: Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. *Carbohydr. Polym.*, 2009, **77**, 293-299.
- [25] Reis K.C., Smith J.P., Carvalho C.W.P., Wellner N., Yakimets I.: Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. *J. Food Eng.*, 2008, **89**, 361-369.
- [26] Rodríguez M., Osés J., Ziani K., Maté J.I.: Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Res. Int.*, 2006, **39**, 840-846.
- [27] Shen X.L., Wu J.M., Chen Y., Zhao G.: Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocoll.*, 2010, **24**, 285-290.
- [28] Sikora M., Kowalski S., Tomasik P., Sady M.: Rheological and sensory properties of dessert sauces thickened by starch-xantan gum combinations. *J. Food Eng.*, 2007, **79**, 1144-1151.
- [29] Singh N., Belton P.S., Georget D.M.R.: The effects of iodine on kidney bean starch: Films and pasting properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2009, **45**, 116-119.
- [30] Smits A.L.M., Kruiskamp P.H., van Soest J.J.G., Vligenthart J.F.G.: The influence of various small plasticizer and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch. *Carbohydr. Polym.*, 2003, **51**, 417-424.
- [31] Sothornvit R., Pitak N.: Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Res. Int.*, 2007, **40**, 3, 356-370.
- [32] Staroszczyk H., Tomasik P., Janas P., Poręda A.: Estrification of starch with sodium selenite and selenade. *Carbohydr. Polym.*, 2007, **69**, 2, 299-304.

- [33] Talja R.A., Helén H., Roos Y.H., Jouppila K.: Effect of various and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydr. Polym.*, 2007, **67**, 288-295.
- [34] Talja R.A., Helén H., Roos Y.H., Jouppila K.: Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. *Carbohydr. Polym.*, 2008, **71**, 269-276.
- [35] Torres F.G., Troncoso O.P., Torres C., Diaz D.A., Amaya E.: Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2011, **48**, 603-606.
- [36] Villalobos R., Hernández-Muñoz P., Chiralt A.: Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Food Hydrocoll.*, 2006, **20**, 502-509.
- [37] Viña S.Z., Mudridge A., García M.A., Ferreya R.M., Martino M.N., Chaves A.R., Zaritzky N.E.: Effects of polyvinylchloride films and edible starch coatings on quality aspects of refrigerated Brussels sprouts. *Food Chem.*, 2007, **103**, 701-709.
- [38] Wu Y., Geng F., Chang P.R., Yu J., Ma X.: Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydr. Polym.*, 2009, **76**, 299-304.
- [39] Yan Q., Hou H., Guo P., Dong H.: Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 707-712.
- [40] Yuryev V., Tomasik P., Bertoft E.: *Starch: Achievements in Understanding of Structure and Functionality*. Nova Science Publishers, New York 2007.
- [41] Zavareze E.R., Pinto V.Z., Klein B., Halal S.L.M.E., Elias M.C., Prentice-Hernández C., Dias A.R.G.: Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. *Food Chem.*, 2012, **132** (1), 344-350.

STARCH COATINGS USED IN FOOD PACKAGING INDUSTRY

S u m m a r y

More and more frequently, edible starch coatings are used to extend storage life of some products. They have many advantages among which the following are essential: biodegradability, wide availability, and low price. They are characterized by good mechanical, optical and sorption properties, and, in combination with other components (such as fats), also by barrier properties. They are particularly useful when incorporating additional substances into food products with an option of monitoring the release thereof during the consumption and preparation of meals. Starch coatings and films are produced using a casting technique. When combined with a plasticiser and/or with other components, they form continuous structures, which are suitable for direct coating of raw materials and food products.

Key words: food packaging, starch coatings, plasticisers, physical properties ☒

STANISŁAW TYSZKIEWICZ

ROZWÓJ ŚWIATOWEJ STANDARYZACJI ŻYWNOŚCI NA PRZYKŁADZIE NORMY NA MIĘSO WIEPRZOWE W TUSZACH I ELEMENTACH HANDLOWYCH

Streszczenie

Postępująca globalizacja handlu żywnością, w tym handlu mięsem, umożliwiona powszechną dostępnością Internetu, unaoczniała przydatność wielojęzycznych katalogów ofertowych i norm przedmiotowych opisujących produkty dostępne na rynku. Szybkość elektronicznej komunikacji pozwala na dokonywanie zakupu już nie z dnia na dzień, ale z godziny na godzinę, z praktyczną jednoczesnością wydania dyspozycji zakupowej i z przelaniem uzgodnionej zapłaty na konto dostawcy. O ile istniejący światowy system monetarny zapewnia jednoznaczność używanych walut i przeliczników określających ich aktualną wymienialność, to do gwarancji uczciwych transakcji konieczne są instrumenty pozwalające jednocześnie określić przedmioty transakcji i ich specyfikę oraz walory jakościowe. Dotyczy to szczególnie produktów nietrwałych, do których w pierwszej kolejności zaliczyć trzeba nieprzetworzone płody rolne i żywność. W ramach działalności normalizacyjnej ONZ trudu opracowania norm jakościowych w odniesieniu do produktów nietrwałych podjęła się Europejska Komisja Gospodarcza, która powołała Grupę Roboczą Rolniczych Standardów Jakościowych (Working Party on Agricultural Quality Standards). Działalność tej międzynarodowej instytucji przedstawiono w opracowaniu na przykładzie normy dotyczącej mięsa wieprzowego w postaci tusz i elementów handlowych.

Słowa kluczowe: mięso wieprzowe, jakość, światowa standaryzacja żywności

Wprowadzenie

Istnieją (początek 2012 r.) międzynarodowe normy dotyczące mięsa w tuszach i elementach handlowych następujących ssaków rzeźnych: bydła dorosłego (wołowina) i cieląt (cielęcina), świń, owiec, kóz, koni, lam i alpак oraz drobiu: kurcząt, indyków, kaczek i gęsi. Istnieje też norma na jadalne uboczne produkty uboju dużych zwierząt gospodarczych (podroby). Normy te dostępne są w Internecie, na stronie <www.unece.org/trade/agr>. Część z nich ukazała się również drukiem w postaci zeszytów. W ostatnich dniach 2008 r. ukazała się drukiem wydana w trzech wersjach

Prof. dr hab. S. Tyszkiewicz, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Oddział Technologii Mięsa i Tuszczów, ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa

językowych: angielskiej, francuskiej i rosyjskiej druga aktualna wersja normy Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ UNECE „Mięso wieprzowe. Tusze i elementy handlowe (Porcine meat. Carcasses and cuts)” oznaczona symbolem ECE/TRADE/369 [1]. Bazuje ona na dokumencie ECE/TRADE/C/ Wp.7/2006/14, uzgodnionym w 2006 r. przez Grupę Roboczą Rolniczych Standardów Jakościowych WP 7.

Rys historyczny międzynarodowej normalizacji jakości mięsa wieprzowego

Rekomendacja Komisji Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO z 1974 r.

Pierwszej próby ujednoczenia zapisu stanu jakościowego mięsa wieprzowego dokonano w ramach programu normalizacyjnego Komisji Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO, którego owocem był dokument o nazwie „Rekomendowany międzynarodowy system opisu tusz wołowych i wieprzowych oraz rekomendowany opis sposobu wykrawania spotykanych na międzynarodowym rynku elementów handlowych mięsa wołowego, cielęcego, baraniego i wieprzowego” opatrzony symbolem CAC/RCP7-1974. Rekomendację wydano w dwóch wersjach językowych: angielskiej i francuskiej. Zaproponowano definicje tuszy wieprzowych (rozdział B część I) oraz ich podział na kategorie ze względu na: płeć, wiek i sposób użytkowania (część II). Wyróżniono 6 kategorii zwierząt: młode świnię (young pigs) - (do 30 kg masy tuszy), świnię tuczniki (pigs), czyli loszki i wieprzki powyżej 30 kg masy tuszy, maciory (sows), definiowane jako samice użytkowane do rozrodu, knurki, czyli młode niekastrowane samce (young uncastrated boars), późne kastraty (stags) i knury (boars), czyli niekastrowane samce użytkowane do rozrodu. W części III rozdziału zatytułowanej „Kryteria ilościowe” podano trzy wyróżniki: a) masę tuszy, b) grubość słoniny grzbietowej określonej jako średnią z dwóch pomiarów nad ostatnim kręgiem piersiowym oraz nad stykiem między ostatnim kręgiem lędźwiowym i pierwszym kręgiem krzyżowym. Przewidziano 10 przedziałów grubości słoniny: 8 przedziałów co 5 mm w zakresie od 10 mm do 50 mm oraz przedział poniżej 10 mm i przedział powyżej 50 mm. W podpunkcie c) przewidziano pięć klas umięśnienia szynki, od bardzo niskiego (very low) do bardzo wysokiego (very high). W części IV rozdziału podano cztery wyróżniki stanu tkanek: a) barwy tkanki mięśniowej określonej jako: 1) jasnoróżowa (mięso blade, miękkie, wilgotne), 2) różowa i 3) czerwona; b) konsystencja i wiązanie wody tkanki mięśniowej: 1) miękka i wilgotna, 2) lekko zwięzła i lekko wilgotna (normalna), 3) zwięzła i sucha, c) barwa tkanki tłuszczowej: 1) biała, 2) kremowa, 3) żółtawa; d) konsystencja tkanki tłuszczowej (słoniny grzbietowej): 1) miękka, 2) średnia, 3) zwięzła.

Zaproponowana systematyka elementów jednostek handlowych tusz świńskich ograniczona została do rozróżnienia: 1) tuszy (carcase), 2) półtuszy (side) oraz 3) torsu (torso). Zgodnie z propozycją zarówno tusza, jak i półtusza może występować w różnym stopniu kompletacji. Rekomendacja przewiduje 38 wariantów kompletacji.

W skrajnych, najmniej zdekompletowanych wariantach oznaczonych kodami IV/1.1. – dla tuszy, IV 2.1. – dla półtuszy, ciało zwierzęcia po uboju, wykrwawieniu i wytrzebieniu pozbawione jest wyłącznie języka, szczeciny, racic i organów płciowych. W wariantach bardziej zdekompletowanych usunięte są: głowa, podgardle, nerki, tłuszcz okołonerkowy, nogi przednie i tylne, ogon, skóra oraz przepona. Przykładowy zapis kodu IV/2.16 oznacza półtuszę wieprzową (IV.2) pozbawioną głowy, nerki, przedniej nogi i ogona [2]. Kartę opisową tusz wieprzowych przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Karta opisowa tusz wieprzowych.
Descriptive card for porcine carcasses.

Jednostka handlowa Commercial unit	IV									
Masa przyżyciowa / Live weight Ofertowa masa tuszy Carcass weight offered	/									
Kategoria / Category	1	2	3	4	5	6				
Grubość słoniny grzbietowej Thickness of back fat	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Umięśnienie szynki Meatiness of ham	1	2	3	4	5					
Barwa tkanki mięśniowej Colour of muscle tissue	1	2	3							
Konsystencja i wiązanie wody tkanki mięśniowej Consistency and water binding capacity of muscle tissue	1	2	3							
Barwa tkanki tłuszczowej Colour of fatty tissue	1	2	3							
Konsystencja tkanki tłuszczowej Consistency of fatty tissue	1	2	3							
Dostawca / Supplier:										
Data uboju / Date of slaughter:										

Źródło: / Source: [2]

Trudno przewidzieć, czy i w jakim stopniu rekomendowany międzynarodowy system został zastosowany w poszczególnych krajach współpracujących z Komisją

Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO. Specjaliści od normalizacji jakościowej współpracujący z Europejską Komisją Gospodarczą ONZ, a ściślej z Grupą Roboczą Rolniczych Standardów Jakościowych Komisji, albo nie znali omawianej rekomendacji wcześniej, albo krytycznie wypowiedzieli się o jej praktycznej przydatności jako normy międzynarodowej, nie negując jednak, że w kontraktach między dostawcą a odbiorcą mięsa w ich krajach zaproponowana w normie karta opisowa mogła być z powodzeniem stosowana.

Pierwsza wersja normy EKG/ONZ dotycząca mięsa wieprzowego w tuszach i elementach ECE/AGRI/13

W 1998 r. ukazała się pierwsza wersja normy na mięso wieprzowe w tuszach i elementach handlowych rekomendowana przez Grupę Roboczą ds. Standaryzacji Produktów Nietrwałych i Doskonalenia Jakości Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ oznaczona symbolem ECE/AGRI/135 [4]. Opracowano ją i wydano tylko w wersji angielskojęzycznej. Prace nad projektem normy rozpoczęto z chwilą zorganizowania pierwszego spotkania ekspertów standaryzacji mięsa (wieprzowego, wołowego i drobiowego), które miało miejsce w 1990 r. w Genewie. Pierwszego uzgodnienia projektu dokonano w 1992 r., na trzecim spotkaniu, poprzedzonym nieformalnym spotkaniem tzw. reporterów, czyli autorów referujących założenia projektu. Znaczący był merytoryczny wkład delegatów z Polski, którzy m.in. doprowadzili do uzupełnienia listy podstawowych elementów handlowych o łopatkę oddzieloną anatomicznie od tuszy. W pierwotnym projekcie wzorowanym na katalogu wyrobów Rady Narodowego Związku Producentów Mięsa Wieprzowego (National Pork Producers Council) i Federacji Eksporterów Mięsa USA (US Meat Export Federation), przewidującym rozbiór tuszy wieprzowej prostymi cięciami piłą i traktującym karkówkę jako część łopatki, takiego elementu nie było. Delegaci naszego kraju formułowali swoje sugestie co do szczegółowych zapisów normy na podstawie katalogu ofertowego Baltony [3]. Późne, w stosunku do terminu uzgodnienia, wydanie normy spowodowane było względami technicznymi, a głównym problemem było uzyskanie właściwej kolorystyki wzorców barwnych 5-stopniowej skali barw zaadaptowanej z instrukcji kanadyjskiej [5], przedstawiającej barwne zdjęcia mięsa określanego jako bardzo jasne, jasne, normalne, ciemne i bardzo ciemne, z których skrajne, bardzo jasne mięso (PSE) i bardzo ciemne mięso (DFD) były nieakceptowane.

W systematyce normy przewidziano dziesięć wyróżników:

- 1) rodzaj zwierzęcia: świnia – kod 3,
- 2) specyfikacja elementów (cut specification) – szesnaście możliwości: tusza / półtusza (carcass / half) – kod 01, noga / szynka (leg / ham) – kod 02, noga krótkie cięcie (leg, short cut) – kod 03, schab (loin) – kod 04, łopatka (shoulder) – kod 05, łopatka górne części (shoulder upper half) – kod 6, łopatka dolna część (shoulder

- lower half) – kod 07, łopatka zewnętrzna, anatomiczna (shoulder outside) – kod 08, łopatka wewnętrzna (shoulder, inside) – kod 09, boczek (belly) – kod 10, po-
 lędwiczka (tenderloin) – kod 11, żeberka części schabowej (back ribs) – kod 12,
 żeberka części mostkowej (belly ribs) – kod 13, słonina (back fat) – kod 14, go-
 lonka (jowl) – kod 15, mięso drobne (trimmings) – kod 16,
- 3) styl (style), zróżnicowanie elementów ze względu na sposób odcięcia np. liczbę kręgów schabu,
 - 4) kości (bones), trzy możliwości: z kośćcami – kod 1, bez kości – kod 2, element częściowo odkostniony – kod 3,
 - 5) skóra (skin, rind), trzy możliwości: ze skórą – kod 1, bez skóry – kod 2, element częściowo oskórowany – kod 3,
 - 6) ograniczenie zawartości tłuszczu, indywidualnie dla poszczególnych elementów, np. grubość słoniny na szynce, pięć możliwości: 1,0 cm, 1,5 cm, 2,0 cm, 3,0 cm i 4,0 cm,
 - 7) masa elementów, indywidualne zróżnicowanie poszczególnych elementów,
 - 8) okrojenie elementu (trim), trzy możliwości: nieokrojony – kod 1, okrojony – kod 2, określone okrojenie – kod 3,
 - 9) stan termiczny (state of refrigeration), trzy możliwości: kod 1 – chłodzony (chilling) -1 °C do +7 °C, kod 2 – mrożony (frozen) nie wyżej niż -12 °C, kod 3 – głęboko mrożony (deep frozen) nie wyżej niż -18 °C,
 - 10) dodatkowe wymagania nabywcy, dwie możliwości: kod 0 – brak wymagań, kod 1 – zapis kontraktu modyfikujący wymagania.

W normie ECE/AGRI/135 określono zakres jej stosowania. Odnosi się ona do tuczników, których tusza miała masę powyżej 50 kg oraz spełniała minimalne wymagania jakościowe. W skrócie, minimalne wymagania sprowadzały się do żądania, by tusze, półtusze i elementy handlowe były:

- nienaruszone i zgodne z przewidzianą dla nich prezentacją,
- czyste, wolne od widocznych ciał obcych i brudu,
- wolne od nieprzyjemnych zapachów (free of offensive odours),
- wolne od widocznych skrzepów krwi z wyjątkiem małych i sporadycznych (unobtrusive),
- wolne od rdzenia kręgowego,
- wolne od wystających złamanych kości i oznak poważnych kontuzji ciała,
- wolne od oparzelin mrozowych.

Zgodnie z wymogami normy barwa mięsa powinna odpowiadać 2., 3. i 4. pozycji skali kanadyjskiej [5] lub innej równoważnej np. japońskiej [6].

Przykładowy zapis kodu nogi (szynki) wieprzowej przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2

Zapis kodu przykładowego elementu określonego zgodnie z normą ECE/AGRI/135 dla nogi (szynki) wieprzowej stylu 4 (bez stopy), kręgów ogonowych itp. odkostnionej, oskórowanej, o grubości warstwy tłuszczu poniżej 1 cm, masie 6,5 do 7,5 kg, okrojonej wg specyfikacji dla stylu 4, głęboko mrożonej, bez dodatkowych wymagań.

Code notation for exemplary cut as determined according to ECE/AGRI/135 standard for de-boned and skinned pork leg (ham) of style 4 (without foot), caudal vertebra, etc., having thickness of fatty layer below 1 cm, weight between 6.5 to 7.5 kg, and trimmed according to specification for style 4, deeply frozen, with no additional requirements.

Rodzaj zwierzęcia Type of animal		Element Cut	Styl Style	Kości Bones	Skóra Skin	Tłuszcz Fat	Masa Weight	Okrojenie Trim	Stan termiczny State of refrigeration	Dodatkowe wymagania Additional requirements
3	0	4	2	2	1	2	2	3	0	4

Zapis kodu 30242212230

Aktualna znowelizowana norma EKG/ONZ na mięso wieprzowe w tuszach i elementach ECE/TRADE/369

1. Wymagania i systematyka towaroznawcza

Z poprzedniej wersji normy pozostały niezmienione w zasadzie tylko minimalne wymagania jakościowe oraz systematyka stanu termicznego mięsa. Jako nowum wprowadzono liczne informacje dotyczące zróżnicowania płci i wieku zwierząt, ich traktowania przed, w czasie i po uboju, dla potrzeb identyfikowalności (traceability) oraz systematykę sposobów pakowania i systemów potwierdzania zgodności produktów z wymaganiami jakościowymi (quality assessment) oraz zgodności z normą (trade standard conformity assessment). Najistotniejszą jednak zmianą jest blisko ośmiokrotne powiększenie liczby opisanych elementów z uwzględnieniem nowych lub istniejących, lecz wcześniej nieuwzględnionych elementów handlowych mięsa wieprzowego, będących w światowym obrocie mięsem. Wprowadzona systematyka płci i wieku zwierząt rozróżnia: wieprzka (kastrowany samiec) – kod 1, loszkę (samica niekryta) – kod 2, świnię (wieprzek, loszka) – kod 3, prosię mleczne (młody osobnik płci obojętnej do 15 kg masy cieplej (cała tusza z głową) – kod 4, knura (samiec niekastrowany) – kod 5, maciorę (samica po oproszeniu) – kod 6, warchlaka (młoda świnią do 35 kg masy cieplej – cała tusza z głową) – kod 7. Kod 0 oznacza kategorię nieokreśloną, kod 8 nie jest stosowany, a kod 9 oznacza inny możliwy do wyobrażenia sobie wariant. Systematyka warunków chowu przewiduje: warunki chowu nieokreślone – kod 0, chów alkierzowy (indoors) polegający na utrzymywaniu zwierząt wewnątrz budynku chlewni – kod 1, chów otwarty (outdoors) przewidujący przez część życia zwie-

rząt przebywanie poza chlewnią – kod 2 oraz chów organiczny (organic) spełniający warunki przewidziane prawem w produkcji organicznej – kod 3. Kody 4 - 8 nie są stosowane, a kod 9 oznacza warunki chowu inne niż poprzednio wymienione. Systematyka sposobu żywienia zwierząt przewiduje liczne warianty zapisane liczbami dwucyfrowymi. Kod 00 – oznacza warunki nieokreślone, kod 01 – żywienie tradycyjne, kody 10 - 16 – pasze bez udziału mączki rybnej FM oraz innych pasz pochodzenia zwierzęcego np. (IAO) – kod 11 oraz dodatków przyspieszających wzrost (GP) – kod 12, dodatkowo bez udziału pasz z udziałem komponentów pochodzących od organizmów genetycznie zmodyfikowanych (GMO) w różnych kompozycjach lub wszystkich tych dodatków jednocześnie – kod 13. Kody 30 - 33 oznaczają stosowanie pasz bez udziału komponentów pochodzenia zwierzęcego oraz pasz złożonych z udziałem GP, GMO oraz obu tych składników jednocześnie. Kod 50 oznacza pasze z udziałem GP a kod 51 – z udziałem GP i GMO, kod 60 – paszę bez GMO, kody 02 - 09, 17 - 29, 34 - 49, 52 - 59 oraz 61 - 98 – nie są stosowane, a kod 99 oznacza paszę inną niż wszystkie wyżej wymienione.

Systematyka rodzajów uboju oraz postępowania poubojowego wyróżnia tylko cztery stany: kod 0 – nieokreślony, kod 1 – określony, uzgodniony przez dostawcę i odbiorcę, kod 9 – inny, autoryzowany sposób, który powinien być uzgodniony przez dostawcę i odbiorcę. Kody 2 - 8 nie są używane. Z limitowaniem zawartości tłuszczu związane są następujące oznaczenia: nieokreślone – kod 0, całkowite usunięcie tłuszczu, łącznie z błoną powierzchniową – kod 1, grubość słoniny 0 - 5 mm – kod 2, grubość słoniny 6 - 12 mm – kod 3, inne – kod 9. Kody 4 - 8 nie są stosowane.

Kodowanie systemów potwierdzenia jakości przewiduje pięć możliwości: zgodnie z oficjalną normą – kod 1, zgodnie z normę zakładową – kod 2, zgodnie z normę branżową – kod 3. Kod 0 – oznacza brak (określenia) systemu, kod 9 – inny system, a kody 4 - 8 nie są stosowane.

W normie ECE/TRADE/369 nie przewidziano metod oceny barwy mięsa i tłuszczu świń, marmurkowatości oraz kwasowości (pH), pozostawiając je do decyzji dostawcy i odbiorcy. W normie nie przewidziano również przedziałów wagowych elementów. Uwzględniono tylko dwa możliwe stany: masa nieokreślona – kod 0 i określona – kod 1.

2. Systematyka sposobu pakowania przewiduje wariant nieokreślony – kod 0, tusze, półtusze i ćwierćtusze bez opakowania – kod 1, tusze, półtusze i ćwierćtusze opakowane – kod 2, elementy indywidualnie pakowane (IW) – kod 3, elementy w opakowaniu zbiorczym (tworzywa sztuczne albo woskowane pojemniki) – kod 4, elementy pakowane próżniowo (VAC) – kod 5, elementy pakowane w atmosferze modyfikowanej (MAP) – kod 6. Pakowanie warstwowe z przekładkami z two-

rzywa sztucznego lub woskowanymi – kod 7, kod 8 nie jest stosowany, a kod 9 oznacza inne opakowanie.

W normie określono informacje, które muszą być naniesione bezpośrednio na tuszę (stempel organizacji zdrowia, numer zakładu ubojowego, numer partii) oraz na opakowanie (data pakowania, nazwa produktu, data przydatności do spożycia, warunki składowania, dane identyfikujące peklującego, dane przetwórcy lub dostawcy, ilość (liczba sztuk) oraz masa (netto)). Niezależnie od tego, w normie podano listę dodatkowych informacji, które mogą być wymagane przez przepisy prawne kraju odbiorcy lub przez odbiorcę, np. kraje urodzenia, chowu, uboju zwierząt, przetworzenia i peklowania mięsa, daty uboju, przetworzenia, peklowania itp.

3. Kodowanie wymagań i informacji towaroznawczych normy.
Przykładową informację dotyczącą określonego elementu z pełnym kodem i jego kompozycją podano w tab. 3. Kodowanie płodów rolnych i nietrwałych produktów spożywczych normalizowanych przez Europejską Komisję Gospodarczą ONZ przeprowadza się zgodnie z zasadami międzynarodowego systemu GS1, funkcjonującymi w Elektronicznej Wymianie Danych (Electronic Data Interchange (EDI)) oraz Światowej Sieci Synchronizacji Danych (Global Data Synchronization Network (GDSN)). Na potrzeby norm EKG/ONZ na mięso w tuszach i elementach handlowych przewidziano zastosowanie kodów kreskowych zapisanych w strukturze alfanumerycznego kodu GS 1-128 (dawniej kod UCC EAN 128). W celu zapisu danych z norm EKG/ONZ przewidziano w tym kodzie 20 cyfr poprzedzonych wyróżniającym czterocyfrowym prefiksem (7002). Norma na mięso wieprzowe aktualnie zajmuje 14 pól (jedno pole czterocyfrowe, trzy pola dwucyfrowe oraz 10 jednocyfrowych), przy czym jedno z pól dwucyfrowych nie jest wykorzystywane. Bardziej szczegółowo dane o systemie były publikowane w czasopiśmie *Przemysł Spożywczy* [7].
4. Opis tusz i elementów handlowych mięsa wieprzowego w normie ECE/TRADE/369. Najistotniejsze dla technologa żywności jest dysponowanie sprawdzonym systemem lub systemami rozbioru tusz zwierząt rzeźnych na elementy zapewniające optymalne wykorzystanie walorów surowca w celu uzyskania dużej ilości cenionych na rynku sortymentów mięsa kulinarnego lub wartościowych w przetwórstwie jadalnych części tuszy i ograniczenie do minimum powstawania trudno zbywalnych surowców odpadowych. Istotną rolę w kosztach własnych producenta mięsa odgrywa robocizna, tym droższa im bardziej skomplikowany i trudny jest rozbiór tusz na elementy z wykrawaniem z nich mięsa o standardowej jakości. Znowelizowana norma EKG/ONZ na mięso wieprzowe zawiera nowe propozycje rozbioru, polegającego na różnorodnym, prostym technicznie rozbiorze tuszy świńskiej na elementy podstawowe, będące w dalszej ko-

lejności rozdzielane na porcje mięsa kulinarnego. Omawiając rozdział 5. normy zatytułowany „Opis tusz i elementów” należy podkreślić, że zawiera on trójjęzyczną listę (języki: angielski, francuski, rosyjski) 123 pozycji oznaczonych indywidualnie kodami, złożonymi z czterech liczb i przypisanych im opisów. Zawiera on także ilustracje, które występują w postaci schematów rysunkowych, fotografii oraz schematu rozbioru podstawowego tuszy na elementy główne i rysunek układu kostnego tuszy świńskiej z nazwanymi poszczególnych kości w języku wersji i z niektórymi ważniejszymi nazwami w języku łacińskim. Opisy są na ogół jednoznaczne i w razie potrzeby odwołują się do łacińskich nazw mięśni, co znacznie ułatwia lokalizacje linii cięć rozbiorowych i składu mięśniowego elementów. Przykładowe półtusze i elementy handlowe przedstawiono na ilustracjach zamieszczonych w angielskojęzycznej wersji normy.

Tabela 3

Kodowanie mięsa wieprzowego zgodnie z normą ECE/TRADE/369.

Pork meat coding pursuant to ECE/TRADE/369 standard.

Lp.	Języki			Przykład opis	Kod
	Polski	Angielski	Francuski		
1.	Rodzaj	Polski Species	Especé	Mięso wieprzowe	30
2.	Produkt/Element	Product/Cut	Produit/Découpe	Szynka długo cięta	4013
3.	Pole nieużyte	Field not used	Champ non utilisé	-	00
4.	Stan termiczny	Refrigeration	Refoissement	Chłodzone	1
5.	Kategoria	Category	Catégorie	Wieprzek	1
6.	System produkcji	Production system	System de production	Chlewnia	1
7.	System żywienia	Feeding system	Système d'alimentation	Konwencjonalne	01
8.	Sposób Uboju	Slaughter system	Mode d'abattege	Określony	1
9.	Traktowania poubojowe	Post slaughter system	Traitement après abattage	Określony	1
10.	Otluszczenie zewnętrzne	Fat thickness	Épaisseur du gras	Grubość od 0 do 5 mm	2
11.	Jakość	Quality	Qualité	Standard zakładowy	2
12.	Przedział wagowy	Weight range	Fourchette de pois	Określony	1
13.	Opakowanie	Packing	Emballage	Próżniowe	5
14.	Kontrola zgodności	Conformity assessment	Contrôle de conformite	Nie określona	0

Kod: 3 0 4 0 1 3 0 0 1 1 1 0 1 1 1 2 2 1 5 0

Podsumowanie

Przedstawiona w ogólnym zarysie norma Europejskiej Komisji Gospodarczej Organizacji Narodów Zjednoczonych na nieprzetworzone mięso wieprzowe stanowi dorobek międzynarodowego zespołu specjalistów w zakresie jakości handlowej mięsa, pozwalający na wprowadzenie do światowego handlu mięsem jednolitych wzorców jakości. Może ona ułatwić konsumentom korzystającym z internetowych sklepów mięsnych zakup potrzebnych produktów bez obawy o pomyłki wynikające z nieznamienia nazewnictwa będących w obrocie elementów handlowych mięsa wieprzowego i ograniczyć przestępczą podmiianę towaru cenniejszego – mniej cennym. Polskim producentom mięsa sugeruje się opanowanie zróżnicowanych rozbiorów, opisanych w normie, aby mogli włączyć swój towar do światowej oferty na internetowym rynku żywności. Korzystne byłoby przetłumaczenie normy na język polski, a w szczególności zaproponowanie i uzgodnienie polskich nazw poszczególnych, opisanych w rozdziale 5. normy, wersji półtuszy i elementów handlowych powstałych w wyniku rozbioru tuszy, formowania elementów i wykrawania mięsa.

Literatura

- [1] Porcin meat. Carcasses and cuts UNECE Standard ECE/TRADE/369. 2006 Edition. United Nations New York and Geneva, 2008.
- [2] Recommended International System for the Description of Carcasses of Bovine and Porcine species and Recommended International Description of Cutting Methods of Commercial Units of Beef, Veal, Lamb and Mutton, and Pork Moving in International Trade. Wydawca: Sekretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Program FAO Rzym. Wyd. I 1975, Wyd. II 1978.
- [3] Baltona Poland Meat Catalogue: Wydawca Baltona Poland Shipchangers – Export – Import Gdynia. Brak danych o roku wydania katalogu.
- [4] UN/ECED Standard For Porcine Carcasses and Cuts Recommended by Working Party of Standardization of Perishable Produce and Quality Development. Economic Commission for Europe. ECE/AGRI/135 United Nations New York and Geneva 1998.
- [5] Pork Quality – A guide to understanding colour and structure of pork muscle. Agricultural Canada Publication 5180/B. Canadian Food Inspection Agency 59 Camelot Drive Nepean, Ontario Canada K1A0Y9.
- [6] Japanese Standard Models of Pork Colour No. 5-6.1 Chome, EBISU, SHIBUYA-KU. Japanese Ham and Sausage Processing Cooperative Tokyo Japan 150.
- [7] Tyszkiewicz S.: Światowa standaryzacja produktów rolnych. Przem. Spoż., 2008, **62-7**, 10-14.

DEVELOPMENT OF WORLD FOOD STANDARDIZATION EXEMPLIFIED BY STANDARD FOR PORCINE MEAT IN CARCASSES AND COMMERCIAL CUTS

Summary

The ongoing globalization of food trade including meat trade, facilitated by global access to the internet, has brought to light the usefulness of multilingual catalogues containing commercial offers and

subject-targeted standards, which describe products available in the market. The speed of electronic communication makes it possible to purchase not only day by day, but, also, hour by hour, and, practically, to simultaneously place a purchase order and to transfer the agreed payment onto the account of a supplier. The existing world monetary system ensures the explicitness of both the currencies in use and the conversion factors determining their most recent exchange rate; however, to assure the honesty of transactions, there are necessary instruments that allow the determination of the subjects of transactions and their specificity along with the quality values at the same time. In particular, this refers to perishable products, which, first of all, cover non-processed agricultural products and food. Within the frame of standardization activities by the UN Organization, the Economic Commission for Europe has made an attempt to develop quality standards for perishable products and the Working Party on Agricultural Quality Products has been set up. The activities of this international institution were represented in the paper and exemplified by the standard of porcine meat in the form of carcasses and commercial cuts.

Key words: porcine meat, quality, world food standardization ☒

ELŻBIETA BILLER

WPŁYW WYBRANYCH CECH SUROWCA NA WSKAŹNIK ZBRĄZOWIENIA I TEKSTURĘ MODELOWEGO WYROBU PIECZONEGO Z MIĘSA MIELONEGO

Streszczenie

W pracy określono wpływ wybranych cech surowego mielonego mięsa wieprzowo-wołowego (w układach modelowych), tj.: pH, udziału mięsa wieprzowego i wołowego oraz barwy surowych produktów na wskaźnik zbrązowienia (BI) powierzchni i warstw wewnętrznych, jak również na siłę potrzebną do przecięcia modelowego produktu pieczonego. Przygotowano następujące produkty modelowe z mięsa mielonego: 0 – wieprzowina o naturalnym pH (5,31); K – wieprzowina o wystandaryzowanym pH (5,60); próbki będące mieszaniną mięsa wieprzowego z 5-, 10- i 15-procentowym dodatkiem mięsa wołowego. W modelowych, surowych produktach oznaczono pH oraz zmierzono barwę (L^* a^* b^*). Próbki poddano pieczeniu w opiekaczu gastronomicznym Philips, typ HD4454/A, w temperaturze 185 ± 5 °C, w ciągu 30 min. W modelowych produktach pieczonych zmierzono barwę powierzchni i warstw wewnętrznych oraz oznaczono siłę cięcia [N/cm^2] z zastosowaniem noża Warnera-Bratzlera. Z parametrów charakteryzujących barwę produktów pieczonych wyliczono wskaźnik zbrązowienia (BI). Stwierdzono, że pH oraz składowe barwy L^* (jasność) i b^* (nasycenie barwy żółtej) surowców statystycznie istotnie wpłynęły na BI warstw powierzchniowych modelowych produktów pieczonych, natomiast BI charakteryzujący warstwy wewnętrzne modelowych produktów pieczonych był zależny od pH oraz składowych barwy a^* i b^* surowców. Siła cięcia była determinowana udziałem wołowiny w układzie modelowym, pH oraz składową a^* surowca przed pieczeniem, była ponadto skorelowana z parametrami L^* i b^* warstw powierzchniowych modelowego produktu pieczonego oraz z parametrem L^* , charakteryzującym warstwy wewnętrzne modelowych produktów, nie była natomiast skorelowana ze wskaźnikiem zbrązowienia (BI).

Słowa kluczowe: mielone mięso wieprzowe i wołowe, pieczenie, brązowienie nieenzymatyczne, barwa, wskaźnik BI, tekstura

Wprowadzenie

Cechy jakościowe produktów mięsnych, w tym ich wartość żywieniowa i bezpieczeństwo zdrowotne, zależą m.in od cech surowców, z których się wytwarza [19].

Dr inż. E. Biller, Katedra Żywności Funkcjonalnej i Towaroznawstwa, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

Badania kontrolne surowego mięsa, jak i gotowych wyrobów, są czasochłonne, skomplikowane i kosztowne. Można jednak poszukiwać zależności między prostymi do oceny zmiennymi cechami jakościowymi surowców i wytworzonych z nich produktów. Kontrolując te cechy, można z kolei wpływać na jakość gotowych wyrobów oferowanych konsumentom.

Jednym z najprostszych wyróżników charakteryzujących przydatność technologiczną surowego mięsa jest jego pH. Wpływ tego czynnika na cechy tekstury wyrobów gotowych jest znany [9, 11, 15, 19, 24]. Oprócz kształtowania kruchości czy soczystości pH środowiska istotnie wpływa na przebieg reakcji nieenzymatycznego brązowienia [3, 15, 17]. Mięso surowe o zróżnicowanym pH, przygotowywane i obrabiane w identycznych warunkach, może charakteryzować się innym stopniem zbrązowienia [4]. Rodzaj, wartość odżywcza oraz biologiczna aktywność nowo powstałych związków o brązowej barwie zależą od dawki cieplnej zastosowanej podczas obróbki termicznej, np. pieczenia, opiekania czy smażenia. Proces ten ma inny przebieg w warstwach powierzchniowych i wewnętrznych przygotowywanych produktów [4], a jego wynikiem jest nierównomierne zabarwienie obu wymienionych warstw.

Intensywność zabarwienia produktów mięsnych, tworzącego się podczas obróbki termicznej, wpływa na cechy smakowo-zapachowe produktów gotowych do spożycia [18], zawartość w nich związków szkodliwych powstających podczas tej obróbki, w tym mutagennych i kancerogennych amin aromatycznych [6] oraz nowo wytwarzanych substancji o właściwościach przeciwutleniających [5, 23]. Metody badania związków nieenzymatycznego brązowienia wymagają zastosowania kosztownej aparatury. Stopień zbrązowienia można jednak mierzyć prostszą metodą, wykorzystując instrumentalny pomiar barwy, a następnie wyliczyć wskaźnik zbrązowienia (browning index – BI). Jest on istotną miarą intensywności barwy brązowej [16]. Parametr ten nie charakteryzuje cech związków, które znajdują się w mięsie (lub w innych produktach), ale może stanowić proste narzędzie do badania zależności między zmiennymi kształtującymi cechy jakościowe gotowych produktów.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu podstawowych parametrów mięsa surowego mielonego, obejmujących: pH, rodzaj mięsa (wieprzowe, wieprzowo-wołowe) i jego barwę początkową na cechy tekstury oraz stopień zbrązowienia warstwy powierzchniowej (zewewnętrznej) i warstwy wewnętrznej modelowego mięsnego produktu pieczonego.

Material i metody badań

Przedmiotem badań było mięso wieprzowe (karkówka) i wołowe (udziec), zakupione bezpośrednio w zakładach mięsnych. Mięso rozdrabniano w wilku Predom-Zelmer 186, wykorzystując tarczę przeciskową o średnicy otworów 4 mm, a następnie zamrażano w temp. $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Przed przystąpieniem do doświadczenia technologicznego

mięso rozmrażano, pozostawiając je na 12 h w temp. 4 °C. Następnie przygotowywano produkty modelowe według schematu:

- próba zerowa (O) – mielone mięso wieprzowe o naturalnym pH (5,31),
- próba kontrolna (K) – mielone mięso wieprzowe o wystandaryzowanym pH do wartości 5,60 (poprzez dodatek kwasu octowego),
- próby mielonego mięsa wieprzowego z dodatkiem mielonego mięsa wołowego w ilości:
 - a) 5 % mięsa wołowego (pH: 6,05; 5,51 i 5,42),
 - b) 10 % mięsa wołowego (pH: 6,34; 5,70 i 5,66),
 - c) 15 % mięsa wołowego (pH: 6,20; 6,00 i 5,43).

W każdej grupie prób modelowych formowano po 10 prostopadłościanów o masie około 80 g każdy i zbliżonych wymiarach $7 \times 5 \times 2$ cm, a następnie poddawano je pieczeniu w opiekaczu gastronomicznym Philips, typ HD4454/A, o temp. komory roboczej 185 ± 5 °C. Czas obróbki wynosił 30 min (po około 15 min pieczenia z każdej strony) do uzyskania temp. 70 °C w centrum geometrycznym produktu modelowego. W gotowych, schłodzonych produktach odcinano dwie warstwy powierzchniowe (zewnętrzne) o grubości ok. 2 mm każda, dzięki czemu uzyskiwano warstwę wewnętrzną (środkową). W każdej z tych warstw mierzono barwę oraz oznaczano cechy tekstury.

Pomiar pH wykonywano przy użyciu pH-metru CP-411, firmy Elmetron. Aparat kalibrowano, wykorzystując bufor o pH 7 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, firmy POCH) i pH 4 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, firmy Chempur). Oznaczenie wykonywano trzykrotnie z dokładnością do 0,01. Temperatura próbek wynosiła ok. 20 °C.

Barwę mierzono spektrofotometrem CR-310 (producent Minolta) w systemie $L^*a^*b^*$ (L^* – jasność [%], a^* – wartość barwy czerwonej [-], b^* – wartość barwy żółtej [-]). Aparat kalibrowano, mierząc płytkę wzorca bieli. Do pomiaru stosowano światło D_{65} .

Pomiar barwy:

- a) mielonego mięsa surowego – barwę oznaczano wykonując po 10 pomiarów z dwóch stron co najmniej 5 próbek, z każdej grupy prób modelowych,
- b) modelowych produktów pieczonych – barwę oznaczano po ich schłodzeniu do temp. ok. 20 °C. Mierzono barwę warstwy zewnętrznej (powierzchni zrumienionej skórki) oraz warstwy wewnętrznej produktu z dwóch stron co najmniej 5 próbek, z każdej grupy prób modelowych.

Na podstawie wartości $L^*a^*b^*$ wyliczano wskaźnik zbrązowienia BI z równania [16]:

$$BI = \frac{[100(x - 0,31)]}{0,17}$$

w którym:

$$x = \frac{(a^* + 1,75L^*)}{(5,645L^* + a^* - 3,012b^*)}$$

Pomiar tekstury – maksymalną siłę cięcia oznaczano aparatem Intron 4301. Wykonywano 5 powtórzeń z każdej próbki. Do cięcia zastosowano płaski nóż Warnera-Bratzlera. Prędkość noża wynosiła 10^{-4} ms^{-1} . Szerokość i wysokość próbek w miejscu przecięcia wynosiły $3,26 \pm 0,51$ i $2,1 \pm 0,26$ cm. W obliczeniach wyników końcowych uwzględniano szerokość każdej próbki [cm], z czego wyliczano powierzchnię cięcia [cm^2]. Wyniki wyrażano jako maksymalną siłę potrzebną do przecięcia jednostki powierzchni próbki [N/cm^2].

Wyniki opracowano statystycznie, wykorzystując pakiet Statistica 10.0. Przeprowadzono analizę wariancji ANOVA i wyliczono wartości współczynników korelacji (r), przyjmując następującą klasyfikację: $0 < r < 0,1$ korelacja nikła, $0,1 \leq r < 0,3$ korelacja słaba, $0,3 \leq r < 0,5$ korelacja przeciętna, $0,5 \leq r < 0,7$ korelacja wysoka, $0,7 \leq r < 0,9$ korelacja bardzo wysoka, $0,9 \leq r < 1$ korelacja prawie pełna. Przeprowadzono ponadto analizę czynnikową oraz analizę składowych głównych metodą PCA.

Wyniki i dyskusja

Wpływ pH surowca na wskaźnik zbrązowienia (BI) mielonego mięsa pieczonego

Na podstawie analizy wariancji stwierdzono ($p < 0,05$), że początkowe pH surowca istotnie wpływało na wartości BI warstw powierzchniowych i warstw wewnętrznych modelowego mięsnego produktu pieczonego (tab. 1).

Zależności te należy tłumaczyć dwoma rodzajami zjawisk: przemianami mioglobiny (Mb) [8, 10, 20] oraz reakcjami nieenzymatycznego brązowienia [3, 17]. Wartość pH mięsa surowego wpływa na proporcje zawartości jasnoczerwonej oksymyoglobiny (OMb) do brązowej metmioglobiny (MMb) [2]. Gdy stosunek zawartości pierwszego związku do drugiego jest niski, to mięso postrzegane jest jako brązowe [12]. OMb i MMb są mniej stabilne w podwyższonej temperaturze niż dezoksymyoglobina (DMb). Dlatego też im więcej jest w mięsie OMb i MMb, tym jego barwa w wyniku ogrzewania szybciej zmienia się na brązową [10]. Podatność wszystkich trzech form Mb na ogrzewanie jest uzależniona od pH. W środowisku kwaśnym (niższe pH) białko szybciej ulega denaturacji [10]. Przemiany te dotyczą głównie wewnętrznych warstw mięsa, ogrzewanych do temp. poniżej $100 \text{ }^\circ\text{C}$, w której reakcje nieenzymatycznego brązowienia są spowolnione [15, 17]. Pod wpływem obróbki termicznej żelazo w metmioglobinie utlenia się i powstaje brązowy hemichrom żelazowy [7, 20]. Mięso zmienia wówczas nieodwracalnie barwę z czerwonej na brązową. Jednocześnie obróbka termiczna sprzyja reakcjom zdenaturowanych białek z cukrami redukującymi, zapoczątkowując przemiany Maillarda, których intensywność jest również uzależniona od pH

[3, 17]. Zjawiska te wyjaśniają, dlaczego w zależności od pH surowca otrzymuje się różny stopień zbrązowienia mięsa po pieczeniu.

Tabela 1

Wartości wskaźnika zbrązowienia (BI) mięsa pieczonego.
Browning Index (BI) values of roasted meat.

Rodzaj próby / Type of sample	pH	BI _{wp} $\bar{x} \pm s / SD$	BI _{wś} $\bar{x} \pm s / SD$
K	5,60	81,99 ^b ± 5,61	43,67 ^b ± 5,57
O	5,31	77,16 ^a ± 0,88	39,95 ^a ± 0,74
5 % mięsa wołowego 5 % of beef meat	6,05	77,17 ^a ± 0,88	44,24 ^b ± 4,17
	5,51	77,57 ^a ± 9,91	38,97 ^a ± 1,94
	5,42	77,41 ^a ± 3,00	45,35 ^b ± 3,83
10 % mięsa wołowego 10 % of beef meat	6,34	75,89 ^a ± 9,08	42,48 ^b ± 5,27
	5,70	82,11 ^b ± 5,77	37,98 ^a ± 1,31
	5,66	74,18 ^c ± 3,34	47,62 ^b ± 6,16
15 % mięsa wołowego 15 % of beef meat	6,20	68,03 ^d ± 4,66	33,84 ^c ± 1,66
	6,00	74,68 ^c ± 6,76	51,08 ^d ± 1,74
	5,43	81,66 ^b ± 8,10	40,73 ^a ± 7,22

Objaśnienia: / Explanatory notes:

BI_{wp} – wartość wskaźnika zbrązowienia warstw powierzchniowych / Browning Index value of surface layers; BI_{wś} – wartość wskaźnika zbrązowienia warstw wewnętrznych / Browning Index value of inner layers;

$\bar{x} \pm s / SD$ – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;

a, b, c, d – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / mean values denoted by different superscripts differ statistically significantly at $p \leq 0.05$.

Wpływ składu surowcowego na wskaźnik zbrązowienia (BI) mięsa mielonego

Udział mielonego mięsa wieprzowego i wołowego w produkcie modelowym nie miał wpływu na stopień zbrązowienia zarówno warstwy zewnętrznej (powierzchni produktu pieczonego), jak również warstwy wewnętrznej wszystkich badanych modelowych próbek pieczonych ($p > 0,05$).

Zależności między wyróżnikami barwy surowca a BI modelowego produktu pieczonego

Między wartościami jasności (L^*), barwą czerwoną (a^*) i żółtą (b^*) surowca a BI warstw zewnętrznych i wewnętrznych produktu pieczonego wyliczono współczynniki korelacji (tab. 2) i zweryfikowano ich istotność na poziomie $p < 0,05$.

Tabela 2

Współczynniki korelacji (r) między wartościami parametrów barwy mięsa surowego (L^* a^* b^*) a wskaźnikiem zbrązowienia warstw powierzchniowych (BI_{wp}) oraz warstw wewnętrznych (BI_{ws}) mięsa pieczonego.

Coefficients of correlation between colour parameter values of raw meat (L^* a^* b^*) and Browning Index of surface layers (BI_{wp}) and inner layers (BI_{ws}) of roasted meat.

Parametr barwy Colour parameter	BI_{wp}	BI_{ws}
L^*	0,25*	0,17
a^*	-0,04	0,32*
b^*	0,28*	0,43*

Objaśnienie: / Explanatory note:

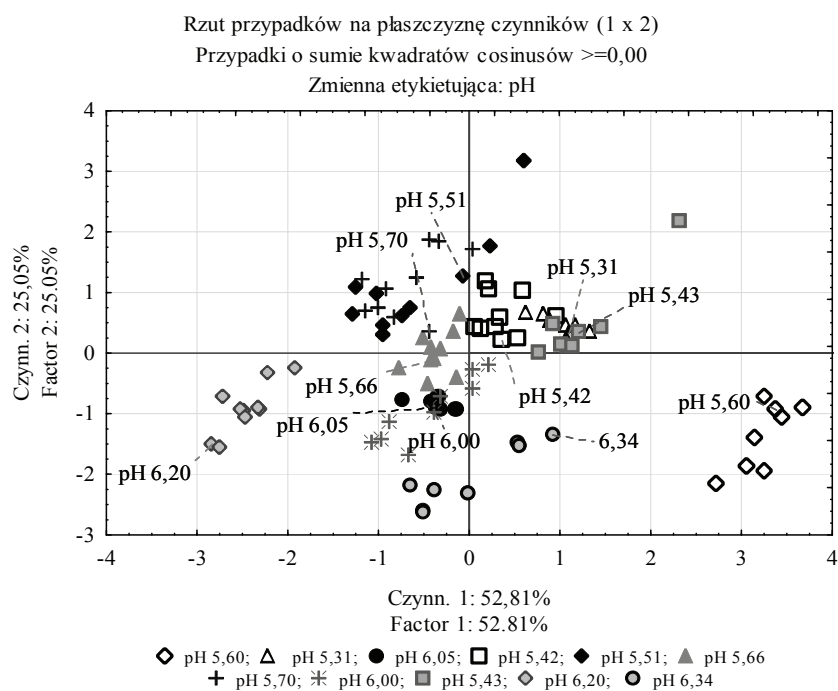
(*) - współczynniki korelacji statystycznie istotne na poziomie $p < 0,05$ / Statistically significant coefficients of correlation at $p < 0.05$.

Jasność była istotnie, ale słabo ($r = 0,25$) skorelowana z BI warstw powierzchniowych. Nie miała natomiast znaczenia w przypadku warstw wewnętrznych produktu pieczonego. Wartości a^* były istotnie przeciętnie skorelowane ($r = 0,32$) ze stopniem zbrązowienia warstw wewnętrznych, natomiast BI warstw powierzchniowych nie był skorelowany z tym wyróżnikiem. Wynik taki był zgodny z zależnościami otrzymanymi przez innych badaczy. Uważa się bowiem, że czerwień jest najważniejszym parametrem barwy, ale tylko w przypadku mięsa surowego. Gdy zmniejsza się zdolność redukcji MMB do OMB, pojawia się brązowa barwa i wartość nasycenia barwy czerwonej maleje [8, 22]. Obróbka termiczna przyspiesza przemiany Mb, powodując jej denaturację i również zmianę barwy z czerwonej na brązową [20]. Proces ten zachodzi w temp. około 55 - 75 °C [20], tzn. w temperaturze, która była charakterystyczna również dla badanych w niniejszej pracy modelowych produktów pieczonych. Uzyskano więc istotną korelację między wartością a^* surowca a BI wewnętrznej warstwy produktu pieczonego. Jej wartość była przeciętna najprawdopodobniej dlatego, że zmiany barwy wewnątrz produktu nie były wyłącznie wynikiem przemian form białek globulinowych, jak to ma miejsce w mięsie surowym, ale jednocześnie zachodziły reakcje termiczne, które także prowadziły do zmiany barwy. W warstwie powierzchniowej (zewewnętrznej) mechanizm zmian był inny niż wewnątrz produktu, ponieważ powierzchnia podczas pieczenia osiągała znacznie wyższą temperaturę niż wewnętrzne warstwy produktu. Sprzyjało to szybszej denaturacji i fragmentacji białek na powierzchni produktu pieczonego oraz ich reakcji z cukrami redukującymi w przemianach Maillarda [20]. Uzyskana w ten sposób brązowa powierzchnia nie zależała od wartości a^* surowca, ponieważ wytworzone barwniki były już wtórnymi produktami reakcji Mb i innych substancji białkowych z cukrami.

Parametr charakteryzujący nasycenie barwy żółtej b^* był istotnie skorelowany z indeksem zbrązowienia warstwy wewnętrznej produktu pieczonego ($r = 0,43$) i z indeksem BI warstwy zewnętrznej (powierzchni) produktu pieczonego ($r = 0,28$).

Wszystkie badane zmienne (pH, wartości L^* i b^* surowca oraz BI produktów) były ze sobą istotnie powiązane. Ostatecznie uzyskano trzy czynniki, które wyjaśniały łącznie 93,70 % ogólnej wariancji. Z czynnikiem 1. związane były wskaźniki barwy surowca, które wyjaśniały 52,81 % ogólnej wariancji. Z czynnikiem 2. była związana wartość wskaźnika BI produktów (w ten sposób wyjaśniano dodatkowo ponad 25 % wariancji), a z czynnikiem 3. – pH początkowe (15,82 % wariancji).

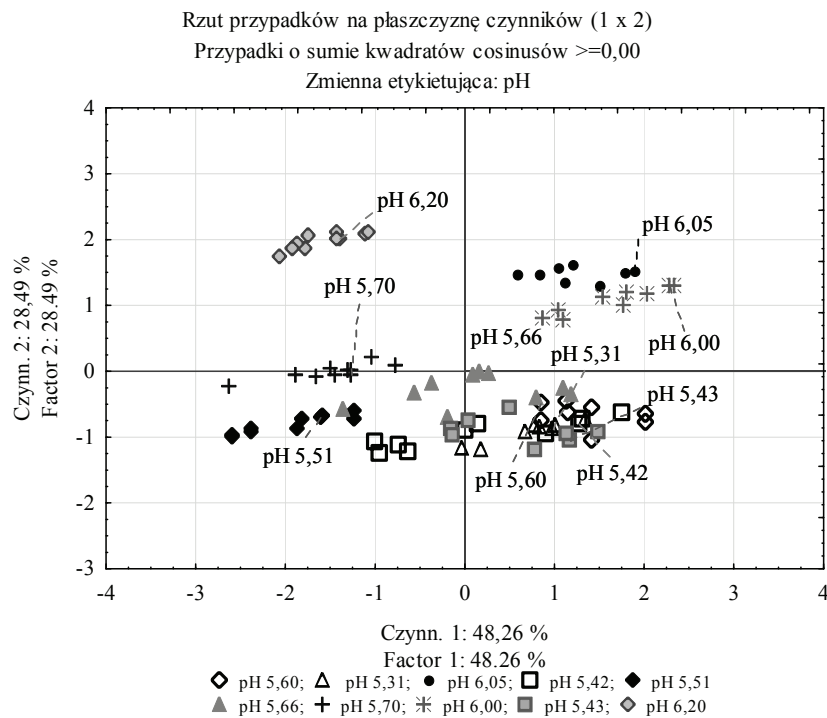
Zależności wyliczone w analizie czynnikowej zweryfikowano po dokonaniu klasyfikacji przypadków metodą PCA. W ten sposób porównano cechy charakteryzujące powierzchnię wszystkich badanych pieczonych produktów modelowych, uzależnione od takich cech surowca, jak: wartość L^* (jasność) i b^* (nasycenie barwy żółtej).



Rys. 1. Klasyfikacja cech jakościowych warstw zewnętrznych (powierzchni) modelowych pieczonych produktów mięsnych w zależności od cech surowca (pH, L^* i b^*) oraz wskaźnika zbrązowienia (BI) próbek po pieczeniu; jednakowe symbole punktów oznaczają różne przypadki tych samych próbek; jako zmienną grupującą zastosowano pH surowców.

Fig. 1. Classification of qualitative features of external layers (surfaces) of model roasted meat products depending on parameters (pH, L^* and b^*) of raw material and on Browning Index (BI) of samples after roasting; the same markers of points denote various cases of the same samples; pH of raw materials was applied as grouping variable.

Z rozrzutu punktów przedstawionych na rys. 1. wynika, że po pieczeniu warstwy powierzchniowe mięsa o pH początkowym 5,60, 6,20 i 6,34 były zupełnie różne od pozostałych. Próbki o pH 5,31 i 5,43 były do siebie zbliżone (punkty nachodziły na siebie). Próbkę o pH 5,42 charakteryzowały cechy podobne do właściwości próbek modelowych z mięsa surowego o pH: 5,31 (i 5,43), 5,51, 5,66 i 6,00. Cechy próbek o pH 5,70 i 5,51 oraz 6,00 i 6,05 były zbliżone. Punkty modelowych próbek mięsa o pH 5,66 sytuowały się pomiędzy próbkami o pH: 5,42, 6,00 i 6,05 oraz 5,51 i 5,70.



Rys. 2. Klasyfikacja cech jakościowych warstw wewnętrznych modelowych pieczonych produktów mięsnych w zależności od cech surowca (pH, L^* i b^*) oraz wskaźnika zbrązowienia (BI) próbek po pieczeniu; jednakowe symbole punktów oznaczają różne przypadki tych samych próbek; jako zmienną grupującą zastosowano pH surowców.

Fig. 2. Classification of qualitative features of inner layers of model roasted meat products depending on parameters (pH, L^* and b^*) of raw material and on Browning Index (BI) of samples after roasting; the same markers of points denote various cases of the same samples; pH of raw materials was applied as grouping variable.

Podobną procedurę analityczną przeprowadzono w przypadku cech charakteryzujących wewnętrzne warstwy modelowych próbek pieczonych. Do analizy czynnikowej zastosowano następujące zmienne: BI produktów pieczonych oraz wartości pH, a^* i b^* surowców. Wszystkie zmienne były istotne. Uzyskano trzy czynniki, które łącznie

wyjaśniały 93,96 % ogólnej wariancji. Czynnikiem 1. wyjaśniał 48,25 % wariancji i związane z nim były parametry barwy a^* i b^* . Z czynnikiem 2. skorelowane było pH, natomiast z czynnikiem 3. – BI produktów pieczonych. Czynniki 2. i 3. wyjaśniały odpowiednio 28,49 i 17,22 % ogólnej wariancji. Poddając te zmienne analizie klasyfikacji przypadków PCA uzyskano zbiory danych przedstawione na rys. 2.

Na podstawie rozrzutu wyników (rys. 2) można wyodrębnić cechy wewnętrznych warstw modelowych produktów pieczonych otrzymanych z próbek mięsa surowego o pH początkowym wynoszącym: 5,51, 5,70, 6,05 6,00 i 6,20. Cech próbek pieczonych o pH początkowym surowca mięsnego wynoszącym: 5,31, 5,42, 5,43 i 5,60 nie można było oddzielić. Próbkę otrzymaną z surowca o pH 5,66 charakteryzowały cechy zbliżone do próbek otrzymanych z surowca o pH 5,31, 5,42, 5,43, 5,60 i 5,51.

Wyliczono współczynnik korelacji między BI produktów pieczonych w przypadku obydwu porównywanych warstw (powierzchniowej i wewnętrznej). Wartość tego współczynnika była zbliżona do 0, co oznaczało, że brązowienie warstw powierzchniowych i wewnętrznych zachodziło inaczej.

Wpływ pH i składu surowcowego na teksturę modelowych pieczonych produktów mięsnych

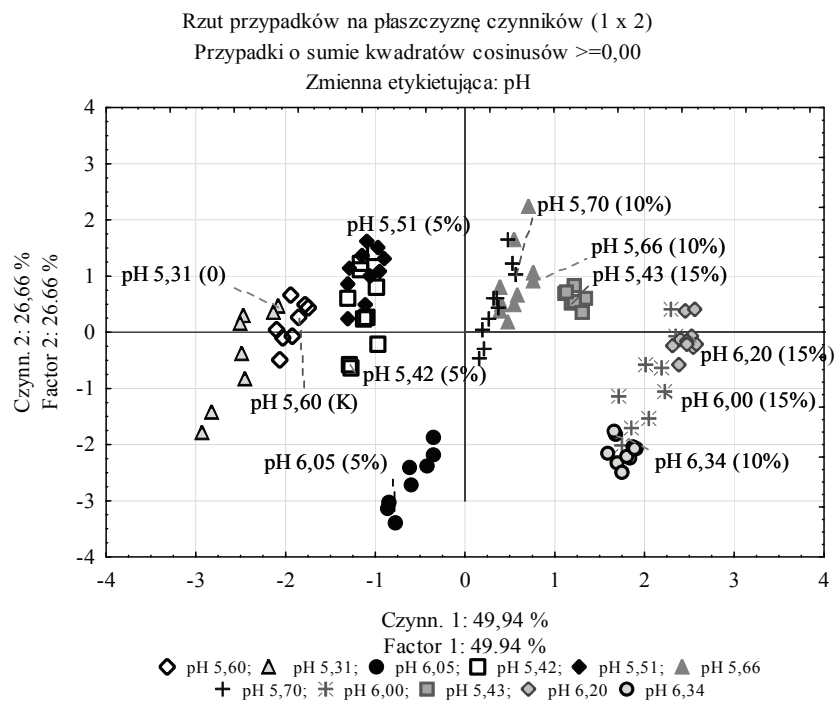
Wykazano, że pH początkowe surowca mięsnego istotnie wpływało na siłę cięcia modelowego produktu po upieczeniu ($p < 0,05$). Wpływ na tę zmienną wykazywał także udział wieprzowiny oraz wołowiny w próbkach produktów modelowych (w przypadku obu zmiennych $p = 0$). Przyczyny zmienności tekstury mięsa pieczonego w zależności od pH surowca są złożone. Uważa się, że są one związane m.in. ze zdolnością białek do zatrzymywania wody, co z kolei jest uzależnione od pH [1, 11, 13, 21]. Wykazano, że dodatek kwasów organicznych do mięsa indukuje uwodnienie białek mięśniowych i tkanki łącznej, przyspiesza proteolizę białek i ich mięknięcie oraz powoduje większą wodochłonność kolagenu podczas obróbki termicznej [14, 21]. W niniejszej pracy nie badano tych zmiennych.

Wpływ barwy surowca na cechy tekstury modelowych produktów pieczonych wyrażone siłą cięcia

Badając współczynniki korelacji między wartościami barwy czerwonej surowca a siłą potrzebną do przecięcia mięsa po pieczeniu wykazano, że zależność ta była istotna, ale słaba ($r = 0,22$). Wartości L^* i b^* , charakteryzujące barwę, nie miały znaczenia, co może być związane ze zmianami Mb, które są ściśle skorelowane z wartością parametru a^* . Fakt ten tłumaczy niska wartość współczynnika korelacji ($r = 0,22$).

Wszystkie istotne zmienne, tzn. siła cięcia, pH modelowych wyrobów z mielonego surowca mięsnego, udział mięsa wieprzowego i wołowego w produktach modelo-

wych i wartość parametru barwy a^* poddano analizie czynnikowej. Uzyskano 3 czynniki, które łącznie wyjaśniały 91,16 % ogólnej wariancji. Z czynnikiem 1. (49,94 % wariancji) były związane: udział mięsa wieprzowego i wołowego w modelowych produktach oraz pH. Z czynnikiem 2., który wyjaśniał 26,66 % wariancji, związany był parametr charakteryzujący barwę a^* , natomiast z czynnikiem 3. – siła cięcia niezbędna do przecięcia modelowego produktu pieczonego (14,56 %). Zmienne te poddano klasyfikacji cech metodą PCA (rys. 3).



Rys. 3. Różnice cech jakościowych modelowych produktów pieczonych uwzględniające: udział mięsa wieprzowego i wołowego w produktach modelowych, pH modelowych surowców mięsnych, wartość a^* charakteryzująca barwę surowców oraz siłę cięcia niezbędną do przecięcia modelowego produktu pieczonego; jednakowe punkty oznaczają przypadki charakterystyczne dla tych samych próbek; zmiennymi grupującymi są pH i udział wołowiny w układach modelowych (5, 10, 15 %).

Fig. 3. Differences between qualitative features of model roasted products including: content of pork and beef meat in model products, pH of model roasted products, a^* value representing colour of raw materials, and shear force necessary to cut model roasted product; the same points denote cases being distinctive for the same samples; pH and content of beef meat in model setups (5, 10, 15 %) are grouping variables.

Analiza rozrzutu poszczególnych przypadków wskazuje, że cechy charakteryzujące dwie próbki modelowych produktów pieczonych, otrzymane z surowca: o pH 6,05

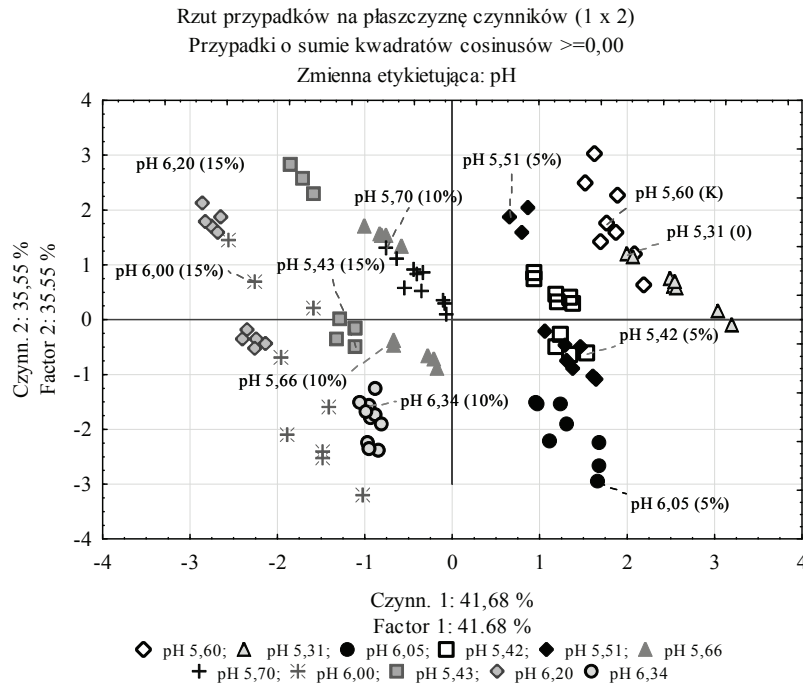
(z 5-procentowym udziałem wołowiny) oraz o pH 5,43 (z 15-procentowym udziałem wołowiny) były bardzo podobne. Zbliżonymi cechami charakteryzowały się również próbki produktów pieczonych otrzymanych z surowca o pH 6,00 i 6,20 (z 15-procentowym udziałem wołowiny), o pH 5,66 i 5,70 oraz o pH 5,42 i 5,51. Odróżnić można było cechy próbki przygotowanej tylko z mięsa wieprzowego (pH 5,31 i pH 5,60) od próbek zawierających dodatek mięsa wołowego. Po przeprowadzeniu analizy wykazano, że w zależności od: początkowego pH surowca mięsnych produktów modelowych, nasycenia barwy czerwonej (wartość parametru a^*), udziału wieprzowiny i wołowiny w produkcie oraz siły potrzebnej do przecięcia produktu pieczonego, uzyskuje się różne cechy jakościowe, które można klasyfikować i porównywać.

Badanie zależności między stopniem zbrązowienia modelowych produktów pieczonych a siłą cięcia

Wiedząc, że zmiany pH surowca i barwa surowca wpływały na stopień zbrązowienia modelowych produktów pieczonych oraz na siłę potrzebną do ich przecięcia, przypuszczano, że wskaźnik BI może być również ściśle związany z siłą cięcia. Jednak współczynniki korelacji wskazujące na zależność między siłą cięcia a wskaźnikiem BI, charakteryzującym warstwy zewnętrzne i wewnętrzne produktów pieczonych nie były statystycznie istotne. Wykonano więc analizę korelacji między pojedynczymi wyróżnikami barwy produktów pieczonych a siłą cięcia. Uzyskano istotne, przeciętne wartości współczynników r , które w przypadku wartości charakteryzujących barwę warstw zewnętrznych (powierzchni) wyrażoną parametrami L^* i b^* w powiązaniu ze wskaźnikiem BI wynosiły odpowiednio: $r = -0,44$ i $r = -0,36$, a w odniesieniu do warstw wewnętrznych modelowych produktów $r = -0,39$. Przeprowadzono również analizę czynnikową następujących zmiennych: udziału mięsa wieprzowego i wołowego, pH surowych produktów modelowych, siły cięcia oraz wartości L^* i b^* charakteryzujących cechy warstw powierzchniowych modelowych produktów pieczonych. Wszystkie zmienne okazały się istotne; uzyskano 3 czynniki, które łącznie wyjaśniały 89,37 % ogólnej wariancji. Czynniki 1. związany był z cechami surowca (udziałem mięsa wieprzowego i wołowego w układzie) oraz pH tego układu surowców i wyjaśniał 41,68 % ogólnej wariancji, czynnik 2. charakteryzował barwę modelowego produktu pieczonego, natomiast czynnik 3. odpowiadał sile cięcia. Czynniki 2. i 3. wyjaśniały odpowiednio 35,55 i 12,14 % wariancji. Zmienne te poddano analizie metodą PCA, aby sklasyfikować cechy poszczególnych przypadków (rys. 4).

Metodą PCA wykazano, że zupełnie różnymi cechami charakteryzowały się warstwy zewnętrzne modelowych produktów pieczonych otrzymanych z surowca o najwyższym pH (6,34) oraz o pH 6,05. Pierwsze z wymienionych zawierały 10-, a drugie 5-procentowy dodatek wołowiny w surowym produkcie modelowym. Próbkę o pH

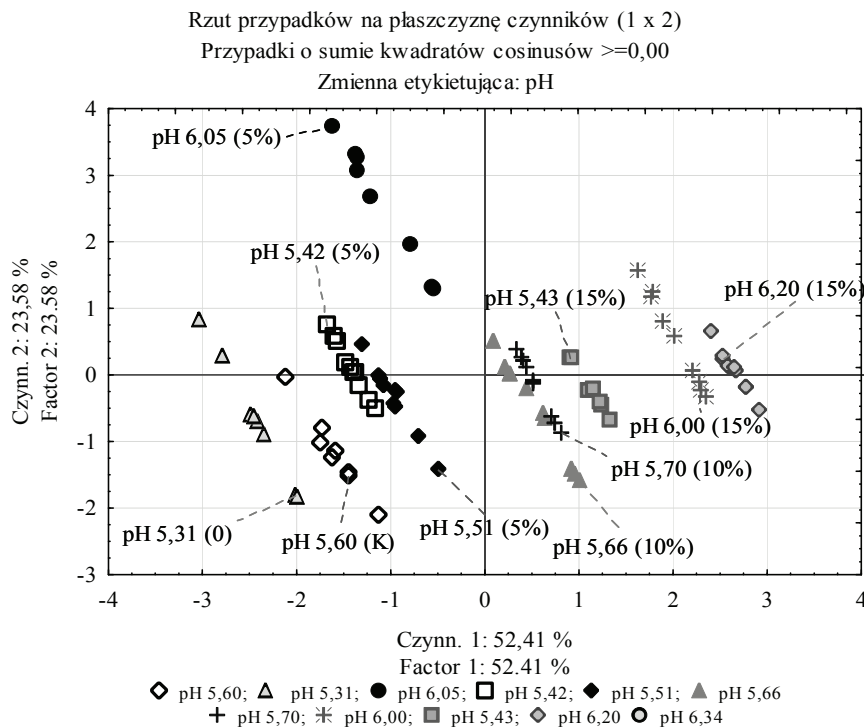
6,00 i 6,20 (w obu przypadkach udział wołowiny w układzie surowcowym wynosił 15 %) charakteryzowały się podobnymi cechami.



Rys. 4. Klasyfikacja cech jakościowych warstw zewnętrznych modelowych produktów pieczonych w zależności od: udziału mięsa wieprzowego i wołowego w produkcie modelowym, początkowego pH surowca, siły cięcia oraz wartości L^* i b^* warstw zewnętrznych produktów pieczonych.

Fig. 4. Classification of qualitative features of external layers of model roasted products depending on: contents of pork and beef meat in model product, initial pH, shear force of raw material, and L^* and b^* values of external layers of roasted products.

Analogicznie zbadano zależności między udziałem mięsa wieprzowego i wołowego w produkcie modelowym, ich pH, siłą cięcia potrzebną do przecięcia produktu upieczonego oraz jasnością (L^*) warstw wewnętrznych produktów po upieczeniu. Wszystkie zmienne były istotne. Otrzymano trzy czynniki, które łącznie wyjaśniały 91,86% ogólnej wariancji. Czynn timer 1. był skorelowany z cechami surowca, tj z udziałem mięsa wieprzowego i wołowego w produkcie modelowym oraz pH surowca. Wyjaśniał on 52,41 % ogólnej wariancji. Czynn timer 2. był związany z siłą cięcia (23,58 % wariancji), a czynn timer 3. - z jasnością barwy (L^*) warstwy wewnętrznej modelowych produktów pieczonych (15,87 % ogólnej wariancji). Klasyfikację cech warstw wewnętrznych modelowych produktów pieczonych metodą PCA przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Różnice między cechami jakościowymi warstw wewnętrznych modelowych produktów pieczonych, związane ze składem surowcowym (udział mięsa wieprzowego i wołowego w produkcie modelowym), pH surowca, siłą cięcia potrzebną do przecięcia produktu pieczonego i wartością L^* charakteryzującą jasność barwy warstw wewnętrznych produktów pieczonych; przypadki pogrupowano według różnego pH surowca i udziału wołowiny w modelowych próbkach (5, 10, 15 %).

Fig. 5. Differences between qualitative features of inner layers of model roasted products correlated with composition of raw material (content of pork and beef meat in model product), pH of raw material, shear force necessary to cut model roasted product, and L^* value representing colour brightness of inner layers in roasted products; cases were grouped according to various pH of raw material and content of beef in model samples (5, 10, 15 %).

Na podstawie analizy cech charakteryzujących warstwę wewnętrzną modelowych produktów pieczonych stwierdzono, że próbki otrzymane z surowców o pH 5,42 i 5,51 (z 5-procentowym dodatkiem mięsa wołowego w produkcie modelowym) oraz próbki o pH 5,66 i 5,70 (z 10-procentowym dodatkiem wołowiny) były do siebie zbliżone.

Wnioski

1. W zależności od pH modelowego produktu złożonego z mielonego mięsa wieprzowego i wołowego, parametrów charakteryzujących barwę tego układu: jasności (L^*) i nasycenia barwy żółtej (b^*), uzyskiwano różne wartości wskaźnika zbrą-

- zowienia (BI) warstw powierzchniowych (zewnątrznych) modelowych produktów pieczonych, niezależnie od udziału mięsa wieprzowego i wołowego.
2. Wartości BI, charakteryzujące cechy warstw wewnętrznych modelowych produktów pieczonych, zależały istotnie od pH surowca i wartości charakteryzujących barwę modelowego produktu z mięsa surowego a^* i b^* , nie zależały natomiast od udziału mięsa wieprzowego i wołowego w produkcie modelowym. Brązowienie warstw wewnętrznych, zachodzące podczas pieczenia badanych produktów modelowych, różniło się istotnie od brązowienia charakterystycznego dla warstw zewnętrznych (powierzchni modelowych produktów pieczonych).
 3. Siła cięcia potrzebna do przecięcia modelowego produktu pieczonego zależała od cech surowców, tj. pH modelowego produktu z surowego mięsa mielonego oraz stopnia jego nasycenia barwą czerwoną (a^*), co było związane z udziałem mięsa wołowego i wieprzowego w układzie surowcowym.
 4. Siła cięcia potrzebna do przecięcia modelowego produktu pieczonego nie zależała od stopnia zbrązowienia warstwy powierzchniowej i wewnętrznej modelowych produktów pieczonych, była natomiast skorelowana z jasnością barwy (L^*) produktu pieczonego i stopniem nasycenia barwą żółtą (b^*) w przypadku warstwy zewnętrznej oraz z jasnością barwy (L^*) wewnętrznej produktu pieczonego.
 5. Siła cięcia potrzebna do przecięcia modelowego produktu pieczonego determinowana udziałem wołowiny w układzie modelowym, pH oraz składową barwy a^* surowców była skorelowana z parametrami L^* i b^* warstw powierzchniowych modelowego produktu pieczonego oraz z parametrem L^* charakteryzującym warstwy wewnętrzne modelowych, pieczonych produktów mięsnych, nie była natomiast skorelowana ze stopniem zbrązowienia wyrażonym wskaźnikiem BI.
 6. Udział mielonego mięsa wieprzowego i wołowego w modelowym układzie surowcowym kształtował cechy tekstury produktów otrzymanych po procesie pieczenia.
 7. Badanie zależności między cechami charakteryzującymi produkt surowy i produkt poddany pieczeniu umożliwia wytwarzanie wyrobów o znanych i kontrolowanych cechach barwy i tekstury.

Badania sfinansowano z funduszy na działalność statutową Katedry Żywności Funkcjonalnej i Towaroznawstwa Wydziału Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji SGGW w Warszawie.

Literatura

- [1] Aktaş N., Aksu M.I., Kaya M.: The effect of organic acid marination on tenderness, cooking loss and bound water content of beef. *J. Muscle Foods*, 2003, **14**, 181-194.
- [2] Aktaş N., Kaya, M.: The influence of marinating with weak organic acids and salts on the intramuscular connective tissue and sensory properties of beef. *Eur. Food Res. Technol.*, 2001, **213**, 88-94.


- [3] Biller E.: Nieenzymatyczne brązowienie w zależności od obróbki wstępnej. Zesz. Prob. Post. Nauk Roln., 2010, **546**, 29-34.
- [4] Biller E.: Studia nad brązowaniem nieenzymatycznym i kształtowaniem cech smakowo-zapachowych w warunkach modelowych i w mięsie pieczonym. Wyd. SGGW, Warszawa 2011.
- [5] Biller E.: Właściwości przeciwutleniające związków nieenzymatycznego brązowienia. Post. Tech. Przetw. Spoż., 2010, **2**, 30-32.
- [6] Borgen E., Solyakov A., Skog K.: Effects of precursor composition and water on the formation of heterocyclic amines in meat model systems. Food Chem., 2001, **74**, 11-19.
- [7] Faustman C., Sun Q., Mancini R., Suman S.P.: Myoglobin and lipid oxidation interactions: Mechanistic bases and control. Meat Sci., 2010, **86**, 86-94.
- [8] Friedrich L., Siró I., Dalmadi I., Horváth K., Ágoston R., Balla Cs.: Influence of various preservatives on the quality of minced beef under modified atmosphere at chilled storage. Meat Sci., 2008, **79**, 332-343.
- [9] Hoffman L.C., Kroucamp M., Manley M.: Meat quality characteristics of springbok (*Antidorcasmaur supialis*): Sensory meat evaluation as influence by age, gender and production region. Meat Sci., 2007, **76**, 774-778.
- [10] Hunt M.C., Sorheim O., Slinde E.: Color and heat denaturation of myoglobin forms in ground beef. J. Food Sci., 1999, **64**, 847-851.
- [11] Jehlíková J., Pipek P., Staruch L.: The influence of ante-mortem treatment on relationship between pH and tenderness of beef. Meat Sci., 2008, **80**, 870-874.
- [12] Jose C.G., Pethick D. W., Jacob R.H., Gardner G.E.: CT scanning carcasses has no detrimental effect on the colour stability of *m. longissimus dorsi* from beef and sheep. Meat Sci., 2009, **81**, 183-187.
- [13] Ke Sh., Huang Y., Decker E.A., Hultin H.O.: Impact of citric acid on the tenderness, microstructure and oxidative stability of beef muscle. Meat Sci., 2009, **82**, 113-118.
- [14] Medyński A., Pospiech E., Kniat R.: Effect of various concentrations of lactic acid and sodium chloride on selected physico-chemical meat traits. Meat Sci., 2000, **55**, 285-290.
- [15] Meynier A., Mottram D.S.: The effect of pH on the formation of volatile compounds in meat-related model system. Food Chem., 1995, **52**, 361-366.
- [16] Mohammadi A., Rafiee Sh., Emam-Djomeh Z., Keyhani A.: Kinetic models for colour changes in kiwifruit slices during hot air drying. World J. Agric. Sci., 2008, **4** (3), 376-383.
- [17] Monti S.M., Bailey R.G., Ames J.M.: The influence of pH on the non-volatile reaction products of aqueous Maillard model systems by HPLC with diode array detection. Food Chem., 1998, **62** (63), 369-375.
- [18] Mottram D.S.: Flavour formation in meat and meat products: a review. Food Chem., 1998, **62** (4), 415-424.
- [19] Pospiech E., Borzuta K.: Cechy surowcowe a jakość mięsa. Roczn. Inst. Przem. Mięś. Tłuszcz., 1998, **35** (1), 7-33.
- [20] Ramírez M.R., Morcuende D., Estévez M., Cava R.: Effects of the type of frying with culinary fat and refrigerated storage on lipid oxidation and colour of fried pork loin chops. Food Chem., 2004, **88**, 85-94.
- [21] Sawyer J.T., Apple J.K., Johnson Z.B.: The impact of lactic acid concentration and sodium chloride on pH, water-holding capacity, and cooked color of injection-enhanced dark-cutting beef. Meat Sci., 2008, **79**, 317-325.
- [22] Strzyżewski T., Bilka A., Krysztofiak K.: Zależność pomiędzy wartością pH mięsa a jego barwą. Nauka Przyr. Technol., 2008, **2** (2), 1-9.
- [23] Sumaya-Martinez M.T., Thomas S., Linard B., Binet A., Guerard F.: Effect of Maillard reaction conditions on browning and antiradical activity of sugar-tuna stomach hydrolysate model system. Food Res. Int., 2005, **38**, 1045-1050.

- [24] Zhang S.X., Farouk M.M., Young O.A., Wieliczko K.J., Podmore C.: Functional stability of frozen normal and high pH beef. *Meat Sci.*, 2005, **69**, 765-772.

EFFECT OF SELECTED PARAMETERS OF RAW MATERIAL ON BROWNING INDEX AND TEXTURE OF MODEL PRODUCT OF ROASTED MINCEMEAT

S u m m a r y

In the research study, the effect was determined of selected parameters of raw pork-beef mincemeat (in model setups), i.e. of pH, contents of pork and beef meat, and colour of raw products, on the degree of Browning Index (BI) of the surface and inner layers, as well as on the shear force necessary to cut the model roasted product. The following model products were prepared using mincemeat: 0 – pork meat having a natural pH value (5.31); K –pork meat having a standardized pH value (5.60); samples of pork-beef meat mix with the per cent content of beef meat being 5, 10, and 15 % of the mix. In the model raw samples, the pH value was determined and the colour ($L^*a^*b^*$) was assessed. The meat samples were roasted in a HD4454/A gastronomic roaster by Phillips Co., at 185 ± 5 °C, during a 30 min. period. The colour of the external surface and inner layers of the roasted model products was assessed, and the shear [N/cm^2] was determined with the use of a Warner-Bratzler knife. Based on the parameters that characterised the colour of the roasted products, the Browning Index (BI) was calculated. It was found that the pH value and the colour parameters L^* (brightness) and b^* (saturation of the yellow) of raw meat significantly impacted the BI of the surface layers of roasted products, whereas the BI that characterized the inner layers depended on pH and the a^* and b^* colour parameters of the raw materials. The shear force depended on the content of beef meat in the model setup, pH, and the a^* component of the raw material prior to roasting; moreover, it was correlated with the L^* and b^* parameters of the surface layers of the model roasted product, as well as with the L^* parameter that characterized the inner layers of the model products; however, the shear force was not correlated with the Browning Index BI.

Key words: beef and pork mince meat, roasting, non-enzymatic browning, colour, BI Browning Index, texture 

ANNA MILCZAREK, MARIA OSEK, BOGUSŁAW OLKOWSKI,
BARBARA KLOCEK

PORÓWNANIE SKŁADU CHEMICZNEGO ŚWIEŻYCH I ZAMRAŻALNICZO PRZECHOWYWANYCH MIĘŚNI KURCZĄT BROJLERÓW ŻYWIANYCH MIESZANKAMI PASZOWYMI Z RÓŻNĄ ILOŚCIĄ OLEJU SOJOWEGO, LNIANEGO I WITAMINY E

Streszczenie

Materiał badawczy stanowiło 100 rozdrobionych próbek mięśni (po 50 próbek mięśni piersiowych i mięśni nóg) pochodzących z kurcząt brojlerów żywionych mieszankami paszowymi z różną ilością oleju sojowego, lnianego i witaminy E. W mięśniach oznaczano zawartość składników podstawowych i profil kwasów tłuszczowych frakcji lipidowej. Oznaczenia wykonano w materiale świeżym oraz w próbkach przechowywanych zamrażalniczo przez 10 miesięcy.

Wykazano istotny wpływ czasu przechowywania i stosowanych mieszanek na poziom tłuszczu surowego w analizowanych mięśniach. Dziesięciomiesięczny okres przechowywania wpłynął istotnie ($p \leq 0,01$) na profil kwasów tłuszczowych, zarówno lipidów mięśni piersiowych, jak i mięśni nóg. W porównaniu z próbkami świeżymi, w mięśniach zamrażalniczo składowanych (obu grup) zmniejszył się udział nasyconych kwasów tłuszczowych i równocześnie wzrósł udział kwasów nienasyconych, co wskazuje, że czas przechowywania mięśni nie spowodował zmniejszenia ich wartości odżywczej. W mięśniach kurcząt doświadczalnych stwierdzono więcej pożądanego kwasu linolenowego (C18:3), a jego ilość była tym większa, im więcej było w mieszankach paszowych oleju lnianego i witaminy E. Najkorzystniejszy stosunek PUFA n-6 do PUFA n-3 stwierdzono w mięśniach (świeżych i mrożonych) kurcząt brojlerów otrzymujących mieszanki natłuszczone mieszaniną oleju sojowego i lnianego w równym udziale po 3 % oraz zawierających $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ witaminy E.

Słowa kluczowe: kurczęta brojlery, mięśnie piersiowe, mięśnie nóg, kwasy tłuszczowe, olej sojowy, olej lniany, witamina E

Wprowadzenie

Oleje roślinne, bogate w długołańcuchowe kwasy tłuszczowe (linolowy, α -linolenowy), po dodaniu do paszy skutecznie modyfikują skład kwasów tłuszczo-

Dr inż. A. Milczarek, prof. dr hab. M. Osek, dr hab. B. Olkowski, prof. dr hab. B. Klocek, Katedra Żywności Zwierząt i Gospodarki Paszowej, Wydz. Przyrodniczy, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce

wych frakcji lipidowej produktów drobiowych [4, 18, 19, 20, 22]. Spośród wszystkich olejów roślinnych olej lniany jest najbogatszy w pożądane wielonienasycone kwasy tłuszczowe, a zwłaszcza kwas α -linolenowy (C18:3, n-3), który jest prekursorem kwasów eikozapentaenowego (EPA – C20:5) i dokozaheksaenowego (DHA – C20:6), niezbędnych do prawidłowego rozwoju oraz utrzymania zdrowia człowieka [10]. W oleju lnianym stosunek kwasów z rodziny n-6 do n-3 wynosi 1 : 0,5, a w oleju sojowym, stosowanym najczęściej do natłuszczania mieszanek paszowych dla drobiu, wynosi on około 10 : 1 [13, 19, 26]. Zwiększenie poziomu wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) w lipidach mięśni przez wprowadzenie do mieszanek dla kurcząt brojlerów oleju bogatego w te kwasy (np. oleju lnianego) zwiększa jednak podatność tłuszczów na utlenianie w trakcie przechowywania [11, 14, 15]. Aby zapobiec tym procesom, do mieszanek wzbogaconych w wielonienasycone kwasy tłuszczowe wprowadza się przeciwutleniacze np. witaminę E. Według zaleceń Smulikowskiej i Rutkowskiego [23] w 1 kg paszy dla kurcząt brojlerów powinno być 35 mg witaminy E w mieszance Starter i 40 mg tej witaminy w mieszance Grower.

Przeprowadzone badania miały na celu porównanie składu chemicznego mięśni rozdrobnionych świeżych i zamrażalniczo przechowywanych, pochodzących z kurcząt żywionych mieszankami z różnym udziałem oleju sojowego, lnianego oraz witaminy E.

Material i metody badań

Materiałem badawczym były mięśnie piersiowe i mięśnie nóg (z ud i podudzi) pochodzące z kurcząt brojlerów ROSS 308, z 5 grup żywieniowych (K, D-1, D-2, D-3, D-4). Przez pierwsze 3 tygodnie kurczęta doświadczalne żywiono mieszankami typu Starter (12,69 MJ EM, 224 g białka ogólnego, 12,5 g lizyny), a przez kolejne 3 tygodnie mieszankami Grower (12,95 MJ EM, 202 g białka ogólnego, 11,4 g lizyny). Mieszanki sporządzano we własnym zakresie z surowców zakupionych w wytwórni pasz (z wyjątkiem oleju lnianego), położonej w województwie mazowieckim. Olej lniany uzyskano z nasion zakupionych w centrali nasiennej, które poddano tłoczeniu na zimno (temp. do 70 °C). W skład mieszanek (Starter i Grower) wchodziły takie same surowce: pszenica i kukurydza (1 : 1), poekstrakcyjna śruta sojowa, premiks (Starter/Grower) oraz dodatki paszowe. Czynnikiem różnicującym mieszanki poszczególnych grup były dodatki oleju sojowego, lnianego oraz witaminy E, które stosowano w ilości [w kg mieszanki]:

- K – próba kontrolna: 60 g oleju sojowego + 45 mg witaminy E w mieszance Starter; 40 mg witaminy E w mieszance Grower (ilość z premiksu);
- D-1 – 40 g oleju sojowego + 20 g oleju lnianego + 100 mg witaminy E;
- D-2 – 30 g oleju sojowego + 30 g oleju lnianego + 150 mg witaminy E;
- D-3 – 20 g oleju sojowego + 40 g oleju lnianego + 200 mg witaminy E;

– D-4 – 60 g oleju lnianego + 250 mg witaminy E.

Duży (ponad 55 % sumy kwasów) udział kwasu linolenowego w oleju lnianym powoduje, że jest on podatny na utlenianie, dlatego do mieszanek doświadczalnych wprowadzano większą ilość witaminy E, jako naturalnego przeciwutleniacza. Przyjęto zasadę, że w miarę zwiększania udziału oleju lnianego i zmniejszania udziału oleju sojowego w mieszankach zwiększano w nich proporcjonalnie (o 50 mg) poziom witaminy E.

Po zakończeniu odchowu kurcząt z każdej grupy żywieniowej wybierano po 5 kurtek i 5 kogutów (w celu wyeliminowania czynnika zmienności, jakim jest płeć) o masie ciała zbliżonej do wartości średniej ptaków danej płci w grupie. Kurczęta ubijano przez dekapitację, skubano i patroszono. Po 24 h chłodzenia w temp. 0 - 4 °C z każdej tuszki preparowano mięśnie piersiowe i mięśnie nóg, które następnie oddzielnie rozdrabniano w wilku laboratoryjnym o średnicy oczek siatki 2,7 mm. Rozdrabnianie mięśni stosowano w celu ujednoczenia próbek. Dzięki temu badania chemiczne wykonywano w jednorodnych próbkach, różnicowanych jedynie założonymi czynnikami technologicznymi. Po rozdrobnieniu każdą próbkę dzielono na 2 części. Pierwszą grupę (50 próbek) analizowano w stanie świeżym. Drugą (50 próbek) przechowywano przez 10 miesięcy w temp. -22 °C w szczelnie zamkniętych torebkach foliowych przeznaczonych do zamrażalniczego przechowywania produktów spożywczych. Po okresie przechowywania zamknięte w torebkach foliowych próbki wyjmowano z zamrażarki i przekładano do chłodziarki (temp. 4 °C) na 24 h w celu ich rozmrożenia. Zarówno w próbkach świeżych, jak i po zamrażalniczym przechowywaniu oznaczano (w 3 powtórzeniach) zawartość składników podstawowych według AOAC [1] oraz skład i udział poszczególnych kwasów tłuszczowych. Skład kwasów tłuszczowych w lipidach mięśni, jak też w stosowanych olejach oznaczano metodą chromatografii gazowej estrów metylowych. Używano chromatografu gazowego CHROM-5 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizujący (powietrze – wodór). Zastosowano kolumnę szklaną o długości 2,5 m z wypełnieniem Silar 5 CP. Temp. komory nastrzykowej i detektora wynosiła 250 °C, a kolumny 192 °C. Jako gazu nośnego używano azotu, którego przepływ wynosił 30 ml na min.

Wyniki opracowano statystycznie za pomocą dwuczynnikowej analizy wariancji, a w celu stwierdzenia istotności różnic między wartościami średnimi głównych składowych zmienności zastosowano test Tukeya [24].

Wyniki i dyskusja

Skład kwasów tłuszczowych olejów roślinnych jest uzależniony m.in. od: rodzaju surowca, sposobu pozyskania oleju, czasu i warunków przechowywania. Zastosowany w doświadczeniu olej lniany (tab. 1), wyprodukowany we własnym zakresie, zawierał ponad 72 % niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (linolowy i linoleno-

wy). Z tej sumy ponad 55 % stanowił kwas linolenowy (C18:3 n-3) i była to ilość z przedziału 50 - 58,35 %, który jest podawany także przez innych autorów [6, 13, 18]. W oleju sojowym było stosunkowo mało tego kwasu (4,69 %), chociaż jego ilość może wynosić nawet 11 % sumy wszystkich kwasów [5, 12].

Tabela 1

Profil kwasów tłuszczowych w olejach roślinnych [% sumy kwasów tłuszczowych].

Profile of fatty acids in plant oils [% of total of fatty acids].

Wyszczególnienie / Itemisation	Olej / Oil	
	Sojowy / Soybean	Lniany / Linseed
C14:0	0,04	0,02
C16:0	10,81	4,56
C16:1	0,04	0,02
C18:0	2,43	2,86
C 18:1	23,57	20,11
C18:2 (n-6)	57,83	16,46
C18:3 (n-3)	4,69	55,68
C20:0	0,16	0,07
C20:1	0,15	0,07
C20:2	0,05	0,01
C22:0	0,16	0,05
Inne / Others	0,07	0,09
Nasycone / Saturated (SFA)	13,60	7,56
Nienasycone / Unsaturated (UFA)	86,33	92,35
jednonienasycone / monounsaturated (MUFA)	23,76	20,20
wielonienasycone / polyunsaturated (PUFA)	62,57	72,15
Neutralne i hipocholesterolemiczne Neutral and hipocholesterolemic fatty acids (DFA)	88,76	95,21
Hipercholesterolemiczne Hypercholesterolemic fatty acids (OFA)	10,85	4,58
PUFA n-6 / n-3	12,33	0,30

DFA (UFA + C18:0); OFA (C14:0 + C16:0)

Zamrażalnicze przechowywanie próbek przez 10 miesięcy nie miało istotnego wpływu na zawartość w nich suchej masy, związków mineralnych w postaci popiołu surowego i białka ogólnego (tab. 2). Wykazano jedynie zwiększenie zawartości tłuszczu surowego w próbkach mięśni nóg ($p \leq 0,01$). Zawartość tłuszczu w próbkach obu analizowanych mięśni zależała natomiast w sposób istotny ($p \leq 0,01$) od rodzaju stosowanych mieszanek paszowych. Najmniej tego składnika stwierdzono w próbkach mięśni piersiowych kurcząt żywionych mieszanką zawierającą 20 g oleju sojowego,

Tabela 2

Zawartość składników podstawowych w mięśniach kurcząt brojlerów [%].
Content of basic nutrients in muscles of broiler chickens [%].

Wyszczególnienie Itemisation	Grupa / Group										SEM	Wpływ Effect		
	A1					A2						P	M	P/M
	K	D-1	D-2	D-3	D-4	K	D-1	D-2	D-3	D-4				
Mięśnie piersiowe / Breast muscles														
Sucha masa Dry matter	25,80	25,89	25,89	25,65	25,94	25,90	26,06	25,60	25,64	25,97	0,348	ns	ns	ns
Związki mineralne Mineral compounds	1,19	1,19	1,18	1,23	1,21	1,16	1,14	1,20	1,22	1,19	0,022	ns	**	ns
Białko ogólne Total protein	23,19	23,70	22,94	23,15	23,50	22,78	23,50	22,88	23,23	23,31	0,264	ns	**	ns
Tłuszcz surowy Crude fat	1,23	1,06	1,75	1,05	1,29	1,74	1,34	1,54	1,13	1,13	0,174	ns	**	*
Mięśnie nóg / Leg muscles														
Sucha masa Dry matter	26,49	26,84	26,02	25,65	25,85	26,35	25,88	26,33	25,52	26,54	0,405	ns	*	ns
Związki mineralne Mineral compounds	1,07	1,06	1,08	1,09	1,08	1,11	1,07	1,05	1,07	1,03	0,018	ns	ns	*
Białko ogólne Total protein	19,81	19,19	19,32	19,57	19,22	19,42	19,24	18,83	19,45	19,17	0,264	ns	*	ns
Tłuszcz surowy Crude fat	4,93	5,42	4,83	4,46	5,10	5,73	5,45	6,15	4,78	6,35	0,341	**	**	*

Objaśnienia: / Explanatory notes:

n = 10; ** – $p \leq 0,01$; * – $p \leq 0,05$; ns – $p > 0,05$;

A1 – wyniki analizy próbek mięśni świeżych / analysis results of fresh muscle samples; A2 – wyniki analizy próbek mięśni zamrażalniczo przechowywanym / analysis results of frozen-stored muscle samples;

P – przechowywanie / storage; M – rodzaj mieszanki / mixture kind.

40 g oleju lnianego oraz 200 mg witaminy E w 1 kg paszy (D-3), a najwięcej ($p \leq 0,01$) w próbkach mięśni piersiowych ptaków z grupy D-2. Również w próbkach mięśni nóg kurcząt z grupy D-3 było najmniej tłuszczu, niezależnie czy było to mięso świeże, czy przechowywane zamrażalniczo. W konsekwencji stwierdzono statystycznie istotną ($p \leq 0,05$) interakcję przechowywania oraz rodzaju mieszanki w przypadku zawartości tłuszczu surowego w próbkach obu analizowanych mięśni. Zawartość białka w próbkach była ściśle związana z zawartością tłuszczu. Im więcej było tłuszczu, tym mniej białka w obu rodzajach mięśni. Jedynie rodzaj mieszanki paszowej wpływał w sposób istotny na zawartość tych składników.

Według Zelenki i wsp. [27] dodatek (1, 3, 5 i 7 %) oleju lnianego do mieszanek paszowych dla kurcząt brojlerów nie wpływa na zawartość tłuszczu surowego w obu grupach mięśni, ale znaczna jego ilość (7 %) wpływa istotnie ($p \leq 0,05$) na zmniejszenie zawartości białka w mięśniach piersiowych. Osek i wsp. [18] wskazują na istotny wpływ rodzaju oleju, którym natłuszcza się mieszanki dla kurcząt, na zawartość tłuszczu w mięsie, bowiem zarówno w mięśniach piersiowych, jak i w mięśniach nóg kurcząt żywionych mieszanką natłuszczoną olejem lnianym stwierdzono mniej tego składnika niż w mięśniach ptaków żywionych mieszanką z olejem rzepakowym lub sojowym.

Po 10 miesiącach zamrażalniczego przechowywania próbek mięśni kurcząt stwierdzono istotne zmiany profilu kwasów tłuszczowych frakcji lipidowej (tab. 3). Uzyskane w badaniach własnych wyniki dotyczące zmniejszenia ($p \leq 0,01$) zawartości kwasu palmitynowego (C16:0) i zwiększenia ($p \leq 0,05$) kwasu stearynowego (C18:0) tylko w mięśniach piersiowych i arachidonowego (C20:4) w obu mięśniach są zbieżne z danymi Koreleskiego i Świątkiewicza [11].

Po przeanalizowaniu wpływu rodzaju mieszanki paszowej na profil kwasów tłuszczowych w próbkach mięśni piersiowych stwierdzono, że mięśnie kurcząt żywionych paszą zawierającą olej lniany i zwiększoną dawkę witaminy E cechowały się mniejszą ($p \leq 0,01$) zawartością nasyconych kwasów tłuszczowych oraz większym udziałem ($p \leq 0,01$) kwasów nienasyconych we frakcji lipidowej tych mięśni. Proporcjonalnie do wzrostu udziału oleju lnianego i witaminy w mieszankach paszowych zwiększała się ilość nienasyconych kwasów tłuszczowych, a malała nasyconych. Ponadto, zastąpienie w mieszankach większej ilości (40 lub 60 g) oleju sojowego olejem lnianym wpłynęło na zmniejszenie w lipidach mięśni piersiowych zawartości kwasów: oleinowego (C18:1) i linolowego (C18:2), a zwiększenie – α -linolenowego (C18:3 n-3). W porównaniu z kurczętami otrzymującymi mieszanki z samym olejem sojowym lub tylko z 20 g oleju lnianego w paszy, różnica w profilu kwasów tłuszczowych frakcji lipidowej była statystycznie istotna ($p \leq 0,01$). Wyniki te korespondują z rezultatami uzyskanymi przez innych autorów [19, 21], którzy po wprowadzeniu oleju lnianego do mieszanek dla kurcząt rzeźnych stwierdzili w lipidach mięsa zwiększenie udziału

kwasów nienasyconych, a szczególnie kwasu α -linolenowego. Poziom tego kwasu w mięśniach zwiększał się w miarę zwiększenia udziału oleju lnianego w paszy.

Tabela 3

Udział najważniejszych kwasów tłuszczowych we frakcji lipidowej mięśni piersiowych [% sumy kwasów tłuszczowych].

Profile of fatty acids in lipid fraction of breast muscles [% of total of fatty acids].

Wyszczególnienie Itemisation	Grupa / Group										SEM	Wpływ Effect		
	A1					A2						P	M	P/ M
	K	D-1	D-2	D-3	D-4	K	D-1	D-2	D-3	D-4				
C14:0	0,06	0,08	0,08	0,11	0,09	0,20	0,22	0,18	0,19	0,18	0,015	**	ns	*
C16:0	22,77	21,62	21,86	22,49	18,91	19,87	19,68	18,64	18,74	17,51	0,977	**	**	ns
C18:0	5,81	4,89	4,90	5,60	4,74	6,00	5,80	5,97	6,35	5,60	0,433	**	*	ns
C18:1	30,90	31,01	30,98	29,30	29,26	30,64	30,41	29,46	28,38	27,86	0,741	**	**	ns
C18:2 (n-6)	37,01	34,42	32,22	30,96	25,71	37,46	33,28	32,25	30,34	25,87	0,932	ns	**	ns
C18:3 (n-3)	1,32	5,66	7,98	11,13	19,35	2,38	7,01	10,29	12,65	20,11	0,773	**	**	ns
C20:3 (n-3)	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01	0,06	0,07	0,07	0,10	0,10	0,013	**	ns	*
C20:4 (n-6)	0,51	0,22	0,26	0,22	0,09	0,87	0,66	0,58	0,68	0,38	0,101	**	**	ns
SFA	28,71	26,74	27,02	26,53	23,87	26,17	25,88	24,97	25,47	23,46	0,979	**	**	ns
UFA	71,18	73,15	72,88	73,18	75,99	73,64	73,96	74,82	74,32	76,34	0,977	**	**	ns
MUFA	32,26	32,78	32,36	30,82	30,80	32,69	32,79	31,50	30,43	29,78	0,828	ns	**	ns
PUFA	38,92	40,37	40,52	42,36	45,19	40,95	41,17	43,32	43,89	46,54	1,435	**	**	ns
PUFA n-6/n-3	27,59	6,10	4,05	2,80	1,33	15,71	4,79	3,17	2,43	1,30	1,081	**	**	**

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

Analogicznie jak w mięśniach piersiowych, po zamrażalniczym przechowywaniu próbek mięśni nóg (tab. 4) wykazano istotne ($p \leq 0,01$) zmniejszenie udziału kwasów tłuszczowych nasyconych (SFA), zwłaszcza kwasu palmitynowego (C16:0) i oleinowego (C18:1) we frakcji lipidowej. Zwiększył się natomiast udział wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) i kwasu mirystynowego (C14:0).

Tabela 4

Udział najważniejszych kwasów tłuszczowych we frakcji lipidowej mięśni nóg [% sumy kwasów tłuszczowych].

Profile of fatty acids in lipid fraction of leg muscles [% of total of fatty acids].

Wyszczególnienie Itemisation	Grupa / Group										SEM	Wpływ Effect		
	A1					A2						P	M	P/M
	K	D-1	D-2	D-3	D-4	K	D-1	D-2	D-3	D-4				
C14:0	0,06	0,07	0,12	0,22	0,17	0,18	0,19	0,17	0,19	0,15	0,017	**	**	**
C16:0	21,49	21,83	20,45	20,40	19,65	19,05	18,92	17,73	17,60	16,11	0,567	**	**	ns
C18:0	4,05	3,53	4,86	5,16	5,29	4,48	4,36	4,60	4,40	4,39	0,279	ns	**	**
C18:1	34,04	34,89	31,69	31,82	32,42	30,30	29,82	29,23	29,29	28,65	0,782	**	**	ns
C18:2 (n-6)	37,06	31,82	31,06	27,85	22,76	40,05	35,37	33,70	31,02	26,27	0,986	**	**	ns
C18:3 (n-3)	1,23	5,31	9,16	11,47	16,90	2,62	7,65	11,44	14,30	21,56	0,449	**	**	**
C20:3 (n-3)	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,06	0,07	0,07	0,05	0,05	0,011	**	ns	*
C20:4 (n-6)	0,10	0,04	0,07	0,10	0,09	0,42	0,49	0,29	0,35	0,26	0,048	**	*	**
SFA	25,65	25,49	25,52	25,88	25,25	23,81	23,57	22,59	22,29	20,81	0,653	**	**	*
UFA	74,23	74,42	74,37	73,97	74,61	75,93	76,19	77,19	77,60	78,98	0,663	**	**	*
MUFA	35,84	37,21	34,07	34,45	34,77	32,69	32,68	31,63	31,81	30,79	0,898	**	**	ns
PUFA	38,39	37,20	38,68	39,53	39,84	43,24	43,67	45,56	45,79	48,19	1,480	**	**	ns
PUFA n-6/n-3	29,97	5,99	3,39	2,43	1,35	15,10	4,65	2,95	2,19	1,23	0,764	**	**	**

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

Poziom kwasu oleinowego w lipidach zmniejszał się, a linolowego i linolenowego – zwiększał się w miarę wzrostu ilości oleju lnianego i witaminy E w mieszankach paszowych. Prawdopodobnie jest to rezultat przemian enzymatycznych, w wyniku których, według Calviello i wsp. [3], z kwasu oleinowego pod wpływem działania Δ^{12} -desaturazy powstaje kwas linolowy, który następnie pod wpływem Δ^{15} -desaturazy może być przekształcony w kwas α -linolenowy.

Obserwowane zmiany udziału kwasów tłuszczowych w lipidach mięśni nóg po zamrażalniczym przechowywaniu nie zawsze przebiegały tak, jak w lipidach mięśni piersiowych. Dotyczy to głównie jednonienasyconych kwasów tłuszczowych (MUFA),

których udział zmniejszył się istotnie, a w mięśniach piersiowych pozostał na zbliżonym poziomie. Może to być spowodowane różną zawartością i składem tłuszczu w obu analizowanych mięśniach. Na obniżenie poziomu MUFA, a zwiększenie udziału wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (zwłaszcza kwasu C18:3) we frakcji lipidowej mięśni nóg zamrażalniczo przechowywanych istotny wpływ miał także rodzaj mieszanek paszowych stosowanych w żywieniu kurcząt. Im więcej było w nich oleju lnianego i witaminy E, tym w lipidach mięśni nóg było więcej kwasu linolenowego. Podobnie Bou i wsp. [2] oraz Haug i wsp. [7] po zastosowaniu oleju lnianego w dietach kurcząt brojlerów stwierdzili zmniejszenie ilości MUFA, a zwiększenie ($p \leq 0,05$) kwasu linolenowego. Zwiększenie udziału kwasu α -linolenowego z rodziny n-3 w lipidach analizowanych mięśni jest zjawiskiem korzystnym, ponieważ prowadzi do zrównoważenia stosunku kwasów z rodziny n-6 do n-3, zawartych w diecie, który powinien wynosić (4 - 5) : 1, a zwykle jest znacznie większy – nawet (20 - 30) : 1. Z kwasu α -linolenowego powstają bowiem długołańcuchowe kwasy z rodziny n-3 (EPA i DHA), które zdaniem Naruszewicz i wsp. [16] są niezbędne do życia, jako główny składniki fosfolipidów błon komórkowych, stanowiący 36 % sumy kwasów tłuszczowych mózgu, siatkówki oka i plemników. Mają one także potwierdzone działanie przeciwnowotworowe [3, 9]. W celu zmniejszenia proporcji kwasów n-6 do n-3 w diecie człowieka zaleca się spożywanie 2 g kwasu α -linolenowego i 200 mg LC-PUFA n-3 na dobę [8, 25].

W przeprowadzonych badaniach własnych, najkorzystniejszy pod względem żywieniowym stosunek PUFA n-6 do PUFA n-3 stwierdzono w lipidach mięśni kurcząt, które żywiono mieszankami natłuszczonymi mieszaniną oleju sojowego i lnianego w równych ilościach (po 3 %) i dodatkiem 150 mg·kg⁻¹ witaminy E, natomiast najmniej korzystny – w lipidach mięśni ptaków grupy kontrolnej. Powyższe wyniki są zbieżne z uzyskanymi przez innych autorów, którzy stosowali różne dodatki tłuszczów, oceniając ich wpływ na profil kwasów tłuszczowych w mięśniach, skórze z tłuszczem podskórnym lub w tłuszczu sadelkowym [4, 17, 18].

Wnioski

1. Mięso kurcząt brojlerów, żywionych mieszankami z różnym udziałem oleju sojowego, lnianego i witaminy E, może być zamrażalniczo przechowywane przez 10 miesięcy bez ujemnego wpływu na jego wartość odżywczą mierzoną zawartością składników podstawowych oraz składem i udziałem kwasów tłuszczowych we frakcji lipidowej mięśni.
2. Sugeruje się wprowadzanie do mieszanek paszowych dla kurcząt brojlerów: 30 g oleju sojowego, 30 g oleju lnianego i 150 mg witaminy E w przeliczeniu na 1 kg paszy, gdyż wówczas uzyskuje się w lipidach mięsa najkorzystniejszy pod względem żywieniowym stosunek kwasów tłuszczowych PUFA n-6 do PUFA n-3.

Literatura

- [1] AOAC: Official Methods of Analysis. 15th Edition. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1990.
- [2] Bou R., Guardiola F., Barroeta A.C., Codony R.: Effect of dietary fat sources and zinc and selenium supplements on the composition and consumer acceptability of chicken meat. *Poultry Sci.*, 2005, **84** (7), 1129-1140.
- [3] Calviello G., Palozza P., Picionni F., Maggiano N., Frattucci A., Franceschelli P., Bartoli G.M.: Dietary supplementation with eicosapentaenoic and docosaxaenoic acid inhibits growth of Morris hepatocarcinoma 3924A in rats: effects of proliferation and apoptosis. *Inter. J. Cancer.*, 1998, **75**, 699-705.
- [4] Ferrini G., Baucells M.D., Esteve-Garcia E., Barroeta A.C.: Dietary polyunsaturated fat reduces skin fat as well as abdominal fat in broiler chickens. *Poultry Sci.*, 2008, **87** (3), 528-535.
- [5] Gordon M.H.: Oils and fats authentication. Ed. Jee M., Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2003.
- [6] Gunstone F.D.: Vegetable Oils, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Ed. Fereidoon Shahidi. John Wiley & Sons, Inc. 2005, pp. 213-267.
- [7] Haug A., Eich-Greatorex S., Bernhoft A., Wold J.P., Hetland H., Christophersen O.A., Sogn T.: Effect of dietary selenium and omega-3 fatty acids on muscle composition and quality in broilers. *Lipids in Health and Disease*, 2007, **6**, 29.
- [8] Jarosz M., Bułhak-Jachymczyk B.: Normy żywienia człowieka. Podstawy prewencji otyłości i chorób niezakaźnych. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2008.
- [9] Jelińska M.: Kwasy tłuszczowe – czynniki modyfikujące procesy nowotworowe. *Biul. Wydz. Farm. AMW*, 2005, **1**, 1-14.
- [10] Kolanowski W., Świdorski F.: Wielonienasycone kwasy tłuszczowe z grupy n-3 (n-3 PUFA). Korzystne działanie zdrowotne, zalecenia spożycia, wzbogacanie żywności. *Żyw. Czł. Met.*, 1997, **24**, 49-63.
- [11] Koreleski J., Świątkiewicz S.: Effect of dietary supplementation of vitamin E, antioxidants and a synthetic carotenoid on changes in chicken breast meat quality during storage. *Ann. Anim. Sci.*, 2008, **8** (2), 167-174.
- [12] Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K.: Tabele składu i wartości odżywczej żywności. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2005.
- [13] Matyka S.: Towaroznawstwo materiałów paszowych i dodatków paszowych. Wydział Inżynierii Produkcji AR, Lublin 2007.
- [14] Morrissey P.A., Brandon S., Buckley D.J., Sheehy P.J.A., Frigg M.: Tissue content of α -tocopherol and oxidative stability of broilers receiving dietary α -tocopherol acetate supplement for various periods pre-slaughter. *Br. Poult. Sci.*, 1997, **38**, 84-88.
- [15] Narciso-Gaytán C., Shin D., Sams A.R., Bailey C.A., Miller R.K., Smith S.B., Leyva-Ovalle O.R., Sánchez-Plata M.X.: Soybean, palm kernel, and animal-vegetable oils and vitamin E supplementation effect on lipid oxidation stability of sous vide chicken meat. *Poultry Sci.*, 2010, **89**, 721-728.
- [16] Naruszewicz M., Kozłowska-Wojciechowska M., Kornacewicz-Jach Z., Członkowska A., Januszewicz A., Steciwko A.: Rekomendacje Grupy Ekspertów dotyczące spożycia i suplementacji diety kwasami omega 3 w populacji ludzi dorosłych. *Family Med.&Prim. Care Rev.*, 2007, **9** (1), 175-177.
- [17] Nguyen C.V., Smulikowska S., Mieczkowska A.: Effect of linseed and rapeseed or linseed and rapeseed oil on performance, slaughter yield and fatty acid deposition in edible parts of the carcass in broiler chickens. *J. Anim. Feed Sci.*, 2003, **12**, 271-288.
- [18] Osek M., Wasiłowski Z., Janocha A.: Wpływ różnych olejów roślinnych na skład podstawowy i profil kwasów tłuszczowych mięsa kurcząt brojlerów. *Rocz. Nauk. Zoot., Supl.*, 2004, **20**, 235-238.


- [19] Osek M., Milczarek A., Janocha A.: Wpływ różnych proporcji oleju sojowego i lnianego w mieszankach dla kurcząt brojlerów na ich wzrost, wartość tuszki i cechy jakościowe mięsa. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, 2008, **XXIX**, 255-266.
- [20] Pietras M., Barowicz T., Gąsior R.: The effect of vegetable fat supplements on carcass quality and profile of meat in broiler chickens. *Ann. Anim. Sci.*, 2000, **27** (4), 209-219.
- [21] Rymer C., Givens D.I.: Effect of species and genotype on the efficiency of enrichment of poultry meat with n-3 polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, 2006, **41** (5), 445-451.
- [22] Schneiderová, J., Zelenka D., Mrkvicová E.: Poultry meat production as a functional food with a voluntary n-6 and n-3 polyunsaturated fatty acids ratio. *Czech J. Anim. Sci.*, 2007, **52**, 203-213.
- [23] Smulikowska S., Rutkowski A.: Normy żywienia drobiu. Zalecenia żywieniowe i wartość pokarmowa pasz. Wyd. Instytut Fizjologii i Żywienia Zwierząt im. Jana Kielanowskiego PAN, Jabłonna 2005.
- [24] StatSoft, Inc.: 2001, STATISTICA (data analysis software system), ver. 6.
- [25] Labeling reference intake values for n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids. *The EFSA J.*, 2009, **1176**, 1-11.
- [26] Wang Y.W., Sunwoo H., Cherian G., Sim S.J.: Maternal dietary ratio of linoleic acid to α -linolenic acid affects the passive immunity of hatching chicks. *Poultry Sci.*, 2004, **83**, 2039-2043.
- [27] Zelenka J., Schneiderová D., Mrkvicová E.: Linseed oils with different fatty acid patterns in the diet of broiler chickens. *Czech J. Anim. Sci.*, 2006, **51** (3), 117-121.

COMPARISON BETWEEN CHEMICAL COMPOSITION OF FRESH AND FROZEN-STORED MUSCLES OF BROILER CHICKENS FED MIXTURES CONTAINING VARIOUS AMOUNTS OF SOYBEAN OIL, LINSEED OIL, AND VITAMIN E

S u m m a r y

The research material comprised 100 samples of minced muscles (50 samples of breast and 50 samples of leg muscles) derived from broiler chickens fed mixtures with various contents of soybean oil, linseed oil, and vitamin E. The contents of basic components and the profile of fatty acids in the lipid fraction were determined. The determination was made in the raw material as well as in the samples that were frozen-stored for 10 months.

It was proved that the storage time and the feed mixtures applied had a significant effect on the level of crude fat in the muscles analyzed. The 10-month storage period significantly impacted ($p \leq 0.01$) the profile of fatty acids in both the breast muscle lipids and the leg muscle lipids. In the frozen-stored muscles (of the two groups), the content of saturated fatty acids decreased and the content of unsaturated fatty acids increased compared to the fresh samples; this indicated that the storage time of muscles did not cause their nutritive value to decrease. It was found that the muscles of experimental chickens contained a higher amount of desirable linolenic acid (C18:3), and the more linseed oil and vitamin E in the feed mixture the more the linoleic acid in the muscles of the chickens. The most favourable PUFA n-6 to PUFA n-3 ratio was found in the muscles (fresh and frozen) of broiler chickens that were fed mixtures with soybean and linseed oils the content of which was equal and amounted to 3 %, and with 150 mg·kg⁻¹ of vitamin E.

Key words: broiler chicken, breast muscles, leg muscles, fatty acids, linseed oil, soybean oil, vitamin E 

GRZEGORZ BIENKIEWICZ, ZDZISŁAW DOMISZEWSKI,
GRZEGORZ TOKARCZYK, DOMINIKA PLUST

ROZMIESZCZENIE LIPIDÓW I ICH ZMIANY OKSYDACYJNE W POSZCZEGÓLNYCH CZĘŚCIACH FILETÓW Z PSTRĄGA TĘCZOWEGO

Streszczenie

Lipidy ryb ze względu na swój charakter są bardzo podatne na utlenianie, szczególnie na procesy autooksydacji. Stopień utlenienia lipidów zależy od wielu czynników, w tym od ich rozmieszczenia w tkance mięśniowej.

Celem pracy było wykazanie, że poszczególne części fileta z pstrąga tęczowego hodowlanego różnią się nie tylko zawartością lipidów, ale również przydatnością technologiczną, której wyróżnikiem mogą być: szybkość i stopień zmian oksydacyjnych lipidów.

Wykazano, że pod względem zawartości tłuszczu część brzuszna fileatów pstrągów tęczowych różniła się statystycznie istotnie od pozostałych badanych części ryb. Wykazano także różnice między częścią brzuszną fileta pstrąga a pozostałymi badanymi częściami fileta, dotyczące: dynamiki przebiegu procesu fotoooksydacji lipidów, katalizowanego promieniami UV, składu kwasów tłuszczowych, a szczególnie ilości kwasu dokozaheksaenowego (DHA). Nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnych różnic w wyjściowym całkowitym poziomie utlenienia (Totox) lipidów poszczególnych części fileta pstrąga.

Słowa kluczowe: pstrąg, części fileta, rozmieszczenie lipidów, profil kwasów tłuszczowych, utlenienie lipidów

Wprowadzenie

Ryby stanowią źródło wartościowych białek i cennych tłuszczów. Zwłaszcza skład lipidów, a tym samym przydatność technologiczna i wartość żywieniowa, jest zależny m.in. od cyklu biologicznego ryby [13], środowiska bytowania i sposobu hodowli, a także sposobu przetworzenia [2, 3, 7]. Rodzaj i stopień przetworzenia ryby, a także czas i sposób przechowywania w istotny sposób wpływają na jakość lipidów, szczególnie na stopień ich hydrolizy i utlenienia. Lipidy ryb, ze względu na zawartość

Dr inż. G. Bienkiewicz, dr inż. Z. Domiszewski, dr inż. D. Plust, Zakład Towaroznawstwa i Oceny Jakości, dr inż. G. Tokarczyk, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Papieża Pawła VI/3, 71-459 Szczecin

nienasyconych kwasów tłuszczowych, są bardzo podatne na utlenianie, a szczególnie silnie na procesy autooksydacji [3, 7, 8, 20]. Szybkość tych zmian jest również zależna od gatunku ryb, co może wynikać z zupełnie odmiennego profilu kwasów tłuszczowych [5, 14], a także od rozmieszczenia lipidów w ciele ryby i w samej tkance mięśniowej (filecie) [9, 11, 13, 15, 16]. Katikou i wsp. [12] opisują rozmieszczenie lipidów w rybach hodowlanych oraz zależność pomiędzy zawartością lipidów i wody w tkance. Wykazano również zależność pomiędzy ilością i składem lipidów mięśniowych ryb a sposobem chowu, szczególnie rodzajem paszy [11, 20].

W niniejszej pracy założono, że rozmieszczenie lipidów w różnych częściach fileta z pstrąga pochodzącego z hodowli będzie skutkowało różnymi zmianami jakościowymi tych lipidów w trakcie procesów przetwórczych.

Celem pracy było określenie zawartości lipidów w poszczególnych częściach filetów z pstrąga tęczowego oraz ich przydatności technologicznej, warunkowanej szybkością i stopniem zmian oksydacyjnych lipidów. W pracy jako czynnik przyspieszający oksydację lipidów stosowano promienie UV.

Material i metody badań

Materiałem do badań były filety pochodzące z 15 sztuk hodowlanego pstrąga tęczowego (*Oncorhynchus mykiss*). Wszystkie ryby pochodziły z jednego źródła i stanowiły jednorodny materiał pod względem pochodzenia. Średnia długość pstrągów wynosiła 25 ± 3 cm, a masa 248 ± 24 g. Filety ze skórą uzyskano po obróbce ręcznej ryb. Filety podzielono na część grzbietową (G), środkową (S), brzusznią (B) i ogonową (O) (rys. 1).

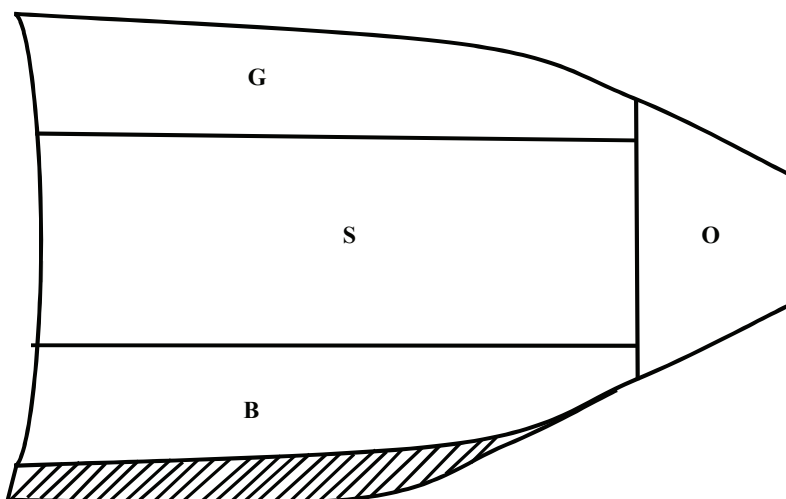
Analizy tkanki mięsnej z poszczególnych części filetów wykonywano oddzielnie.

Lipidy ekstrahowano metodą Bligha i Dyera [6], a zawartość tłuszczu oznaczano grawimetrycznie przez odparowanie rozpuszczalnika. Lipidy wyekstrahowane z poszczególnych części filetów poddawano testowi fotooksydacji, umieszczając ok. 1 g lipidów na szalkach Petriego o średnicy 5 cm i naświetlając je promieniami UV ($\lambda = 320$ nm) przez: 30, 60, 120 i 180 min. Próbie odniesienia stanowiły lipidy niepoddane naświetlaniu.

We wszystkich próbach oznaczano: liczbę kwasową (LK) wg PN-83/A-86741 [19], liczbę nadtlenkową (LN) wg Pietrzyk [17], liczbę anizydynową (LA) wg ISO 6885:1988 [10] oraz wyliczano wskaźnik Totox = $0,26 \cdot LN + LA$ [10].

Profil kwasów tłuszczowych w próbach wyjściowych i po 180 min fotooksydacji oznaczano metodą chromatografii gazowej (GC), przy użyciu chromatografu gazowego Agilent Technology 7890A, USA, sprzężonego z detektorem masowym. Estry metylowe przygotowano, a następnie rozdzielano zgodnie z AOAC [1] w kolumnie kapilarnej o długości 100 m, pokrytej fazą stacjonarną SP2360 firmy Supelco, o średnicy wewnętrznej $0,25 \mu\text{m}$. Gazem nośnym był hel, przepływający z prędkością

10 cm³/min, temp. dozownika i detektora wynosiła 220 °C, a całkowity czas analizy – 45 min. Identyfikacji poszczególnych kwasów tłuszczowych dokonywano poprzez porównanie widm masowych oznaczonych substancji oraz przez porównanie czasów retencji z wzorcami estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) firmy SUPELCO.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

Części fileta / Parts of fillet: G – grzbietowa / dorsal; S – środkowa / central; O – ogonowa / tail; B – brzuszna / ventral.

Rys. 1. Podział fileta z pstrąga tęczowego na części.

Fig. 1. Parts of rainbow trout fillet.

Dodatkowo oznaczano zawartość wody metodą grawimetryczną przez suszenie próbki w temp. 105 °C oraz zawartość białka metoda Kjeldahla wg PN-75/A-04018 [18].

Wyniki przedstawione w tabelach i na rysunkach są wartościami średnimi z trzech równoległych powtórzeń. Analizę statystyczną przeprowadzono za pomocą programu Statistica 5.0. Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano za pomocą testu Duncana, na poziomie istotności $p = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Zawartość podstawowych składników w poszczególnych częściach filetów z pstrąga tęczowego przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Zawartość podstawowych składników w poszczególnych częściach filetów z pstrąga tęczowego.
Content of basic components in particularized parts of rainbow trout fillet.

Część fileta Part of fillet	Zawartość [g/100 g] / Content [g/100 g]		
	woda / water	białko / protein	tłuszcz / lipids
Grzbiet (G) Dorsal	68,54 ± 2,42 ^a	22,12 ± 0,44 ^a	3,85 ± 0,48 ^a
Środek (S) Central	72,08 ± 3,21 ^a	21,04 ± 0,82 ^a	4,29 ± 0,86 ^a
Ogon (O) Tail	69,02 ± 1,98 ^a	23,82 ± 0,08 ^b	3,12 ± 0,15 ^a
Brzuch (B) Ventral	61,21 ± 0,92 ^b	17,52 ± 0,22 ^c	18,43 ± 1,02 ^b

Objaśnienia: / Explanatory notes:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 3;

a, b, c – wartości średnie w kolumnach oznaczone takimi samymi literami nie różnią się statystycznie istotnie, p = 0,05 / mean values in the columns denoted by the same letters do not differ statistically significantly, p = 0.05.

Stwierdzono istotne różnice pod względem zawartości podstawowych składników pomiędzy brzuskami a pozostałymi częściami filetów.

Największe różnice dotyczyły zawartości białka oraz tłuszczu. Części brzuszne filetów zawierały ponad dwukrotnie więcej tłuszczu niż pozostałe badane części filetów ryb, miały za to znacznie mniej białka i wody. Podobne zależności opisali Katikou i wsp. [12], badając zawartość tłuszczu i wody w poszczególnych częściach fileta z łososia. Dodatkowo wykazali oni zależność liniową pomiędzy zawartością tłuszczu i wody w tkance.

Zwiększona zawartość lipidów w części brzusznej może skutkować zróżnicowaniem pod względem jakościowym w porównaniu z lipidami z pozostałych części filetów. W tab. 2. przedstawiono podstawowe wyróżniki jakości lipidów pochodzących z doświadczalnych części filetów pstrąga tęczowego.

Stwierdzono, że lipidy z części brzusznej (B) filetów z pstrąga tęczowego charakteryzował zbliżony poziom utlenienia, jak lipidy z pozostałych części, z wyjątkiem części środkowej (S). Część środkowa filetów wykazywała prawie dwukrotnie wyższy poziom utlenienia, wyrażony liczbą nadtlenkową (LN). W przypadku lipidów z części środkowej (S) filetów wyższy poziom utlenienia mógł być spowodowany większą zawartością mięśnia ciemnego – bogatego w mioglobinę, która może katalizować pro-

ces oksydacji lipidów [12, 13, 15]. Jednak całkowite utlenienie wyrażone liczbą Totox nie różnicowało statystycznie istotnie wszystkich badanych części filetów.

Tabela 2

Jakość lipidów w poszczególnych częściach filetów z pstrąga tęczowego.
Quality of lipids in particularized parts of rainbow trout fillet.

Część fileta Part of fillet	LK [mg KOH/100 g tłuszczu] AV [mg KOH/ 100 g lipids]	LN [mg O [*] /100 g tłuszczu] PV [mg O [*] /100 g lipids]	LA AsV	Totox
Część grzbietowa (G) Dorsal part	20,21 ± 1,02 ^a	13,24 ± 0,56 ^a	4,24 ± 0,12 ^a	7,68 ± 0,85 ^a
Część środkowa (S) Central part	22,58 ± 0,85 ^a	22,87 ± 1,02 ^b	3,98 ± 0,52 ^a	9,92 ± 1,12 ^a
Część ogonowa (O) Tail part	18,19 ± 0,25 ^b	11,98 ± 0,54 ^a	3,48 ± 0,82 ^a	6,59 ± 0,96 ^a
Część brzuszna (B) Ventral part	25,21 ± 0,22 ^c	15,08 ± 0,85 ^a	2,04 ± 1,05 ^a	5,98 ± 1,41 ^a

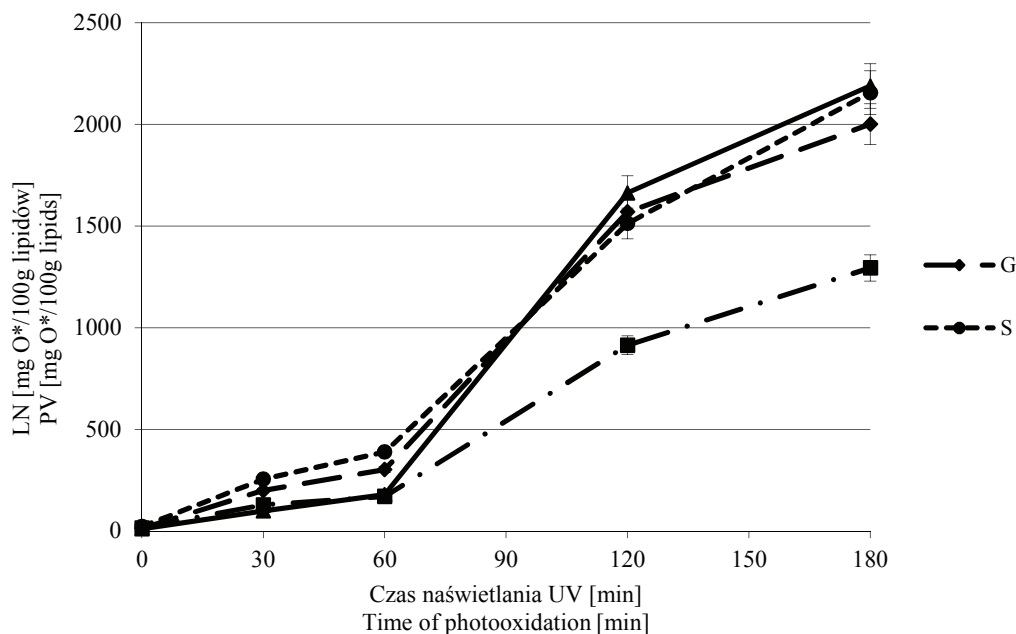
Objaśnienia: / Explanatory notes:

LK – liczba kwasowa / AV – acid value; LN – liczba nadtlenkowa / PV – peroxide value; LA – liczba anizydynowa / AsV – anisidine value;

a, b, c – wartości średnie w kolumnach oznaczone takimi samymi literami nie różnią się statystycznie istotnie, p = 0,05 / mean values in the columns denoted by the same letters do not differ statistically significantly, p = 0.05.

Stopień hydrolizy lipidów, wyrażony LK, części grzbietowej (G) i środkowej (S) był wyrównany. Różnił się on jednak statystycznie istotnie od liczby kwasowej lipidów części brzusznej (B) i ogonowej (O). Najwyższa wartość liczby kwasowej części brzusznej filetów pstrąga, wynosząca 25,21 mg KOH/100 g tłuszczu, wynikała prawdopodobnie z innego składu lipidów, których główną część stanowiły acyloglicerole i wolne kwasy tłuszczowe.

Kolejnym etapem badań, mających wykazać ewentualne różnice w jakości lipidów poszczególnych części filetów, był test fotooksydacji. Proces utlenienia lipidów katalizowano promieniami UV w celu przyspieszenia reakcji autooksydacji. Lipidy poszczególnych partii naświetlano przez 30, 60, 120 i 180 min. Wyniki testu przedstawiono na rys. 2.



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

Rys. 2. Wpływ naświetlania lipidów z poszczególnych części filetów na zmiany LN.

Fig. 2. Effect of lipid photo-oxidation contained in particularized fillet parts on changes in PV.

Wyjściowy poziom utlenienia wszystkich części filetów z pstrąga tęczowego był wyrównany, z wyjątkiem części środkowej (S), zawierającej mięsień ciemny. Do 60. min naświetlania proces przebiegał bardzo podobnie, a poziom utlenienia zwiększał się nieznacznie, jak na warunki oksydacji katalizowanej promieniami UV. W tym czasie następowało inicjowanie procesów rodnikowych zgodnie z teorią autooksydacji [4, 21].

Po 60 min naświetlania nastąpił gwałtowny wzrost poziomu utlenienia lipidów. Stwierdzono jednak, że lipidy części brzusznej (B) charakteryzowały się znacznie niższym poziomem utlenienia w porównaniu z pozostałymi badanymi częściami filetów. Po 180 min testu fotooksydacji wartość liczby nadtlenkowej części brzusznej (B) wynosiła 1300 mg O^{*}/100 g lipidów, a ta sama wartość dla pozostałych części była niemal dwukrotnie wyższa. Na niższy poziom utlenienia, jak i mniej dynamiczny przebieg procesu, wpływ mogła mieć większa zawartość witaminy D i tokoferoli – związków będących naturalnymi przeciwutleniaczami, a obecnych w tłuszczu części brzusznej ryb. Stanowi on w dużej mierze tłuszcz zapasowy ryby i w składzie zawiera więcej tokoferoli, które znacznie szybciej i łatwiej odkładają się, gdy są dostarczane z paszą [22].

Z równań trendu, obrazujących dynamikę procesu utlenienia, wynika, że najniższą dynamikę miały lipidy części brzusznej B – współczynnik (a) równania prostej wynosił 7,66 (tab. 3). Współczynniki korelacji (r) były bardzo wysokie w przypadku wszystkich badanych części (tab. 3).

Tabela 3

Równania opisujące dynamikę procesu utlenienia badanych części filetów z pstrąga tęczowego.
Equations to describe the dynamics of oxidation process in rainbow trout fillet parts studied.

Część fileta Part of fillet	Równanie trendu Trend equation	R
Część grzbietowa (G) Dorsal part	$y = 13,61x - 233,5$	0,983
Część środkowa (S) Central part	$y = 12,16x - 131,8$	0,963
Część ogonowa (O) Tail part	$y = 12,57x - 113,4$	0,928
Część brzuszna (B) Ventral part	$y = 7,659x - 93,13$	0,954

Objaśnienia: / Explanatory notes:

y – wartość liczby nadtlenkowej / Peroxide Value; x – czas fotoksydacji / photo-oxidation time

W dalszym etapie badań dokonano analizy profilu kwasów tłuszczowych lipidów wyekstrahowanych z poszczególnych części filetów pstrąga tęczowego. Ocenie poddano lipidy świeże i po 180 min fotooksydacji (tab. 4).

Szczególną uwagę zwrócono na wielonienasycone kwasy tłuszczowe (PUFA), a zwłaszcza na długołańcuchowe kwasy tłuszczowe n-3 LC n-3 PUFA, jak EPA i DHA. Ogólna zawartość PUFA wynosiła od 21,45 g/100 g lipidów w części środkowej filetów do 36,12 g/100 g lipidów w części ogonowej. Podobne zależności dotyczyły kwasu DHA. Zawartość kwasów polienowych korelowała z wyrównanym poziomem utlenienia wyekstrahowanych lipidów. Zależność utlenienia lipidów od zawartości PUFA wykazywano we wcześniejszych publikacjach i to nie tylko w odniesieniu do lipidów ryb [4, 13, 22].

Odmienny przebieg procesu fotooksydacji lipidów z części brzusznej (B) filetów w porównaniu z pozostałymi, a szczególnie z lipidami z części grzbietowej (G) i ogonowej (O), przeanalizowano na podstawie składu kwasów tłuszczowych. Lipidy części brzusznej (B) zawierały o około 20 % mniej PUFA, a szczególnie kwasu DHA, który jest uznawany za najbardziej reaktywny w procesie autooksydacji [9, 15, 16]. Tym

samym proces autooksydacji tych lipidów katalizowany promieniami UV zachodził w mniejszym stopniu i mniej dynamicznie. Różnice w udziale tych kwasów, w zależności od analizowanych części filetów, związane są z ich rozmieszczeniem w strukturze tkanki. Jak podają Kołakowska i wsp. [13], kwasy LC PUFA występują w większej ilości w fosfolipidach, a te z kolei stanowią większy udział w stosunku do ogółu lipidów w rybach chudych [5] i tkankach o mniejszej zawartości tłuszczu.

Tabela 4

Profil kwasów tłuszczowych poszczególnych części filetów przed i po 180 min fotooksydacji.
Profile of fatty acids in particularized parts of filets prior to and 180 minutes after photo-oxidation.

Kwas tłuszczowy Fatty acid	B		G		O		S	
	0	180	0	180	0	180	0	180
C14:0	3,56	4,15	3,64	4,16	4,30	4,12	2,33	2,80
C16:0	13,88	16,61	16,10	19,74	17,49	19,85	10,72	11,89
C16:1	4,98	5,69	5,45	5,71	6,02	5,12	3,50	3,96
C18:0	2,97	3,32	3,64	3,90	3,73	3,85	2,10	2,33
C18:1	21,95	26,33	25,71	28,05	24,94	26,14	15,15	19,81
C18:2 n-6	9,73	9,61	11,17	11,17	10,89	12,02	6,76	6,76
C18:3 n-3	1,19	1,07	1,30	1,56	1,43	1,44	0,70	0,70
C 20:1	2,02	1,90	2,34	2,60	2,29	2,54	1,40	1,40
C 18:4 n-3	0,95	0,71	1,04	0,78	1,15	0,41	0,70	0,47
C 22:1	0,83	0,71	1,04	2,34	1,15	1,23	0,47	0,70
C 20:4 n-6	0,59	0,36	0,78	0,52	0,86	0,55	0,47	0,23
C 22:4 n-3	0,71	0,47	0,78	0,26	0,86	0,26	0,47	0,23
C 20:5 n-3 (EPA)	5,46	3,80	6,23	4,16	6,31	4,19	3,26	2,33
C 22:5 n-3	1,66	0,83	1,82	1,04	1,72	1,19	0,93	0,47
C22:6 n-3 (DHA)	10,44	5,69	12,73	8,05	12,90	9,14	8,16	3,03
Σ SFA	20,40	24,08	23,38	27,79	25,52	27,82	15,15	17,02
Σ MUFA	29,77	34,64	34,55	38,70	34,40	35,03	20,51	25,87
Σ PUFA	30,72	19,12	35,84	27,53	36,12	29,20	21,45	14,22
n-6	10,32	9,96	11,95	11,69	11,75	12,57	7,23	6,99
n-3	20,40	9,16	23,90	15,84	24,37	16,63	14,22	7,23

Objaśnienia: / Explanatory notes:

0, 180 – czas fotooksydacji [min] / time of photo-oxidation [min];

* błąd względny nie przekraczał 5 % pomiędzy powtórzeniami / relative error did not exceed 5 % between repetitions

W wyniku 180 min naświetlania lipidów dochodziło do dużych strat kwasów PUFA, a szczególnie kwasu DHA. W przypadku lipidów części brzusznej (B) filetów straty sięgały prawie 50 %, a w części grzbietowej (G) i ogonowej (O) straty te wyno-

siły około 30 %. Porównując straty kwasu DHA w obrębie wszystkich badanych partii filetów, spowodowane procesem fotooksydacji, stwierdzono, że były one porównywalne i wynosiły około 4 g/100 g lipidów.

Wnioski

1. Zawartość tłuszczu w częściach: ogonowej, środkowej i grzbietowej filetów z pstrąga tęczowego była wyrównana. W części brzusznej badanych filetów oznaczono znacznie większą i różniącą się statystycznie istotnie zawartość tłuszczu w porównaniu z pozostałymi badanymi częściami filetów.
2. Początkowy całkowity poziom utlenienia lipidów (Totox) wszystkich badanych części nie różnił się istotnie.
3. Proces autooksydacji lipidów części brzusznej filetów z pstrąga tęczowego, katalizowany promieniami UV przez 180 min, przebiegał mniej dynamicznie, a poziomy utlenienia wyrażone liczbą nadtlenkową były zdecydowanie niższe w porównaniu z lipidami pozostałych badanych części.
4. Pomimo znacznie większej zawartości tłuszczu w płatach brzusznych filetów z pstrąga tęczowego proces oksydacji nie był większy niż w pozostałych częściach filetów, co nie ogranicza zastosowania tej części fileta do przechowywania.
5. Profil kwasów tłuszczowych lipidów części brzusznej z filetów pstrąga tęczowego różnił się znacząco od pozostałych, szczególnie mniejszą zawartością kwasu DHA.
6. Proces fotooksydacji trwający 180 min powodował bardzo wyraźne zmniejszenie zawartości kwasów PUFA.

Literatura

- [1] AOAC, Fatty Acids in Encapsulated Fish Oils and Fish Oil Methyl and Ethyl Esters. Gas Chromatographic Method 991.39, AOAC, Editor. 1984.
- [2] Al-Saghir S., Thurner K., Wagner K.-H., Frisch G., Luf W.: Effects of different cooking procedures on lipid quality and cholesterol oxidation of farmed salmon fish (*Salmo salar*). J. Agric. Food Chem., 2004, **52**, 5290-5296.
- [3] Asdari R., Aliyu-Paiko M., Hashim R., Ramachandran S.: Effects of different dietary lipid sources in the diet for *Pangasius hypophthalmus* (Sauvage, 1878) juvenile on growth performance, nutrient utilization, body indices and muscle and liver fatty acid composition. Aquacult. Nutr., 2011, **17**, 44-53.
- [4] Bartosz G., Kołakowska A.: Lipid oxidation in food systems. In: Chemical, biological, and functional aspects of food lipids. Eds. Z. Sikorski, A. Kołakowska. CRC Press, New York, USA, 2010, pp. 163-184.
- [5] Bienkiewicz G., Domiszewski Z.: Zawartość długołańcuchowych nienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3 (LC n-3 PUFA) w wybranych gatunkach ryb. Magazyn Przemysłu Rybnego, 2008, **2** (62), 45-46.
- [6] Bligh E.G., Dyer W.J.: A rapid method for total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol., 1959, **37**, 911-917.

- [7] Candela M., Astiasaran I., Bello J.: Effects of frying and warm-holding on fatty acids and cholesterol of sole (*Solea solea*), codfish (*Gadus morhua*) and hake (*Merluccius merluccius*). Food Chem., 1997, **58**, 227-231.
- [8] Eymard S., Baron C.P., Jacobsen C.: Oxidation of lipid and protein in horse mackerel (*Trachurus trachurus*) mince and washed minces during processing and storage. Food Chem., 2009, **114**, 57-65.
- [9] Haous W., Zayene N., Guerbej H., Hammami M.: Fatty acids distribution in different tissues of wild and reared *Seriola dumerili*. Int. J. Food Sci. Technol., 2010, **45** (7), 1478-1485.
- [10] ISO 6885:1988. Animal and vegetable fats and oils – Determination of anisidine value.
- [11] Jankowska B., Zakęś Z., Żmijewski T., Ulikowski D., Kowalska A.: Fatty acid profile in dorsal and central sections of filets from european catfish (*Silurus glanis L.*) fed various feed. Arch. Pol. Fish., 2005, **13** (1), 17, 29.
- [12] Katikou P., Hughes S.I., Robb D.H.F.: Lipid distribution within Atlantic salmon (*Salmo salar*) filets. Aquaculture. 2001, **202** (1-2), 89-99.
- [13] Kołakowska A., Domiszewski, Z., Bienkiewicz, G.: Effects of biological and technological factors on the utility of fish as a source of n-3 PUFA. In: Omega-3 fatty acid research. Ed. M.C. Teale. Nova Science Publ. New York, USA, 2006, pp.83-107.
- [14] Marciniak-Lukasiak K.: Rola i znaczenie kwasów omega-3. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2011, **6** (79), 24-35.
- [15] Marit A., Bente B., Jose R.: Lipid distribution and composition of commercially farmed atlantic salmon (*Salmo salar*). J. Sci. Food Agric. 1994, **64** (2), 239-248.
- [16] Palmeri G., Turchini G., De Silva S.: Lipid characterisation and distribution in the fillet of the farmed Australian native fish, Murray cod (*Maccullochella peelii peelii*). Food Chem., 2007, **102** (3), 796-807.
- [17] Pietrzyk C.: Kolorymetryczne oznaczanie nadtlenków w tłuszczach za pomocą rodanków żelaza. Roczn. PZH, 1958, 75-84.
- [18] PN-75/A-04018. Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- [19] PN-83/A-86741. Przetwory rybne. Oznaczanie liczby kwasowej zalewy olejowej.
- [20] Puchała R., Pilarczyk M.: Wpływ żywienia na skład chemiczny karpia. Inżynieria Rolnicza, 2007, **5** (93), 363-368.
- [21] Wąsowicz E., Gramza A., Hęś M., Jeleń H.H., Korczak J., Małecka M., Mildner-Szkudlarz S., Rudzińska M., Samotyja U., Zawirska-Wojtasiak R.: Oxidation of lipids in food. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2004, **13**, 87-100.
- [22] Zuta P.C., Simpson B.K., Zhao X., Leclerc L.: The effect of α -tocopherol on the oxidation of mackerel oil. Food Chem., 2007, **100**, 800-807.

DISTRIBUTION OF LIPIDS AND OXIDATIVE CHANGES THEREIN IN PARTICULARIZED PARTS OF RAINBOW TROUT FILLETS

Summary

Owing to their nature, fish lipids are highly susceptible to oxidation, especially to auto-oxidative processes. The degree of oxidation depends on many factors including the distribution of lipids in a muscle tissue.

The objective of this study was to prove that various parts of farmed rainbow trout fillet differ not only in the content of lipids, but, also, in their technological usefulness, which may be characterized by the rate and extent of oxidative changes in lipids.

It was evidenced that, as regards the fat content, the ventral part of rainbow trout fillet differed significantly from the other fish parts analyzed. Also, the differences were proved to exist between this ventral part of the trout fillet and the other fillet parts; those differences referred to: the dynamics of UV rays-catalyzed photo-oxidation of lipids, the composition of fatty acids, in particular the amount of docosahexaenoic acid (DHA). On the other hand, no statistically significant differences were reported in the initial total oxidation value (Totox) of lipids contained in the particularized parts of the rainbow trout fillet.

Key words: trout, parts of trout fillets, distribution of lipids, profile of fatty acids, lipid oxidation ☒

RYSZARD REZLER, HANNA M. BARANOWSKA

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE I ZDOLNOŚĆ WIĄZANIA WODY PRZEZ STABILIZOWANE SKROBIĄ ZIEMNIACZANĄ EMULSJE TYPU TŁUSZCZ W WODZIE

Streszczenie

Celem pracy było określenie cech decydujących o strukturze i wiązaniu wody w emulsjach typu tłuszcz w wodzie po wprowadzeniu do układu skrobi. Obecność tłuszczów w dyspersji skrobiowo-wodnej ma istotny wpływ na proces kleikowania skrobi, a tym samym na intensywność i dynamikę molekularnych procesów sieciowania w badanych emulsjach. Różnice w strukturze i składzie chemicznym obu rodzajów tłuszczów determinują właściwości reologiczne badanych układów. Prowadzi to do zróżnicowania sztywności i dyssypatywności równowagowych przestrzennych układów skrobiowo-tłuszczowo-wodnych w zależności od rodzaju dodanego tłuszczu. Znajduje to potwierdzenie w badaniach magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Obecność tłuszczów w układzie skrobia-woda powoduje obniżenie aktywności wody.

Słowa kluczowe: aktywność wody, emulsja, NMR, reologia, skrobia

Wprowadzenie

Opracowanie nowych receptur wędlin o obniżonej kaloryczności przy równoczesnym zachowaniu pożądanych przez konsumenta cech fizykochemicznych, a szczególnie cech strukturalnych nie jest łatwe [13, 17]. Tłuszcz kształtuje reologiczne właściwości farszów, teksturę gotowego produktu oraz jego smakowitość i soczystość [22]. Ma również istotny wpływ na stabilność emulsji w wędlinach drobno rozdrobnionych [7]. Gdy stopień wymiany tłuszczu przekracza 70 %, a ma to miejsce w typowo niskotłuszczowych wyrobach, faza ciągła produktu przekształca się w emulsję typu tłuszcz w wodzie, tracąc przy tym cechy reologiczne charakterystyczne dla skondensowanych emulsji [6, 18]. Prowadzi to do istotnych zmian w ich teksturze oraz w zdolności wiązania wody [9]. Stąd też wymiana tłuszczu polega na wprowadzeniu do produktu wody w połączeniu z dodatkami strukturotwórczymi w postaci różnych hydrokoloidów, m.in.

skrobi. Z uwagi na zdolność skrobi do tworzenia trwałych struktur w obecności wody i pod wpływem temperatury, jej dodatek ma istotny wpływ na właściwości mechaniczno-reologiczne tych produktów. Niewiele badań poświęcono związkowi między zmianami w strukturze molekularnej układów zawierających skrobię i tłuszcz a wielkościami opisującymi ich właściwości makroskopowe. W przeważającej mierze prace te dotyczą oddziaływań skrobi i tłuszczów pochodzenia roślinnego [4, 12, 21]. Natomiast mało poznane są mechanizmy interakcji skrobi z tłuszczami zwierzęcymi.

Celem podjętych badań była analiza cech decydujących o strukturze i wiązaniu wody w emulsjach typu tłuszcz w wodzie po wprowadzeniu do układu skrobi. Badane układy są modelami fazy ciągłej, która może występować w rozdrobnionych nisko-tłuszczowych produktach mięsnych.

Materialy i metody badań

Przedmiotem badań były emulsje tłuszczowe typu tłuszcz w wodzie, przygotowane w proporcji wagowej 1 : 3 (tłuszcz : woda) z udziałem natywnej skrobi ziemniaczanej (Trzemeszno, Polska) w ilości 0,6 masy tłuszczu. Zastosowano tłuszcz wołowy i wieprzowy (Morliny, Polska). Tłuszcz wprowadzano do układu w postaci ciekłej o temp. 40 °C. Emulsje o masie 100 g poddawano obróbce termicznej w stałej temp. 90 °C, w łaźni wodnej przez 1 h w warunkach stałego mieszania za pomocą mieszadła mechanicznego. Układ kontrolny stanowił 16,6-procentowy żel skrobiowy, co odpowiada stężeniu skrobi w wodzie w badanych emulsjach. Tak przygotowane próby umieszczano w komorach pomiarowych. Po osiągnięciu temperatury 25 °C wykonywano pomiary.

Relaksacyjne makroparametry opisujące sprężystość układu skrobia-tłuszcz-woda były wyznaczane metodą DMA (przy częstotliwości 0,4 Hz), przy użyciu analizatora reologicznego DMWT, COBRABID. Wyznaczano wartości składowych zespolonego modułu sztywności: G_1 i G_2 oraz $\tan \delta$. Przy tym, G_1 jest związana z tą częścią potencjalnej energii odkształceń, która jest zachowywana w trakcie periodycznych deformacji, G_2 jest związana z częścią energii ulegającej dyssypacji w postaci ciepła, zaś $\tan \delta$ (tangens kąta strat) jest miarą tarcia wewnętrznego i określa względną ilość energii rozpraszanej w materiale do energii akumulowanej w ciągu jednego cyklu odkształceń.

Analizę dynamiki molekularnej wody prowadzono przy użyciu impulsowego spektrometru NMR (Ellab, Poznań, Polska), pracującego przy częstotliwości 15 MHz. Do pomiarów T_1 wykorzystano sekwencję odwrócenia i odrostu ($\pi-\tau-\pi/2$) [11], odległości między impulsami zmieniano od 1 do 2800 ms. Pomiary T_2 wykonywano, stosując ciąg impulsów CPMG ($\pi/2-\tau-\pi$) [5, 14]. Odległość pomiędzy echemi spinowymi wynosiła 6 ms. Obliczeń czasów relaksacji dokonywano dopasowując zarejestrowane zaniki amplitud echem spinowych do formuły uwzględniającej wieloeksponencjalny zanik [1, 3]. Czasy relaksacji spin-sieć obliczano korzystając z programu CracSpin [19].

Aktywność wody badanych układów wyznaczano przy użyciu miernika MMAW-4, COBRABiD z wymuszonym obiegiem atmosfery w komorze pomiarowej.

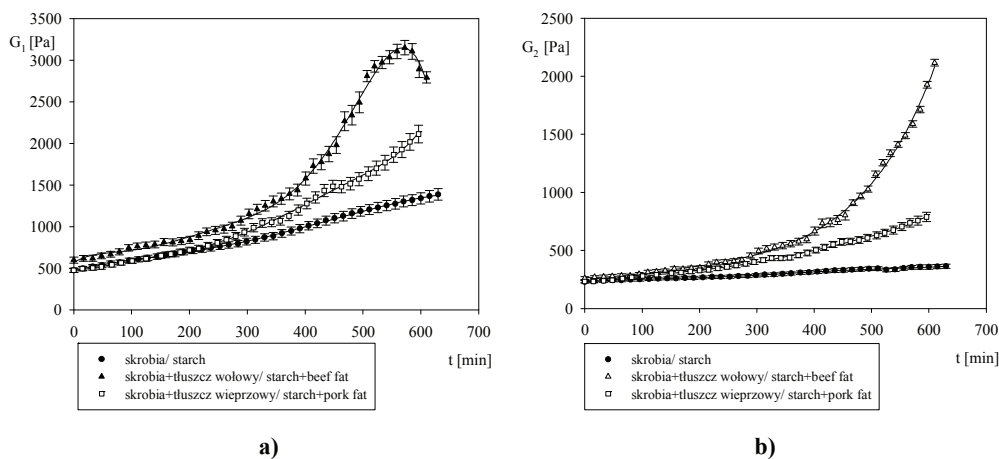
Skład kwasów tłuszczowych określano metodą GLC przy użyciu aparatu firmy Hewlett-Packard 5890 SII wyposażonego w kolumnę kapilarną Supelcowax [15].

Przedstawione wyniki pomiarów są średnimi wartościami z pięciu powtórzeń. Oprócz wartości średnich podano też odchylenia standardowe wyznaczone za pomocą programu Statistica 6.0 PL.

Wyniki i dyskusja

Właściwości reologiczne

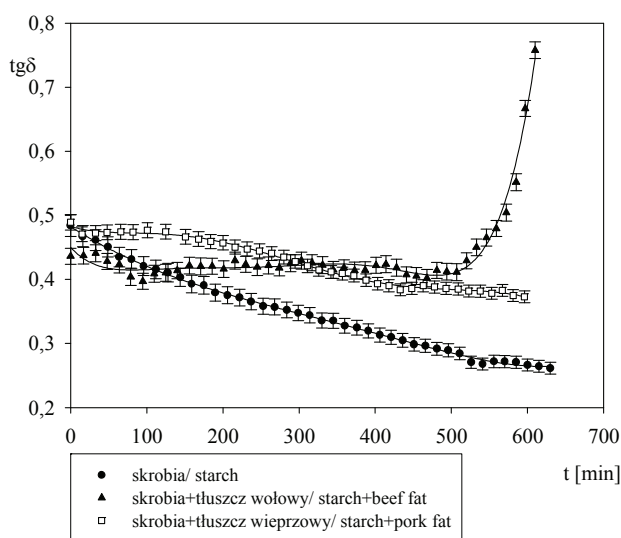
Układy skrobia-woda-tłuszcz tworzą dyspersje. Fazę ciągłą stanowią rozpuszczone granule amylozy, natomiast spęczniałe pozostałości granul wraz z tłuszczem fazę rozproszoną. Właściwości reologiczne emulsji uzależnione są od wielu czynników, m.in. wielkości frakcji w fazie ciągłej i rozproszonej oraz interakcji pomiędzy fazą ciągłą i rozproszoną. Właściwości mechaniczne poszczególnych faz determinują wartości parametrów reologicznych badanych układów. W celu scharakteryzowania molekularnych uwarunkowań tworzenia się stabilizowanych skrobią emulsji typu tłuszcz w wodzie przeanalizowano kinetykę procesów strukturywania samego żelu skrobiowego oraz analogicznego żelu w obecności tłuszczów zwierzęcych: wieprzowego i wołowego. Uzyskane metodą DMA wyniki badań żeli skrobiowych pozbawionych tłuszczu, jak i z jego dodatkiem, w miarę upływu czasu dowiodły zmian wartości składowych zespolonego modułu sztywności G_1 i G_2 (rys. 1a i b).



Rys. 1. Kinetyka zmian dynamicznego modułu sztywności G_1 , (a) i modułu strat G_2 (b) w procesie formowania się badanych układów.

Fig. 1. Kinetics of changes in dynamic modulus of rigidity G_1 (a) and in loss modulus G_2 (b) during formation process of systems investigated.

W zakresie do 300 min wartości modułów sztywności i strat utrzymywały się na zbliżonym poziomie, z niewielką przewagą układów z tłuszczem wołowym. Dopiero powyżej analizowanego zakresu czasu następowało wyraźne zróżnicowanie ich przebiegu. Przejawem tego był monotoniczny wzrost wartości tych modułów. Szczególnie układy zawierające tłuszcz wołowy odznaczały się dużym inkrementem wzrostu parametrów reologicznych świadczących o zróżnicowaniu intensywności procesów molekularnych, określających ich wartości. Podczas gdy monotoniczny wzrost modułów sztywności G_1 miał miejsce we wszystkich analizowanych układach, w przypadku modułu strat G_2 podobną tendencję można było zaobserwować tylko w badanych emulsjach. O ile zróżnicowanie wartości modułów sztywności i strat układów z tłuszczem oraz bez niego następowało dopiero po około 300 min, to w przypadku $\text{tg } \delta$ (rys. 2) można je było zaobserwować od samego początku. Przy czym w całym badanym przedziale czasu, zmiany wartości $\text{tg } \delta$ żelu skrobiowego oraz układu z tłuszczem wieprzowym wykazywały tendencję malejącą w przeciwieństwie do układów zawierających tłuszcz wołowy.



Rys. 2. Kinetyka zmian $\text{tg } \delta$ w procesie formowania się badanych układów.

Fig. 2. Kinetics of changes in $\text{tg } \delta$ during formation process of systems investigated.

Różne od zera początkowe wartości dynamicznego modułu sztywności G_1 (rys. 1a) dowiodły, że już w procesie ochładzania w badanych układach powstała przestrzenna sieć z różną koncentracją segmentów. Źródłem inicjującym tworzenie sieci przestrzennej w takich układach są połączenia między sąsiadującymi ze sobą w roztworze fragmentami różnych makromolekuł. Mechanizm powstawania tego typu połąc-

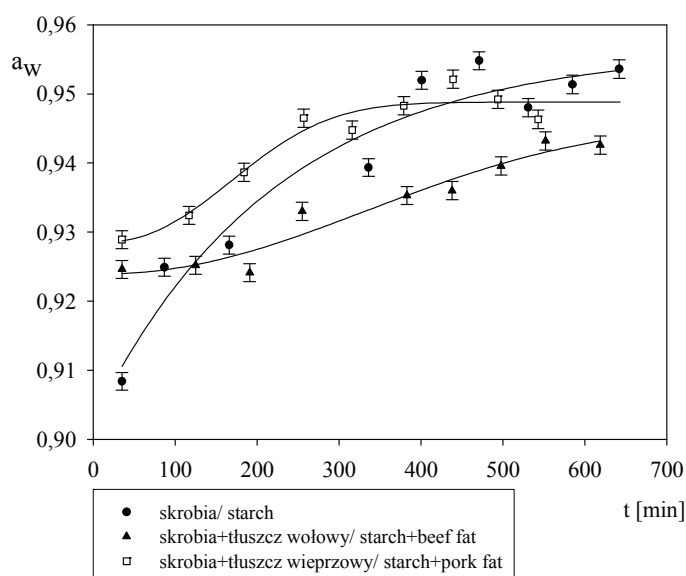
czeń w skrobi polega na spiralizacji wspomnianych fragmentów oraz ich asocjacji do form bihelikalnych asocjatów, charakterystycznych dla skrobi natywnej i zretrogradowanej [8, 20].

Obecność tłuszczów w dyspersji skrobiowo-wodnej miała istotny wpływ na proces kleikowania skrobi, a tym samym na właściwości mechaniczno-reologiczne fazy ciągłej. W momencie kleikowania skrobi i uwalniania się amylozy, tłuszcz wraz z amylozą spowodował otaczanie powierzchni napęczniałych granul nierozpuszczalnymi kompleksami, które uniemożliwiły bądź ograniczyły dalszy wpływ amylozy. W ten sposób część ziarenek skrobi zachowała naturalną strukturę krystaliczną. Częsteczki amylozy w fazie ciągłej połączyły się ze sobą tworząc sieć. W rezultacie po schłodzeniu powstała emulsja zamieniła się w żel, w obrębie którego zdyspergowany był tłuszcz. Utworzone kompleksy tłuszczu z amylozą spowodowały blokowanie centrów asocjacji międzyłańcuchowej. Ograniczyło to rozbudowę węzłów, polegającą na wiązaniu nowych segmentów makromolekuł. W rezultacie średnia gęstość segmentów sieci była niższa w układach z dodanym tłuszczem w porównaniu do żelu skrobiowego. Skutkiem tego reakcja na dynamiczne oddziaływania mechaniczne układów zawierających tłuszcz była charakterystyczna dla ciał odznaczających się właściwościami lepko-plastycznymi, w przeciwieństwie do żeli skrobiowych, które zachowują się jak lepko-sprężyste ciała stałe. Różnice właściwości reologicznych emulsji skrobiowo-tłuszczowych z udziałem obydwu rodzajów tłuszczów wyniknęły z różnic temperatury zestalania się tłuszczu wołowego i wieprzowego. Tłuszcz wołowy krystalizuje w temperaturze wyższej niż wieprzowy, ale poniżej temperatury żelowania skrobi, co związane jest z różną zawartością nasyconych kwasów tłuszczowych i zróżnicowanie długości ich łańcuchów węglowych (potwierdziły to badania chromatograficzne). Prawdopodobnie przejawem tych właściwości było wyodrębnienie się fazy tłuszczowej poza fazę żelu w emulsjach z tłuszczem wołowym, w przeciwieństwie do emulsji z tłuszczem wieprzowym, w których tłuszcz zestalił się w obrębie istniejącej już sieci żelu skrobiowego. Doprowadziło to do zróżnicowania sztywności i dysypatywności równowagowych przestrzennych układów skrobiowo-tłuszczowo-wodnych w zależności od rodzaju dodanego tłuszczu. Potwierdzeniem był zarówno wzrost modułu strat G_2 (rys. 1b), jak i zmiany wartości tangensa kąta strat $\tan \delta$ (rys. 2), szczególnie widoczne w układach zawierających tłuszcz wołowy.

Aktywność wody

Na rys. 3. przedstawiono zmiany wartości aktywności wody a_w zachodzące w miarę upływu czasu w żelach skrobiowych z udziałem obydwu rodzajów tłuszczów oraz samego żelu skrobiowego. Żel skrobiowy odznaczał się największym inkrementem zmian analizowanego parametru w porównaniu z emulsjami tłuszczowymi. Równocześnie można stwierdzić, że obecność tłuszczu w badanych próbkach obniżała ak-

tywność wody w porównaniu z czystym żelem skrobiowym. W żelach skrobiowych $a_w = (0,956 \pm 0,002)$, podczas gdy w emulsjach z tłuszczem wołowym $a_w = (0,946 \pm 0,002)$ i z tłuszczem wieprzowym $a_w = (0,948 \pm 0,002)$. Różnice wartości aktywności a_w w emulsjach tłuszczowych były stosunkowo niewielkie i mieściły się w granicach błędów pomiarowych systemu. Zróżnicowanie wartości aktywności wody między emulsjami tłuszczowo-skrobiowymi a żelem skrobiowym było związane z zachodzącymi w miarę upływu czasu zmianami w ich strukturze molekularnej.



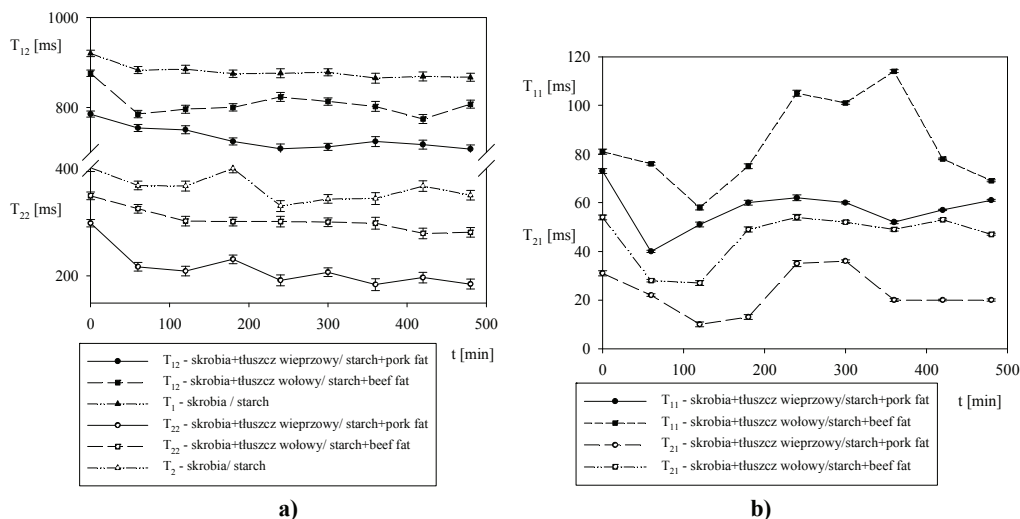
Rys. 3. Kinetyka zmian a_w w procesie formowania się badanych układów.
Fig. 3. Kinetics of changes in a_w during formation process of systems investigated.

Zgodnie z termodynamiczną teorią roztworów polimerów Flory'ego [10], w układach, w których między łańcuchami mogą powstawać połączenia tworzące sieć przestrzenną, wzrost aktywności wody zachodzący w miarę upływu czasu należy interpretować jako efekt powstawania w układzie dodatkowych połączeń międzycząsteczkowych, prowadzący do wzrostu stopnia usieciowienia układu polimerowego. Dalszy sukcesywny wzrost stopnia usieciowienia może prowadzić do efektu synerезy, polegającej na przeniesieniu wody poza sieć polimerową. Obecność tłuszczu w układzie skrobia-woda prawdopodobnie ogranicza ten efekt, co może wyjaśniać niższe wartości a_w w emulsjach.

NMR

Omówione techniki służą do opisu makroskopowych parametrów układów biopolimerowych. Do szczegółowej analizy na poziomie molekularnym wykorzystano technikę magnetycznego rezonansu jądrowego. Czasy relaksacji uzyskane z pomiarów opisują dynamikę molekularną protonów. Żele skrobiowe charakteryzują się jednym czasem relaksacji spin-sieć T_1 i jednym czasem relaksacji spin-spin [2, 16]. Oznacza to, że w układzie następuje szybka wymiana protonów wody w przestrzeni sieci biopolimerowej z molekułami wody hydratującej polimer czy obecnej w węzłach sieci. Badania emulsji tłuszczowych z dodatkiem skrobi ziemniaczanej wykazały dwie składowe czasy relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 . Oznacza to, że w układzie obecne były dwie frakcje protonów relaksujące z różnymi szybkościami oraz że pomiędzy tymi frakcjami protonów wymiana była dużo wolniejsza niż czas relaksacji. W żelu skrobi ziemniaczanej, stanowiącym układ kontrolny, stwierdzono jeden czas relaksacji T_1 i jeden czas T_2 . Kinetykę zmian wartości czasów relaksacji badanych emulsji przedstawiono na rys. 4. Analiza wartości obu składowych czasów relaksacji wskazuje, że długie składowe (T_{12} i T_{22}) odzwierciedlały procesy relaksacyjne frakcji protonów związanych głównie z żelem biopolimerowym. Krótkie składowe czasy relaksacji (T_{11} i T_{21}) charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami. Sugeruje to, że te składowe opisują relaksację frakcji protonów emulsji tłuszczowej. W związku z powyższym osobno analizowano zmiany długich i krótkich składowych czasów relaksacji w badanych układach. Długie składowe obu czasów relaksacji porównano z czasami relaksacji żelu skrobiowego (rys. 4a). Stwierdzono, że próby zawierające oba rodzaje tłuszczu charakteryzowały się niższymi wartościami czasów relaksacji niż próba kontrolna. Podobne rezultaty wykazały pomiary aktywności wody. Oznacza to, że w żelu biopolimerowym obecna była pewna ilość tłuszczu. Równocześnie stwierdzono, że w żelach zawierających tłuszcz wołowy czasy relaksacji były dłuższe niż w tych, które zawierały tłuszcz wieprzowy. Takie same zależności stwierdzono w przypadku krótkich składowych.

Zastosowane w doświadczeniu tłuszcze zwierzęce zawierały w przeważającej ilości kwasy tłuszczowe o długich łańcuchach (C16, C17, C18). Różnica pomiędzy tymi tłuszczami wynika z różnic zawartości nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych. Z badań chromatograficznych wynika, że dominujące w obu układach kwasy nasycone (C16, C17, C18) stanowiły sumarycznie 49,3 % w tłuszczu wołowym i 42,2 % w tłuszczu wieprzowym. Dominujące nienasycone kwasy tłuszczowe (C16:1, C18:1, C18:2) stanowiły odpowiednio 45,8 % i 51,3 %. Na podstawie danych doświadczalnych można wnioskować, że większa zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych w układzie spowodowała większe uporządkowanie struktury wody w żelu, ograniczając jej dynamikę. Na podstawie okresowych zmian obu składowych



Rys. 4. Kinetyka zmian wartości czasów relaksacji spin-sieć i spin-spin (a – długich składowych, b – krótkich składowych) w żelach skrobi ziemniaczanej z dodatkiem tłuszczów zwierzęcych oraz kinetyka zmian wartości T_1 i T_2 w żelach skrobiowych.

Fig. 4. Kinetics of changes in values of spin-lattice and spin-spin relaxation times (a – long components; b – short components) in potato starch gels with addition of animal fats as well as kinetics of changes in T_1 and T_2 values in starch gels.

czasów relaksacji wykazano, że w ciągu 480 min od chwili osiągnięcia przez żel skrobiowy temperatury otoczenia następował monotoniczny spadek wartości czasów relaksacji spin-sieć, ale zmiany te ograniczały się do bardzo małego zakresu wartości bezwzględnych (od 920 dla $t = 0$ do 870 dla $t = 480$). Wartości czasów relaksacji spin-spin zmieniają się w czasie. Pierwsze minimum obserwowano po ok. 90 min od chwili rozpoczęcia pomiarów, a następne po 240 min. Żel skrobiowy z dodatkiem tłuszczu wieprzowego charakteryzował się takimi samymi czasowymi zmianami jak próba kontrolna. Zatem, dodanie tłuszczu wieprzowego nie modyfikuje czasowych zmian dynamiki molekuł wody. Krótsze czasy relaksacji w tym układzie są związane z obecnością tłuszczu w przestrzeni sieci biopolimerowej. Tłuszcz wołowy zawarty w żelu skrobiowym wpłynął na zmianę dynamiki molekularnej wody w czasie, w porównaniu z próbą kontrolną. Stwierdzono, że składowa czasu relaksacji spin-sieć zmieniła się w czasie. Zaobserwowano minima wartości T_{12} po 60 i 420 min od chwili rozpoczęcia pomiarów. Świadczy to o zmianach wiązania wody w węzłach sieci. Pierwsze minimum można interpretować jako wiązanie wody w trakcie formowania żelu z udziałem tłuszczu. Drugie natomiast ma związek z konkurencyjnością oddziaływań polimer – woda i polimer – tłuszcz. Składowa czasów relaksacji spin-spin monotonicznie malała, jednak bezwzględne zmiany wartości T_{22} były niewielkie (od 350 dla $t = 0$ do 300 dla

$t = 480$). Analiza czasowych zmian krótkich składowych czasów relaksacji (rys. 4b) wykazuje, że w emulsji typu tłuszcz w wodzie emulgowanej natywną skrobią ziemniaczaną następowały dynamiczne zmiany. W ciągu około 120 min od chwili osiągnięcia przez żel temperatury pomiarów obserwowano pierwsze minimum wartości składowych czasów relaksacji oznaczające zahamowanie ruchów molekularnych. Potem obserwowano wydłużenie składowych T_{11} i T_{21} związane ze wzrostem ruchliwości molekuł wody. To maksimum było obserwowane po ok. 300 min w emulsji tłuszczu wieprzowego i po około 360 min w emulsji tłuszczu wołowego.

Wnioski

1. Obecność tłuszczu w dyspersji skrobiowo-wodnej ma istotny wpływ na proces kleikowania skrobi, a tym samym na właściwości mechaniczno-reologiczne fazy ciągłej emulsji skrobiowo-tłuszczowych.
2. Różnice w strukturze i składzie chemicznym obu rodzajów tłuszczów decydują o ich właściwościach reologicznych. Ma to bezpośredni wpływ na intensywność i dynamikę molekularnych procesów sieciowania w badanych emulsjach w trakcie ich stabilizacji.
3. Różnice w strukturze molekularnej żeli skrobiowych i emulsji skrobiowych decydują o stopniu wiązania wody przez oba te układy. Obecność tłuszczu w układzie skrobia – woda wpływa na obniżenie wartości aktywności wody.
4. Dane uzyskane na podstawie badań techniką NMR w niskich polach wskazują, że w badanych układach wyróżnia się frakcję żelu skrobiowego zawierającego tłuszcz oraz frakcję emulsji typu tłuszcz w wodzie.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010/2012 jako projekt badawczy N N312 038939.

Literatura

- [1] Baranowska H.M., Dolata W., Piotrowska E., Piątek M.: Evaluation of the substitution of fat for pea cellulose on the water binding state in sausage forcemeat. *Acta Agrophysica*, 2003, **2** (2), 293-300.
- [2] Baranowska H.M., Rezler R.: Temperature characterization of starch and starch-protein dispersions. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **4** (33) Supl., 17-23.
- [3] Bertram H.C., Donstrup S., Karlsson A.H., Andersen H.J.: Continuous distribution analysis of T_2 relaxation in meat an approach in the determination of water-holding capacity. *Meat Sci.*, 2002, **60**, 279-285.
- [4] Biresaw G., Kenar J.A., Kurth T.L., Felker F.C., Erhan S.M.: Investigation of the mechanism of lubrication in starch oil composite dry film lubricants. *Lubr. Sci.*, 2007, **19** (1), 41-55.
- [5] Carr H.Y., Purcell E.M.: Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 630-638.

- [6] Derkatch S.R., Levachov S.M., Kuhkushkina A.N., Novosyolova N.V., Kharlov A.E., Matveenko V.N.: Rheological properties of concentrated emulsions stabilized by globular protein in the presence of nonionic surfactant. *Colloids Surf., A*, 2007, **298** (3), 225-234.
- [7] Dolata W., Piotrowska E., Baranowska H.M., Chlebowska M., Krzywdzińska-Bartkowiak M.: The effect of the method and form in which wheat fiber is added on the water state in finely comminuted batters. *Properties of Water in Food*. Agr. Univ. Press, Warsaw, 2001, pp. 178-183.
- [8] Eliasson A.-C., Larsson K., Andersson S., Hyde S.T., Nesper R., von Schnering H.-G.: On the structure of native starch - An analogue to the quartz structure. *Starch/Staerke*, 1987, **39** (5), 147-152.
- [9] Fernández-López J., Fernández-Ginés J.M., Aleson-Carbonell L.: Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends Food Sci. Technol.*, 2004, **15** (3-4), 176-185.
- [10] Flory P.J.: *Principles of polymer chemistry*. Ithaca: NY Cornell University Press, 1953.
- [11] Fukushima E., Roader S.B.W.: *Experimental pulse NMR. A nuts and bolts approach*. Addison-Wesley Publishing Company, London 1981.
- [12] Garzon G.A., Gaines C.S., Mohamed A., Palmquist D.E.: Effect of oil content and pH on the physicochemical properties of corn starch-soybean oil composites. *Cereal Chem.*, 2003, **80** (2), 154-158.
- [13] Jiménez Colmenero F.: Relevant factors in strategies for fat reduction in meat products. *Trends Food Sci. Technol.*, 2000, **11**(2), 56-66.
- [14] Meiboom S., Gill D.: Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Rev. Sci. Instrum.*, 1958, **29**, 688-691.
- [15] Przybylski R., Klensporf-Pawlik D., Anwar F., Rudzinska M.: Lipid components of the North American wild rice (*Zizania palustris*). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2009, **86**, 553-559.
- [16] Rezler R., Baranowska H.M., Surma S., Poliszko S.: Investigation of starch gels by means of relaxation methods. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **2** (23), 194-203.
- [17] Sampaio Geni R., Castellucci Cláudia M.N., Pinto e Silva M.E.: Effect of fat replacers on the nutritive value and acceptability of beef frankfurters. *J. Food Compos. Anal.*, 2004, **17** (3-4), 469-474.
- [18] Taherian A.R., Fustier P., Ramaswamy H.S.: Steady and dynamic shear rheological properties, and stability of non-flocculated and flocculated beverage cloud emulsions. *Int. J. Food Eng.*, 2008, **11** (1), 24-43.
- [19] Węglarz W.P., Harańczyk H.: Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function in the time domain: The program CracSpin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, **33**, 1909-1920.
- [20] Wu H.C., Sarko A.: The double helical molecular structure of crystalline β -amylose. *Carbohydr. Res.*, 1978, **61**, 7-25.
- [21] Wasserman L.A., Alier I.O., Yuryev V.P.: Interaction of starch polysaccharides and their mixture with water molecules and model lipids ESR study. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **4** (33) Supl., 124-137.
- [22] Wood J.D., Richardson R.I., Nute G.R., Fisher A.V., Campo M.M., Kasapidou E., Sheard, P.R.: Effects of fatty acids on meat quality: a review. *Meat Sci.*, 2004, **66** (1), 21-32.

RHEOLOGICAL AND WATER BINDING PROPERTIES OF FAT-IN-WATER TYPE EMULSIONS STABILIZED BY POTATO STARCH

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine those properties that are crucial for the structure and water-binding in fat-in-water type emulsions after incorporation into a starch system. The presence of fat in starch-water dispersion has a significant impact on the process of starch gelatinization and, consequently, on the intensity and dynamics of molecular cross-linking processes in the emulsions under re-

search. The differences in the structure and chemical composition of the two fat types determine the rheological properties of the systems studied. This causes the stiffness and equilibrium dissipativeness of spatial starch-fat-water systems to diversify depending on the type of fat added. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) investigations confirm this fact. The presence of fats in the starch-water system causes the water activity to decrease.

Key words: water activity, emulsions, NMR, rheology, starch ☒

MAŁGORZATA WRONIAK, ALEKSANDRA PTASZEK,
KATARZYNA RATUSZ

OCENA WPŁYWU WARUNKÓW TŁOCZENIA W PRASIE ŚLIMAKOWEJ NA JAKOŚĆ I SKŁAD CHEMICZNY OLEJÓW RZEPAKOWYCH

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu warunków tłoczenia w prasie ślimakowej UNO (firmy Farnet) na jakość i skład chemiczny tłoczonych olejów rzepakowych. Materiałem badawczym były 2 partie nasion rzepaku przemysłowego pochodzące z kampanii 2010 i 2011. Z nasion rzepaku tłoczono w prasie ślimakowej oleje przy użyciu 3 różnych dysz o średnicy: 6, 8 i 10 mm. Ponadto jedną partię nasion przed tłoczeniem poddano dodatkowo ogrzewaniu (150 °C, 1 h). W nasionach rzepaku i wyciekach oznaczono zawartość wody i tłuszczu, w nasionach także zawartość zanieczyszczeń. Wyliczono wydajność tłoczenia. W olejach oceniono stopień hydrolizy, pierwotny i wtórny stopień utlenienia lipidów (liczbę kwasową, liczbę nadtlenkową, liczbę anizydynową, wyliczono wskaźnik Totox). Ponadto oznaczono barwę olejów, zawartość feofityny a i skład kwasów tłuszczowych oraz stabilność oksydacyjną w teście Rancimat (120 °C).

Stwierdzono, że w prasie ślimakowej do tłoczenia na zimno, bez względu na użytą dyszę, można było tłoczyć oleje w bardzo łagodnych warunkach, w temperaturze wahającej się od 38 do 42 °C, nie powodując zmian oksydacyjnych tłuszczu pod względem zawartości pierwotnych i wtórnych produktów jego utlenienia, zmian w składzie kwasów tłuszczowych i stabilności oksydacyjnej otrzymanych olejów. Jednakże wydajność tłoczenia była stosunkowo mała (40 - 50 %), a zawartość tłuszczu resztkowego w wyciekach duża (20 - 27 %). Podobne tendencje stwierdzono w przypadku obu użytych partii nasion rzepaku. Ogrzewanie nasion przed tłoczeniem spowodowało istotny wzrost wydajności tłoczenia, przy jednoczesnym niewielkim wzroście stopnia hydrolizy lipidów i zawartości feofityny oraz pociemnieniu barwy.

Słowa kluczowe: tłoczenie na zimno, prasa ślimakowa, olej rzepakowy, jakość, stabilność, test Rancimat, skład kwasów tłuszczowych

Wprowadzenie

Rzepak jest głównym surowcem oleistym w Polsce i jedynym przetwarzanym na skalę przemysłową. Olej rzepakowy zyskuje na popularności ze względu na jego war-

tość żywieniową tj. bardzo małą zawartość kwasów nasyconych i optymalny udział kwasów nienasyconych z rodzin n-6 i n-3, jak 2 : 1 [4, 9].

Oleje tłoczone na zimno, bez udziału chemicznych procesów rafinacji, mogą być wartościowymi olejami jadalnymi pod warunkiem, że nie zawierają niebezpiecznych dla człowieka zanieczyszczeń chemicznych, mikrobiologicznych – w tym mikotoksyn oraz przyspieszających procesy utleniania oleju – metali (żelaza, miedzi) i barwników chlorofilowych, które zwykle usuwane są w procesie chemicznej rafinacji olejów [2, 7, 12, 33, 34]. Oleje rzepakowe tłoczone na zimno, w przeciwieństwie do swoich odpowiedników rafinowanych, są mniej odporne na utlenianie, inaczej niż w przypadku oliwy z oliwek (*extra virgin*). Tak więc obok parametrów procesu tłoczenia decydujące znaczenie dla ostatecznej jakości tych olejów ma wartość technologiczna surowca. Nasiona rzepaku niskiej jakości, tzn. zbyt wilgotne, niedojrzałe, zanieczyszczone, uszkodzone, w których już postępują zmiany hydrolityczne i oksydacyjne, przyczynią się do otrzymania oleju niskiej jakości, charakteryzującego się też niską stabilnością oksydacyjną. Najcenniejsze, najbardziej atrakcyjne pod względem sensorycznym, są więc oleje otrzymane z surowca wysokiej jakości, w którym procesy utleniania nie są zbyt zaawansowane [8, 10, 11, 29, 30]. Ważne są też cechy fizyczne nasion. W badaniach Rotkiewicz i wsp. [25] stwierdzono istotny wpływ wielkości nasion na ich wartość technologiczną. Frakcje nasion o wymiarach od 1,6 i powyżej 2,0 mm charakteryzowały się wyższą wartością technologiczną i większą wydajnością tłoczenia, gdyż zawierały mniej zanieczyszczeń, a więcej tłuszczu. Uzyskany z nich olej był wyższej jakości, gdyż zawierał mniej chlorofili, fosfolipidów oraz produktów hydrolizy i utlenienia lipidów.

Prażenie nasion i tłoczenie na gorąco wpływa szczególnie istotnie na wydajność procesu tłoczenia, ale także na jakość i stabilność oksydacyjną uzyskiwanego oleju i wyciągu. Podczas tłoczenia oleju w podwyższonej temperaturze zwiększa się zawartość substancji towarzyszących. Niektóre z nich, takie jak: chlorofile, związki siarkowe czy fosfolipidy powodują obniżenie jakości oleju, a inne, takie jak: tokoferole, sterole, karotenoidy i produkty nieenzymatycznego brunatnienia wpływają na jej podwyższenie [7, 12]. Górecka i wsp. [5] stwierdzili, że obniżenie temperatury tłoczenia poniżej 40 °C pozwala na uzyskanie oleju o dobrych właściwościach sensorycznych i fizykochemicznych, który nadaje się do bezpośredniej konsumpcji. Jakość oleju tłoczonego na gorąco, szczególnie w warunkach przemysłowych, jest niższa w porównaniu z olejem zimno tłoczonym, ale znacznie wyższa w stosunku do oleju ekstrakcyjnego. Aby uzyskać jakość spożywczą, olej tłoczony na gorąco na ogół powinien być poddawany rafinacji [12, 33].

Do tłoczenia na zimno w praktyce najczęściej stosuje się specjalne prasy ślimakowe, w których maksymalna temperatura oleju na wyjściu z prasy nie przekracza

50 °C oraz prasy hydrauliczne, w których temperatura tłoczenia jest temperaturą otoczenia [5, 8, 34].

Celem podjętych badań była ocena wpływu warunków tłoczenia w prasie ślimakowej na jakość i skład chemiczny otrzymanywanych olejów rzepakowych.

Material i metody badań

Materiałem do badań były nasiona rzepaku przemysłowego odmian „00” oraz świeżo wytłoczone z nich oleje rzepakowe. Oleje tłoczono w prasie ślimakowej na zimno i po ogrzewaniu nasion (na gorąco). Użyte partie nasion pochodziły z Zakładów Tłuszczowych „Kruszwica” z kampanii 2010 i 2011 r., zostały pobrane po wstępnym oczyszczeniu. Oleje tłoczono w prasie ślimakowej UNO firmy Farnet (Czechy) do tłoczenia na zimno o wydajności 9 - 12 kg/h. Tłoczono oleje przy użyciu 3 różnych dysz o średnicy: 6, 8 i 10 mm. Temperatura wypływającego oleju wahała się od 38 do 42 °C. W celach porównawczych jedną partię nasion przed tłoczeniem poddawano dodatkowo ogrzewaniu (całe nasiona, odkryte, w warstwie o grubości 3 cm, temp. powietrza 150 °C przez 1 h). Po tłoczeniu wszystkie oleje zostały poddane naturalnej dekantacji w ciągu 3 dni, a następnie były analizowane w ciągu tygodnia od tłoczenia. Doświadczenia przeprowadzono w dwóch seriach, a oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach ($n = 2 \times 3$).

W nasionach rzepaku i wytlókach oznaczano zawartość wody metodą suszarkową [18], zawartość tłuszczu metodą Soxhleeta [17] i dodatkowo w nasionach zawartość zanieczyszczeń użytecznych i nieużytecznych metodą wagową [24]. Na podstawie zawartości tłuszczu w nasionach i w wytlókach obliczano wydajność tłoczenia [%] z równania [28]:

$$W = 100 \times (1 - R_n/R_w),$$

gdzie: R_n – stosunek zawartości nietłuszczowych składników w nasionach do zawartości tłuszczu w nasionach; R_w – stosunek zawartości nietłuszczowych składników w wytlókach do zawartości tłuszczu resztkowego w wytlókach.

Ocena jakości olejów obejmowała oznaczanie: liczby kwasowej (LK) [21], liczby nadtlenkowej (LOO) [20], liczby anizydynowej (LA) [19], wyliczanie wskaźnika TOTOX [14], oznaczanie barwy metodą spektrofotometryczną, w tym określano udział barwników chlorofilowych ($\lambda = 668$ nm) i karotenoidowych ($\lambda = 442$ nm) [15] i zawartość feofityny a [1]. Do oznaczenia użyto spektrofotometru Helios β , firmy Thermo Spectronic. Stabilność oksydacyjną olejów określano testem Rancimat [22] w aparacie typu 679, firmy Methrom, w temp. 120 °C.

Skład kwasów tłuszczowych oznaczano metodą GC, przy użyciu chromatografu Agilent Technologies model 6890N z detektorem FID płomieniowo-jonizacyjnym, wg

normy PN-EN ISO 5508 [16]. Do rozdziału estrów stosowano wysokopolarną kolumnę kapilarną BPX 70 (dł. 60 m × śr. 0,22 mm, gr. filmu 25 μm). Warunki analizy były następujące: temp. pieca programowana w zakresie od 130 °C (3 min) przyrost 2 °C/min do 235 °C (4 min), temp. dozownika 230 °C, temp. detektora 240 °C, gazem nośnym był hel (41 psi), dozowanie dzielnikowe 100 : 1.

Do statystycznego opracowania wyników użyto programu Statgraphics Plus 5.1. Do porównania danych wykorzystano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA, test Duncana, przy $p \leq 0,05$). Statystycznie istotne różnice między poszczególnymi grupami zaznaczono w tabelach i na wykresach różnymi oznaczeniami literowymi.

Wyniki i dyskusja

W celu oceny jakości nasion rzepaku przeprowadzono analizę podstawowych wyróżników, decydujących o wartości technologicznej nasion (tab. 1). Stwierdzono, że obie partie nasion użytych w doświadczeniu różniły się między sobą statystycznie istotnie pod względem każdego z ocenianych parametrów. Nasiona miały typową dla przemysłowych nasion rzepaku zawartość tłuszczu (42,4 i 44,1 %) i wody (4,6 i 7,1 %). Charakteryzowały się zbyt wysokim udziałem zanieczyszczeń (7 i 14 %), szczególnie partia z 2011 roku. Jednak nasiona te poddane były wcześniej tylko wstępnemu oczyszczaniu i nadal zawierały zbyt dużo nasion uszkodzonych, łusek, części łodyg. Oznaczone ilości przekraczały poziomy zalecane, czyli nie więcej niż 5 % zanieczyszczeń ogółem, w tym 4 % zanieczyszczeń użytecznych i 1 % nieużytecznych [23]. W badaniach Stępniewskiego i wsp. [27] również stwierdzono w nasionach rzepaku wysoki udział nasion uszkodzonych, który zawierał się w granicach od 1,6 do 7,5 %, a zanieczyszczeń nieużytecznych od 1,7 do 4,1 %. Zaobserwowano dodatkowo, że zawartość zanieczyszczeń w nasionach rzepaku była podobna w różnych punktach skupu, ale zmieniała się w zależności od badanego roku [27].

O wartości technologicznej nasion, tj. o zawartości tłuszczu, białka, chlorofilu, liczbach: kwasowej i nadtlenkowej uzyskiwanego z nich tłuszczu, decyduje ich wilgotność, stopień dojrzałości, stopień uszkodzenia oraz zawartość zanieczyszczeń [25, 26, 29, 31]. Problem zanieczyszczenia nasion rzepaku jest bardzo istotny ze względu na ich niekorzystny wpływ na proces otrzymywania oleju (mniej tłuszczu, mniejsza wydajność, olej niższej jakości), co ogólnie obniża wartość technologiczną nasion i w skali przemysłowej powoduje wyższe koszty rafinacji olejów [6, 12, 26]. Jednym z czynników powodujących wzrost zawartości zanieczyszczeń użytecznych, nasion uszkodzonych, jest zbiór kombajnowy i kolejne etapy postępowania pozbiorowego, m.in. sposób suszenia (naturalny czy w suszarni), wilgotność nasion i temperatura suszenia [6, 27]. Niekorzystne warunki klimatyczne oraz niski poziom zabiegów agrotechnicznych w okresie wegetacji i zbioru dodatkowo zwiększają ilość zanieczyszczeń (nasion spleśniałych, chwastów i szkodników).

Tabela 1

Charakterystyka nasion rzepaku [%].
Profile of rapeseed [%].

Wyszczególnienie Specification [%]	Rzepak 2010 / Rapeseed 2010	Rzepak 2011 / Rapeseed 2011
	$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$
Woda w nasionach Water in seeds	4,6 ^a ± 0,2	7,1 ^b ± 0,4
Tłuszcz w nasionach Fat in seeds	42,4 ^a ± 1,4	44,1 ^b ± 0,3
Zanieczyszczenia Contaminations	7,1 ^a ± 0,8	13,9 ^b ± 1,3
w tym: użyteczne / useful	3,9 ^a ± 0,5	6,9 ^b ± 0,6
nieużyteczne / worthless	3,2 ^a ± 0,4	7,0 ^b ± 0,8

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} – wartość średnia / mean value; SD – odchylenie standardowe / standard deviation;

a, b – wartości oznaczone tymi samymi literami w wierszu nie różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / values denoted by the same letters in the row do not differ statistically significantly at $p \leq 0.05$ ($n = 2 \times 3$).

Zawartość wody i tłuszczu w uzyskanych wyłokach rzepakowych przedstawiono w tab. 2. Zawartość tłuszczu reszkowego w wyłokach była bardzo duża: od 20 do 27 % i tylko w przypadku ogrzewania nasion przed tłoczeniem zmniejszyła się (18 %), ale również warunki tłoczenia w stosowanej prasie były łagodne. Temperatura olejów po wytłoczeniu wahała się od 38 do 42 °C, z wyjątkiem oleju tłoczonego po ogrzewaniu nasion, w którym wynosiła 60 °C (rys. 1). Wydajność tłoczenia wzrastała wraz ze zmniejszaniem się średnicy dyszy (z 10 do 6 mm) z 40 do 50 % w przypadku nasion z 2010 r. i z 44 do 53 % w przypadku nasion z 2011 r. (rys. 1). Wzrost wydajności przy zmianie średnicy dyszy z 10 do 8 mm nie był statystycznie istotny. Takie same tendencje stwierdzono w przypadku obu partii nasion. Największą wydajność tłoczenia, ponad 63 %, uzyskano przy tłoczeniu na gorąco oleju z nasion po ogrzewaniu (150 °C przez 1 h). Denaturacja białka, zmniejszenie gęstości i lepkości tłuszczu w wyniku ogrzania surowca przyczyniły się do ułatwienia wypływu oleju z kuleczek tłuszczowych [12].

W celu określenia jakości uzyskanych olejów rzepakowych wykonano typowe oznaczenia fizykochemiczne (tab. 3). Liczba kwasowa (LK) w olejach wahała się od 1,67 do 2,72 mg KOH/g, nie przekraczając wartości podanej w Codex Alimentarius (LK ≤ 4 mg KOH/g) w olejach tłoczonych na zimno i virgin [3]. Wyższy stopień hydrolizy lipidów stwierdzono w olejach z nasion rzepaku z 2010 r. niż z 2011. Liczba nadtlenkowa (LOO) wahała się natomiast od 1,59 do 2,27 meq O₂/kg, przy normie do

15 [3]. Zatem wszystkie analizowane oleje spełniały założone wymagania jakości. Obie partie rzepaku przemysłowego były do siebie zbliżone pod względem tych parametrów. Uzyskane wartości liczb charakterystycznych świadczą o odpowiedniej dojrzałości nasion, tj. optymalnym terminie ich zbioru [29]. Stwierdzono, że zastosowane warunki tłoczenia miały statystycznie istotny wpływ na wzrost liczby kwasowej, ale nie wykazano takiego wpływu przy liczbie nadtlenkowej.

Tabela 2

Charakterystyka wytlóków [%].
Profile of cake [%].

Wyszczególnienie Specification	Woda w wytłoku Water in cake [%]	Tłuszcz w wytłoku Fat in cake [%]
	$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$
Rzepak 2010 / Rapeseed 2010		
Ø 10 mm	4,6 ^a ± 0,4	26,9 ^a ± 0,5
Ø 8 mm	4,7 ^{ab} ± 0,3	25,1 ^a ± 1,9
Ø 6 mm	4,9 ^{ab} ± 1,0	23,8 ^b ± 1,1
Rzepak 2011 / Rapeseed 2011		
Ø 10 mm	6,26 ^{cd} ± 0,3	26,7 ^a ± 1,7
Ø 8 mm	6,17 ^c ± 0,5	25,7 ^a ± 2,3
Ø 6 mm	6,35 ^d ± 0,7	20,8 ^b ± 2,3
Ø 8 mm po ogrzewaniu / after heating	5,23 ^b ± 0,2	18,0 ^c ± 0,3

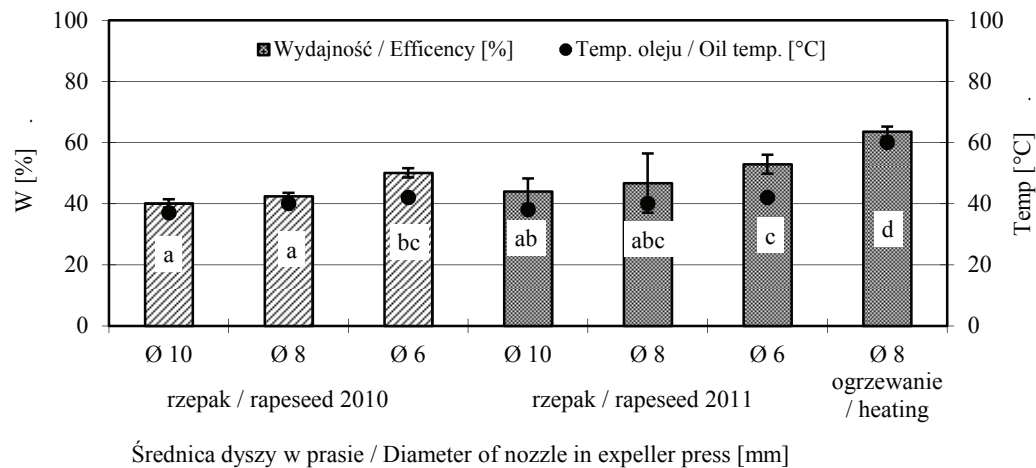
Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} – wartość średnia / mean value; SD - odchylenie standardowe / standard deviation;

a, b, c – wartości oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / values denoted by the same letters in the column do not differ statistically significantly at $p \leq 0.05$ ($n = 2 \times 3$).

W olejach, oprócz zawartości pierwotnych, oznaczono również zawartość wtórnych produktów utlenienia i wyliczono wskaźnik Totox. Oleje charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami liczby anizydynowej (LA), która wahała się od 0,64 do 0,81 [absorbancja $\times 100$]. W europejskich przepisach dotyczących wymagań dla olejów tłoczonych na zimno i virgin ten wyróżnik nie jest uwzględniany, natomiast w Polskiej Normie przewiduje się w olejach rafinowanych LA do 8 [24]. Oznaczone zawartości nadtlenczków i aldehydów w tłoczonych olejach rzepakowych były zbliżone do uzyskanych przez Tańską i Rotkiewicz [30] oraz Wroniak i wsp. [33]. W badanych olejach zarówno poziom pierwotnych (LOO), jak i wtórnych (LA) produktów utlenienia był niski, dlatego również wyliczony wskaźnik Totox był niski i wahał się od 3,8 do 5,3. Wykazano, że wszystkie analizowane próby olejów tłoczonych na zimno i na

gorąco (tj. uzyskane po ogrzewaniu nasion) nie różniły się pomiędzy sobą statystycznie istotnie pod względem liczby anizydynowej i wskaźnika Totox (tab. 3).



Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c – wartości oznaczone tymi samymi literami nie różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / values denoted by the same letters do not differ statistically significantly at $p \leq 0.05$ ($n = 2 \times 3$).

Rys. 1. Wydajność tłoczenia (W) [%] oleju na zimno w prasie ślimakowej w zależności od średnicy użytej dyszy.

Fig. 1. Extraction efficiency [%] of cold pressing of oil in expeller press depending on nozzle diameter.

Zawartość feofityny a w analizowanych olejach tłoczonych na zimno wahała się od 6,84 do 10,30 mg/kg. Zaobserwowano istotny wzrost zawartości feofityny a wraz ze zmniejszaniem się średnicy dyszy (wzrostem temperatury tłoczenia) w obu badanych partiach nasion rzepaku. Największy wzrost feofityny a, z 7,96 do 15,43 mg/kg, stwierdzono w oleju z nasion ogrzewanych (tab. 3). Podobne tendencje stwierdzono w przypadku barwy olejów, tj. im mniejsza była średnica dyszy, tym ciemniejszy był olej (rys. 2). Przy czym w olejach z nasion z 2010 r. nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pod względem barwy. Najciemniejszą barwą charakteryzował się olej wydobyty z nasion ogrzewanych przed tłoczeniem. Udział barwników karotenoidowych ($\lambda = 442$ nm) i chlorofilowych ($\lambda = 668$ nm) w badanych olejach wzrastał wraz ze zmniejszaniem się średnicy dyszy. Stwierdzono statystycznie istotną liniową zależność pomiędzy zawartością feofityny a i barwą uzyskanych olejów (współczynnik korelacji $r = 0,96$, $R = 92$ %, $p < 0,01$).

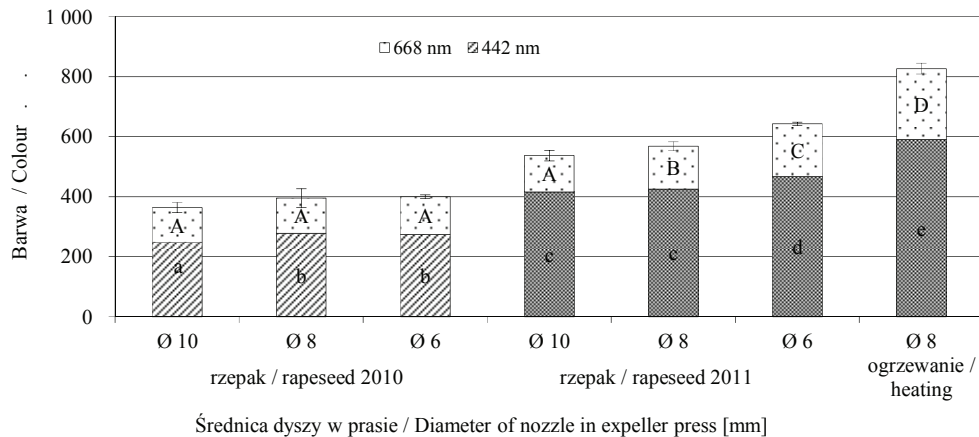
Tabela 3

Charakterystyka analizowanych olejów rzepakowych tłoczonych na zimno.
Profile of cold pressed rapeseed oils analyzed.

Oleje Oils	Liczba kwasowa Acid value [mg KOH/g]	Liczba nadtlenkowa Peroxide value [meq O ₂ /kg]	Liczba anizydynowa Anisidine value [absorbancja x100] [absorbance x 100]	Totox Totox [2LOO+LA]	Feofityna a Pheophitin a [mg/kg]	Czas indukcji Induction time Rancimat Test [h]
	$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$	$\bar{x} \pm SD$
Rzepakowy 2010 Rapeseed 2010						
Ø 10 mm	2,50 ^a ± 0,05	1,59 ^a ± 0,24	0,64 ^a ± 0,08	3,8 ^a ± 0,5	6,84 ^a ± 0,08	3,30 ^a ± 0,01
Ø 8 mm	2,63 ^{ab} ± 0,12	2,06 ^a ± 0,50	0,69 ^a ± 0,16	4,8 ^a ± 1,1	6,50 ^a ± 0,62	3,41 ^{ab} ± 0,06
Ø 6 mm	2,72 ^b ± 0,19	2,04 ^a ± 0,36	0,79 ^a ± 0,11	4,9 ^a ± 0,8	7,07 ^{ab} ± 0,60	3,41 ^{ab} ± 0,04
Rzepakowy 2011 Rapeseed 2011						
Ø 10 mm	1,67 ^c ± 0,13	1,61 ^a ± 0,31	0,81 ^a ± 0,15	4,0 ^a ± 0,6	7,96 ^b ± 0,49	3,66 ^c ± 0,13
Ø 8 mm	1,89 ^d ± 0,13	2,00 ^a ± 0,18	0,67 ^a ± 0,07	4,7 ^a ± 0,4	9,16 ^c ± 0,32	3,63 ^c ± 0,01
Ø 6 mm	2,01 ^d ± 0,11	2,00 ^a ± 0,61	0,72 ^a ± 0,13	4,8 ^a ± 1,2	10,30 ^d ± 0,43	3,51 ^{bc} ± 0,04
Ø 8 mm po ogrzewaniu / after heating	2,23 ^e ± 0,10	2,27 ^a ± 0,59	0,76 ^a ± 0,09	5,3 ^a ± 1,3	15,43 ^e ± 0,08	3,53 ^{bc} ± 0,11

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

Stabilność oksydacyjna badanych olejów wyrażona czasem indukcji w teście Rancimat wahała się od 3,30 do 3,66 h (tab. 3). Oleje wydobyte z obu badanych partii nasion rzepaku różniły się między sobą pod tym względem statystycznie istotnie. Jednak nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu zastosowanych warunków tłoczenia (zmiana średnicy dyszy lub ogrzewanie nasion przed tłoczeniem) na wydłużenie czasu indukcji w teście Rancimat, tj. zwiększenie stabilności oksydacyjnej olejów (w obu partiach nasion). Także Górecka i wsp. [5], badając oleje tłoczone na zimno w prasie hydraulicznej, zaobserwowali, że ogrzewanie całych nasion przed tłoczeniem nie wpływało na stabilność oksydacyjną olejów w teście Rancimat.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c, A, B, C – wartości oznaczone tymi samymi literami w kolejnej kolumnie nie różnią się istotnie statystycznie przy $p \leq 0,05$ / values denoted by the same letters in the subsequent column do not differ statistically significantly at $p \leq 0.05$ ($n = 2 \times 3$).

Rys. 2. Barwa olejów ($1000 \cdot (A_{442nm} + A_{668nm})$) tłoczonych w prasie ślimakowej w zależności od średnicy użytej dyszy.

Fig. 2. Colour ($1000 \cdot (A_{442nm} + A_{668nm})$) of oils pressed in expeller press depending on diameter of nozzle.

Oznaczony skład kwasów tłuszczowych badanych olejów rzepakowych i ich procentowy udział były typowe i charakterystyczne dla olejów rzepakowych z nasion odmian „00” (tab. 4). Oleje uzyskane w różnych warunkach tłoczenia nie różniły się pod tym względem między sobą. Ani zmiana średnicy dyszy w prasie ślimakowej, ani ogrzewanie całych nasion nie wpłynęły na skład kwasów analizowanych olejów. Udział głównych kwasów był następujący: oleinowy (C18:1) wynosił 61,44 - 61,79 %, linolowy (C18:2) 19,35 - 19,48 %, natomiast linolenowy (C18:3) 8,65 - 9,97 % (tab. 4). W analizowanych olejach rzepakowych tłoczonych w prasie ślimakowej nie wykryto izomerów *trans* kwasów tłuszczowych. Udział kwasów tłuszczowych w analizowanych olejach mieścił się w zakresach podanych w Codex Alimentarius dla odmian niskoerukowych rzepaku [3]. Uzyskany skład kwasów tłuszczowych w olejach rzepakowych był zbliżony do wyników publikowanych w literaturze [4, 10, 32, 33].

Podsumowując stwierdzono, że w prasie ślimakowej do tłoczenia na zimno, bez względu na zastosowaną średnicę dyszy, można było tłoczyć oleje w bardzo łagodnych warunkach, w temp. wahającej się od 38 do 42 °C, nie powodując zmian w pierwotnym i wtórnym stopniu utlenienia, w składzie kwasów tłuszczowych i stabilności oksydatywnej otrzymywanych olejów. Jednak wydajność tłoczenia była mała, a zawartość tłuszczu resztkowego w wytlókach – duża. Zastosowanie ogrzewania nasion przed tłoczeniem spowodowało istotny wzrost wydajności tłoczenia, przy jednoczesnym

niewielkim wzroście stopnia hydrolizy lipidów, zawartości feofityny a oraz ciemnienia barwy. Podobne tendencje zaobserwowano w przypadku obu użytych partii nasion rzepaku. Badania nad optymalizacją warunków prażenia nasion rzepaku przed tłoczeniem i jego wpływem na atrakcyjność sensoryczną, jakość fizykochemiczną i skład chemiczny olejów wymagają jednak kontynuacji.

Tabela 4

Skład kwasów tłuszczowych analizowanych olejów rzepakowych tłoczonych na zimno.
Composition of fatty acids in cold pressed rapeseed oils analyzed.

Oleje Oils	Kwasy tłuszczowe / Fatty acids [%]															
	14:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	20:2	22:0	22:1	24:0	24:1
Rzepakowy 2010 Rapeseed 2010																
Ø 10 mm	0,05	4,44	0,23	0,06	0,07	1,70	61,78	19,42	8,65	0,59	1,53	0,09	0,33	0,57	0,12	0,15
Ø 8 mm	0,05	4,43	0,23	0,06	0,07	1,67	61,77	19,48	8,71	0,59	1,53	0,09	0,32	0,57	0,12	0,15
Ø 6 mm	0,05	4,42	0,23	0,05	0,06	1,65	61,79	19,46	8,67	0,60	1,56	0,09	0,33	0,59	0,13	0,15
Rzepakowy 2011 Rapeseed 2011																
Ø 10 mm	0,05	4,01	0,22	0,04	0,06	1,77	61,47	19,35	9,93	0,62	1,42	0,09	0,33	0,16	0,15	0,15
Ø 8 mm	0,05	4,01	0,22	0,04	0,06	1,76	61,44	19,37	9,97	0,61	1,42	0,09	0,33	0,16	0,15	0,15
Ø 6 mm	0,05	4,01	0,23	0,05	0,07	1,76	61,52	19,40	9,97	0,60	1,40	0,09	0,33	0,17	0,14	0,15
Ø 8 mm po ogrzewaniu after heating	0,05	4,01	0,23	0,04	0,06	1,76	61,45	19,39	9,95	0,61	1,42	0,09	0,33	0,18	0,15	0,15

Górecka i wsp. [5], badając oleje tłoczone na zimno w prasie hydraulicznej, stwierdzili, że jedyną zaletą kondycjonowania (prażenia) całych nasion przed tłoczeniem było ograniczenie stopnia hydrolizy lipidów – brak istotnych zmian liczby kwasowej w stosunku do nasion rozdrobnionych. Uznali, że w celu uzyskania optymalnej jakości oleju i osiągnięcia pożądanych zmian (wzrost wydajności tłoczenia, wzrost stabilności), przy zminimalizowaniu zjawisk negatywnych (pogarszanie smakowości, wzrost liczby kwasowej i nadtlenkowej oraz ilości barwników), najkorzystniejsze było rozdrabnianie nasion i stosowanie temp. kondycjonowania 60 - 80 °C.

Wnioski

1. Wszystkie analizowane oleje rzepakowe tłoczone na zimno i na gorąco spełniały wymagania jakości pod względem liczby kwasowej i nadtlenkowej zalecane w Codex Alimentarius.
2. W prasie ślimakowej do tłoczenia na zimno, bez względu na użytą średnicę dyszy, można było tłoczyć oleje w bardzo łagodnych warunkach, nie powodując zmian w pierwotnym i wtórnym stopniu utlenienia, w składzie kwasów tłuszczowych

- i stabilności oksydatywnej otrzymanych olejów. Jednak wydajność tłoczenia była mała, a zawartość tłuszczu resztkowego w wytlókach duża.
3. Zastosowanie ogrzewania nasion przed tłoczeniem spowodowało istotny wzrost wydajności tłoczenia, przy jednoczesnym niewielkim wzroście stopnia hydrolizy lipidów, zawartości feofityny a oraz pociemnieniu barwy.
 4. Skład kwasów tłuszczowych uzyskanych w wyniku tłoczenia olejów był typowy dla nasion rzepaku odmian „00”. W żadnym z analizowanych olejów nie wykryto izomerów *trans* kwasów tłuszczowych.

Badania w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki - N N312 256740

Literatura

- [1] AOCS Recommended Practice Cc 13i-96.: Sampling and analysis of commercial fats and oils: Determination of chlorophyll pigments in crude vegetable oils, 1997.
- [2] Ciecierska M., Obiedziński M.W.: Zanieczyszczenie olejów roślinnych wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2006, **2** (47) Supl., 48-55.
- [3] CODEX STAN 210-1999. Codex standard for named vegetable oil. Codex Alimentarius. Amendment 2005, 2011.
- [4] Dubois V., Breton S., Linder M., Fanni J., Parmentier M.: Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2007, **109**, 710-732.
- [5] Górecka A., Wroniak M., Krygier K.: Wpływ ogrzewania nasion rzepaku na jakość wytłoczonego oleju. Rośliny Oleiste 2003, **24** (2), 567-576.
- [6] Kachel-Jakubowska M.: Ocena jakości nasion rzepaku ozimego pod względem stopnia zanieczyszczeń. Inżynieria Rolnicza, 2008, **100** (2), 75-81.
- [7] Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wähälä K., Heinonen M.: Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. Eur. Food Res. Technol., 2002, **214**, 294-298.
- [8] Krygier K., Wroniak M., Grześkiewicz S., Obiedziński M.: Badanie wpływu zawartości nasion uszkodzonych na jakość oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. Rośliny Oleiste 2000, **21**, 586-596.
- [9] Krygier K.: Olej rzepakowy – jego wartość żywieniowa i użytkowa. Przem. Spoż., 2009, **63** (7), 16-20.
- [10] Matthäus B., Brühl L.: Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. Nahrung/Food, 2003, **47**, 413-419.
- [11] Matthäus B., Brühl L.: Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption? Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2008, **110** (7), 611-617.
- [12] Niewiadomski H.: Technologia nasion rzepaku. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1983, ss. 153-285.
- [13] PN-A-86908:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Rafinowane oleje roślinne.
- [14] PN-A-86926:1993. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.
- [15] PN-A-86934 1995. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Spektrofotometryczne oznaczanie barwy.
- [16] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.


- [17] PN-EN ISO 659:1999 Nasiona oleiste. Oznaczanie zawartości oleju (Metoda odwoławcza).
- [18] PN-EN ISO 665:2004 Nasiona oleiste. Oznaczanie wilgotności i zawartości substancji lotnych.
- [19] PN-EN ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [20] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej.
- [21] PN-ISO 660:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [22] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydatywnej. Test przyspieszonego utleniania.
- [23] PN-R-66151:1990. Rośliny przemysłowe oleiste. Ziarno rzepaku i rzepiku podwójnie ulepszanego.
- [24] PN-R-66160:1991. Rośliny przemysłowe oleiste. Oznaczanie zanieczyszczeń i szkodników w ziarnie rzepaku i rzepiku.
- [25] Rotkiewicz D., Tańska M., Konopka I.: Wymiary nasion rzepaku jako czynnik kształtujący ich wartość technologiczną oraz jakość oleju. *Rośliny Oleiste*, 2002, **22**, 103-112.
- [26] Skiba K., Szwed G., Tys J.: Zmiany cech jakościowych zanieczyszczonych nasion rzepaku podczas procesu przechowywania. *Acta Agrophysica*, 2005, **6 (3)**, 785-795.
- [27] Stępniewski A., Szot B., Sosnowski S.: Uszkodzenia nasion rzepaku w pozbiorowym procesie obróbki *Acta Agrophysica*, 2003, **2 (1)**, 195-203.
- [28] Swetman T., Head S.: Calculation of oil extraction efficiency. *INFORM*, 1998, **9**, 1191.
- [29] Szot B., Tys J.: Straty ilościowe i jakościowe nasion rzepaku powodowane terminem zbioru. *Acta Agrophysica*, 2003, **2 (1)** 205-211.
- [30] Tańska M., Rotkiewicz D.: Stopień przemian lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych, *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, 147-155.
- [31] Tańska M., Rotkiewicz D.: Wpływ różnych czynników na jakość nasion rzepaku. *Rośliny Oleiste*, 2003, **34**, 595-616.
- [32] Tynek M., Pawłowicz R., Gromadzka J., Tylingo R. Wardecki W., Karlovits G.: Virgin rapeseed oils obtained from different rape varieties by cold pressed method – their characteristics, properties and differences. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2012, **114**, 357-366.
- [33] Wroniak M., Krygier K. Kaczmarczyk M.: Comparison of the quality of cold pressed and virgin rapeseed oils with industrially obtained oils. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 2008, **58**, 85-89.
- [34] Wroniak M., Krygier K.: Oleje tłoczone na zimno. *Przem. Spoż.* 2006, **7**, 30-32, 34.

ASSESSING THE EFFECT OF PRESSING CONDITIONS IN EXPELLER PRESS ON QUALITY AND CHEMICAL COMPOSITION OF RAPESEED OIL

S u m m a r y

The objective of this study was to determine the effect of pressing conditions in an UNO expeller press (manufactured by a 'Farmet' company) on the quality and chemical composition of pressed rapeseed oil. The research material included 2 batches of industrial rapeseed from the harvest campaigns in 2010 and 2011. Oils were pressed from rapeseed in the expeller machine (a screw-type press) with 3 different nozzles, their diameters being 6, 8, and 10 mm. Also, one batch of seeds was additionally heated (150 °C, 1 h) prior to pressing. The content of water and fat in the seeds and in rapeseed cake were determined as was the content of contaminations in the seeds. The extraction efficiency was computed. In the oils determined were the degree of hydrolysis, the primary and secondary lipid oxidation degree (acid value, peroxide value, and anisidine value; Totox index was computed). Moreover, the colour of oils was determined as were the content of pheophytin a, the composition of fatty acids, and the oxidative stability according to the Rancimat test (120 °C).

It was found that with the use of the expeller press for cold pressing, and regardless of the nozzle used, it was possible to press oil under very mild conditions, at a temperature ranging from 38 to 42 °C, and no oxidative changes occurred in the fat as regards the content of primary and secondary products of fat oxidation; furthermore, no changes were produced in the composition of fatty acids and in oxidative stability of the oils pressed. However, the extraction efficiency was relatively low (40 - 50 %), and the residual fat content in the cake was high (20 - 27 %). Similar trends were found in the case of the two analyzed batches of rapeseed. The heating of seeds prior to pressing caused the extraction efficiency to significantly increase, and, simultaneously, the degree of hydrolysis of lipids and the content of pheophytin to slightly increase; the heating prior to pressing also caused the colour of the oil produced to darken.

Key words: cold pressing, expeller press, rapeseed oil, quality, stability, Rancimat test, composition of fatty acids 

EWELINA ECKERT, ALEKSANDRA ZAMBROWICZ, MARTA POKORA,
ANNA DĄBROWSKA, MAREK SZOŁTYSIK, JÓZEFA CHRZANOWSKA,
TADEUSZ TRZISZKA

APPLICATION OF MICROBIAL PROTEASES TO OBTAIN EGG YOLK PROTEIN HYDROLYSATES WITH ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY

S u m m a r y

Natural antioxidants with high safety and long-term effect are subject of many studies because they are an alternative to chemical antioxidants which, in larger quantities, can be toxic. One type of natural antioxidants may be food- derived peptides.

The aim of this study was to obtain antioxidant and antimicrobial peptides from egg yolk phosvitin and immunoglobulin Y (IgY) with participation of microbial proteinases from *Bacillus amyloliquefaciens* (neutrase), *B. thermoproteolyticus Rokko* (thermolysin), *Streptomyces griseus* (pronase) and *Aspergillus melleus*. The progress of hydrolysis was monitored by the degree of hydrolysis (DH) and free amino groups concentration measurement. The resulting hydrolysates were subjected to an assessment of their ability to reduce the oxidation state of metal ions, scavenging of 2,2-di(4-tert-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radicals and chelating iron ions.

The highest degree of hydrolysis of both proteins was obtained during the reaction with proteinase from *S. griseus*. The highest level of reduction in the oxidation state of iron ions was observed in IgY 24-hour hydrolysates obtained with the participation of enzyme from *B. thermoproteolyticus Rokko* (409.7 $\mu\text{g Fe}^{2+}/\text{mg}$). However, the 24-hour hydrolysates of IgY obtained after degradation with the proteinase from *A. melleus*, possessed the highest free radical scavenging activity equal to 1.46 $\mu\text{M trolox}/\text{mg}$. The highest activity of chelating iron ions, equal to 891.64 $\mu\text{g Fe}^{2+}/\text{mg}$, was observed for products obtained during the 24-hour hydrolysis of phosvitin with the participation of protease from *B. thermoproteolyticus Rokko*.

Słowa kluczowe: egg-yolk proteins, hydrolysis, peptides, microbial proteases, activity

Mgr inż. E. Eckert, dr A. Zambrowicz, mgr inż. M. Pokora, dr A. Dąbrowska, dr inż. M. Szoltysik,
prof. dr hab. J. Chrzanowska, prof. dr hab. inż. T. Trziszka, Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych
i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. C. K.
Norwida 25/27, 50-375 Wrocław

Introduction

Egg yolk is extremely rich in active substances, for example phosvitin, IgY, phospholipids or vitamins which are used in various industries, including pharmaceutical, cosmetics and food industry [24]. Phosvitin, representing 25 % of high-density lipoprotein (HDL) in granular fraction and IgY - the main protein of plasma λ -livetin fractions in egg yolk - has particularly interesting biological properties [24]. Phosvitin, due to the unique amino acid composition (more than 55 % of the amino-acids are serine residues) and high content of phosphorus, is capable to complex numerous metal ions, such as P^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} [16]. Owing to this chelating property, phosvitin shows strong antioxidant and antimicrobial activities [2]. Phosvitin is also considered a factor in preventing diseases caused by oxidative stress, such as colon cancer or Alzheimer's disease [2, 16]. The main task of IgY, present in amounts 8-20 mg/ml in egg yolk, is to provide effective humoral immunity in the offspring against the most common avian pathogens until the reemergence in their own immune system. Furthermore, IgY allows the treatment of certain bacterial and viral diseases in farm animals when conventional treatment fails [28].

Recently, a significant development of studies on enzymatic hydrolysis (*in vitro*) causing release of bioactive peptides from food proteins can be reported [16, 25]. Most enzymatic modifications of dietary proteins are carried out with the participation of enzymes of animal, plant and microbial origin. Microbial proteases are preferred due to their high activity, broad spectrum of activity and low price [23]. Bioactive peptides exert diverse biological activities, such as immunostimulating, antimicrobial, antioxidant, opioid, antihypertensive and anticancer [5]. As natural components of food or nutraceuticals, peptides gain more interest, because they can modulate the physiological functions of organism and prevent or treat diseases [10, 29].

The most chronic changes and the pathological conditions of the body (cardiovascular diseases, degenerative changes) result from the activity of free radicals [5]. Furthermore, the constantly increasing concentration of free radicals results in accelerated aging of the body.

Therefore, antioxidants, especially of natural origin, for example food-derived peptides are greatly appreciated at present. Antioxidant peptides may be released from numerous plant and animal origin proteins, such as whey protein, peanut kernels, rice bran or milk casein, mackerel, egg yolk and white [20]. It has been shown that peptides derived from egg white obtained after the isolation of lysozyme and cystatin exhibit antioxidant activity against free radicals, 2,2 - diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) [4]. It has been reported that egg-yolk hydrolysates exhibit antioxidant capacities in a linoleic acid oxidation system [18]. DPPH scavenging activity and suppression of discoloration of β -carotene have also been observed [18, 19]. The hydrolysis of egg yolk protein phosvitin with trypsin also leads to obtain a peptide fraction with an ability to in-

hibit the oxidation of linoleic acid, DPPH free radical scavenging and chelating iron ions (II) [27].

Antioxidant properties of peptides often translate into a reduction of the risk of cancer. Ishikawa et al. [7], demonstrated that the consumption of egg yolk protein hydrolysates inhibits tumor cell proliferation in the colon. Studies have shown that this effect results primarily from an improvement of antioxidant protective systems in the mucosa of the colon. This can result from the fact that phosphooligopeptides from phosvitin have the ability to modulate the secretion of antioxidant enzymes such as catalase and glutathione reductase [7]. Moreover, it was demonstrated that these phosphooligopeptides have the ability to increase the activity of intracellular GSH and regulate the expression of γ -glutamylcysteine in intestinal epithelial cells, which catalyzes the synthesis of GSH [9].

Peptides showing a variety of properties are known as multifunctional [20]. For example, the study of Liu et al. [13] showed that peptides derived from hen egg lysozyme have the ability to neutralize reactive oxygen species (ROS) and inhibit the growth of *Bacillus* bacteria. Ovoalbumin, with antimicrobial properties, is one of the precursors of peptides. Hydrolysis of this protein with trypsin leads to the release of the penta-, hexa- and octapeptides exhibiting strong bactericidal activity against *B. subtilis* [17].

Peptides of antibacterial activity may act in different ways in bacterial cells through the cytoplasmic membrane disorder to the effect on their metabolism. This is thanks to the specific amphipathicity structure of the peptides and the presence of amino acids such as arginine, lysine or histidine in their structures [5]. Peptides with antimicrobial activity may find new applications, such as components of innovative pharmaceuticals, or a complement in conventional antibiotic therapy [17, 20]. Food protein hydrolysates and their multifunctional peptide fractions may also serve as useful components in the formulation of functional food and nutraceuticals.

The aim of this study was to compare the ability of various microbial proteases to generate hydrolysates of egg yolk phosvitin and IgY exhibiting antioxidant and antimicrobial activity.

Material and methods

Fresh eggs were obtained from hens of Lohmann Brown lines. Substrates for hydrolysis: phosvitin and IgY were isolated from egg yolks by the Siepka et al. [21] method. Next, phosvitin was dephosphorylated [27]. Both phosvitin and IgY were dialyzed, lyophilized and stored frozen until use.

Enzymes: neutrase from *B. amyloliquefaciens*, pronase from *S. griseus* type XIV, thermolysin from *B. thermoproteolyticus rokko* type X and protease from *A. melleus* type XXIII were obtained from Sigma-Aldrich. Trinitro-benzene sulfonic acid (TNBS)

was obtained from Sigma Chemicals Co., trichloroacetic acid was obtained from Ubichem, acetonitrile was obtained from Lab-Scan, and trifluoroacetic acid (TFA) was obtained from Fluka.

Proteolytic activity of enzymes was determined in reaction with 1 % casein as the substrate in 0.1 M buffer TRIS-HCl of pH 8.1 [8]. The absorbance of the supernatants was measured at 280 nm. One unit of enzymatic activity of proteases (U) corresponded to that amount of enzyme which under reaction conditions gave an increase in absorbance at 280 nm of 0.1.

Protein concentration was determined according to the method of Lowry et al. [14]. A standard curve was prepared for bovine serum albumin (BSA) obtained from Sigma-Aldrich.

Enzymatic hydrolysis. Phosvitin and IgY were dissolved in the reaction buffer (0.1 mol/L TrisHCl pH 8.3) to a final concentration of 10.0 mg/ml. Hydrolysis was started by applying enzymes (20 U per 1 mg of substrates) and the reaction was carried out at 37 °C for 24 h. Then it was stopped by heating at 100 °C for 15 min. The samples were centrifuged and the supernatants were lyophilized.

The degree of hydrolysis (DH %) was expressed as the percentage ratio of protein soluble in 10 % trichloroacetic acid (TCA) to total protein content [22]. The concentration of acid-soluble product in the supernatant was measured spectrophotometrically at $\lambda = 280$ nm.

The concentration of free amino groups was determined with trinitro-benzene sulfonic acid (TNBS) reagent according to Kuchroo et al. [11]. The results were expressed as $\mu\text{mol Gly/g}$ by reference to a standard curve prepared with defined concentrations of glycine.

RP- HPLC peptide profiles. The samples of hydrolysates were dissolved in the mobile phase A (1:1) and applied to a Zorbax XDB-C₁₈ column (4.6 × 250 mm, Agilent). The operation conditions were as follows: flow rate: 1 ml/min, gradient: 2 % B/min, mobile phase A: 1 ml of trifluoroacetic acid (TFA) per liter in bi-distilled water, phase B: 1 ml of trifluoroacetic acid (TFA) per liter in acetonitrile, temperature 30 °C, and retention time 5 min. The absorbed peptides were eluted by gradient phase B. The absorption of the eluents was monitored at 230 nm.

The antioxidant activity was determined by a modified method as the ability to scavenge of DPPH (2,2-di(4-*tert*-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl) free radicals in an aqueous solution of peptides. Absorbance measurements were made after 30 min. incubation at the $\lambda = 517$ nm. The antioxidant activity of the 1 mg ml⁻¹ protein solution was determined on the basis of the standard curve prepared for Trolox – synthetic antioxidant [29].

Ferric reducing activity. The ability of the hydrolysate to reduce the oxidation of iron Fe(III) to Fe(II) ions in reaction with TPTZ (2,3,5-triphenyltetrazolium chloride)

was determined. Absorbance measurement was made at $\lambda = 593$ nm. The concentration of Fe^{2+} ions in 1 mg/ml the protein solution was determined on the basis of the standard curve for FeSO_4 solution [1].

Chelation on iron ions was determined by colorimetric measurement of the quantity of Fe(II) not bound with the hydrolysate in the reaction mixture with the participation of ferrozine (3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p,p'-disulfonic acid monosodium salt hydrate) [27]. Absorbance measurement was made at $\lambda = 562$ nm. The ability to chelate iron ions was determined on the basis of the standard curve for a FeCl_2 solution.

The antimicrobial activity was determined by a modified method based on the diffusion test with filter discs [26]. Five strains of Gram-positive bacteria of the genus *Bacillus* (*B. subtilis* B172 and *B. subtilis* B3, B512 of *B. cereus*, *B. cereus* B3p, *B. laterosporum* B6) were used in the test.

Statistical analysis. All data were studied by analysis of variance (ANOVA) followed by Duncan's multiple range test using Statistical Analysis System Software (SAS version 10.0). Significance of differences was defined at the 5 % level ($p < 0.05$).

Results and discussion

In order to obtain peptides with potential antioxidant and antimicrobial activity, hydrolysis of egg yolk phosvitin and IgY was carried out. The reaction was performed with the use of commercial proteases of bacterial origin (*S. griseus*, *B. amyloliquefaciens*, *B. thermoproteolyticus rokko*) and one isolated from mould (*A. melleus*). These enzymes are widely used in food processing. Thermolysin is used for the enzymatic synthesis of the precursor of artificial sweetener – aspartame [12]. Neutrase obtained from *B. amyloliquefaciens* has been successfully applied to the hydrolysis of soy protein and animal skins [25].

The progress of phosvitin and IgY enzymatic degradation was monitored by determining the degree of hydrolysis (DH, %) (Fig. 1), the concentration of free amino-groups (Fig. 2) and the designation of the peptide profiles of RP-HPLC (Fig. 3). In all cases, the IgY was more resistant to proteolytic action of enzymes than phosvitin. Our results confirmed the observation of other authors that IgY is relatively resistant to digestion with proteolytic enzymes like: trypsin, chymotrypsin and pepsin [6]. However, its degradation seems to be highly dependent on the pH of the reaction. At pH 5 or higher, IgY retains almost all the properties of agglutination and antigen binding. However, at pH 4.5 or below, both of these features are lost.

The hydrolysis of egg yolk proteins with the microbial proteases was the most extensive during the first 60 min and then slowed down, indicating that maximum cleavage of peptides occurred within the first hour of reaction.

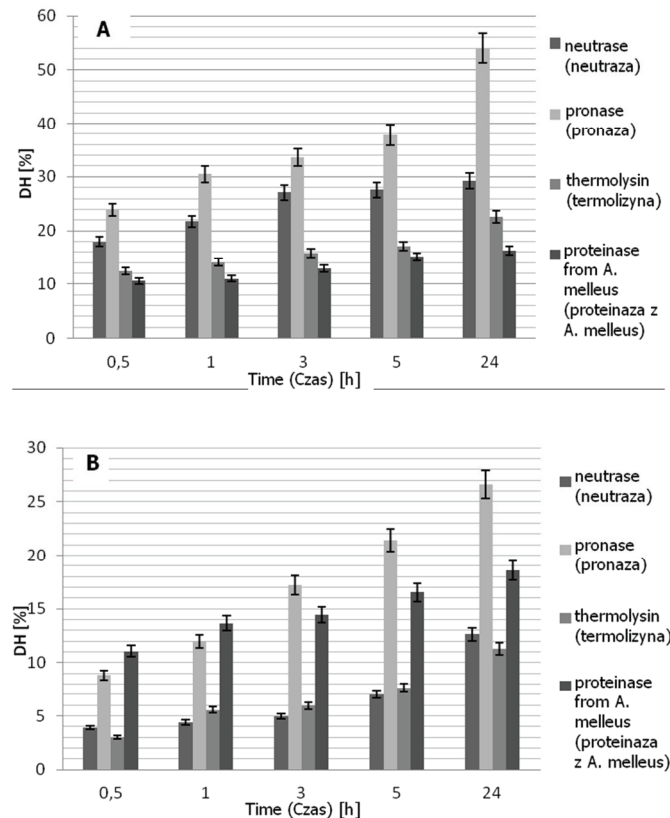


Fig. 1. Degree of hydrolysis DH [%] of phosvitin (A) and IgY (B), according to the reaction time.
Rys. 1. Stopień hydrolizy DH [%] foswitiny (A) i IgY (B).

The most intensive degradation of phosvitin (DH = 54 % after 24 h) and Ig Y (DH = 26,6 % after 24 h) occurred using pronase from *S. griseus*. The highest ability of pronase to digest these proteins was also confirmed by the determination of free amino groups, the content of which, after 24 hours, amounted to 6131.96 $\mu\text{M/g}$ and 2272.59 $\mu\text{M/g}$ for phosvitin and IgY, respectively.

Pronase from *S. griseus* has an extremely broad substrate specificity. It is capable of hydrolyzing almost all peptide-bonds in protein until the majority of the amino acids constructing the protein are liberated as the respective free amino acids. Moreover, this enzyme may be able to hydrolyze not only the internal peptide-bonds of protein, but also the terminal peptide-bonds of oligopeptides, especially on the carboxyl side of substrates, including di- and tri-peptides [15].

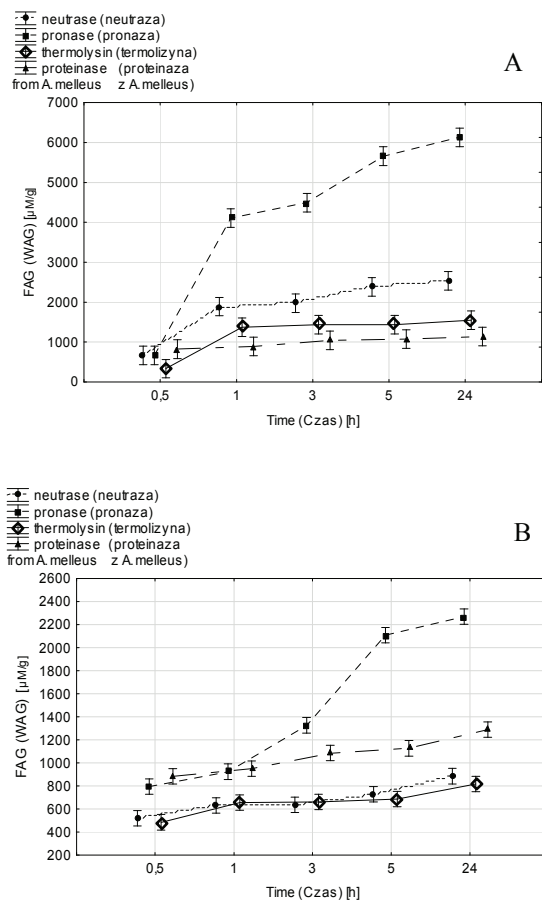


Fig. 2. Free amino groups content FAG [$\mu\text{M/g}$] in phosvitin (A) and IgY (B) hydrolysates according to the reaction time.

Rys. 2. Stężenie wolnych grup aminowych WAG [$\mu\text{M/g}$] w hydrolizatach foswityny (A) i IgY (B).

The lowest DHs of phosvitin and IgY were obtained during 24-hour degradation with the enzyme from *A. melleus* (16.24 %) and thermolysin from *B. thermoproteolyticus* Rokko (11.31 %), respectively (Fig. 1). The RP-HPLC peptide profiles of hydrolysates are shown on the graphs (Fig. 3). The differences in hydrophobicity of the enzymatic degradation products, which are strongly dependent on the substrate and the type of proteinase, were observed.

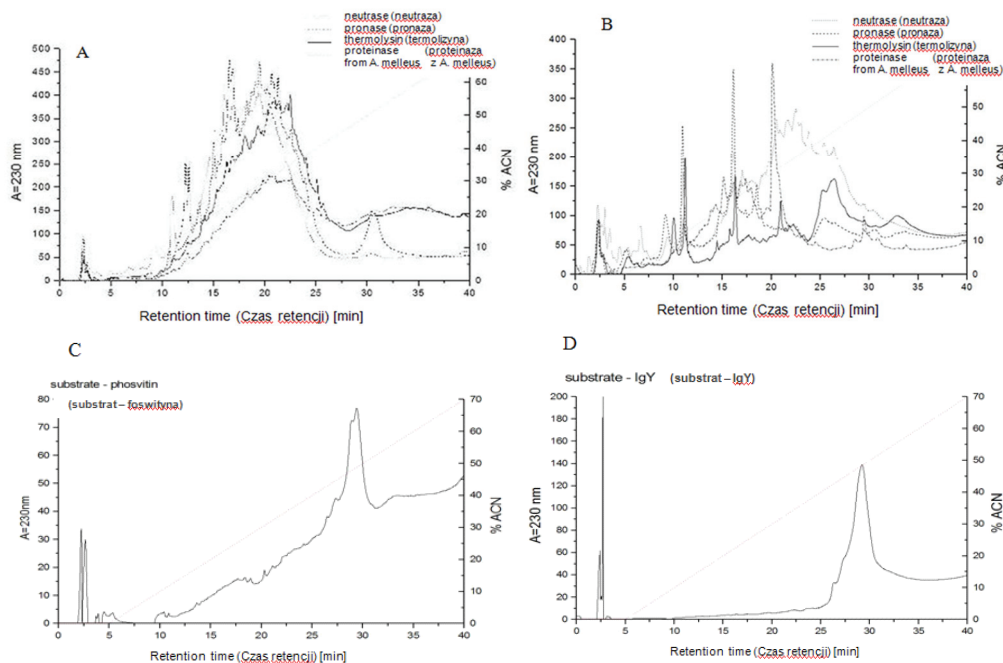


Fig. 3. The RP-HPLC peptide profiles of phosvitin (A) and IgY (B) hydrolysates after 24 h of reaction and substrates (C) phosvitin and (D) IgY.

Rys. 3. Profile peptydowe (RP-HPLC) 24-h hydrolizatów foswityny (A) i IgY (B) i substratów (C) foswityny i (D) IgY.

The antioxidant properties of hydrolysates were tested using three methods for identifying the free-radical scavenging activity with a stable DPPH radical (Fig. 4), ferric reducing activity (FRAP) (Fig. 5) and chelating activity on iron (II) (Fig. 6), because different mechanisms of action may be exercised by peptides. The relationship between the DH and the level of antioxidant activity in all variants of hydrolysates were observed. Both phosvitin and IgY hydrolysates obtained after 24 hour degradation exhibited higher antioxidant activity than these obtained after shorter time hydrolysis of that native proteins. Kong and Xiong [10] showed that the non-hydrolyzed proteins, due to their compact structure, have minimal antioxidant activity. Interactions of oxidants through the exposed active amino acids are only possible as a result of disorder of native protein structure by the action of the enzyme.

The highest free-radical scavenging activity was observed in 24-hour hydrolysates of IgY obtained with the participation of proteases from *B. amyloliquefaciens* (4.28 μM trolox/mg) and thermolysin from *B. thermoproteolyticus* (4.20 μM trolox/mg)

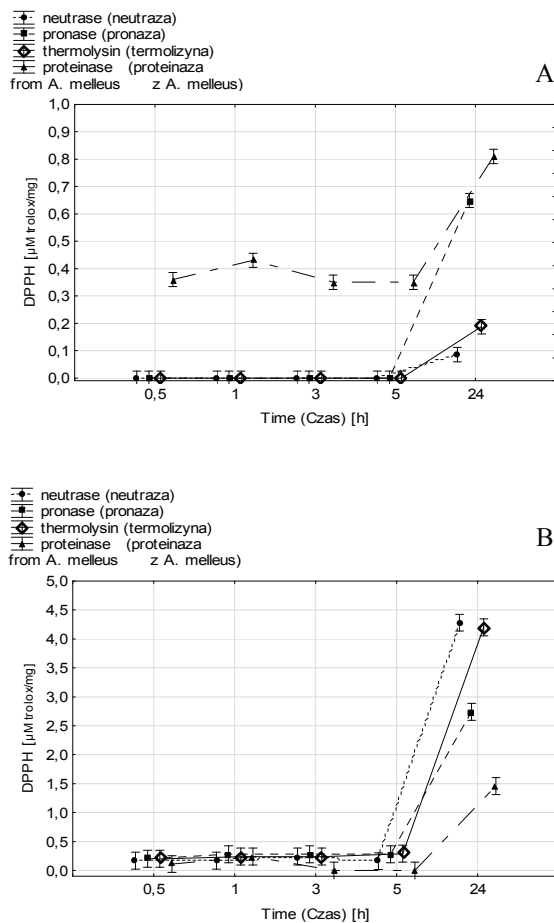


Fig. 4. Free-radical scavenging activity (DPPH) of phosvitin (A) and IgY (B) hydrolysates according to the reaction time.

Rys. 4. Zdolność do wygaszania wolnych rodników DPPH hydrolyzatów foswitiny (A) i IgY (B).

(Fig. 4). Phosvitin hydrolysates obtained during 5 hour reaction with bacterial proteases were unable to scavenge DPPH free radicals. The level of this activity of other degradation products ranged from 0.11 to 2.74 μM trolox/mg. Other authors suggested that DH may highly affect the antioxidant activity of the hydrolysates and that smaller peptides have a higher level of radical scavenging activity. Studies conducted by Sakanaka and Tachibana [19] also showed that hydrolysis of egg-yolk proteins with different proteases of bacterial origin produces hydrolysates exhibiting 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical and hydroxyl radical-scavenging activity in food model systems [19].

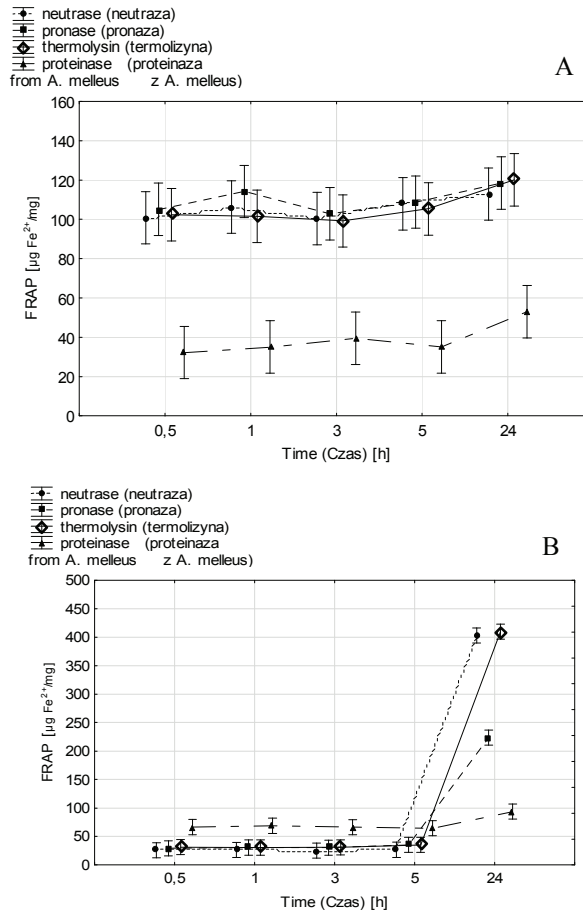


Fig. 5. Ferric reducing activity (FRAP) of phosvitin (A) and IgY (B) hydrolysates according to the reaction time.

Rys. 5. Zdolność do redukcji stopnia utlenienia jonów żelaza (FRAP) hydrolyzatów foswitiny (A) i IgY (B).

The ferric reducing activity of the obtained hydrolysates was also determined (Fig. 5). The highest level of this activity was exhibited by the most degraded IgY products obtained by the action of bacterial proteinases. In case of phosvitin, 24-hour hydrolysates obtained with the participation of proteases from *B. thermoproteolyticus rokko* were characterized by the highest ferric reducing activity ($120 \mu\text{g Fe}^{2+}/\text{mg}$).

This is in line with results obtained by other authors who reported that egg yolk proteins can be a source of peptides with antioxidant properties. In case of phosvitin hydrolysates, this effect is related to the high iron concentration, indicating that phosvitin and its peptides act as antioxidants by chelating iron ions [16]. In our study, high

ferrous ion chelating activity of phosvitin hydrolysates derived with the participation of thermolysin from *B. thermoproteolyticus rokko* (891.64 $\mu\text{g Fe}^{2+}/\text{mg}$) was observed. Similar results were obtained by Zambrowicz and Trziszka [30], who used the same enzyme to hydrolyze yolk protein preparation obtained as the by-product after isolation of lecithin.

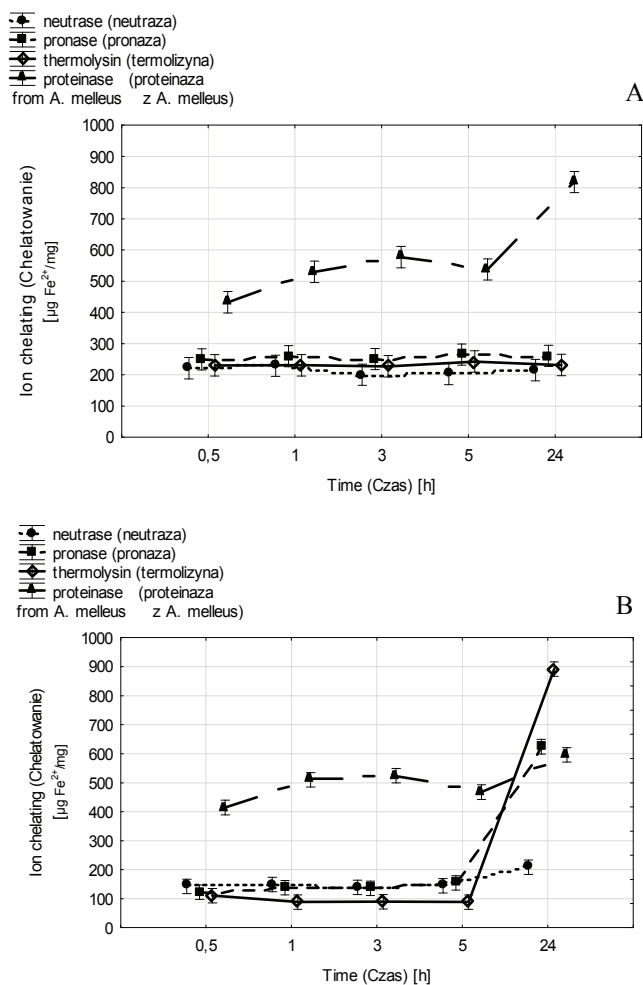


Fig. 6. Chelating activity on iron(II) ions of phosvitin (A) and IgY (B) hydrolysates according to the reaction time.

Rys. 6. Zdolność do chelatowania jonów żelaza(II) hydrolizatów foswitiny (A) i IgY (B).

The results obtained by Xu et al. [27] also demonstrated that tryptic hydrolysis of phosvitin led to obtain peptides exhibited strong chelating iron ions activity. The high level of this activity was also observed in hydrolysates obtained after 24-hour degradation of IgY with proteinase from *A. melleus* (891.64 $\mu\text{g Fe}^{2+}/\text{mg}$) (Fig. 6). These studies

showed that IgY hydrolysates were even more effective antioxidants than phosvitin hydrolysates. However, so far there is no other information in the literature about the potential benefits resulting from hydrolysis of IgY.

IgY and phosvitin hydrolysate were also examined in terms of their antimicrobial activity. Studies confirm that the enzymatic hydrolysis of egg white proteins, such as ovalbumin, lysozyme or ovotransferrin increases their antimicrobial activity by exposing amino acids responsible for this activity [17]. IgY and phosvitin protect the developing embryo against potential pathogens in egg yolk [24]. For example, phosvitin exhibits antimicrobial activity against *B. subtilis* [17], which is the result of synergistic metal-chelating ability and high surface activity [2]. After oral administration, IgY antibody appeared effective against various enteric pathogens in animals and humans, such as rotaviruses, coronaviruses, *E. coli*, *Salmonella spp*, *Y. ruckeri*, *S. aureus* and *Pseudomonas* [28].

In our study, antimicrobial activity test was conducted against five strains of *Bacillus* bacteria. In food industry, this type of bacteria worsens the quality of many food products shortening their shelf life. It was also demonstrated that some of *B. cereus*, *B. subtilis* strains are responsible for food poisoning [3].

The results of our study have demonstrated that enzymatic degradation of both proteins leads to the loss of their antimicrobial activity. Other studies have also shown that IgY loses its activity as a result of hydrolysis with various proteases [6].

Conclusion

Hydrolysates of phosvitin and IgY obtained by enzymatic hydrolysis with four proteinases of microbial origin exhibited significant antioxidant activity. The greatest susceptibility to proteolysis was observed for phosvitin, but the most biologically active hydrolysates were obtained by enzymatic hydrolysis of IgY. The products of enzymatic degradation of both proteins can be used in food processing as natural preservatives, or as ingredients in functional food and nutraceuticals.

Acknowledgements

Project „Innovative technologies of production of biopreparations based on new generation eggs” Innovative Economy Operational Programme Priority 1.3.1, thematic area „Bio” Co-financed by European Union through European Regional Development Fund within the Innovative Economy Operational Programme, 2007-2013.

References

- [1] Benzie I.F.F., Strain J.J.: The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “Antioxidant Power”: the FRAP assay. *Anal. Biochem.*, 1996, **293**, 70-76.
- [2] Choi I., Jung C., Choi H., Kim C., Ha H.: Effectiveness of phosvitin peptides on enhancing bio-

- vailability of calcium and its accumulation in bones. *Food Chem.*, 2005, **93**, 577-583.
- [3] Ehling-Schulz M., Fricker M., Scherer S.: *Bacillus cereus*, the causative agent of an emetic type of food-borne illness. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2004, **48** (7), 479-87.
- [4] Graszkiwicz A., Żelazko M., Trziszka T., Polanowski A.: Antioxidative activity of hydrolysates of hen egg proteins. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **57**, 195-199.
- [5] Hartman R. Miesel H.: Food-derived peptides with biological activity: from research to food applications. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2007, **18**, 163-169.
- [6] Hatta H., Tsuda K., Akachi S., Kim M., Yamamoto T.: Productivity and some properties of egg yolk antibody (IgY) against human rotavirus compared with rabbit IgG. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1993, **57** (3), 450-4.
- [7] Ishikawa S., Asano T., Takenoshita S., Nozawa Y., Arihara K., Itoh M.: Egg yolk proteins suppress azoxymethane-induced aberrant crypt foci formation and cell proliferation in the colon of rats. *Nutr. Res.*, 2009, **29** (1), 64-9.
- [8] Kakade M.L., Swenson D.H., Liener I.E.: Note on the determination of chymotrypsin and chymotrypsin inhibitor activity using casein. *Anal. Biochem.*, 1970, **33**, 255-258.
- [9] Katayama S., Ishikawa S., Fan M.Z., Mine Y.: Oligophosphopeptides derived from egg yolk phosphatidylcholine up-regulate gamma-glutamylcysteine synthetase and antioxidant enzymes against oxidative stress in Caco-2 cells. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, **55** (28), 29-35.
- [10] Kong B.H., Xiong Y.L.: Antioxidant activity of zein hydrolysates in a liposome system and the possible mode of action. *J. Agr. Food Chem.*, 2006, **54**, 6059-6068.
- [11] Kuchroo C.N., Rahilly J., Fox P.F.: Assessment of proteolysis in cheese by reaction with trinitrobenzenesulphonic acid. *Ir. J. Food Sci. Tech.*, 1983, **7**, 129-133.
- [12] Kusano M., Yasukawa K., Inouye K.: Synthesis of N-carbobenzoxy-L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester catalyzed by thermolysin variants with improved activity. *Enzyme Microb. Tech.*, 2010, **46**, 320-325.
- [13] Liu H. X., Zheng F., Cao Q., Ren B., Zhu L., Striker G., Vlassara H.: Amelioration of oxidant stress by the defensin lysozyme. *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metabol.*, 2006, **290**, E824-E832.
- [14] Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randal R.J.: Protein measurement with the Folin-phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 1951, **193**, 265-275.
- [15] Namoto M., Narahashi Y., Murakami M.: A proteolytic enzyme of *Streptomyces griseus*. Substrate specificity of *Streptomyces griseus* protease. *J. Biochem.*, 1960, **48** (6).
- [16] Park P.J., Jung W.K., Nam K.S., Shahidi F., Kim S.K.: Purification and characterization of antioxidative peptides from protein hydrolysate of lecithin-free egg yolk. *JAOCS*, 2001, **78** (6), 651-656.
- [17] Pellegrini A., Hulsmeier A.J., Hunziker P., Thomas U.: Proteolytic fragments of ovalbumin display antimicrobial activity. *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.*, 2004, **1672**, 76-85.
- [18] Sakanaka S., Tachibana Y., Ishihara N., Juneja L.R.: Antioxidant activity of egg-yolk protein hydrolysates in a linoleic acid oxidation system. *Food Chem.*, 2004, **86**, 99-103.
- [19] Sakanaka S., Tachibana Y.: Active oxygen scavenging activity of egg-yolk protein hydrolysates and their effects on lipid oxidation in beef and tuna homogenates. *Food Chem.*, 2006, **95**, 243-249.
- [20] Sarmadiah B.H., Ismail A.: Antioxidative peptides from food proteins: A review. *Peptides*, 2010, **31**, 1949-1956.
- [21] Siepka E., Bobak Ł., Trziszka T.: Frakcjonowanie żółtka w celu pozyskiwania preparatów wzbogaconych w substancje biologicznie aktywne. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **6** (73), 158-167 (in Polish).
- [22] Silvestre M.P.C.: Review of methods for the analysis of protein hydrolysates. *Food Chem.*, 1997, **60**, 263-271.
- [23] Sumantha A., Larroche C., Pandey A.: Microbiology and industrial biotechnology of food-grade proteases: a perspective. *Food Tech. Biotechnol.*, 2006, **44** (2), 211-220.

- [24] Trziszka T. (red.): Jajczarstwo. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 2000 (in Polish).
- [25] Tsou M., Lin W., Lu H., Tsui Y., Chiang W.: The effect of limited hydrolysis with Neutrase and ultrafiltration on the anti-adipogenic activity of soy protein. *Process Biochem.*, 2010, **45**, 217-222.
- [26] Węsierska E., Saleh Y., Trziszka T., Kopeć W., Siewiński M., Korzekwa K.: Antimicrobial activity of chicken egg white cystatin. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2005, **21**, 59-64.
- [27] Xu X., Katayama S., Mine Y.: Antioxidant activity of tryptic digest of hen egg yolk phosphovitin. *J. Sci. Food. Agric.*, 2007, **87**, 2604-2608.
- [28] Xu Y., Li X., Jin L., Zhen Y., Lu Y., Li S., You J., Wang L.: Application of chicken egg yolk immunoglobulins in the control of terrestrial and aquatic animal diseases: A review. *Biotechnol. Adv.*, 2011, **29**, 860-868.
- [29] Yen G.C., Chen H.Y.: Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 27-32.
- [30] Zambrowicz A., Trziszka T.: Aktywność przeciwutleniająca enzymatycznych hydrolizatów preparatu foswitynowego otrzymanego z jaj kurzych. *ASP Biotech.*, 2010, **9** (3), 27-36 (in Polish).

ZASTOSOWANIE PROTEAZ POCHODZENIA MIKROBIOLOGICZNEGO DO OTRZYMYWANIA HYDROLIZATÓW O AKTYWNOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCEJ I PRZECIWDROBNOUSTROJOWEJ Z BIAŁEK ŻÓŁTKA JAJA

Streszczenie

Przeciwutleniacze naturalne są obiektem wielu badań ze względu na długotrwałą efektywność i bezpieczeństwo stosowania. Mogą one stanowić alternatywę syntetycznych przeciwutleniaczy, które są toksyczne dla organizmu. Do naturalnych przeciwutleniaczy zalicza się m.in. peptydy pochodzące z białek żywnościowych.

Celem pracy było otrzymanie peptydów o aktywności przeciwutleniającej i przeciwdrobnoustrojowej z foswityny i immunoglobuliny Y z wykorzystaniem enzymów proteolitycznych pochodzenia mikrobiologicznego, takich jak: proteaza z *Bacillus amyloliquefaciens* (neutraza), proteaza z *B. thermoproteolyticus* *Rokko* (termolizyna), proteaza ze *Streptomyces griseus* (pronaza) i proteaza z *Aspergillus melleus*. Postęp hydrolizy monitorowano przez oznaczenie stopnia hydrolizy (DH) i stężenia wolnych grup aminowych. Aktywność przeciwutleniającą otrzymanych hydrolizatów oznaczano jako zdolność do: redukcji stopnia utlenienia jonów żelaza, wygaszania wolnych rodników 2,2 difenylo-1-pikrylhydrazylowych i chelatowania jonów żelaza(II).

Zarówno foswityna, jak i IgY wykazały najwyższą podatność na działanie proteazy ze *S. griseus* (pronazy). Hydrolizat IgY otrzymany w wyniku 24-godzinnej reakcji z proteazą z *B. thermoproteolyticus* *Rokko* (neutraza) charakteryzował się największą zdolnością redukującą (409,7 $\mu\text{g Fe}^{2+}/\text{mg}$). Natomiast najwyższy poziom zdolności wygaszania wolnych rodników DPPH, wynoszący: 1,46 μM trolox/mg uzyskano dla 24-godzinnego hydrolizatu IgY otrzymanego z udziałem proteazy z *A. melleus*. Największą zdolność do chelatowania jonów żelaza(II) wykazał hydrolizat uzyskany w wyniku 24-godzinnego działania proteazy z *B. thermoproteolyticus* *Rokko* na foswitynę (891,64 $\mu\text{g Fe}^{2+}/\text{mg}$).

Key words: białka żółtka, hydroliza, peptydy, proteazy pochodzenia mikrobiologicznego, aktywność ☒

RADOSŁAW DEMBCZYŃSKI, ALEKSANDRA M. DOLATA,
KINGA BOMB CZYŃSKA, WOJCIECH BIAŁAS, TOMASZ JANKOWSKI

SEPARACJA LAKTOFERYNY Z SERWATKI W EKSTRAKCYJNYCH UKŁADACH TRÓJFAZOWYCH

Streszczenie

Do separacji laktoferyny z serwatki zastosowano ekstrakcję w układach trójfazowych. W pracy zbadano 72 warianty układów trójfazowych, które różniły się stopniem wysycenia serwatki siarczanem amonu, pH oraz objętościowym stosunkiem serwatki do tert-butanolu. W powstałych fazach oznaczono stężenie laktoferyny i zawartość białka ogólnego w celu wyznaczenia parametrów separacji, takich jak: stopień oczyszczenia oraz wydajność odzysku laktoferyny. Na podstawie uzyskanych doświadczalnie parametrów separacji opracowano model matematyczny. Ustalony na jego podstawie optymalny układ trójfazowy składał się z serwatki o pH 10 wysyczonej w 35 % siarczanem amonu, natomiast objętościowy stosunek serwatki do tert-butanolu wynosił 1 : 0,5. Takie warunki ekstrakcji umożliwiały uzyskanie w fazie dolnej układu trójfazowego preparatu laktoferyny o stopniu oczyszczenia wynoszącym około 3. Wydajność ekstrakcji laktoferyny w tej fazie była równa 26 %.

Słowa kluczowe: układ trójfazowy, laktoferyna, serwatka, tert-butanol, ekstrakcja

Wprowadzenie

Laktoferyna (LF) jest jednym z białek o właściwościach bioaktywnych wchodzących w skład białek serwatkowych. Jej stężenie w serwatce mleka wynosi od 50 do 120 mg/dm³ [12, 14, 27]. Białko to występuje również w wydzielinach innych niż mleko, takich jak: łzy, pot, ślina, a także w wielu narządach, błonach surowiczych oraz w drugorzędowych ziarnistościach granulocytów obojętnochłonnych u ssaków [1, 15]. Laktoferyna należy do grupy transferyn i jest glikoproteiną o budowie monomerycznej, której łańcuch polipeptydowy o masie 80 000 Da składa się z dwóch kulistych płatów połączonych regionem zawiasowym [22]. Funkcje laktoferyny związane są z mechanizmami naturalnej odporności organizmu. Wykazuje ona właściwości bakteriostatycz-

Dr inż. R. Dembczyński, mgr inż. A. M. Dolata, mgr inż. K. Bombczyńska, dr inż. W. Białas, prof. dr hab. T. Jankowski, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Żywnieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

ne, bakteriobójcze, antywirusowe, immunomodulujące, przeciwgrzybiczne i przeciw Pasożytnicze, a także przeciwnowotworowe oraz przeciwzapalne [15, 23]. Laktoferyna jest przeciwutleniaczem, ma aktywność prokoagulanta nowotworowego, rybonukleazy, proteazy, a *in vitro* wykazuje działanie czynnika aktywowującego transkrypcję kilku genów [16, 29].

Laktoferyna (bLF) jest izolowana na skalę przemysłową od 1985 r. głównie z mleka i z serwatki. Szacuje się, że jej roczna światowa produkcja wynosi 60 - 79 t. Białko to znajduje zastosowanie w kosmetyce, produkcji preparatów odżywczych dla niemowląt oraz jako suplement produktów mlecznych (np. chudego mleka, jogurtów). Preparaty laktoferyny mają także formę tabletek [28, 29].

Ze względu na denaturację laktoferyny surowce do jej produkcji nie mogą być poddawane pasteryzacji. Najczęstszym sposobem otrzymywania preparatów zawierających bLF przez firmy produkujące suplementy jest wykorzystanie chromatografii kationowymiennej [29]. Izolacja laktoferyny od innych białek jest możliwa, gdyż dwa główne białka serwatki (α -laktoalbumina i β -laktoglobulina) mają inne punkty izoelektryczne (pI). Zastosowanie odpowiedniego pH powoduje, że laktoferynę można związać na wymienniczu jonowym, a następnie eluować jako osobną frakcję z powierzchni wymiennicza przy użyciu roztworu soli o odpowiednim stężeniu [18].

W procesach oczyszczania laktoferyny stosowane są też różne modyfikacje chromatografii powinowactwa, w tym specjalnie dobrane ligandy. Wykorzystuje się m.in. metale przejściowe (miedź) i różnego rodzaju związki chemiczne o charakterze anionów, takie jak: heparyna, cząsteczki DNA oraz specyficzne przeciwciała. Dotychczas wymienione metody stosowano jedynie w skali laboratoryjnej, podobnie jak filtrację żelową i chromatografię oddziaływań hydrofobowych [13, 29].

Tradycyjne metody chromatograficzne cechuje wiele niedogodności związanych z dużymi objętościami serwatki i znaczną koncentracją w nich białek, zanieczyszczeniami, długimi cyklami oraz spadkiem ciśnienia wzdłuż kolumny chromatograficznej i skomplikowanym procesem kontrolnym [20]. Chromatografia z żywicą jonowymienną jest procesem kosztownym, co sprawia że otrzymana za jej pomocą LF o czystości 98 % osiąga przeciętną cenę 1 USD za 1 g [19]. Dlatego modyfikuje się te metody w celu uproszczenia procedury, powiększenia skali i obniżenia kosztów. Służy temu np. adsorpcyjna chromatografia membranowa [20] oraz membranowa chromatografia powinowactwa [31]. W celu obniżenia kosztów otrzymywania LF próbowano także zastosować wstępną izolację LF z mleka za pomocą frakcjonowania z wytworzeniem piany [19]. Proces miał na celu zwiększenie koncentracji rozpuszczonych cząsteczek konkretnego białka.

Uzyskanie z serwatki laktoferyny o wysokiej czystości przy użyciu konwencjonalnych metod chromatograficznych jest dodatkowo utrudnione ze względu na występowanie razem z nią laktoperoksydazy, której cząsteczka niewiele różni się pod

względem masy i pI. Rozwiązanie tego problemu zaproponowali Ng i Yoshitake [18], którzy zastosowali dwustopniową izokratyczną elucję. W ostatnim czasie powstała także koncepcja rozdziału białek z użyciem magnetycznych wymienników jonowych [5]. Zaletami tej metody są duża objętościowa przepustowość i brak większych zakłóceń związanych z zanieczyszczeniami występującymi w surowcu.

Metodą, która do tej pory nie była wykorzystywana do izolacji laktoferyny, jest separacja w układach trójfazowych (ang. three-phase partitioning – TPP). Jej zaletami, w przeciwieństwie do metod chromatograficznych, są: niski koszt separacji oraz łatwość powiększania skali procesu. Układ trójfazowy tworzy się zwykle po dodaniu tert-butanolu (t-butanolu) do wodnego roztworu mieszaniny białek (w której znajduje się separowane białko), a następnie siarczanu amonu [6]. Celem tej metody jest wytrącenie separowanej substancji (składnika mieszaniny) w interfazie (fazie środkowej), tworzącej się pomiędzy górną fazą organiczną a dolną nieorganiczną (będącą wodnym roztworem soli) lub preferencyjne przeprowadzenie separowanej substancji do fazy dolnej z jednoczesnym strąceniem pozostałych białek w interfazie [21].

Celem pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania układów trójfazowych do separacji laktoferyny z serwatki oraz optymalizacja tego procesu poprzez określenie odpowiedniego pH serwatki, stężenia siarczanu amonu oraz stosunku objętości serwatki do tert-butanolu w układzie separacyjnym.

Material i metody badań

Serwatkę otrzymano z niepasteryzowanego mleka, które poddano wirowaniu w celu usunięcia tłuszczu ($4566 \times g$, 15 min). Odtłuszczone mleko podgrzano do temp. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i dodawano enzym Fromase 750 TL ($300 \text{ }\mu\text{l}$ enzymu do 1 dm^3 mleka). Wydzielony skrzep oddzielano od serwatki podczas wirowania w wirówce sedimentacyjnej o działaniu ciągłym ($12\,000 \times g$, Ceba Z61, Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH, Lahr, Niemcy). Otrzymaną serwatkę zagęszczano w ultrafiltrze (moduł płaski) o punkcie odcięcia $10\,000 \text{ Da}$.

Układy trójfazowe uzyskiwano po zmieszaniu w probówce o pojemności 15 ml odpowiedniej objętości serwatki wysyczonej siarczanem amonu (20, 40 lub 60 %, m/v) z tert-butanolem. Stosunek objętości serwatki do tert-butanolu wynosił 1 : 0,5; 1 : 1 lub 1 : 2. Przed przystąpieniem do formowania układu trójfazowego kwasowość serwatki regulowano za pomocą H_2SO_4 i NH_4OH w celu uzyskania pH: 3; 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9 lub 10. Składniki układu mieszano w probówce, następnie zostawiano w temp. $37 \text{ }^\circ\text{C}$ na 1 h, a po tym czasie próbki wirowano ($3452 \times g$, 10 min). Po wytworzeniu się układu trójfazowego zapisywano objętości fazy górnej, środkowej i dolnej, a następnie je rozdzielano. Fazę środkową rozpuszczano w jak najmniejszej objętości wody dejonizowanej. W każdej z faz oznaczano zawartość białka ogólnego oraz stężenie laktoferyny. Przed analizą laktoferyny w fazach górnych próby odpowiednio przygotowywano.

Usuwno z nich tert-butanol (za pomocą chromatografii sitowej) oraz zagęszczano (susząno sublimacyjnie i rozpuszczano w 500 μl wody dejonizowanej). Wszystkie próbki analizowano w trzech powtórzeniach, a uzyskane wyniki uśredniano.

Białko ogólne oznaczano za pomocą metody BCA [26], w której wykorzystuje się zjawisko redukcji jonów Cu^{2+} do Cu^+ w środowisku zasadowym w obecności określonych aminokwasów, a następnie tworzenia się barwnego kompleksu jonów Cu^+ z kwasem bis-cynchroinowym. Ilość barwnego kompleksu, powstałego po 30 min inkubacji mieszaniny reakcyjnej (Bicinchronic Acid Kit, Sigma–Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) z badaną próbą w temp. 37 °C, mierzono za pomocą spektrofotometru ($\lambda = 562$ nm). Stężenie białka obliczano na podstawie równania krzywej kalibracyjnej zależności absorbancji od stężenia albuminy surowicy bydłowej.

Stężenie laktoferyny oznaczano za pomocą HPLC. Do analiz zastosowano kolumnę jonowymienną Shodex IEC SP-825 (75 mm \times 8 mm). Detekcję prowadzono przy fali o długości $\lambda = 280$ nm. Temp. rozdziału wynosiła 40 °C. Próby podawano na szczyt kolumny w ilości 100 μl . Szybkość przepływu fazy ruchomej była równa 0,6 ml/min. Zastosowano rozdział gradientowy o następującym układzie: 0 min 0 % B, 33 min 60 % B, 35 min 100 % B, 40 min 100 % B, 42 min 0 % B, 47 min 0 % B. Fazą A był bufor fosforanowy (0,05 mol/dm³; pH 6,5), natomiast fazą B bufor fosforanowy (0,05 mol/dm³; pH 6,5) zawierający NaCl o stężeniu 2 mol/dm³.

W celu usunięcia tert-butanolu z faz górnych układów trójfazowych zastosowano chromatografię sitową. Używano chromatografu AKTA Explorer Air (Amersham Pharmacia Biotech, Uppsala, Szwecja) wyposażonego w kolumnę wypełnioną żelem Sephadex G-25 (objętość kolumny 64 ml). Fazą ruchomą była woda dejonizowana. Detekcję prowadzono przy fali o długości $\lambda = 280$. Objętość próby podawanej do kolumny wynosiła 2000 μl .

Frację białkową po chromatografii sitowej susząno sublimacyjnie przy użyciu liofilizatora Christ Beta 1.16 (Martin Christ, Niemcy). Próby zamrażano w temp. -80 °C, a następnie susząno przez 48 h (suszenie właściwe 40 h i dosuszanie 8 h). Temp. półki w trakcie suszenia właściwego wynosiła 15 °C (ciśnienie w komorze suszenia 10 Pa), a w trakcie dosuszania 25 °C (bez kontroli ciśnienia).

Na podstawie przeprowadzonych analiz zawartości białka ogólnego oraz stężenia laktoferyny wyznaczano parametry ekstrakcji, takie jak: stopień oczyszczenia (PF) i procentową wydajność ekstrakcji (Y%). Stopień oczyszczenia obliczano według równania:

$$\text{Stopień oczyszczenia (PF)} = (\text{stężenia laktoferyny w danej fazie po ekstrakcji} \times \text{zawartość białka ogólnego w serwatce przed ekstrakcją}) / (\text{zawartość białka ogólnego w danej fazie po ekstrakcji} \times \text{stężenie laktoferyny w serwatce przed ekstrakcją}).$$

Procentową wydajność ekstrakcji określano zgodnie z równaniem:

Procentowa wydajność ekstrakcji ($Y\%$) = (stężenia laktoferyny w danej fazie po ekstrakcji \times objętość tej fazy) / (stężenie laktoferyny w serwatce przed ekstrakcją \times objętość serwatki poddanej ekstrakcji) \times 100.

Parametry ekstrakcji, wyznaczone na podstawie eksperymentów (PF i $Y\%$), poddano analizie statystycznej w celu określenia wpływu wysycenia serwatki siarczanem amonu (X_1), pH serwatki (X_2) oraz stosunku objętości serwatki do tert-butanolu (X_3) na proces ekstrakcji laktoferyny. Analizowane parametry ekstrakcji (zmiennie zależne), jak stopień oczyszczenia oraz wydajność odzysku laktoferyny, są wskaźnikami wybieranymi najczęściej do oceny skuteczności ekstrakcji białek w układach trójfazowych [4, 17]. Na podstawie danych eksperymentalnych dla każdej zmiennej zależnej wyznaczano metodą regresji krokowej wstecznej równania wielomianu o ogólnej postaci:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + \dots + b_k X_k + b_{12} X_1 X_2 + \dots + b_{1-k,k} X_{k-1} X_k + b_{11} X_1^2 + \dots + b_{kk} X_k^2$$

gdzie: Y to zmienna zależna, natomiast b_0 , b_k , $b_{k-1,k}$ i b_{kk} to odpowiednio współczynniki określające wyraz wolny, efekty główne, ich interakcję oraz wyrazy kwadratowe. W trakcie opracowywania modeli regresji, wartości zmiennych zależnych (wymienione wyżej parametry ekstrakcji) poddano transformacji logarytmicznej zgodnie z równaniem:

$$Y' = \log_{10}(Y)$$

gdzie: Y' to zmienna transformowana, natomiast Y to zmienna zależna w postaci pierwotnej. Typ transformacji ustalono na podstawie wyników testu Box-Cox, stanowiącego narzędzie wspomagające procedury wyboru formy funkcyjnej modeli regresji w przypadku wykrycia nieprawidłowości związanych z występowaniem korelacji pomiędzy średnią a wariancją [3]. Analizę statystyczną wykonano w programie Statistica 6.0 PL.

Wyniki i dyskusja

W doświadczeniach przetestowano 72 warianty układów trójfazowych. Po zmieszaniu składników i separacji faz każdy układ zawierał fazę górną (fg), fazę środkową (fs) oraz fazę dolną (fd). Statystyczną ocenę wykonano w odniesieniu do dolnych i środkowych faz układów trójfazowych. Natomiast w fazach górnych sporadycznie wykrywano śladowe ilości laktoferyny, dlatego nie było możliwe przeprowadzenie analizy regresji. Należy jednak podkreślić, że obecność laktoferyny w tej fazie układów byłaby niepożądana. Fazy górne składały się głównie z tert-butanolu, stąd ewentualnie znajdująca się w nich laktoferyna wymagałaby skomplikowanych i kosztownych zabiegów zmierzających do oddzielenia jej od tert-butanolu. Zwykle fazy górne (zwane fazami organicznymi) zawierające tert-butanol nie są brane pod uwagę i analizowane [4, 30] jako frakcje zawierające lipofilne zanieczyszczenia ekstraktów [7]. Przeprowadzona analiza zawartości laktoferyny w fazach górnych po usunięciu tert-

butanolu (za pomocą chromatografii sitowej i suszenia sublimacyjnego) potwierdziła, że fazy te praktycznie nie zawierały laktoferyny, a tym samym nie występował problem strat tego białka wynikający z jego migracji.

Oceną statystyczną wpływu poszczególnych zmiennych na parametry ekstrakcji w postaci wartości F oraz prawdopodobieństwa wyznaczonego podczas analizy wariancji przedstawiono w tab. 1. Zarówno modele opisujące ekstrakcję w fazach środkowych, jak i w dolnych, są istotne statystycznie. Wielkości skorygowanego współczynnika determinacji wskazują, że zmienne niezależne uwzględnione w modelach wyjaśniają zmienność parametrów ekstrakcji w 73 - 80 %. Oznacza to, że poza badanymi istnieją także inne czynniki nieuwzględnione w modelu, które w pewnym stopniu wpływają na stopień oczyszczenia i wydajność ekstrakcji w badanych układach trójfazowych. Na podstawie danych przedstawionych w tab. 1. można stwierdzić, że parametry ekstrakcji (zmienne zależne) w sposób istotny zależą od stężenia siarczanu amonu, pH oraz stosunku serwatki do tert-butanolu. Istotne znaczenie ma też interakcja pomiędzy stężeniem siarczanu amonu i pH oraz pomiędzy stosunkiem objętości serwatki do tert-butanolu a stężeniem siarczanu amonu i pH. Współczynniki równań opisujących proces ekstrakcji w fazach środkowych i dolnych układów trójfazowych przedstawiono w tab. 2.

Spośród zbadanych zmiennych niezależnych, wysycenie siarczanem amonu jest uważane za jeden z głównych czynników wpływających na ekstrakcję w układach trójfazowych [25]. W fazach środkowych zmiany zarówno stopnia oczyszczenia (PF), jak i wydajności odzysku laktoferyny (R%) wykazywały podobną w przebiegu zależność od stężenia siarczanu amonu w serwatce (rys. 1). W badanym zakresie stężeń siarczanu amonu najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku średnich wielkości wysycenia serwatki. Skrajnie małe bądź duże stężenia siarczanu amonu powodowały zmniejszenie wielkości parametrów ekstrakcji. W literaturze na temat ekstrakcji białek w układach trójfazowych odnotowuje się, że PF oraz R% mogą osiągać wielkości maksymalne przy tym samym stopniu wysycenia solą [4, 10] względnie, że korzystniejsze jest większe stężenie soli do zwiększenia wydajności odzysku aniżeli do podwyższenia stopnia oczyszczenia [17].

Jeszcze inny przebieg stopnia oczyszczenia i wydajności odzysku w zależności od stężenia siarczanu amonu stwierdzono w fazach dolnych badanych układów trójfazowych (rys. 2). Stopień oczyszczenia był najwyższy przy średnich stężeniach siarczanu amonu, natomiast wydajność odzysku wyraźnie zmniejszała się ze wzrostem wysycenia serwatki siarczanem amonu. Powyżej 40-procentowego stężenia siarczanu amonu laktoferyna w coraz większych ilościach migrowała do fazy środkowej układów trójfazowych, stąd zmniejszała się wydajność jej odzysku w fazach dolnych. Dla optymalnego stężenia siarczanu amonu (40 %) maksymalne wielkości stopnia oczyszczenia laktoferyny w fazach dolnych były wyższe niż w fazach środkowych. Przyczyną było

Tabela 1

Ocena istotności wpływu zmiennych niezależnych (wysycenia serwatki siarczanem amonu, pH serwatki oraz objętościowego stosunku serwatki do tert-butanolu) oraz ich interakcji na stopień oczyszczenia i wydajność ekstrakcji laktoferyny w fazach środkowych i dolnych układów trójfazowych (analiza wariancji, $p = 0,05$).

The effect of independent variables (saturation of whey with ammonium sulphate, pH of whey, and whey to tert-butanol volume ratio) and their interactions on the purification factor and extraction yield of lactoferrin in the middle and bottom phases of three-phase systems (analysis of variance, $p = 0.05$).

Zmienne niezależne i ich interakcje Independent variables and their interactions	Stopień oczyszczenia (PF) Purification factor (PF)				Wydajność ekstrakcji (Y%) Extraction yield (Y%)			
	Faza środkowa Middle phase		Faza dolna Bottom phase		Faza środkowa Middle phase		Faza dolna Bottom phase	
	F	p	F	p	F	p	F	p
X_1	0,43	0,5112	3,50	0,0658	6,53	0,0129	91,27	< 0,0001
X_2	58,62	< 0,0001	47,51	< 0,0001	45,57	< 0,0001	55,51	< 0,0001
X_3	13,18	< 0,0001	52,39	< 0,0001	21,19	< 0,0001	17,37	< 0,0001
$X_1 \times X_2$	4,63	0,0351	-	-	3,47	0,0669	-	-
$X_1 \times X_3$	-	-	2,78	0,0694	-	-	-	-
$X_2 \times X_3$	-	-	6,74	0,0022	-	-	-	-
X_1^2	4,77	0,0325	37,92	< 0,0001	4,67	0,0344	7,16	0,0094
X_2^2	119,97	< 0,0001	-	-	181,56	< 0,0001	-	-
Ocena istotności modelu Assessment of model significance	$F_{obl.} > F_{n1-1, n2-2, \alpha}$ 30,68 > 2,15 $p < 0,0001$		$F_{obl.} > F_{n1-1, n2-2, \alpha}$ 23,64 > 2,15 $p < 0,0001$		$F_{obl.} > F_{n1-1, n2-2, \alpha}$ 40,60 > 2,15 $p < 0,0001$		$F_{obl.} > F_{n1-1, n2-2, \alpha}$ 27,77 > 2,15 $p < 0,0001$	
Skorygowany współczynnik determinacji Adjusted coefficient of determination	0,7454		0,7416		0,7960		0,7252	

Zmienne niezależne: stężenie siarczanu amonu (X_1), pH (X_2), stosunek objętości serwatki do tert-butanolu (X_3) / Independent variables: ammonium sulphate concentration (X_1), pH (X_2), whey to tert-butanol volume ratio (X_3).

Tabela 2

Równania modelowe opisujące wielkość zmiennych zależnych (stopień oczyszczenia i wydajność ekstrakcji laktoferyny) w fazach środkowych oraz dolnych układów trójfazowych, w zależności od badanych zmiennych niezależnych (wysycenia serwatki siarczanem amonu, pH serwatki oraz objętościowego stosunku serwatki do tert-butanolu).

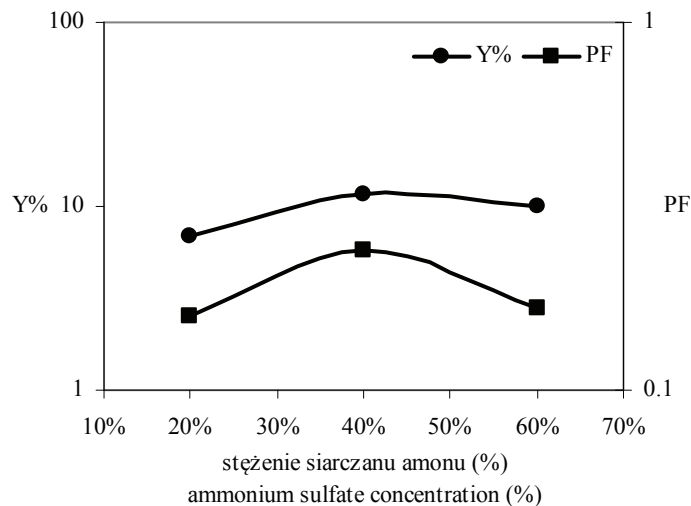
The model equations describing the dependent variables (purification factor and extraction yield of lactoferrin) in the middle and bottom phases of three-phase systems, depending on the studied independent variables (saturation of whey with ammonium sulphate, pH of whey, and whey to tert-butanol volume ratio).

Zmienne zależne Dependent variables	Faza Phase	Stosunek objętości serwatki do tert-butanolu Whey to tert-butanol volume ratio	Równanie modelu Model equation
Stopień oczyszczenia Purification factor (PF)	Środkowa Middle	1 : 0,5	$Y' = -5,0639 + 0,0190X_1 + 1,0988X_2 + 0,0023X_1X_2 - 0,0004X_1^2 - 0,0803X_2^2$
		1 : 1	$Y' = -4,8462 + 0,0190X_1 + 1,0988X_2 + 0,0023X_1X_2 - 0,0004X_1^2 - 0,0803X_2^2$
		1 : 2	$Y' = -4,6076 + 0,0190X_1 + 1,0988X_2 + 0,0023X_1X_2 - 0,0004X_1^2 - 0,0803X_2^2$
	Dolna Bottom	1 : 0,5	$Y' = -2,6732 + 0,0818X_1 + 0,1550X_2 - 0,0011X_1^2$
		1 : 1	$Y' = -2,4679 + 0,0737X_1 + 0,1423X_2 - 0,011X_1^2$
		1 : 2	$Y' = -2,6815 + 0,0846X_1 + 0,0269X_2 - 0,0011X_1^2$
Wydajność ekstrakcji Extraction yield (Y%)	Środkowa Middle	1 : 0,5	$Y' = -3,6176 + 0,0217X_1 + 1,1631X_2 + 0,0018X_1X_2 - 0,0004X_1^2 - 0,0859X_2^2$
		1 : 1	$Y' = -3,3254 + 0,0217X_1 + 1,1631X_2 + 0,0018X_1X_2 - 0,0004X_1^2 - 0,0859X_2^2$
		1 : 2	$Y' = -3,1171 + 0,0217X_1 + 1,1631X_2 + 0,0018X_1X_2 - 0,0004X_1^2 - 0,0859X_2^2$
	Dolna Bottom	1 : 0,5	$Y' = -0,5666 + 0,0243X_1 + 0,1902X_2 - 0,0006X_1^2$
		1 : 1	$Y' = -0,7905 + 0,0243X_1 + 0,2040X_2 - 0,0006X_1^2$
		1 : 2	$Y' = -0,4681 + 0,0243X_1 + 0,0880X_2 - 0,0006X_1^2$

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory note as in Tab. 1.

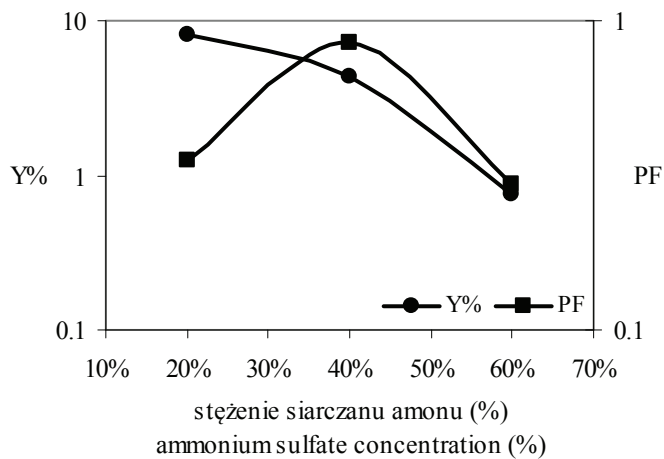
preferencyjne gromadzenie się laktoferyny w fazach dolnych, podczas gdy pozostałe białka, po wysoleniu w tych warunkach, były obecne w fazach środkowych. Podobną zależność zaobserwowali Dhananjay i Mulimani [9] podczas ekstrakcji α -galaktozydazy w układach trójfazowych.

Wpływ pH serwatki na stopień oczyszczenia i wydajność odzysku laktoferyny przedstawiono na rys. 3 - 6.



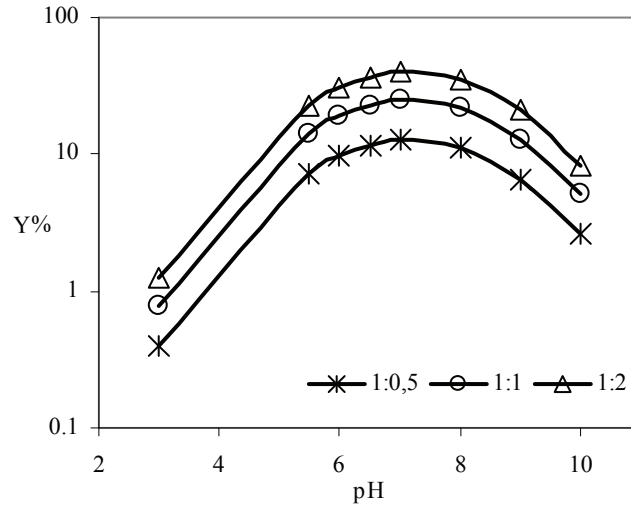
Rys. 1. Wpływ wysycenia siarczanem amonu na stopień oczyszczenia (PF) i wydajność ekstrakcji laktoferyny (Y%) w fazach środkowych układów trójfazowych (pH 6,5; stosunek objętości serwatki do t-butanolu 1 : 0,5).

Fig. 1. Effect of ammonium sulphate saturation degree on purification factor (PF) and yield of lactoferrin extraction (Y%) in middle phases of three-phase systems (pH 6.5, whey to tert-butanol volume ratio 1 : 0.5).



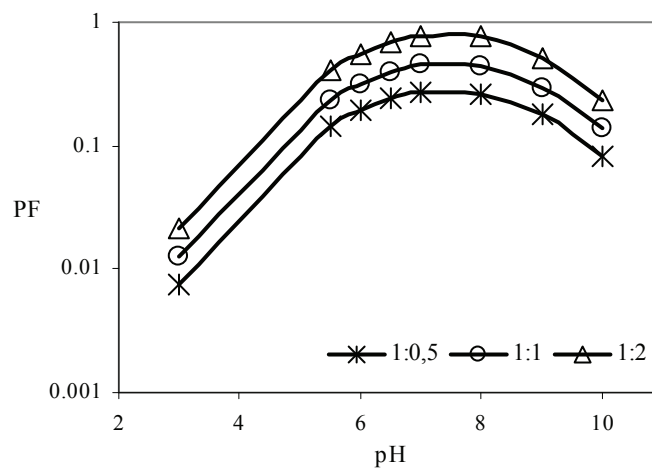
Rys. 2. Wpływ wysycenia siarczanem amonu na stopień oczyszczenia (PF) i wydajność ekstrakcji laktoferyny (Y%) w fazach dolnych układów trójfazowych (pH 6,5; stosunek serwatki do t-butanolu 1 : 0,5).

Fig. 2. Effect of ammonium sulphate saturation degree on purification factor (PF) and yield of lactoferrin extraction (Y%) in bottom phases of three-phase systems (pH 6.5, whey to tert-butanol volume ratio 1 : 0.5).



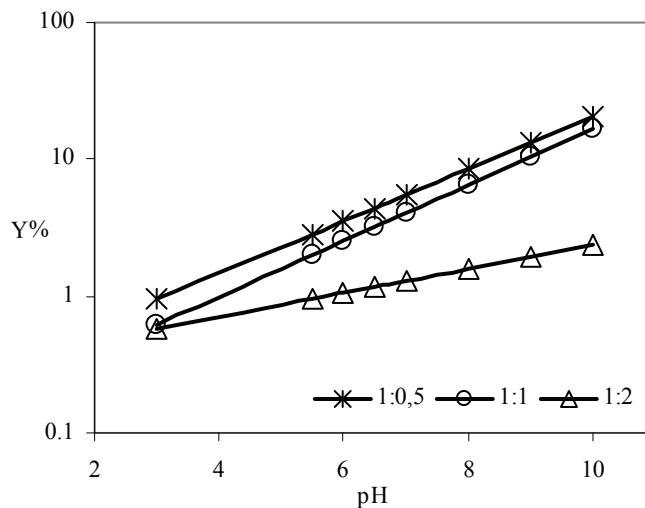
Rys. 3. Wpływ pH na wydajność ekstrakcji laktoferyny (Y%) w fazach środkowych układów trójfazowych (wysycenie siarczanem amonu równe 40 %).

Fig. 3. Effect of pH on yield of lactoferrin extraction (Y%) in middle phases of three-phase systems (ammonium sulphate saturation equalling 40 %).



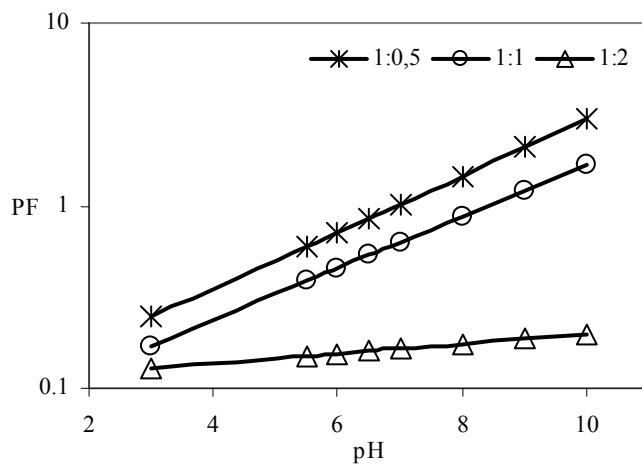
Rys. 4. Wpływ pH na stopień oczyszczenia laktoferyny (PF) w fazach środkowych układów trójfazowych (wysycenie siarczanem amonu równe 40 %).

Fig. 4. Effect of pH on purification factor of lactoferrin (PF) in middle phases of three-phase systems (ammonium sulphate saturation equalling 40 %).



Rys. 5. Wpływ pH na wydajność ekstrakcji laktoferyny (Y%) w fazach dolnych układów trójfazowych (wysycenie siarczanem amonu równe 40 %).

Fig. 5. Effect of pH on yield of lactoferrin extraction (Y%) in bottom phases of three-phase systems (ammonium sulphate saturation equalling 40 %).



Rys. 6. Wpływ pH na stopień oczyszczenia laktoferyny (PF) w fazach dolnych układów trójfazowych (wysycenie siarczanem amonu równe 40 %).

Fig. 6. Effect of pH on purification factor of lactoferrin (PF) in bottom phases of three-phase systems (ammonium sulphate saturation equalling 40 %).

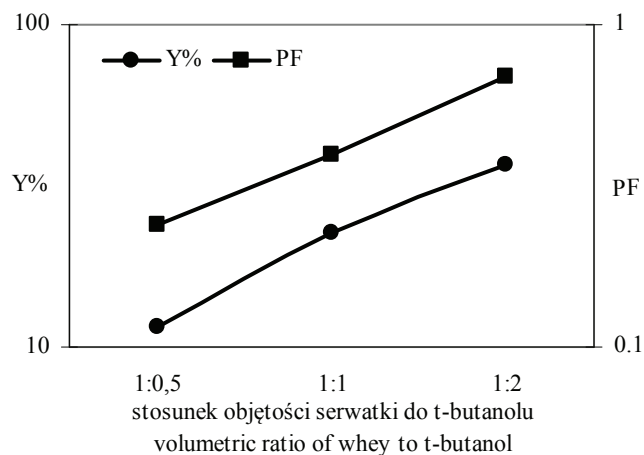
Zaobserwowano, że w fazach środkowych wydajność odzysku wzrastała ze wzrostem pH serwatki do ok. 7. Dalsze zwiększanie pH serwatki prowadziło do zmniejszania wydajności odzysku laktoferyny. Podobny przebieg miała także zmiana stopnia oczyszczenia laktoferyny w zależności od pH. Punkt izoelektryczny laktoferyny wyno-

si 7,8 do 8,0 [24]. W tym punkcie pH wypadkowy ładunek laktoferyny będzie równy zeru. Podobnie jak w przypadku laktoferyny, zjawisko preferencyjnego gromadzenia się separowanego białka w fazie środkowej układu trójfazowego w środowisku o pH zbliżonym do punktu izoelektrycznego zaobserwowali także Narayan i wsp. [17] podczas izolacji peroksydazy. Takie zachowanie się izolowanych białek nie zawsze jest regułą. Np. albumina surowicy wołowej w układach trójfazowych była wytrącana w fazie środkowej z maksymalną wydajnością w środowisku o pH niższym niż punkt izoelektryczny [7].

Zupełnie inną zależność badanych parametrów ekstrakcji od pH stwierdzono w fazach dolnych. Stopień oczyszczenia i wydajność odzysku laktoferyny wzrastały ze zwiększeniem pH i osiągały maksymalne wielkości w pH 10. Zjawisko to dowodzi, że w tych warunkach laktoferyna w większym stopniu pozostawała rozpuszczona w roztworze siarczanu amonu (faza dolna), podczas gdy pozostałe białka serwatki zostały strącone w fazie środkowej.

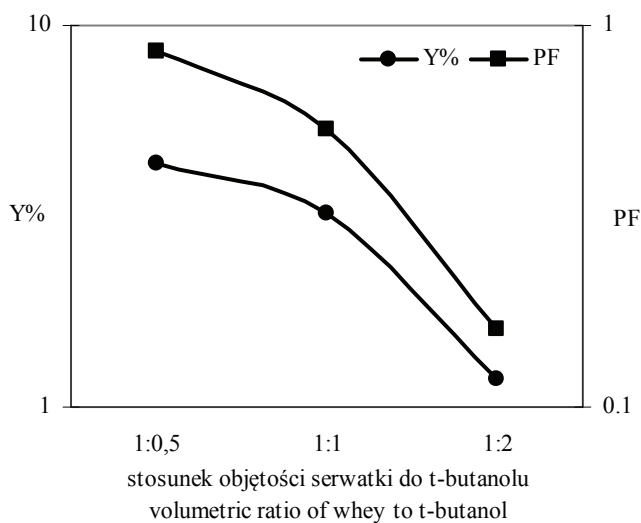
Wpływ stosunku objętości serwatki do tert-butanolu na parametry ekstrakcji w układach trójfazowych przedstawiono na rys. 7. i 8. W fazach środkowych stopień oczyszczenia wzrastał wraz ze zwiększaniem zawartości tert-butanolu w układach. Podobna tendencja dotyczyła także wydajności odzysku laktoferyny. W fazach środkowych najwyższe wielkości parametrów ekstrakcji uzyskano więc w układach dwufazowych, w których stosunek objętości serwatki do tert-butanolu wynosił 1 : 2. Z kolei w fazach dolnych zaobserwowano odwrotną tendencję. Stopień oczyszczenia oraz wydajność odzysku były najwyższe, gdy stosunek objętości serwatki do tert-butanolu wynosił 1 : 0,5 i zmniejszały się ze wzrostem ilości tert-butanolu w układzie trójfazowym. Fakt ten wydaje się oczywisty, jeśli ze wzrostem objętości tert-butanolu w układzie trójfazowym laktoferyna migrowała do fazy środkowej, odbywało się to kosztem zmniejszenia jej zawartości w fazie dolnej.

Z danych literaturowych wynika, że często najkorzystniejszym wariantem okazywał się stosunek objętościowy ekstraktu białek do tert-butanolu wynoszący 1 : 1. Obserwowano to przy oczyszczaniu α -galaktozydazy z *Lycopersicon esculentum* [4], egzopoligalakturonazy pochodzącej z *Aspergillus sojae* [10] oraz ekstrakcji peroksydazy z *Ipomoea palmata* [17]. Z kolei w trakcie oczyszczania pektynazy z owoców pomidora przyjęto stosunek surowego ekstraktu do tert-butanolu równy 1 : 2 [25]. W układach trójfazowych, opisanych w niniejszej pracy, do separacji laktoferyny w fazach środkowych optymalny stosunek objętościowy serwatki do tert-butanolu wynosił 1 : 2, natomiast w fazach dolnych 1 : 0,5.



Rys. 7. Wpływ stosunku objętości serwatki do t-butanolu na stopień oczyszczenia (PF) i wydajność ekstrakcji laktoferyny (Y%) w fazach środkowych układów trójfazowych (pH 6,5; wysycenie siarczanem amonu równe 40 %).

Fig. 7. Effect of whey to t-butanol volume ratio on purification factor (PF) and yield of lactoferrin extraction (Y%) in middle phases of three-phase systems (pH 6.5, ammonium sulphate saturation of 40 %).



Rys. 8. Wpływ stosunku objętości serwatki do t-butanolu na stopień oczyszczenia (PF) i wydajność ekstrakcji laktoferyny (Y%) w fazach dolnych układów trójfazowych (pH 6,5; wysycenie siarczanem amonu równe 40 %).

Fig. 8. Effect of whey to t-butanol volume ratio on purification factor (PF) and yield of lactoferrin extraction (Y%) in bottom phases of three-phase systems (pH 6.5, ammonium sulphate saturation of 40 %).

Tabela 3

Optymalne warunki separacji laktoferyny w układach trójfazowych.
Optimal conditions for separating lactoferrin in three-phase systems.

Zmienne niezależne Independent variables	Faza środkowa Middle phase	Faza dolna Bottom phase
Stężenie siarczanu amonu Ammonium sulphate concentration	52 %	35 %
pH	7,5	10
Stosunek objętości serwatki do tert-butanolu Whey to tert-butanol volume ratio	1 : 2	1 : 0,5
Parametry ekstrakcji Extraction parameters	Faza środkowa Middle phase	Faza dolna Bottom phase
PF	0,76	2,88
Y%	41,4	25,8
Użyteczność / Desirability	0,95	

Na podstawie opracowanych modeli matematycznych wytypowano optymalne warunki ekstrakcji laktoferyny w środkowych i dolnych fazach układów trójfazowych (tab. 3). Celem optymalizacji było znalezienie takich wartości zmiennych wejściowych, które umożliwią uzyskanie maksymalnych wartości zmiennych wyjściowych (stopnia oczyszczenia oraz wydajności odzysku). Jednoczesna optymalizacja parametrów procesu ze względu na obie zmienne wyjściowe jest zagadnieniem trudnym, dlatego też wykorzystano metodę polegającą na zastosowaniu funkcji użyteczności. Metoda ta polega na przekształceniu wartości obu zmiennych zależnych na pojedynczą wartość całkowitej użyteczności, zawierającą się w przedziale (0, 1). Optymalizacja sprowadza się wówczas do poszukiwania takich wartości zmiennych wejściowych, które maksymalizują całkowitą użyteczność zmiennych wyjściowych [8].

W dolnych fazach układów trójfazowych o optymalnym składzie uzyskano znacznie lepsze oczyszczenie laktoferyny niż w fazach środkowych. Po ekstrakcji w fazach dolnych zawartość laktoferyny w stosunku do pozostałych białek zwiększyła się nieomal trzykrotnie w porównaniu z wyjściową serwatką. Z kolei w fazach środkowych stopień oczyszczenia (PF) był mniejszy niż 1. W istocie w porównaniu z serwatką faza ta wzbogaciła się więc w białka inne niż laktoferyna.

Maksymalne wydajności odzysku laktoferyny były raczej małe (25 - 40 %), przy czym nieznacznie większe obserwowano w fazach środkowych. Jedną z przyczyn tego zjawiska mogła być nieodwracalna denaturacja pewnej ilości laktoferyny w fazach środkowych. Wytrącona laktoferyna nie przechodziła do roztworu podczas uwadniania fazy środkowej i dlatego nie mogła być oznaczona za pomocą chromatografii jonowymiennej.

Laktoferyna i laktoperoksydaza są białkami o zbliżonych masach cząsteczkowych i punktach izoelektrycznych. Należą do grupy bioaktywnych białek, których stężenie w serwatce wynosi od poniżej 0,0001 do 70 mg/dm³ [27]. Istnieją nieliczne informacje na temat ekstrakcji laktoperoksydazy w układach trójfazowych [2]. Wynika z nich, że optymalne warunki separacji laktoperoksydazy są odmienne od ustalonych w tej pracy warunków izolacji laktoferyny w układach trójfazowych. Z tej przyczyny, ekstrakcja w układach trójfazowych może być też metodą wykorzystywaną w produkcji oczyszczonych preparatów zarówno laktoferyny, jak i laktoperoksydazy.

W literaturze brak jest doniesień na temat prób ekstrakcji laktoferyny w układach trójfazowych. Trudno też porównywać tę metodę z różnymi odmianami chromatografii kolumnowej, które pomimo wysokich kosztów separacji dominują w zastosowaniach przemysłowych [13]. Ich niewątpliwą zaletą jest możliwość otrzymania preparatów laktoferyny o wysokiej czystości. Innym rozwiązaniem jest wykorzystanie w produkcji przemysłowej znacznie mniej kosztownych metod membranowych (ultrafiltracja i mikrofiltracja), jednak uzyskuje się wówczas małą czystość produktu końcowego [11]. W związku z tym próbowano oczyszczać laktoferynę za pomocą technik łączących zasady separacji filtracji membranowej z innymi metodami rozdziału substancji, np. przez zastosowanie adsorpcyjnej chromatografii membranowej, które pozwoliło na osiągnięcie wydajności odzysku laktoferyny powyżej 90 % [20]. Wykorzystanie membranowej chromatografii powinowactwa umożliwiło z kolei uzyskanie preparatów laktoferyny o czystości równej 94 % [31]. Preparat laktoferyny o zbliżonej czystości otrzymano także za pomocą magnetycznych wymienniczy jonowych [5].

W układach trójfazowych opisanych w tej pracy maksymalna wydajność ekstrakcji laktoferyny wynosiła ok. 40 %. Rezultat ten jest porównywalny z wynikami uzyskanymi za pomocą frakcjonowania z wytworzeniem piany [19]. Wspomniane wyżej frakcjonowanie było pierwszym etapem w procedurze izolacji laktoferyny z mleka. Warto więc rozważyć zastosowanie układów trójfazowych jako wstępnego etapu oczyszczania laktoferyny podczas otrzymywania preparatów tego białka na skalę przemysłową.

Wnioski

1. Zbadane zmienne niezależne (pH, stopień wysycenia serwatki siarczanem amonu oraz objętościowy stosunek serwatki do tert-butanolu) mają istotny wpływ na separację laktoferyny w układach trójfazowych.
2. W fazach środkowych układów trójfazowych stopień oczyszczenia oraz wydajność odzysku laktoferyny przyjmują wartości maksymalne, gdy wysycenie serwatki siarczanem amonu wynosi 40 %.

3. W fazach dolnych stopień oczyszczenia przyjmuje wartości maksymalne przy 40 % wysycenia serwatki siarczanem amonu, natomiast wydajność odzysku laktoferyny zmniejsza się ze wzrostem stężenia siarczanu amonu.
4. W fazach środkowych największa wydajność odzysku i najwyższy stopień oczyszczenia laktoferyny występują, gdy pH serwatki jest zbliżone do punktu izoelektrycznego laktoferyny ($pI = 7,8 - 8,0$).
5. W fazach dolnych obserwuje się wzrost stopnia oczyszczenia i wydajności odzysku laktoferyny wraz ze wzrostem pH.
6. W fazach środkowych ze wzrostem zawartości tert-butanolu w układzie trójfazowym wzrasta także stopień oczyszczenia i wydajność odzysku laktoferyny, natomiast w fazach dolnych obserwuje się zależność odwrotną.
7. Optymalne warunki separacji laktoferyny to: faza dolna układu trójfazowego, wysycenie serwatki siarczanem amonu równe 35 %, pH 10 i stosunek objętości serwatki do tert-butanolu równy 1 : 0,5. W tych warunkach wydajność odzysku laktoferyny wynosi prawie 26 %, natomiast jej stopień oczyszczenia jest zbliżony do 3.

Literatura


- [1] Babina S.E., Kanyshkova T.G., Buneva V.N., Nevinski G.A.: Lactoferrin is the major deoxyribonuclease of human milk. *Biochemistry (Mosc.)*, 2004, **69**, 1006-1015.
- [2] Bombczyńska K.: Dobór składu faz ekstrakcyjnych do separacji laktoperoksydazy w układach trójfazowych. Praca magisterska, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań 2011.
- [3] Box G.E.P., Cox D.R.: An analysis of transformations. *J. R. Stat. Soc. Ser. B*, 1964, **26**, 211-246.
- [4] Calci E., Demir T., Celem E.B., Önal S.: Purification of tomato (*Lycopersicon esculentum*) α -galactosidase by three-phase partitioning and its characterization. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **70**, 123-127.
- [5] Chen L., Guo C., Guan Y., Liu H.: Isolation of lactoferrin from acid whey by magnetic affinity separation. *Sep. Purif. Technol.*, 2007, **56**, 168-174.
- [6] Dennison C.: A Guide to Protein Isolation. Eds. Kluwer Academic Publishers, New York, USA, 2002.
- [7] Dennison C., Lovrien R.: Three phase partitioning: concentration and purification of proteins. *Protein Express. Purif.*, 1997, **11**, 149-161.
- [8] Derringer G., Suich R.: Simultaneous optimization of several response variables. *J. Qual. Technol.*, 1980, **12**, 214-219.
- [9] Dhananjay S.K., Mulimani V.M.: Three-phase partitioning of α -galactosidase from fermented media of *Aspergillus oryzae* and comparison with conventional purification techniques. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2009, **36**, 123-128.
- [10] Dogan N., Tari C.: Characterization of three-phase partitioned exo-polygalacturonase from *Aspergillus sojae* with unique properties. *Biochem. Eng. J.*, 2008, **39**, 43-50.
- [11] Fuda E., Jauregi P., Pyle D.L.: Recovery of lactoferrin and lactoperoxidase from sweet whey using colloidal gas apheresis (CGAs) generated from an anionic surfactant, AOT. *Biotechnol. Progr.*, 2004, **20**, 514-525.
- [12] Król J., Brodziak A., Litwińczuk A.: Podstawowy skład chemiczny i zawartość wybranych białek serwatkowych w mleku krów różnych ras i w serwatce podpuszczkowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **4 (77)**, 74-83.

- [13] Lu R.R., Xu S.Y., Wang Z., Yang R.J.: Isolation of lactoferrin from bovine colostrums by ultrafiltration coupled with strong cation exchange chromatography on a production scale. *J. Membr. Sci.*, 2007, **297**, 152-161.
- [14] Madureira A.R., Pereira C.I., Gomes A.M.P., Pintado M.E., Malcata F.X.: Bovine whey proteins – Overview on their main biological properties. *Food Res. Int.*, 2007, **40**, 1197-1211.
- [15] Małaczewska J., Rotkiewicz Z.: Laktoferyna – białko multipotencjalne. *Med. Wet.*, 2007, **63**, 136-139.
- [16] Małaczewska J., Rotkiewicz Z., Siwicki A.K.: Laktoferyna - mechanizmy działania przeciwwirusowego. *Med. Wet.*, 2006, **62**, 1104-1107.
- [17] Narayan A.V., Madhusudhan M.C., Raghavarao K.S.M.S.: Extraction and purification of *Ipomoea* peroxidase employing three-phase partitioning. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2008, **151**, 263-272.
- [18] Ng P.K., Yoshitake T.: Purification of lactoferrin using hydroxyapatite. *J. Chromatogr. B*, 2010, **878**, 976-980.
- [19] Noel J., Prokop A., Tanner R.D.: Foam fractionation of a dilute solution of bovine lactoferrin. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2002, **98-100**, 395-402.
- [20] Plate K., Beutel S., Buchholz H., Demmer W., Fischer-Frühholz S., Reif O., Ulber R., Scheper T.: Isolation of bovine lactoferrin, lactoperoxidase and enzymatically prepared lactoferricin from proteolytic digestion of bovine lactoferrin using adsorptive membrane chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2006, **1117**, 81-86.
- [21] Przybycien T.M., Pujar N.S., Steele L.M.: Alternative bioseparation operations: life beyond packed-bed chromatography. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2004, **15**, 469-478.
- [22] Rahman M., Kim W.-S., Kumura H., Shimazaki K.-I.: Bovine lactoferrin region responsible for binding to bifidobacterial cell surface proteins. *Biotechnol. Lett.*, 2009, **31**, 86-868.
- [23] Sacharczuk M., Zagulski T., Sadowski B., Barcikowska M., Pluta R.: Laktoferyna w ośrodkowym układzie nerwowym. *Neurol. Neuroch. Pol.*, 2005, **6 (39)**, 482-489.
- [24] Saleh Z.S., Hossain Md.M.: A study of the separation of proteins from multicomponent mixtures by semi-batch foaming process. *Chem. Eng. Prog.*, 2001, **40**, 371-378.
- [25] Sharma A., Gupta M.N.: Purification of pectinases by three-phase partitioning. *Biotechnol. Lett.*, 2001, **23**, 1625-1627.
- [26] Smith P.K., Krohn R.I., Hermanson G.T., Mallia A.K., Gartner F.H., Provenzano M.D., Fujimoto E.K., Goeke N.M., Olson B.J.: Measurement of protein using bicinchoninic acid. *Anal. Biochem.*, 1985, **150**, 76-85.
- [27] Smithers G.W.: Whey and whey proteins – from „gutter-to-gold”. *Int. Dairy J.*, 2008, **18**, 695-704.
- [28] Tomita M., Wakabayashi H., Shin K., Yamauchi K., Yaeshima T., Iwatsuki K.: Twenty-five years of research on bovine lactoferrin applications. *Biochimie*, 2009, **91**, 52-57.
- [29] Wakabayashi H., Yamauchi K., Takase M.: Lactoferrin research, technology and applications. *Int. Dairy J.*, 2006, **16**, 124-1251.
- [30] Wati R.K., Theppakorn T., Benjakul S., Rawdkuen S.: Three-phase partitioning of trypsin inhibitor from legume seeds. *Process Biochem.*, 2009, **44**, 1307-1314.
- [31] Wolman F.J., Maglio D.G., Grasselli M., Cascone O.: One-step lactoferrin purification from bovine whey and colostrums by affinity membrane chromatography. *J. Membr. Sci.*, 2007, **288**, 132-138.

SEPARATION OF LACTOFERRIN FROM WHEY IN THREE-PHASE EXTRACTION SYSTEMS (TPP METHOD)

S u m m a r y

To separate lactoferrin from whey, extraction in three-phase systems was applied (known as a three-phase partitioning 'TPP' method). In the research study, 72 variants of three-phase systems were investigated; they differed in the degree of saturation of whey with ammonium sulphate, pH, and whey to tert-butanol volume ratio. In the phases formed, the concentration of lactoferrin and total protein were measured in order to determine the separation parameters such as purification factor and yield of recovered lactoferrin. Based on the separation parameters, obtained through the experiment, a mathematical model was constructed. The optimal composition of the three-phase system, determined on the basis of this model, consisted of the whey having a pH value of 10, saturated with ammonium sulphate at a concentration of 35 %, whereas the whey to tert-butanol volume ratio was 1 : 0.5. Those conditions made it possible to obtain a lactoferrin preparation in the bottom phase of the three-phase system, and the purification factor thereof was ca. 3. The extraction yield of lactoferrin in this phase was 26 %.

Key words: three-phase system, lactoferrin, whey, tert-butanol, extraction 

BARTOSZ SOŁOWIEJ, WALDEMAR GUSTAW

WPLYW CHLORKU WAPNIA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ANALOGÓW SERÓW TOPIONYCH NA BAZIE BIAŁEK MLEKA I TŁUSZCZU MLECZNEGO

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu chlorku wapnia na właściwości teksturalne i topliwość analogów serów topionych otrzymanych na bazie kazeiny kwasowej, preparatów białek serwatkowych (serwatki zdemineralizowanej w 50 % - DWP 50, koncentratu białek serwatkowych - WPC 35 oraz izolatu białek serwatkowych - WPI) i tłuszczu mlecznego. Teksturę otrzymanych analogów serów topionych badano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i próbnikiem cylindrycznym o średnicy 15 mm. W profilowej analizie tekstury (TPA) określano następujące cechy: przylegalność, sprężystość i spójność analogów serowych. Test przebijania analogów serów topionych wykonywano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i próbnikiem cylindrycznym o średnicy 10 mm. Pomiary lepkości analogów wykonywano za pomocą reometru rotacyjnego Brookfield DV II+ przy użyciu przystawki Helipath (F). Pomiarów topliwości dokonywano za pomocą zmodyfikowanego testu Schreibera. Zastosowanie chlorku wapnia wpłynęło na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych. Największą twardością i przylegalnością charakteryzowały się analogi serów topionych z dodatkiem WPI, natomiast najmniejszą analogi z dodatkiem WPC 35. Wszystkie badane próbki charakteryzowały się wysoką sprężystością. Większy dodatek soli wapniowej zwiększał sprężystość analogów, lecz nie powodował istotnych zmian w sprężystości pomiędzy kolejnymi stężeniami, z wyjątkiem próbek z dodatkiem WPC 35. Wraz ze zwiększaniem stężenia soli wapniowej zwiększała się spójność analogów z dodatkiem WPC 35 i DWP 50, natomiast w próbkach z dodatkiem WPI zwiększenie stężenia chlorku wapnia nie wpłynęło istotnie na ich spójność. Wraz ze zwiększaniem stężenia chlorku wapnia lepkość analogów serów topionych z dodatkiem WPI zwiększała się, natomiast w przypadku próbek z dodatkiem WPC 35 i DWP 50 zaobserwowano zależność odwrotną. Wszystkie badane próbki charakteryzowały się dobrą topliwością. Jednak w miarę wzrostu stężenia CaCl_2 topliwość analogów z WPC 35 i DWP 50 zmniejszała się, natomiast w przypadku analogów z dodatkiem WPI stwierdzono poprawę ich topliwości (0,5 - 1,5 %). Znajomość wpływu poszczególnych składników na właściwości fizykochemiczne analogów serów topionych pozwala na sterowanie teksturą gotowego wyrobu przez odpowiedni zestaw receptur i dobór technologicznych parametrów procesu.

Słowa kluczowe: analogi serów topionych, kazeina kwasowa, preparaty serwatkowe, chlorek wapnia, tekstura, topliwość

Dr inż. B. Sołowiej, Katedra Biotechnologii, Żywności Człowieka i Towaroznawstwa Żywności, dr hab. inż. W. Gustaw, Katedra Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów, Wydz. Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin

Wprowadzenie

Sery topione należą do produktów mleczarskich charakteryzujących się różnorodnością form (plasterki, bloki, pasty do smarowania), licznymi zastosowaniami oraz możliwością modyfikacji ich właściwości funkcjonalnych. Wdrożenie nowszych technologii pozwoliło na modyfikacje składu, poprawiające wartość odżywczą serów i na wprowadzenie na rynek innowacyjnych produktów, jakimi są analogi serów topionych [11, 29]. Poprzez zmiany składu i parametrów procesu produkcyjnego analogów można kształtować produkt o pożądanych cechach teksturalnych i sensorycznych, atrakcyjnych dla konsumenta. Produkcja analogów serowych polega na substytucji naturalnych serów preparatami białkowymi i tłuszczami pochodzącymi z mleka lub innych źródeł z zachowaniem smaku produktu oryginalnego. Alternatywne źródła białka stanowią: kazeiniany, kazeina kwasowa oraz podpuszczkowa, a także preparaty białek serwatkowych [3, 13, 20, 21, 22, 24, 25, 26]. Kazeina jest białkiem cechującym się bardzo dobrze zbilansowanym składem aminokwasowym, szczególnie pod względem aminokwasów egzogennych oraz kwasu glutaminowego [17]. W aspekcie prozdrowotnym szczególnie ważna jest zawartość w mleku funkcjonalnych białek serwatkowych, a przede wszystkim: β -laktoglobuliny, α -laktoalbuminy oraz laktoferyny [2, 12]. Laktoferyna jest bioaktywnym białkiem mlecznym o wszechstronnym działaniu. Mimo że wciąż jeszcze nie zbadano wszystkich mechanizmów jej działania, to jednak szerokie spektrum jej właściwości zostało potwierdzone w badaniach naukowych. Pełni ona wiele funkcji fizjologicznych, tj. ma działanie przeciwrzybicze, przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne, ponadto wykazuje pozytywny wpływ na układ nerwowy oraz wiąże żelazo [23]. Z kolei tłuszcz mlekowy zawiera kompleks bioaktywnych składników intensyfikujących metabolizm cholesterolu (kwas oleinowy n-9, WNK1 n-6 i n-3 oraz fosfolipidy) i jednocześnie hamujących syntezę cholesterolu endogennego w wątrobie człowieka. Dlatego nie może być traktowany jako główny i najważniejszy czynnik powstawania zmian miażdżycowych oraz przyczyna chorób sercowo-naczyniowych [6]. Spośród kwasów tłuszczowych w mleku najcenniejsze są wyższe nienasycone kwasy tłuszczowe i kwas masłowy. Wykazują one właściwości prozdrowotne [14].

Tekstura jest jednym z głównych wyznaczników jakości serów topionych i ich akceptacji przez konsumentów [8]. Na teksturę serów topionych oraz ich analogów mają wpływ: skład, pH, interakcje pomiędzy białkami, proteoliza, zawartość jonów Ca^{2+} , siła jonowa, zawartość soli czy technologia produkcji [15].

Z uwagi na mniejszą zawartość składników mineralnych, w tym wapnia, w kazeinie kwasowej w porównaniu z kazeiną podpuszczkową [5] zasadne jest wzbogacanie w ten makroskładnik serów topionych i ich analogów produkowanych na bazie kazeiny kwasowej.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu chlorku wapnia na właściwości teksturalne i topliwość analogów serów topionych otrzymanych na bazie kazeiny kwasowej, preparatów białek serwatkowych i tłuszczu mlecznego.

Material i metody badań

W badaniach zastosowano:

- kazeinę kwasową (KK) o zawartości białka 85,68 % (Polsero Sp. z o.o., Sokołów Podlaski),
- sproszkowaną serwatkę zdemineralizowaną w 50 % (DWP 50) o zawartości białka 12,75 % (Lacma Sp. z o. o., Nadarzyn),
- koncentrat białek serwatkowych (WPC 35) o zawartości białka 33,86 % (Laktopol, Warszawa),
- izolat białek serwatkowych (WPI) o zawartości białka 91,87 % (DAVISCO Foods International, Le Sueur, MN, USA),
- bezwodny tłuszcz mleczny (BTM) (SM Mlekovita, Wysokie Mazowieckie),
- chlorek wapnia, bezwodny kwaśny fosforan dwusodowy, kwas cytrynowy, wodorotlenek sodu (P.P.H. POCH, Gliwice).

Zawartość białka oznaczano metodą Kjeldahla, stosując metody AOAC [1].

Proces produkcji analogu sera topionego

Sporządzano roztwory białek serwatkowych (DWP 50, WPC 35 i WPI) w wodzie destylowanej, przy użyciu mieszadła magnetycznego Heidolph MR 3002S (Schwabach, Niemcy). Roztwory te miały takie stężenie, by otrzymany analog sera zawierał 2 % białek serwatkowych. W przypadku izolatu białek serwatkowych (WPI) roztwór dodatkowo poddawano polimeryzacji, którą prowadzono przez 1-stopniowe ogrzewanie w temp. 80 °C przez 50 min. Następnie dodawano roztopiony w temp. 45 °C bezwodny tłuszcz mleczny (30 %), kazeinę (10 % – stała wartość stężenia w przypadku każdego rodzaju wytwarzanego analogu sera) i chlorek wapnia (0,5, 1, 1,5 lub 2 %). Całą mieszaninę umieszczano w pojemniku homogenizatora H 500 (Pol-Eko Aparatura, Wodzisław Śląski). Mieszano przez 2 min przy 10000 obr./min. Następnie dodawano roztworu topnika (2 %), ustalano pH na poziomie 6,2 za pomocą kwasu cytrynowego i wodorotlenku sodu przy użyciu pH-metru CP-315 (Elmetron, Zabrze) i zanurzano w łaźni wodnej o temp. 80 °C. Całość homogenizowano przez 10 min przy 10000 obr./min. Gotowe analogi serowe wylewano do zlewek w ilości 40 ml. Produkt pozostawiano w temp. otoczenia przez 30 min celem ostygnięcia, a następnie magazynowano przez 24 h w temp. 5 °C.

Test przebijania (puncture test)

Pomiarów dokonywano za pomocą teksturometru TA-XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, Wielka Brytania). Otrzymane próbki badano za pomocą próbnika cylindrycznego \varnothing 10 mm, przy prędkości przesuwu głowicy 1 mm/s. Uzyskane wyniki (3 pomiary w 3 powtórzeniach) rejestrowano komputerowo z wykorzystaniem programu Texture Expert version 1.22. W punktowym badaniu tekstury określano siłę potrzebną do zagłębienia się próbnika na 20 mm.

Profilowa analiza tekstury (TPA)

Pomiarów dokonywano za pomocą teksturometru TA-XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, Wielka Brytania). Otrzymane próbki badano za pomocą próbnika cylindrycznego \varnothing 15 mm, przy prędkości przesuwu głowicy 1 mm/s. Uzyskane wyniki (3 pomiary w 3 powtórzeniach) rejestrowano komputerowo z wykorzystaniem programu Texture Expert version 1.22. W profilowej analizie tekstury (TPA) określano przyległość, sprężystość i spójność analogów serów topionych.

Reometria rotacyjna

Pomiarów dokonywano za pomocą reometru rotacyjnego Brookfield DV II+ (Stoughton, MA, USA) przy użyciu przystawki Helipath (F). Podczas pomiaru wrzeczono było zanurzane w badanej próbce. Próbki sera badano w stałej temp. 20 °C, przy stałej prędkości wrzeciona $V = 0,5$ obr./min. Wyniki (3 pomiary w 3 powtórzeniach) rejestrował komputer o oprogramowaniu Win Gather V1,0. W badaniach tych określano lepkość otrzymanych analogów serów topionych.

Pomiar topliwości (zmodyfikowany test Schreibera)

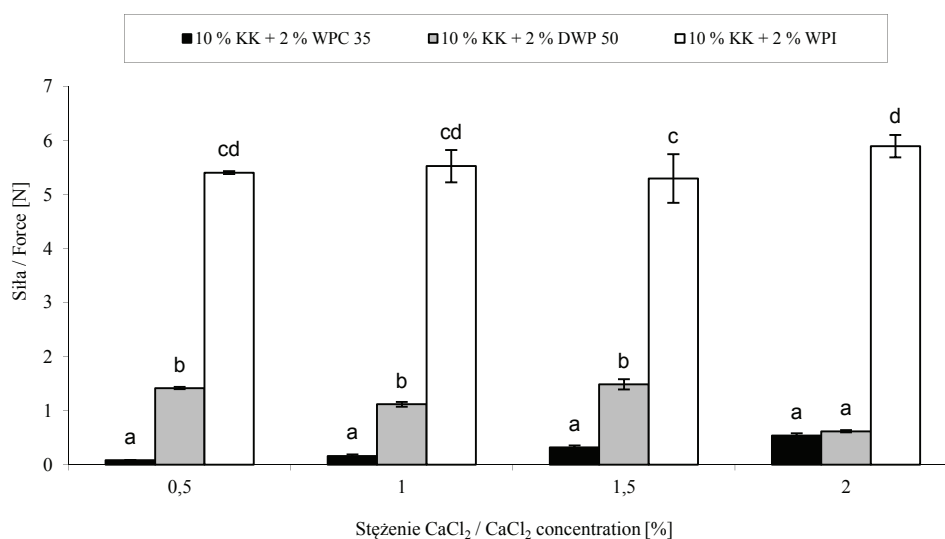
Metoda polega na roztopieniu próbki analogu sera topionego w postaci krążka o średnicy 41 mm i wysokości 4,8 mm na płytce Petriego w kuchence mikrofalowej poprzez 30-sekundowe ogrzewanie przy mocy 300 W. Roztopioną próbkę przykładano do wzorca, zliczano punkty w 6 miejscach, sumowano je i dzieląc przez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

Analiza statystyczna

Otrzymane wyniki poddawano analizie statystycznej przy użyciu programu Statistica 7.0 PL. W celu określenia wpływu chlorku wapnia oraz typu preparatu serwatkowego na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych zastosowano dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA) oraz test post-hoc Tukeya na poziomie istotności $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Pierwszy etap badań miał na celu określenie właściwości teksturalnych analogów serów topionych za pomocą testu przebijania (puncture test), w którym określano twardość badanych próbek oraz analizy profilowej tekstury (TPA), za pomocą której określano przylegalność, sprężystość i spójność analogów serów topionych.



Objaśnienie: / Explanatory note:

a - d – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0,05$).

Rys 1. Wpływ chlorku wapnia (CaCl₂) na twardość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych.

Fig. 1. Effect of calcium chloride (CaCl₂) on hardness of processed cheese analogues with whey preparations added.

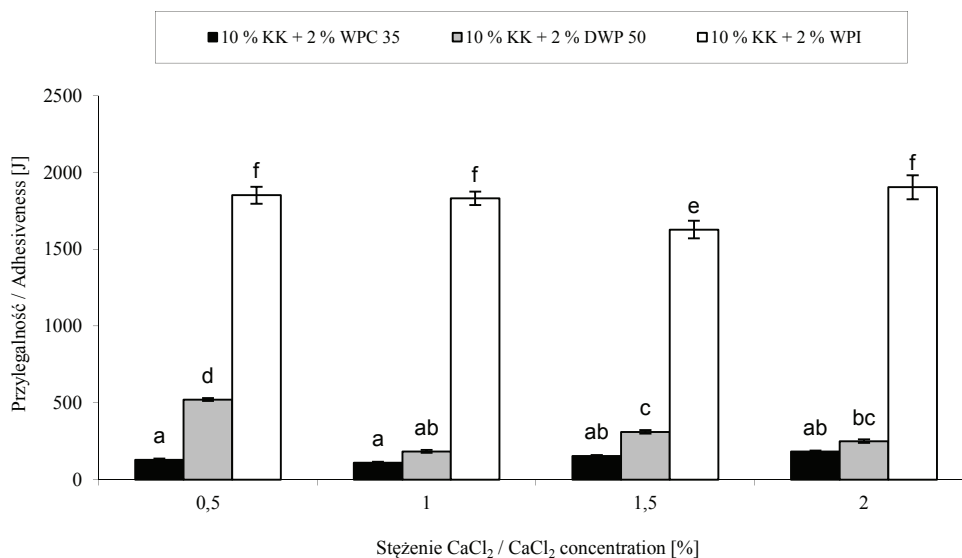
Twardość jest siłą niezbędną do osiągnięcia określonej deformacji produktu [27]. Według kryterium twardości produkty żywnościowe można podzielić na miękkie, zwięzłe i twarde [28]. Na rys. 1. przedstawiono wpływ chlorku wapnia na twardość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych (WPC 35, DWP 50 i WPI). Zwiększanie stężenia chlorku wapnia wpłynęło w nieznaczny sposób na twardość badanych próbek z dodatkiem izolatu białek serwatkowych oraz serwatki zdemineralizowanej, natomiast w przypadku dodatku koncentratu białek serwatkowych nie stwierdzono istotnej zmiany twardości analogów. Warto podkreślić, że twardość próbek z dodatkiem WPI była kilkukrotnie większa w porównaniu z dodatkiem pozosta-

łych preparatów serwatkowych. Największą twardością charakteryzowały się analogi serów topionych otrzymane z 2-procentowym dodatkiem izolatu białek serwatkowych (WPI) i 2 % chlorku wapnia, natomiast najmniejszą twardością charakteryzowały się analogi otrzymane z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) i 0,5 % chlorku wapnia ($p < 0,05$). Oznacza to, że do ich przebicia potrzebna była siła odpowiednio 5,9 N i 0,08 N.

Wapń w serze topionym bierze udział w kształtowaniu jego właściwości podczas procesu produkcji, ale również wpływa na finalne właściwości funkcjonalne [11]. Cavalier-Salou i Cheftel [3], badając właściwości analogów serowych otrzymanych na bazie kazeinianu wapniowego, stwierdzili, że w miarę zwiększania zawartości jonów wapnia w produkcie zwiększała się jego twardość. W badaniach Zehrena i Nusbauma [31] stwierdzono, że zastosowanie sera dojrzewającego, bogatego w wapń w produkcji sera topionego, skutkuje również zwiększeniem twardości produktu końcowego.

Przylegalność jest pracą potrzebną do pokonania siły przyciągania pomiędzy produktami a powierzchnią styku z uniwersalną maszyną do testowania. W znaczeniu sensorycznym jest to siła potrzebna do usunięcia materiału, który przylega do ust, a szczególnie do podniebienia, podczas spożywania żywności [27]. Według kryterium przylegalności materiały żywnościowe można podzielić na kleiste, klejące i zlepiające [28]. Cecha ta wpływa również na smarowność, czyli zdolność produktu do przylegania do noża i pieczywa oraz łatwość jego rozsmarowania [9]. W przypadku serów topionych i ich analogów przylegalność jest cechą niepożądaną, gdyż konsumenci preferują wyroby, które łatwo oddzielają się od opakowania [26].

Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazano, że analogi z dodatkiem WPI charakteryzowały się o wiele większą przylegalnością (J) niż analogi otrzymane z dodatkiem WPC 35 i DWP 50, które wykazywały bardzo małą przylegalność (rys. 2). Jednak zwiększenie stężenia chlorku wapnia nie spowodowało zwiększenia przylegalności próbek z dodatkiem WPI (zmniejszenie adhezji przy 1,5 % dodatku CaCl_2 z 1853,6 J do 1628,8 J ($p < 0,05$)). W przypadku analogów z dodatkiem DWP 50 największą przylegalnością (J) charakteryzowały się próbki o stężeniu CaCl_2 0,5 % (521,5 J), a najmniejszą próbki o stężeniu CaCl_2 1 % (183,8 J) ($p < 0,05$). Tak więc zwiększenie stężenia chlorku wapnia ($>0,5$ %) zmniejszyło przylegalność próbek. Natomiast w przypadku próbek z dodatkiem WPC 35 ich przylegalność nieznacznie zwiększyła się, chociaż w stosunku do pozostałych serów cechowała się najniższymi wartościami adhezji. Spośród analogów z dodatkiem WPC 35 największą przylegalnością (J) charakteryzowały się analogi o stężeniu CaCl_2 2 % (182,4 J) oraz 1,5 % (154,2 J) ($p < 0,05$).



Objaśnienie: / Explanatory note:

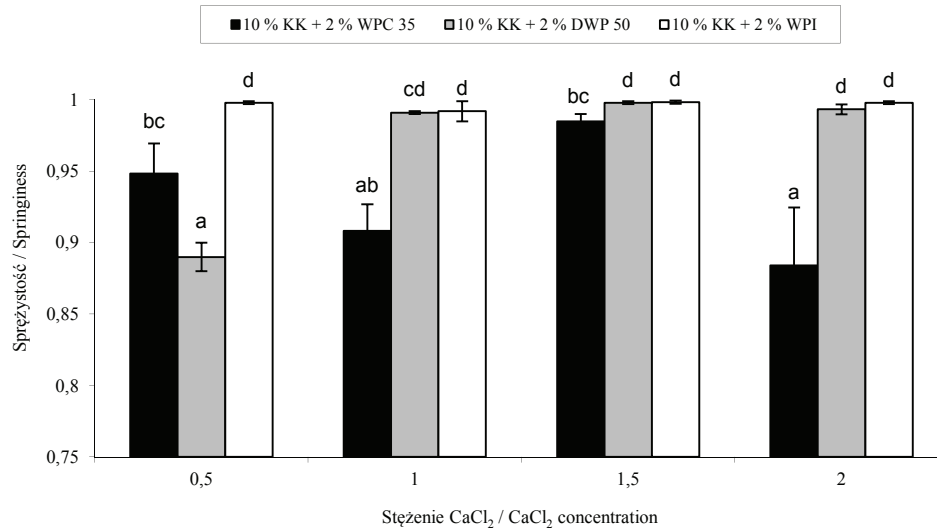
a - f – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0,05$).

Rys. 2. Wpływ chlorku wapnia (CaCl₂) na przyległość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych.

Fig. 2. Effect of calcium chloride (CaCl₂) on adhesiveness of processed cheese analogues with whey preparations added.

Thapa i Gupta [30] dowiedli, że dodatek koncentratu białek serwatkowych do analogów serów topionych otrzymanych na bazie kazeiny podpuszczkowej zwiększał ich przyległość. W badaniach własnych [26] stwierdzono, że częściowa substytucja kazeiny kwasowej niskobiałkowymi preparatami serwatkowymi prowadzi również do zwiększenia przyległości analogów serów topionych.

Na rys. 3. przedstawiono wpływ chlorku wapnia na sprężystość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych (WPC 35, DWP 50 i WPI). Wykazano, że najniższą sprężystością charakteryzowały się analogi z dodatkiem WPC 35 o 2-procentowym stężeniu chlorku wapnia i DWP 50 o 0,5-procentowym stężeniu CaCl₂, odpowiednio 0,88 i 0,89, ($p < 0,05$). W przypadku zastosowania serwatki zdemineralizowanej większy dodatek soli zwiększał sprężystość analogów, lecz nie powodował istotnych zmian w sprężystości pomiędzy kolejnymi stężeniami. W przypadku analogów z dodatkiem WPI nie ujawniono istotnych różnic pomiędzy grupami ($p > 0,05$). Analogi z ww. dodatkiem charakteryzowały się bardzo wysoką sprężystością.



Objaśnienie: / Explanatory note:

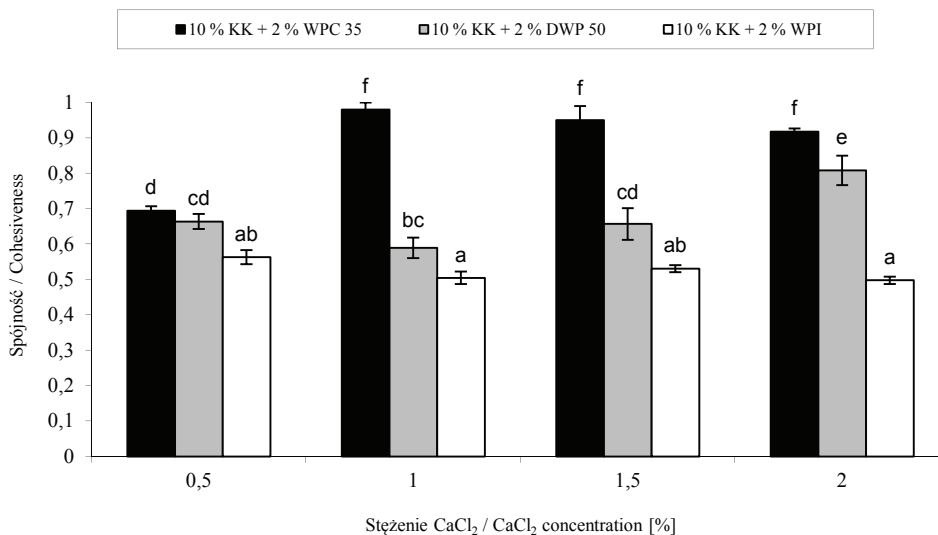
a - d – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0,05$).

Rys. 3. Wpływ chlorku wapnia (CaCl_2) na sprężystość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych.

Fig. 3. Effect of calcium chloride (CaCl_2) on springiness of processed cheese analogues with whey preparations added.

Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazano, że analogi z dodatkiem WPC 35 charakteryzowały się największą spójnością (przy stężeniu chlorku wapnia 1 - 2 %), natomiast najmniejszą: analogi otrzymane z dodatkiem WPI (rys. 4). W przypadku dodatku koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) większy dodatek soli zwiększał spójność analogów, lecz nie powodował istotnych zmian w spójności pomiędzy kolejnymi stężeniami. W przypadku zastosowania serwatki zdeminalizowanej zaobserwowano istotny wzrost spójności analogów przy 2-procentowym stężeniu chlorku wapnia (0,81), ($p < 0,05$).

Chevanan i wsp. [4] stwierdzili, że dodatek chlorku wapnia do sera cheddar powodował zwiększenie jego sprężystości i spójności. Natomiast Pastorino i wsp. [19] w pracy dotyczącej wpływu chlorku wapnia na teksturę sera dojrzewającego dowiedli, że wstrzyknięcie 40-procentowego roztworu chlorku wapnia do gotowego produktu spowodowało zmniejszenie jego spójności podczas przechowywania.



Objaśnienie: / Explanatory note:

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

Rys. 4. Wpływ chlorku wapnia (CaCl_2) na spójność analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych.

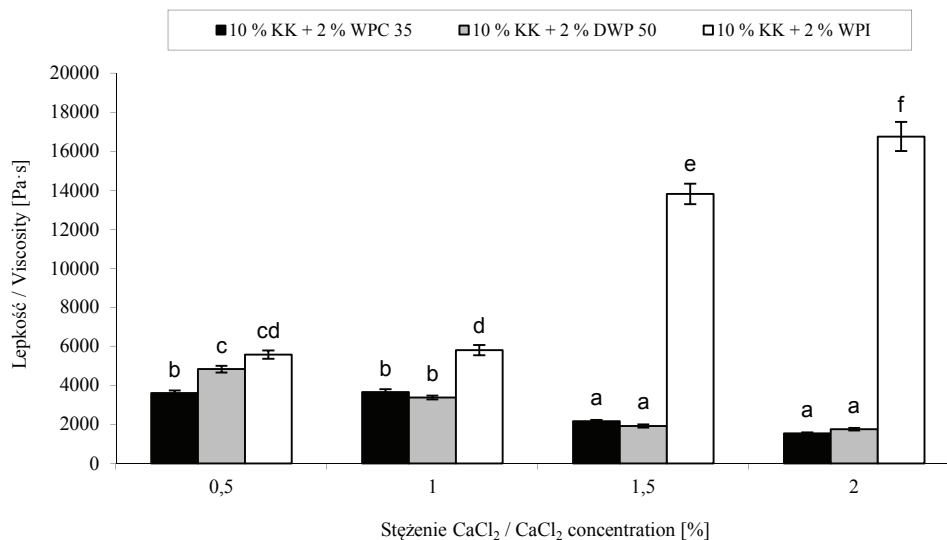
Fig. 4. Effect of calcium chloride (CaCl_2) on cohesiveness of processed cheese analogues with whey preparations added.

Drugi etap badań miał na celu określenie lepkości i topliwości analogów serów topionych za pomocą reometrii rotacyjnej oraz zmodyfikowanego testu Schreibera.

Na rys. 5. przedstawiono wpływ chlorku wapnia na lepkość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych (WPC 35, DWP 50 i WPI). W przypadku udziału CaCl_2 w produkcie najwyższą lepkością ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), spośród wszystkich analogów, charakteryzowały się próbki otrzymane z dodatkiem WPI, a w szczególności preparaty o stężeniu CaCl_2 2 % (16755 $\text{Pa}\cdot\text{s}$) i 1,5 % (13820 $\text{Pa}\cdot\text{s}$), ($p < 0,05$). Odnosnie pozostałych próbek z dodatkiem DWP 50 i WPC 35, ich lepkość zmniejszała się w miarę zwiększania zawartości chlorku wapnia w produkcie ($p < 0,05$).

Jony wapnia wraz z pH środowiska mają 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 [10]. Białka serwatkowe prawdopodobnie współdziałają z matrycą białkową kazeiny, działając jako aktywny wypełniacz albo tworząc razem z nią mieszany żół o większej lepkości [16]. Corredig i Dalgleish [7] w wyniku badań wzajemnego oddziaływania α -laktoalbuminy, β -laktoglobuliny i kazeiny dowiedli, że białka te łączą

się podczas obróbki termicznej, powodując wzrost lepkości gotowego produktu, co może świadczyć o interakcji uwodnionych cząsteczek białka i znacznie większej lepkości analogów serów topionych z dodatkiem izolatu białek serwatkowych (WPI).



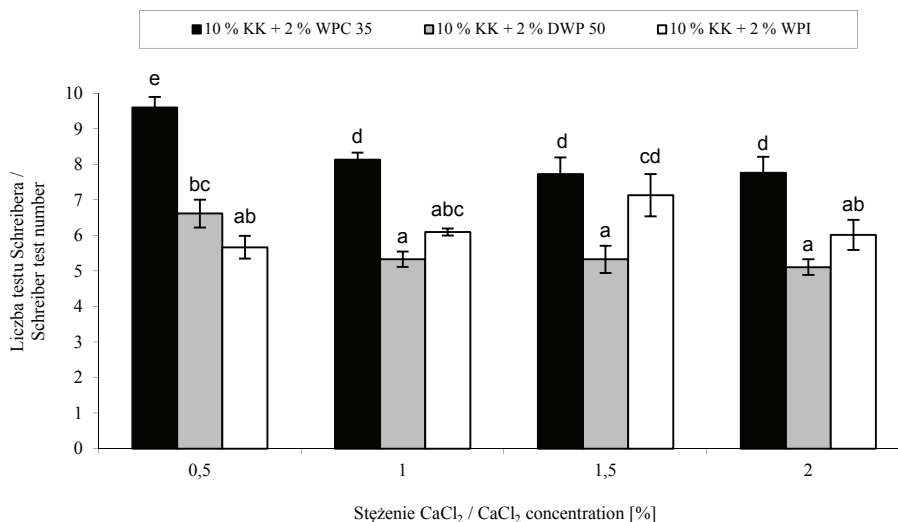
Objaśnienie: / Explanatory note:

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

Rys. 5. Wpływ chlorku wapnia (CaCl₂) na lepkość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych.

Fig. 5. Effect of calcium chloride (CaCl₂) on viscosity of processed cheese analogues with whey preparations added.

Badane analogi serów topionych charakteryzowały się dobrą topliwością (> 4), (rys. 6). Spośród wszystkich próbek największą topliwością charakteryzowały się analogi otrzymane z dodatkiem WPC 35, a w szczególności próbki o stężeniu CaCl₂ 0,5 % (9,6), ($p < 0,05$). Również analogi z dodatkiem DWP 50 o takim samym stężeniu CaCl₂ wykazywały największy stopień topliwości spośród swojej grupy (6,61), ($p < 0,05$). W próbkach z dodatkiem koncentratu białek serwatkowych (WPC 35) oraz serwatki zdemineralizowanej (DWP 50) większy dodatek soli zmniejszał topliwość analogów, lecz nie powodował istotnych zmian topliwości pomiędzy kolejnymi stężeniami. Natomiast w przypadku próbek z dodatkiem izolatu białek serwatkowych (WPI) zaobserwowano zwiększanie się ich topliwości w miarę zwiększania stężenia chlorku wapnia w przedziale 0,5 - 1,5 %.



Objaśnienie: / Explanatory note:

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

Rys. 6. Wpływ chlorku wapnia (CaCl_2) na topliwość analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych.

Fig. 6. Effect of calcium chloride (CaCl_2) on meltability of processed cheese analogues with whey preparations added.

Cavalier-Salou i Cheftel [3] stwierdzili, że w miarę zwiększania zawartości jonów wapnia w produkcie zmniejszała się topliwość analogów serowych otrzymanych na bazie kazeinianu wapniowego. Zehren i Nusbaum [31] wykazali, że zastosowanie sera dojrzewającego, bogatego w wapń, do produkcji sera topionego skutkuje również zmniejszeniem topliwości produktu końcowego. O'Mahony i wsp. [18] dowiedli, że wraz ze wzrostem stężenia fosforanu wapnia nastąpiło zmniejszenie topliwości sera. Z kolei Chevanan i wsp. [4] stwierdzili, że topliwość sera jest odwrotnie proporcjonalna do jego twardości. Ser o mniejszej twardości charakteryzował się wyższą topliwością, co potwierdzają przeprowadzone badania (rys. 1 i rys. 6).

Wnioski

1. Zastosowanie chlorku wapnia wpłynęło na właściwości reologiczne i topliwość analogów serów topionych.
2. Największą twardością i przylegalnością charakteryzowały się analogi serów topionych z dodatkiem WPI, natomiast najmniejszą – analogi z dodatkiem WPC 35.

3. Wszystkie badane próbki charakteryzowały się bardzo wysoką sprężystością. Większy dodatek soli wapniowej zwiększał sprężystość analogów, lecz nie powodował istotnych zmian w sprężystości pomiędzy kolejnymi stężeniami, z wyjątkiem próbek z dodatkiem WPC 35.
4. Wraz ze zwiększaniem stężenia soli wapniowej zwiększała się spójność analogów z dodatkiem WPC 35 i DWP 50, natomiast w przypadku próbek z dodatkiem WPI zwiększenie stężenia chlorku wapnia nie wpłynęło istotnie na ich spójność.
5. Wraz ze zwiększaniem stężenia chlorku wapnia lepkość analogów serów topionych z dodatkiem WPI zwiększała się, natomiast w przypadku próbek z dodatkiem WPC 35 i DWP 50 zaobserwowano zależność odwrotną.
6. Wszystkie badane próbki charakteryzowały się dobrą topliwością. Jednak w miarę wzrostu stężenia CaCl_2 topliwość analogów z WPC 35 i DWP 50 zmniejszała się, natomiast w odniesieniu do analogów z dodatkiem WPI zaobserwowano poprawę ich topliwości (0,5 -1,5 %).
7. Znajomość wpływu poszczególnych składników na właściwości fizykochemiczne analogów serów topionych pozwala na sterowanie teksturą gotowego wyrobu przez odpowiedni zestaw receptur i dobór technologicznych parametrów procesu.

Literatura


- [1] Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official Methods of Analysis (14th Ed.). Arlington, VA, 1984.
- [2] Brodziak A., Król J., Litwińczuk Z.: Białka serwatkowe – właściwości funkcjonalne i zastosowanie. Przem. Spoż., 2012, **66**, 35-37.
- [3] Cavalier-Salou C., Cheftel J.C.: Emulsifying salts influence on characteristics of cheese analogs from calcium caseinate. J. Food Sci., 1991, **56** (6), 1542-1551.
- [4] Chevanan N., Muthukumarappan K., Upreti P., Metzger L.E.: Effect of calcium and phosphorus, residual lactose and salt-to-moisture ratio on textural properties of Cheddar cheese during ripening. J. Texture Stud., 2006, **37**, 711-730.
- [5] Chick J., Ustunol Z.: Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films. J. Food Sci., 1998, **63** (6), 1024-1027.
- [6] Cichosz G., Czeczot H.: Rzekomo niezdrowe tłuszcze zwierzęce. Pol. Merk. Lek., 2011, **31** (185), 318-322.
- [7] Corredig M., Dalgleish D.G.: The mechanisms of heat-induced interaction of whey proteins with casein micelles in milk. Int. Dairy J., 1999, **9**, 233-236.
- [8] Foegeding E.A., Drake M.A.: Invited review: Sensory and mechanical properties of cheese texture. J. Dairy Sci., 2007, **90** (4), 1611-1624.
- [9] Glibowski P.: Wpływ olejów roślinnych na teksturę bezwodnego tłuszczu mlecznego. Acta Agrophysica, 2007, **9** (3), 603-612.
- [10] Guinee T.P.: Salting and the role of salt in cheese. Int. J Dairy Technol., 2004, **57** (2/3), 99-109.
- [11] Kapoor R., Metzger L.E.: Process cheese: Technological aspects – a review. Compreh. Rev. Food Sci. Food Safety, 2008, **7** (2), 194-214.

- [12] Król J., Brodziak A., Litwińczuk A.: Podstawowy skład chemiczny i zawartość wybranych białek serwatkowych w mleku krów różnych ras i w serwatce podpuszczkowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **4 (77)**, 74-83.
- [13] Lee S.K., Anema S., Klostermeyer H.: The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 2004, **39 (7)**, 763-771.
- [14] Lipiński K., Stasiewicz M., Rafałowski R., Kaliniewicz J., Purwin C.: Wpływ sezonu produkcji mleka na profil kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **1 (80)**, 72-80.
- [15] Lucey J.A., Johnson M.E., Horne D.S.: Invited Review: Perspectives on the basis of rheology. *J. Dairy Sci.*, 2003, **86**, 2725-2743.
- [16] Mleko S., Foegeding E.A.: Physical properties of rennet casein gels and processed cheese analogs containing whey proteins. *Milchwissenschaft*, 2000, **55 (9)**, 513-516.
- [17] Nastaj M.: Czym jest mleko? *Kulturystyka i Fitness*, 2009, **4**, 122-125.
- [18] O'Mahony J.A., McSweeney P.L.H., Lucey J.A.: A model system for studying the effects of colloidal calcium phosphate concentration on the rheological properties of Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.*, 2006, **89**, 892-904.
- [19] Pastorino A.J., Ricks N.P., Hansen C.L., McMahon D.J.: Effect of calcium and water injection on structure-function relationships in cheese. *J. Dairy Sci.*, 2003, **86 (1)**, 105-113.
- [20] Sołowiej B.: Wpływ κ -karagenu na właściwości fizykochemiczne analogów serów topionych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **2 (81)**, 107-118.
- [21] Sołowiej B.: Ocena właściwości reologicznych analogów serów topionych o zmniejszonej zawartości tłuszczu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **1 (80)**, 60-71.
- [22] Sołowiej B.: Textural, rheological and melting properties of acid casein reduced-fat processed cheese analogues. *Milchwissenschaft*, 2012, **67 (1)**, 9-13.
- [23] Sołowiej B.: Laktoferyna – białko XXI wieku. *Agro Industry*, 2011, **2**, 49-52.
- [24] Sołowiej B., Mleko S., Gustaw W., Udeh K.O.: Effect of whey protein concentrates on texture, meltability and microstructure of acid casein processed cheese analogs. *Milchwissenschaft*, 2010, **65 (2)**, 299-302.
- [25] Sołowiej B., Mleko S., Gustaw W.: Physicochemical properties of acid casein processed cheese analogs obtained with different whey products. *Milchwissenschaft*, 2008, **63 (3)**, 299-302.
- [26] Sołowiej B.: Analiza tekstury analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **5 (54)**, 292-300.
- [27] Surówka K.: Tekstura żywności i metody jej badania. *Przem. Spoż.* 2002, **10**, 12-17.
- [28] Sześciński A.S.: Texture is a sensory property. *Food Qual. Prefer.*, 2002, **13**, 215-225.
- [29] Tamime A.Y.: Processed cheese and analogues: An overview. In: *Processed Cheese and Analogues*. Oxford, UK, 2011.
- [30] Thapa T.B., Gupta V.K.: Rheology of processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Indian J. Dairy Sci.*, 1992, **45**, 88-92.
- [31] Zehren V.L., Nusbaum D.D.: *Processed cheese*. 2nd ed. Cheese Reporter Publishing Co. Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.

EFFECT OF CALCIUM CHLORIDE ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF PROCESSED CHEESE ANALOGUES ON THE BASIS OF MILK PROTEINS AND MILK FAT

Summary

The objective of this study was to determine the effect of calcium chloride on textural properties and meltability of processed cheese analogues produced on the basis of acid casein, whey protein preparations (50 % demineralised whey powder – DWP 50; whey protein concentrate - WPC 35; whey protein isolate - WPI), and milk fat. The texture of cheese analogues produced was analysed using a TA-XT2i Texture Analyser, by a 15 mm dia cylindrical sampler. A Textural Profile Analysis (TPA) was carried out to determine the following properties: adhesiveness, springiness, and cohesiveness of processed cheese analogues. A puncture test of processed cheese analogues was performed with the use of a TA-XT2i Texture Analyser, by a 10 mm dia cylindrical sampler. The viscosity of the processed cheese analogues was measured using a Brookfield DV II+ rotational viscometer with a Helipath Stand (F). The meltability of the processed cheese analogues was measured using a modified Schreiber test. The application of calcium chloride affected the rheological properties and meltability of the processed cheese analogues. The processed cheese analogues with WPI added were characterized by the highest hardness and adhesiveness, whereas the processed cheese analogues with the addition of WPC 35 showed the lowest hardness and adhesiveness. All the samples analyzed were characterized by high springiness. A higher amount of calcium chloride caused the springiness of analogues to increase, but it did not cause any significant changes in the springiness between successive concentrations except for the samples with WPC 35 added. With the increase in the calcium chloride concentration, the cohesiveness of the analogues with DWP 50 and WPC 35 added increased, whereas in the samples with the addition of WPI, the increase in the calcium chloride concentration did not significantly impact their cohesiveness. With the increasing calcium chloride concentration, the viscosity of the processed cheese analogues with WPI added increased, too, whereas in the case of the samples with WPC 35 and DWP 50 added, an inverse relationship was reported. All the samples analyzed were characterized by good meltability. However, with the increasing CaCl_2 concentration, the meltability of the analogues with WPC 35 and DWP 50 added decreased, whereas in the case of the analogues with WPI added, it was found that their meltability improved (0.5 - 1.5 %). The understanding of the impact of individual components of the processed cheese analogues on their physicochemical properties allows for the monitoring of the texture of the final product by using an appropriate set of formulas as well as by selecting technological parameters of the process.

Key words: processed cheese analogues, acid casein, whey preparations, calcium chloride, texture, meltability 

KRZYSZTOF SIEMIANOWSKI, JERZY SZPENDOWSKI, KRZYSZTOF BOHDZIEWICZ, PIOTR KOŁAKOWSKI, KATARZYNA PAWLIKOWSKA, JACEK BARDOWSKI, MAGDALENA CHMIELEWSKA, JOANNA ŻYLIŃSKA

WPLYW ZAWARTOŚCI SUCHEJ MASY W MLEKU NA DYNAMIKĘ UKWASZANIA ORAZ CECHY JAKOŚCIOWE SKRZEPU TWAROGOWEGO

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu stopnia koncentracji suchej masy mleka na dynamikę jego ukwaszania oraz na wybrane cechy jakościowe kwasowego skrzepu twarogowego. Materiał badawczy stanowiły skrzepy kwasowe otrzymywane w warunkach laboratoryjnych z mleka regenerowanego, zróżnicowanego pod względem zawartości suchej masy, przygotowanego z odtłuszczonego proszku mlecznego. Do mleka o temp. $28 \pm 0,5$ °C dodawano preparat starterowy Probat 505 i prowadzono ukwaszanie do pH $4,60 \pm 0,02$ celem uzyskania skrzepu twarogowego. Zmiany kwasowości czynnej rejestrowano w sposób ciągły. W mleku oznaczano zawartość: suchej masy, białka, laktozy i składników mineralnych w postaci popiołu, a w skrzepach dodatkowo kwasowość miareczkową. Przeanalizowano cechy tekstury uzyskanych skrzepów doświadczalnych i wykonano ocenę sensoryczną tych skrzepów.

Wraz ze wzrostem zawartości suchej masy w mleku powyżej 13,5 % wydłużał się czas jego ukwaszania. Zawartość suchej masy w surowcu wpłynęła na profil tekstury skrzepów i wraz ze wzrostem jej poziomu następował istotny wzrost wartości charakteryzujących ich zwięzłość, konsystencję, spoistość i wskaźnik lepkości. Koncentracja składników suchej masy wykazywała również duży wpływ na kształtowanie cech sensorycznych skrzepów. Wraz ze wzrostem zawartości suchej masy w mleku, w skrzepach istotnie wzrastała intensywność: barwy kremowej, smaku słodkiego, posmaku proszku mlecznego oraz aromatu, natomiast zmniejszała się intensywność: jednolitości powierzchni, konsystencji i barwy, kwaśnego smaku i zapachu oraz ich czystości.

Pod względem technologicznym zwiększenie zawartości suchej masy w mleku nawet do około 18 % pozwala na uzyskanie dobrego jakościowo skrzepu twarogowego w optymalnym czasie ukwaszania.

Słowa kluczowe: mleko, sucha masa, dynamika ukwaszania, skrzep twarogowy, cechy tekstury, cechy sensoryczne

Mgr inż. K. Siemianowski, prof. dr hab. inż. J. Szpendowski, dr inż. K. Bohdziewicz, Katedra Mleczarstwa i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Oczapowskiego 7, 10-719 Olsztyn, dr inż. P. Kolakowski, mgr K. Pawlikowska, Danisco Biolacta sp. z o. o., ul. Tuwima 1a, 10-747 Olsztyn, prof. dr hab. J. Bardowski, mgr inż. M. Chmielewska, mgr inż. J. Żylińska, Instytut Biochemii i Biofizyki PAN, ul. A. Pawińskiego 5a, 02-106 Warszawa

Wprowadzenie

W technologii serów niedojrzewających jednym z najważniejszych etapów procesu produkcyjnego jest koagulacja białek mleka. Zależnie od mechanizmów powodujących koagulację wyróżnić można wyroby kwasowe i kwasowo-enzymatyczne, przy czym w produkcji wysoko cenionego w Polsce tradycyjnego twarogu stosuje się najczęściej koagulację kwasową [5, 13, 17, 21].

Krzepnięcie kwasowe mleka w praktyce może być osiągnięte przez dodatek kultur bakterii kwaszących, prowadzących fermentację mlekową, lub poprzez bezpośrednie zakwaszenie środowiska (kwas mlekowy, kwas octowy, kwas cytrynowy itp.) [2, 17]. W wyniku wzrostu kwasowości następuje cofanie się dysocjacji grup kwasowych najważniejszego pod względem ilościowym białka mleka – kazeiny, a po osiągnięciu wartości pH 4,6, odpowiadającej punktowi izoelektrycznemu tego białka, jej zewnętrzny ładunek elektryczny jest równy zeru. Micele kazeinowe w takich warunkach środowiska tracą zdolność wiązania wody i tym samym ochronną powłokę hydratacyjną, w konsekwencji czego ulegają agregacji. Tworzy się wtedy żel kazeinowy, nazywany w praktyce skrzepem. Zamyka on w wolnych przestrzeniach uporządkowanej struktury sieciowej wszystkie pozostałe składniki obecne w mleku [6, 8, 13, 17].

Jakość skrzepu twarogowego może być rozpatrywana w zakresie jego tekstury oraz wyróżników sensorycznych. Cechy tekstury skrzepu w technologii twarogów determinują przebieg jego dalszej obróbki (krojenie, dogrzewanie, prasowanie) oraz retencję składników surowca w produkcie, a więc wydatek i jakość produktu finalnego, w tym jego wartość odżywczą. Cechy sensoryczne skrzepu są kształtowane głównie przez jakość zastosowanego surowca, parametry procesu technologicznego oraz w znacznym stopniu, na etapie biologicznego ukwaszania, przez bakterie fermentacji mlekowej, gdyż syntetyzowane przez nie związki (np. kwas mlekowy, diacetyl) kształtują jego smak i aromat [2, 5, 24, 25].

Do wyrobu twarogu kwasowego w warunkach krajowych najczęściej wykorzystuje się mleko krowie, czasem maślanek lub jej mieszaninę z mlekiem [5, 17]. Możliwe jest również stosowanie jako surowca odpowiednio przygotowanego proszku mlecznego, którego zaletą jest znaczna trwałość. Jest to szczególnie uzasadnione w miejscach, gdzie uwarunkowania klimatyczne uniemożliwiają produkcję oraz bardzo uwiadcniają się sezonowe zmiany podaży mleka surowego. Regeneracja mleka w proszku przy zastosowaniu odpowiedniej ilości wody jest jednym ze sposobów otrzymywania surowca o większej koncentracji składników suchej masy, a jego wykorzystywanie pozwala na zwiększenie zdolności produkcyjnych [28].

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu stopnia koncentracji składników suchej masy mleka na dynamikę jego ukwaszania oraz na wybrane cechy jakościowe kwasowego skrzepu twarogowego.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły skrzepy kwasowe mleka uzyskiwane w warunkach laboratoryjnych. Jako surowiec stosowano w doświadczeniu mleko regenerowane przygotowane z odtłuszczonego proszku mlecznego. Proszek mleczny regenerowano przy wykorzystaniu odpowiedniej ilości wody destylowanej, tak aby uzyskać mleko zróżnicowane pod względem koncentracji składników suchej masy. W przygotowanym surowcu standaryzowano kwasowość 0,25 M roztworem NaOH do $\text{pH } 6,70 \pm 0,02$. Następnie, po umieszczeniu w butelkach typu Schott, poddawano go pasteryzacji w pionowym autoklawie Systec VX-75 firmy DVB, w temp. $95 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ z przetrzymaniem w ciągu $10 \pm 0,1$ min. Czas dochodzenia do zadanej temperatury wynosił 54 min, a chłodzenia do $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – 30 min. Dalsze ochładzanie surowca prowadzono przy wykorzystaniu wody lodowej. Po osiągnięciu temp. $28 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ dodawano kultury starterowe Probat 505 w ilości zalecanej przez producenta (Danisco). W skład zastosowanego preparatu kultur bakteryjnych wchodziły mezofilne paciorkowce kwaszące *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *cremoriss* oraz kwasząco-aromatyzujące *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* biovar *diacetylactis* i *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *cremoris* [16]. Zaprawione kulturą mleko nalewano do szklanych zlewek, po $1,5 \text{ dm}^3$, i prowadzono proces ukwaszania w inkubatorze Memmert Beschickung Modell 100-800. Inkubację prowadzono w temp. $28 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ do uzyskania kwasowości czynnej na poziomie $\text{pH } 4,60 \pm 0,02$. Mleko i uzyskiwane skrzepy twarogowe kodowano odpowiednio literą M i S oraz cyfrą z przedziału 1 - 5. Proces ukwaszania prowadzono w trzech równoległych powtórzeniach.

W mleku regenerowanym oraz uzyskanych z niego skrzepach doświadczalnych oznaczano zawartość: suchej masy metodą suszenia [14], białka ogółem metodą makro [15], laktozy metodą Bertranda [3] oraz związków mineralnych w postaci popiołu metodą spalania w piecu komorowym. Ze względu na wykorzystywanie odtłuszczonego proszku mlecznego w doświadczeniu zrezygnowano z oznaczania zawartości tłuszczu. W analizowanych skrzepach oznaczano również kwasowość miareczkową [27].

Dynamikę ukwaszania mierzono przy wykorzystaniu skomputeryzowanego systemu do pomiaru aktywności kwaszącej bakterii kwasu mlekowego Cinac YSEBAERT z oprogramowaniem Wcinac32. W doświadczeniu do pomiarów pH zastosowano elektrody Mettler Toledo InLab[®] Power pH. Rejestrację zmian kwasowości czynnej prowadzono z częstotliwością co 15 min.

Badania profilu tekstury skrzepów doświadczalnych prowadzono przy wykorzystaniu analizatora TEXTURE ANALYSER TA.XT plus z oprogramowaniem komputerowym Texture Exponent 32, testem Fromage Frans. Zlewkę ze skrzepem umieszczano centralnie pod trzpieniem pomiarowym urządzenia z końcówką w kształcie płaskiego krążka o średnicy 45 mm, który penetrował skrzep na głębokość 20 mm z prędkością 2 mm/s przy stałej sile nacisku (0,02 N), a następnie wracał do pozycji

wyjściowej z prędkością 10 mm/s. Na podstawie otrzymanych krzywych pomiarowych wyznaczono następujące cechy profilu tekstury badanych skrzepów: zwięzłość, konsystencję, spoistość i wskaźnik lepkości. Zwięzłości odpowiadała maksymalna siła nacisku końcówki pomiarowej na badaną próbkę, a spoistości wartość maksymalnej siły niezbędnej do pokonania oporu próbki w czasie powrotu końcówki pomiarowej do pozycji wyjściowej [N]. Konsystencję i wskaźnik lepkości charakteryzowało, odpowiednio, pole powierzchni pod krzywą zmian siły nacisku w czasie oraz pole powierzchni ograniczone krzywą zmian siły niezbędnej na pokonanie oporu próbki w czasie [N·s]. Uzyskane wartości określające spoistość i wskaźnik lepkości badanych skrzepów miały wartości ujemne, co wynikało z kierunku działania trzpienia pomiarowego. W analizie wyników brane były pod uwagę wartości bezwzględne wymienionych cech tekstury. Pomiarów wymienionych cech tekstury dokonywano w trzech powtórzeniach.

Analizę sensoryczną skrzepów twarogowych prowadzono przy zastosowaniu metody skalowania, która polega na ilościowym wyrażeniu określonych charakterystyk jakościowych analizowanego materiału. Analizę sensoryczną przeprowadził zespół składający się z ośmiu osób przeszkolonych w sposób zgodny z zaleceniami dotyczącymi wymienionej metody [1]. Po zebraniu propozycji, dyskusji nad nimi i ich weryfikacji wybrano i zdefiniowano 14 cech jakościowych. Do oceny intensywności wymienionych cech zastosowano sześciopunktową skalę liczbową, w której poszczególnym liczbom punktów przypisano następujące określenia słowne: 0 – niewyczuwalna/brak, 1 – bardzo słaba, 2 – słaba, 3 – przeciętna, 4 – silna, 5 – bardzo silna. Analiza obejmowała takie cechy sensoryczne skrzepów doświadczalnych, jak: syneresa, jednolitość powierzchni, jednolitość konsystencji (bez pęknięć), jednolitość barwy, kremowość barwy, sprężystość, smak kwaśny, smak słodki, smak mdły, posmak proszku mlecznego, czystość smaku, zapach kwaśny, czystość zapachu i aromat.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy wykorzystaniu programu Statistica ver. 10. W przypadku wyników oznaczeń składu chemicznego mleka, skrzepów i profilu tekstury zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji. Do wyników analizy sensorycznej zastosowano nieparametryczny test U Manna-Whitneya. Istotność różnic badano na poziomie $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Analiza podstawowego składu chemicznego mleka regenerowanego, zróżnicowanego pod względem zawartości suchej masy, wykazała występowanie różnic w jego składzie (tab. 1). Wraz ze wzrostem koncentracji suchej masy w mleku następował wzrost zawartości białka, laktozy i związków mineralnych oznaczonych jako popiół.

Sucha masa mleka stanowi wypadkową zawartych w nim składników innych niż woda, a więc głównie białka, laktozy, tłuszczu i soli mineralnych [6]. Przeciętny skład

surowego mleka krowiego przedstawia się następująco: woda 87,8 %, sucha masa 12,2 %, tłuszcz 3,4 %, białko 3,1 %, laktoza 4,8%, inne związki organiczne 0,2 % oraz składniki mineralne w postaci popiołu 0,7 % [5]. Można zatem stwierdzić, że skład chemiczny mleka regenerowanego M1 był najbardziej porównywalny, w obrębie analizowanych wariantów surowca doświadczalnego, do składu mleka wykorzystywanego w tradycyjnej technologii twarogu chudego.

Tabela 1

Podstawowy skład chemiczny mleka regenerowanego.
Basic chemical composition of reconstituted milk.

Mleko regenerowane Reconstituted milk	Podstawowy skład chemiczny / Basic chemical composition [%]			
	sucha masa dry matter	białko protein	laktoza lactose	popiół ash
M1	9,54 ± 0,04 ^A	3,40 ± 0,01 ^A	5,22 ± 0,01 ^A	0,89 ± 0,01 ^A
M2	13,51 ± 0,04 ^B	4,79 ± 0,02 ^B	7,47 ± 0,02 ^B	1,22 ± 0,01 ^B
M3	17,63 ± 0,03 ^C	6,24 ± 0,01 ^C	9,53 ± 0,02 ^C	1,60 ± 0,02 ^C
M4	22,72 ± 0,05 ^D	8,12 ± 0,02 ^D	12,43 ± 0,04 ^D	2,00 ± 0,02 ^D
M5	25,94 ± 0,03 ^E	9,36 ± 0,03 ^E	14,27 ± 0,04 ^E	2,25 ± 0,03 ^E

Objaśnienia / Explanatory notes:

M1, M2, M3, M4, M5 – próby mleka regenerowanego różniące się pod względem koncentracji suchej masy / samples of reconstituted milk with different concentrations of dry matter;

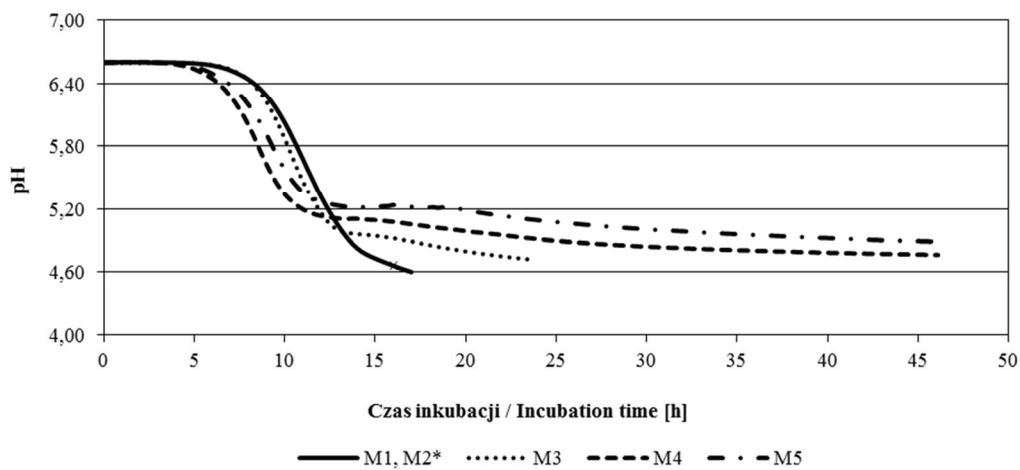
wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 3

A, B, C, D, E – wartości oznaczone w tej samej kolumnie różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / values denoted by different letters in the same column differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

W czasie produkcji tradycyjnego twarogu w warunkach przemysłowych obniżenie pH mleka do wartości 4,6, celem wytrącenia kazeiny z roztworu, osiągane jest w wyniku rozwoju wprowadzonych kultur bakterii fermentacji mlekowej, które zakwaszają środowisko wytwarzając kwas mlekowy [5, 22, 25]. Praktyczne zastosowanie znajduje tu koagulacja krótkotrwała lub długotrwała. Metoda krótkotrwała przewiduje wprowadzenie do mleka o temp. 32 - 35 °C zwiększonej ilości kultur bakterii fermentacji mlekowej tak, aby czas koagulacji wynosił 6 - 8 h [17, 21]. W metodzie długotrwałej surowiec doprowadza się do temp. 22 - 28 °C, a następnie dodaje kultury bakterii fermentacji mlekowej i pozostawia w tych warunkach na 12 - 16 h celem uzyskania skrzepu [12].

Porównując dynamikę ukwaszania poszczególnych wariantów surowca można zauważyć, że w przypadku mleka M3, M4 i M5 wzrost zawartości składników suchej masy wykazywał wpływ na przyrost kwasowości (rys. 1). Kwasowość czynną na po-

ziomie pH 4,6 osiągnięto w przeprowadzonym doświadczeniu tylko w przypadku mleka M1 i M2, gdzie średni poziom suchej masy wynosił odpowiednio 9,54 % i 13,51 % po 17 h inkubacji. W przypadku mleka M3 (s.m. 17,63 %) po 17 h inkubacji osiągnięto pH 4,9, a proces kończono po 24 h przy pH 4,72. Ukwaszanie mleka M4 (s.m. 22,72 %) i M5 (s.m. 25,94 %) przebiegało znacznie wolniej niż mleka M1, M2 i M3. Poziom pH 4,9 w przypadku mleka M4 uzyskano po blisko 25 h inkubacji, a mleka M5 po blisko 43 h. Ze względu na wolny przyrost kwasowości czynnej proces ukwaszania mleka M4 i M5 zakończono po upływie 46 h, osiągając odpowiednio pH na poziomie 4,76 oraz 4,89.



Objaśnienia / Explanatory notes:

M1, M2, M3, M4, M5 – próby mleka regenerowanego różniące się pod względem koncentracji suchej masy / samples of reconstituted milk with different concentrations of dry matter;

* w przypadku mleka M1 i M2 proces ukwaszania przebiegał tak samo / in the case of M1 and M2 milk, the process of souring was identical.

Rys. 1. Dynamika ukwaszania mleka o różnej koncentracji składników suchej masy.

Fig. 1. Souring dynamics of milk with different dry matter concentrations.

Mistry i Kosikowski [11], w badaniach dotyczących ukwaszania koncentratu uzyskanego przy zastosowaniu techniki ultrafiltracji z mleka odtłuszczonego, stwierdzili trudności w obniżeniu poziomu pH do wartości umożliwiającej jego koagulację na drodze ukwaszania przy zastosowaniu kultur bakterii mlekowych. Meijer i wsp. [10] wykazali z kolei o 25 % słabszy wzrost *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* w mleku zagęszczonym techniką ultrafiltracji o stopniu koncentracji 3,6 w porównaniu z ich wzrostem w mleku chudym. Skład chemiczny koncentratów uzyskiwanych metodą ultrafiltracji różni się jednak od składu doświadczalnego mleka regenerowanego. Róż-

nice te wynikają ze specyfiki procesu ultrafiltracji, w czasie którego składniki mleka o masie cząsteczkowej większej niż punkt odcięcia zastosowanej membrany wzbogacają koncentrat (tłuszcz, białka), a składniki charakteryzujące się mniejszą masą cząsteczkową (laktoza, sole mineralne) częściowo ulegają permeacji i wzbogacają strumień odcieku [23].

Trudność w ukwaszeniu mleka M3, M4 i M5 do poziomu pH 4,6 może wynikać z właściwości surowca, a tym samym warunków środowiska rozwoju zastosowanych kultur bakterii fermentacji mlekowej. Wzrost zawartości składników suchej masy beztłuszczowej w mleku, głównie w obszarze białek i soli mineralnych, wiąże się ze zwiększeniem jego pojemności buforowej, która zmienia przebieg procesu ukwaszania [7, 18, 26]. W składzie wykorzystywanego surowca wraz ze wzrostem zawartości suchej masy wzrastała zawartość białka oraz związków mineralnych oznaczonych jako popiół, więc można przypuszczać, że pojemność buforowa również wzrastała, niwelując przyrosty kwasowości.

Ze względu na buforowość w ocenie stopnia ukwaszenia mleka bardzo przydatny jest pomiar kwasowości miareczkowej [6, 27]. Porównując wartości kwasowości miareczkowej skrzepów doświadczalnych można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości składników suchej masy w surowcu, z wyjątkiem skrzepu S5, wzrastała również wartość tego parametru (tab. 2), co dowodzi wpływu pojemności buforowej na przebieg ukwaszania. Odbiegająca od tendencji wartość kwasowości miareczkowej skrzepu S5 może mieć związek z zakończeniem ukwaszania przy znacznie mniejszej wartości kwasowości czynnej niż w przypadku pozostałych prób doświadczalnych.

Nie bez znaczenia dla rozwoju i aktywności kwaszącej kultur bakterii mlekowych może być potencjał oksydo-redukcyjny czy aktywność wody, których wartości zależą od zawartości i składu suchej masy surowca [22].

Tabela 2

Kwasowość miareczkowa skrzepów twarogowych.
Titratable acidity of tvorog curds.

Badany parametr Analysed parameter	Skrzep twarogowy / Tvorog curd				
	S1	S2	S3	S4	S5
Kwasowość miareczkowa Titratable acidity [°SH]	33,5 ± 0,1	39,0 ± 0,1	43,5 ± 0,1	64,4 ± 0,1	56,3 ± 0,1

Objaśnienia / Explanatory notes:

S1, S2, S3, S4, S5 – skrzep twarogowy uzyskany z mleka regenerowanego różniącego się pod względem koncentracji suchej masy / tvorog curds from reconstituted milk with different dry matter concentrations; wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 3

W praktyce produkcyjnej na podstawie wartości kwasowości miareczkowej lub/i pH określa się dojrzałość skrzepu, czyli jego przydatność do dalszej obróbki w procesie technologicznym. Optymalna kwasowość skrzepu przy wyrobie twarogu kwasowego z mleka o standardowej zawartości suchej masy beztłuszczowej (około 8,5 %) wynosi 32 - 34 °SH, a pH 4,6 [5, 12]. W przypadku skrzepów doświadczalnych kwasowością czynną z przedziału 32 - 34 °SH charakteryzował się wyłącznie skrzep S1, pozostałe miały zdecydowanie większe wartości kwasowości miareczkowej.

W wyniku analizy podstawowego składu chemicznego uzyskanych skrzepów twarogowych można zauważyć, że podobnie jak w przypadku surowca, z którego je otrzymano, wzrostowi koncentracji suchej masy towarzyszył wzrost zawartości białka, laktozy i związków mineralnych w postaci popiołu, a różnice zawartości wymienionych składników były statystycznie istotne (tab. 3). Porównawszy skład mleka i otrzymanych z niego skrzepów twarogowych stwierdzono, że skrzep charakteryzował się mniejszą zawartością suchej masy i laktozy, będącej jej podstawową składową, oraz większą zawartością białka (tab. 1 i 3). Po porównaniu zawartości składników mineralnych oznaczonych jako popiół w mleku i w skrzepie, większą jego zawartość stwierdzono w mleku M1, M2 i M3, natomiast mleko M4 i M5 charakteryzowało się mniejszą jego zawartością niż uzyskany z niego skrzep.

Tabela 3

Podstawowy skład chemiczny skrzepów twarogowych.
Basic chemical composition of tvorog curds.

Skrzep twarogowy Tvorog curd	Podstawowy skład chemiczny / Basic chemical composition [%]			
	sucha masa dry matter	białko protein	laktoza lactose	popiół ash
S1	9,26 ± 0,02 ^F	3,48 ± 0,03 ^F	4,41 ± 0,03 ^F	0,81 ± 0,01 ^F
S2	13,10 ± 0,05 ^G	4,85 ± 0,02 ^G	6,25 ± 0,01 ^G	1,19 ± 0,01 ^G
S3	17,27 ± 0,02 ^H	6,34 ± 0,03 ^H	8,23 ± 0,02 ^H	1,56 ± 0,01 ^H
S4	22,28 ± 0,01 ^I	8,21 ± 0,02 ^I	10,73 ± 0,02 ^I	2,05 ± 0,01 ^I
S5	25,22 ± 0,02 ^J	9,48 ± 0,02 ^J	12,44 ± 0,01 ^J	2,35 ± 0,01 ^J

Objaśnienia / Explanatory notes:

S1, S2, S3, S4, S5 – skrzep twarogowy uzyskany z mleka regenerowanego różniącego się pod względem koncentracji suchej masy / tvorog curds from reconstituted milk with different dry matter concentrations; wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 3

F, G, H, I, J – wartości oznaczone w tej samej kolumnie inną literą różnią się statystycznie istotnie (p ≤ 0,05) / values denoted by different letters in the same column differ statistically significantly (p ≤ 0.05).

Mniejszą zawartość laktozy w skrzepie twarogowym, w porównaniu z jej zawartością w surowcu, z którego został on uzyskany, należy tłumaczyć procesem biologicznego ukwaszania prowadzonym przez zastosowane kultury bakterii fermentacji mlekowej, w czasie którego wymieniony dwucukier wykorzystywany jest jako źródło węgla i energii [4, 22].

W technologii twarogów wykorzystywane są mezofilne paciorkowce kwaszące oraz kwasząco-aromatyzujące z rodzaju *Lactococcus* i *Leuconostoc*. Paciorkowce z rodzaju *Lactococcus* prowadzą homofermentację z wytworzeniem dużych ilości kwasu mlekowego L(+), z wyjątkiem *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* biovar *diacetylactis*, który produkuje mieszaninę racemiczną kwasu mlekowego oraz fermentuje cytryniany do diacetylu. Natomiast paciorkowce rodzaju *Leuconostoc* to heterofermentatywne bakterie fermentujące laktozę do kwasu mlekowego D(-), dwutlenku węgla i etanolu [22, 24].

Różnice pod względem zawartości białka i związków mineralnych (w postaci popiołu) w skrzepach, w porównaniu z ich zawartością w mleku, z którego je uzyskiwano, mogą być skutkiem specyficznych właściwości skrzepu, kształtowanych w czasie procesów ukwaszania.

Sole mineralne w mleku występują w różnej postaci. Część z nich tworzy roztwory rzeczywiste np. chlorki, siarczany, jony sodu, potasu, część fosforanów oraz cytrynianów wapniowych i magnezowych, a część jest obecna w formie nierozpuszczalnej (głównie fosforanów). Dotyczy to znacznej ilości soli wapniowych i magnezowych w mleku surowym, które stanowią składową układu koloidalnego kazeiny [6]. Mielarna struktura kazeiny w mleku zależy w znacznym stopniu od amorficznego fosforanu wapnia. Po osiągnięciu kwasowości odpowiadającej punktowi izoelektrycznemu kazeiny następuje jego uwolnienie z miceli kazeinowych i formowanie się struktury żelu [20]. Tak uzyskany skrzep jest efektem powstania nierozpuszczalnej sieci białkowej, która w swych przestrzeniach zamyka fazę wodną wraz z rozpuszczonymi w niej składnikami. Punkty połączeń w strukturze sieci skrzepu stanowią całkowicie odmineralizowane submicelle [13]. Można przypuszczać, że wyraźnie mniejsza kwasowość czynna, niż ta która odpowiada punktowi izoelektrycznemu kazeiny, i tym samym mniejszy stopień odmineralizowania kazeiny mleka M4 i M5, może być przyczyną większej zawartości związków mineralnych (w postaci popiołu) w uzyskanych z niego skrzepach, w przeciwieństwie do mleka M1, M2 i M3, gdzie surowiec charakteryzował się większą jego zawartością niż skrzep.

Kolejnym etapem w przeprowadzonym doświadczeniu było zbadanie profilu tekstury uzyskanych skrzepów twarogowych. Pojęcie tekstury dotyczy opisu właściwości reologicznych i makrostrukturalnych analizowanego ciała. Tekstura jest pojęciem bardzo szerokim, gdyż obejmuje całokształt cech mechanicznych, geometrycznych oraz

powierzchniowych danego ciała, odbieranych za pomocą receptorów mechanicznych, dotykowych, ewentualnie wzrokowych i słuchowych [9, 19].

W doświadczeniu analizowano takie cechy tekstury skrzepów, jak: zwięzłość, konsystencja, spoistość i wskaźnik lepkości. Konsystencja jest definiowana zwykle jako stopień zwartości, gęstości lub lepkości produktu albo jego składnika i obejmuje tylko część cech charakteryzujących teksturę. Spoistość to mechaniczna cecha tekstury określająca stopień, do jakiego można odkształcić daną substancję, ale jej nie złamać [1]. Cecha ta określa wielkość wiązań sił wewnętrznych utrzymujących daną substancję jako całość [19].

Na cechy tekstury danego ciała w znacznym stopniu wpływa m.in. jego skład chemiczny [9, 19]. Mając na uwadze podstawowy skład chemiczny badanych skrzepów doświadczalnych należy stwierdzić, że wraz ze zwiększaniem się zawartości składników suchej masy analizowane skrzepy, z wyjątkiem skrzepu S5, charakteryzowały się wyższymi wartościami określającymi zwięzłość, konsystencję, spoistość i wskaźnik lepkości, a różnice między nimi były statystycznie istotne (tab. 4). Skrzep S4 charakteryzował się około 6,5-krotnie wyższą wartością średnią określającą zwięzłość, 4,8-krotnie wyższą konsystencją i spoistością oraz blisko 4,4-krotnie zwiększonym wskaźnikiem lepkości w porównaniu ze skrzepem S1.

Tabela 4

Profil tekstury skrzepów twarogowych.
Texture profile of tvorog curds.

Skrzep twarogowy Tvorog curd	Wyróżniki tekstury / Texture descriptors			
	zwięzłość compactness [N]	konsystencja consistency [N*s]	spoistość cohesiveness [N]	wskaźnik lepkości Viscosity Index [N*s]
S1	0,95 ± 0,04 ^A	7,14 ± 0,05 ^A	0,29 ± 0,04 ^A	0,37 ± 0,02 ^A
S2	1,72 ± 0,04 ^B	14,00 ± 0,04 ^B	0,53 ± 0,04 ^B	0,77 ± 0,05 ^B
S3	2,25 ± 0,05 ^C	17,68 ± 0,04 ^C	0,75 ± 0,05 ^C	1,05 ± 0,04 ^C
S4	6,22 ± 0,03 ^E	34,02 ± 0,04 ^E	1,40 ± 0,04 ^E	1,62 ± 0,03 ^E
S5	2,30 ± 0,03 ^{D,C}	17,86 ± 0,04 ^D	1,02 ± 0,04 ^D	1,41 ± 0,03 ^D

Objaśnienia / Explanatory notes:

S1, S2, S3, S4, S5 – skrzep twarogowy uzyskany z mleka regenerowanego różniącego się pod względem koncentracji suchej masy / tvorog curds from reconstituted milk with different dry matter concentrations; wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 3

A, B, C, D, E – wartości oznaczone w tej samej kolumnie inną literą różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / values denoted by different letters in the same column differ statistically significantly ($p \leq 0,05$)

Według Żbikowskiej i Żbikowskiego [26] wzbogacanie surowca, związane z ogólnym zwiększeniem poziomu zawartości białka lub z dodatkiem kazeinianu wapnia, wpływa na poprawę usieciowienia kazeiny, a w konsekwencji prowadzi do większej zawartości skrzepu mleka.

Odbiegający od tendencji profil tekstury skrzepu S5 może wynikać z dużej pojemności buforowej, której wpływ niwelował przyrost kwasowości w czasie ukwaszania i nie pozwolił w tym przypadku na zbliżenie się do wartości pH odpowiadającej punktowi izoelektrycznemu kazeiny. Według Luceya [8] taki skrzep jest bardziej podatny na oddziaływania mechaniczne, gdyż między cząsteczkami kazeiny występują słabsze oddziaływania hydrofobowe.

Wyniki wpływu zawartości suchej masy w mleku na cechy sensoryczne skrzepów twarogowych zestawiono w tab. 5. W przypadku skrzepu S1 nie stwierdzono występowania synerazy, a we wszystkich pozostałych skrzepach była ona bardzo słaba. Wraz ze zwiększaniem koncentracji suchej masy zaobserwowano tendencję wzrostową w przypadku intensywności: kremowości barwy, słodkości smaku, posmaku proszku mlecznego oraz aromatu. Odwrotna tendencja dotyczyła: jednolitości powierzchni, konsystencji, barwy, kwaśnego smaku i zapachu oraz czystości smaku i zapachu. Skrzepy S1 i S2 odznaczały się brakiem smaku mdłego, a w pozostałych skrzepach twarogowych cecha ta miała bardzo słabą intensywność.

Skrzep S1 różnił się w porównaniu ze skrzepem S2 statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) wyższą wartością charakteryzującą jednolitość powierzchni oraz statystycznie istotnie niższymi wartościami w przypadku takich cech, jak: syneraza, barwa kremowa, sprężystość, smak słodki oraz aromat. Najbardziej zbliżone pod względem poziomu analizowanych wyróżników sensorycznych były skrzepy S4 i S5, a jedyną różnicą była statystycznie istotnie wyższa wartość charakteryzująca posmak proszku mlecznego w przypadku skrzepu S5. Skrzep doświadczalny S1 różnił się statystycznie istotnie od skrzepów S4 i S5 pod względem wszystkich analizowanych cech sensorycznych, a w porównaniu ze skrzepem S3 nie różnił się statystycznie istotnie tylko pod względem czystości zapachu.

Jak podają Holanowski [5] i Obrusiewicz [12], dojrzały skrzep twarogowy powinien: charakteryzować się konsystencją delikatnej galarety, być jednolity, bez pęknięć i szczelin oraz bez wydzielającej się serwatki.

Mając na uwadze oczekiwania związane z czasem ukwaszania oraz cechami jakościowymi skrzepu twarogowego, można stwierdzić, że zwiększenie zawartości suchej masy w mleku do poziomu około 18 % może mieć zastosowanie w praktyce technologicznej. Przy takiej koncentracji suchej masy uzyskiwane skrzepy kwasowe mleka odznaczają się dobrą teksturą oraz akceptowanymi właściwościami sensorycznymi, co pozwalałoby na produkcję twarogów dobrej jakości przy jednoczesnym zwiększeniu zdolności produkcyjnych.

Tabela 5

Wyniki analizy sensorycznej skrzepów twarogowych.
Results of sensory evaluation of tvorog curds.

L.p. No	Wyróżniki sensoryczne Sensory parameters	Badany skrzep / Tested curd				
		S1	S2	S3	S4	S5
1	Synereza / Syneresis	0,00 ± 0,00 ^A	1,00 ± 0,00 ^B	1,00 ± 0,00 ^B	1,25 ± 0,46 ^B	1,38 ± 0,52 ^B
2	Jednolitość powierzchni Uniformity of surface	5,00 ± 0,00 ^D	4,25 ± 0,46 ^C	3,25 ± 0,46 ^B	2,38 ± 0,52 ^A	1,75 ± 0,46 ^A
3	Jednolitość konsystencji Uniformity of consistence	4,63 ± 0,52 ^C	4,50 ± 0,53 ^C	4,25 ± 0,46 ^B	2,38 ± 0,52 ^A	1,63 ± 0,52 ^A
4	Jednolitość barwy Uniformity of colour	5,00 ± 0,00 ^D	4,75 ± 0,46 ^{D,B}	3,00 ± 0,00 ^C	4,25 ± 0,46 ^B	4,00 ± 0,00 ^{A,B}
5	Kremowość barwy Cream colour	1,25 ± 0,46 ^A	2,75 ± 0,46 ^B	3,50 ± 0,53 ^B	4,00 ± 0,76 ^C	4,25 ± 0,46 ^C
6	Sprężystość / Elasticity	2,50 ± 0,53 ^A	3,25 ± 0,46 ^B	2,75 ± 0,46 ^B	4,00 ± 0,00 ^C	3,63 ± 0,52 ^{B,C}
7	Smak kwaśny Acidic taste	3,50 ± 0,53 ^C	3,75 ± 0,46 ^C	3,25 ± 0,46 ^B	2,50 ± 0,53 ^{A,B}	2,25 ± 0,46 ^A
8	Smak słodki Sweet taste	1,25 ± 0,46 ^A	2,25 ± 0,46 ^B	3,25 ± 0,46 ^C	4,25 ± 0,46 ^D	4,50 ± 0,53 ^D
9	Smak mdły Insipid taste	0,00 ± 0,00 ^A	0,00 ± 0,00 ^A	0,75 ± 0,46 ^B	0,75 ± 0,46 ^B	0,75 ± 0,46 ^B
10	Posmak proszku mlecznego Aftertaste of milk powder	1,63 ± 0,52 ^A	1,75 ± 0,46 ^A	2,50 ± 0,53 ^B	3,50 ± 0,53 ^C	4,63 ± 0,52 ^D
11	Czystość smaku Purity of taste	4,75 ± 0,46 ^B	4,25 ± 0,46 ^B	3,50 ± 0,53 ^A	3,25 ± 0,46 ^A	3,00 ± 0,00 ^A
12	Zapach kwaśny Acidic smell	3,25 ± 0,46 ^B	2,75 ± 0,46 ^B	1,75 ± 0,46 ^A	1,50 ± 0,53 ^A	1,38 ± 0,52 ^A
13	Czystość zapachu Purity of smell	4,50 ± 0,53 ^C	4,25 ± 0,46 ^{C,B}	4,00 ± 0,00 ^{C,B}	3,75 ± 0,46 ^B	3,25 ± 0,46 ^{A,B}
14	Aromatyczność Aromatics	1,50 ± 0,53 ^A	2,50 ± 0,53 ^B	2,75 ± 0,46 ^{B,C}	3,25 ± 0,46 ^{C,D}	3,50 ± 0,53 ^D

Objaśnienia / Explanatory notes:

S1, S2, S3, S4, S5 – skrzep twarogowy uzyskany z mleka regenerowanego różniące się pod względem koncentracji suchej masy/ tvorog curds from reconstituted milk with different dry matter concentrations; wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 8

A, B, C, D – wartości oznaczone w tym samym wierszu inną literą różnią się statystycznie istotnie (p ≤ 0,05) / values denoted by different letters in the same row differ statistically significantly (p ≤ 0.05).

Wnioski

1. Zawartość suchej masy w mleku wpływa na dynamikę jego ukwaszania. Wzrost jej zawartości skutkuje wydłużeniem czasu ukwaszania oraz trudnością w osiągnięciu kwasowości czynnej na poziomie odpowiadającym punktowi izoelektrycznemu kazeiny.
2. Proces ukwaszania wpływa istotnie na skład skrzepów twarogowych. Kwasowe skrzepy twarogowe charakteryzują się istotnie mniejszą zawartością suchej masy i laktozy oraz większą zawartością białka w porównaniu z mlekiem, z którego je uzyskano.
3. Koncentracja suchej masy w mleku wykazuje wpływ na cechy tekstury uzyskiwanych z niego kwasowych skrzepów twarogowych. Wraz ze wzrostem zawartości składników suchej masy wzrastają wartości określające zwięzłość, konsystencję, spoistość i wskaźnik lepkości skrzepów.
4. Zawartość składników suchej masy wpływa na kształtowanie się wielu cech sensorycznych kwasowych skrzepów mleka. Większej koncentracji suchej masy towarzyszy wzrost intensywności takich cech, jak: kremowość barwy, smak słodki, posmak proszku mlecznego oraz aromat, a równocześnie zmniejszenie jednolitości powierzchni, konsystencji oraz intensywności: barwy, kwaśnego smaku i zapachu i ich czystości.

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego własnego pt. "Bezodpadowa technologia serów twarogowych otrzymywanych ze wszystkich białek mleka", finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N312351539.

Literatura

- [1] Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I.: *Sensoryczne badania żywności. Podstawy. Metody. Zastosowania.* Wyd. Nauk. PTTŻ, Kraków 2009.
- [2] Bohdziewicz K.: Twaróg – pierwszy świeży ser świata. *Przegl. Mlecz.*, 2009, **2**, 4-8.
- [3] Budślawski J.: *Badanie mleka i jego przetworów.* PWRiL, Warszawa 1973.
- [4] De Vos W.M., Vaughan E.E.: Genetics of lactose utilization in lactic acid bacteria. *FEMS Microbiol. Rev.*, 1994, **15 (2-3)**, 217-237.
- [5] Holanowski A.: *Twarogi i serki twarogowe.* Biblioteczka Majstra Mleczarskiego. Wyd. Spółdzielcze, Warszawa 1986.
- [6] Jaworski J., Kuncewicz A.: Właściwości fizykochemiczne mleka. W: *Mleczarstwo.* Tom I. Red. S. Ziajka. Wyd. UWM. Olsztyn 2007, ss. 53-99.
- [7] Kycia K., Ziarno M.: Wzrost i przeżywalność bakterii jogurtowych w retentatach UF mleka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **4 (49)**, 100-110.
- [8] Lucey J.A.: Formation, structural properties and rheology of acid-coagulated milk gels. In: *Cheese chemistry, physics and microbiology.* Eds. P.F. Fox, P.L.H. McSweeney, T.M. Cogan, T.P. Guinee.. Elsevier Applied Science, Barking, Essex 2004, pp. 104-122.
- [9] Marzec A.: Tekstura żywności. *Przem. Spoż.*, 2007, **5**, 6-10.

- [10] Meijer W.C., Tacken M., Noomen A., Hugenholtz J.: Determination of growth parameters of *Lactococci* in milk and ultrafiltered milk. *J. Dairy Sci.*, 1995, **78** (1), 17-23.
- [11] Mistry V.V., Kosikowski F.V.: Fermentation of ultrafiltered skim milk retentates with mesophilic lactic cheese starters. *J. Dairy Sci.*, 1985, **68** (7), 1613-1617.
- [12] Obrusiewicz T.: *Technologia mleczarstwa*. Tom 2. WSiP, Warszawa 1995.
- [13] Oziemkowski P., Caris-Sokolińska D.: Kwas mlekowy w wybranych technologiach mleczarskich. *Przegl. Mlecz.*, 1994, **11**, 276-279.
- [14] PN-A 86122:1968. Mleko. Metody badań.
- [15] PN-EN ISO 8969-2:2004. Mleko. Oznaczanie zawartości azotu. Część 2: Metoda z zastosowaniem bloku do mineralizacji (Metoda makro).
- [16] Product description – PD 206484-10.2EN. Bulk Set HM 505 FRO 1000 l. Material no. 13265021. Danisco, 2009.
- [17] Rymaszewski J., Śmietana Z.: Sery dojrzewające i sery twarogowe. W: *Mleczarstwo. Zagadnienia wybrane*. Tom II. Red. S. Ziajka. Wyd. ART Olsztyn 1997, ss. 151-209.
- [18] Salaün F., Mietton B., Gaucheron F.: Buffeting capacity of dairy products. *Int. Dairy J.*, 2005, **15** (2), 95-109.
- [19] Surówka K.: Tekstura żywności i metody jej badania. *Przem. Spoż.*, 2002, **10**, 12-17.
- [20] Szpendowski J., Kłobukowski J., Prokop E.: Wpływ dodatku chlorku wapnia i ogrzewania mleka na skład chemiczny serów twarogowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **3** (44), 36-45.
- [21] Śmietana Z., Szpendowski J., Bohdziewicz K., Świgoń J.: Ogólne zasady produkcji twarogu i serków twarogowych. Część I. *Przegl. Mlecz.*, 1994, **1**, 7-9.
- [22] Usajewicz I.: Mikrobiologia mleka i jego przetworów. W: *Mleczarstwo*. Tom I. Red. S. Ziajka. Wyd. UWM. Olsztyn 2007, ss. 152-204.
- [23] Zander L., Zander Z.: Podstawy separacji membranowej. *Przegl. Mlecz.*, 2006, **9**, 38-41.
- [24] Ziarno D., Godlewska A.: Znaczenie i wykorzystanie bakterii rodzaju *Lactococcus* w mleczarstwie. *Med. Wet.*, 2008, **64** (1), 35-39.
- [25] Ziarno M., Zaręba D.: Substancje dodatkowe stosowane w serowarstwie. *Przem. Spoż.*, 2007, **10**, 34-38.
- [26] Żbikowska A., Żbikowski Z.: Wpływ parametrów wyrobu sera na zmiany pojemności buforowej. *Przegl. Mlecz.*, 2009, **5**, 4-8.
- [27] Żegarska Z., Gujska E.: Oznaczanie kwasowości produktów spożywczych. W: *Ćwiczenia z analizy żywności*. Red. Z. Żegarska. Wyd. UWM, Olsztyn 2000, ss. 15-20.
- [28] Żuraw J., Śmietana Z., Szpendowski J.: Możliwość produkcji sera z mleka w proszku. *Przegl. Mlecz.*, 1984, **7**, 13-16.

EFFECT OF DRY MATTER CONTENT IN MILK ON SOURING DYNAMICS AND QUALITY PARAMETERS OF TVOROG CURD

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the effect of dry matter concentration degree in milk on its souring dynamics as well as on some selected parameters of acid tvorog curd. The research material involved acid curds produced under laboratory conditions from reconstituted milk with different dry matter contents and prepared from skimmed milk powder. A Probat 505 starter culture was added to milk at a temperature of $28 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and, in order to produce a tvorog curd, the souring process of milk was carried on until its pH value reached 4.60 ± 0.02 . Changes in active acidity were continuously recorded. In the milk, the content of dry matter, protein, lactose, and ash were determined, and, additionally, a titratable

acidity value was measured in the tvorog curds. Texture characteristics of the experimental curds produced were analysed and a sensory evaluation of those curds was performed.

The time of milk souring increased along with the increase in the dry matter content in milk above 13.5 %. The content of dry matter in the raw material impacted the texture profile of curds and, along with the increasing content of dry matter, a significant increase occurred in the compactness, consistence, cohesiveness, and viscosity index of the curds. Also, the concentration of dry matter components highly impacted the development of sensory characteristics of curds. Along with the increase in the dry matter content in the processed milk, the intensity of cream colour, sweet taste, aftertaste of milk powder, and aromatics significantly increased in the curds, while the intensity of the surface uniformity, consistence and colour, acidic taste, acidic smell as well as the purity of those parameters decreased.

From a technological point of view, the increase in the dry matter concentration in milk to as high as ca. 18 % makes it possible to produce good quality tvorog curds within an optimal souring time.

Key words: milk, dry matter, souring dynamics, tvorog curd, texture characteristics, sensory properties ☒

JOANNA ROZMIERSKA, ANDRZEJ UZAR, KRYSZYNA M. STECKA,
BEATA CHABŁOWSKA, KATARZYNA PIASECKA-JÓŹWIAK,
ELŻBIETA SŁOWIK, EMILIA SZKUDZIŃSKA-RZESZOWIAK

ZASTOSOWANIE KULTUR STARTEROWYCH BAKTERII FERMENTACJI MLEKOWEJ DO PRODUKCJI PIECZYWA Z WYSOKIM UDZIAŁEM MĄKI OWSIANEJ

Streszczenie

Celem pracy badawczej było otrzymanie pieczywa owsianego o dużej zawartości mąki owsianej razowej i odpowiedniej jakości sensorycznej, poprzez zastosowanie wyselekcjonowanych kultur starterowych. Wyizolowano jedenaście szczepów bakterii fermentacji mlekowej (LAB) naturalnie występujących w ekologicznej mące owsianej. Sześć z wyizolowanych szczepów należało do gatunku *Lactobacillus plantarum*, po dwa do *Pediococcus acidilactici* i *Pediococcus pentosaceus* i jeden do *Leuconostoc mesenteroides*. Przydatność wyizolowanych LAB do komponowania piekarskich kultur starterowych określono na podstawie oceny: zdolności do wzrostu w różnej temperaturze, ilości syntetyzowanego kwasu mlekowego i octowego oraz indywidualnej zdolności każdego ze szczepów LAB do modyfikowania przebiegu fermentacji i pozytywnego wpływania na cechy sensoryczne zakwasu. Z wyselekcjonowanych szczepów LAB sporządzono trzy mieszane kultury starterowe, różniące się liczbą szczepów i składem gatunkowym. W próbnym wypieku stosowano mieszaną kulturę starterową, charakteryzującą się zdolnością hamowania rozwoju pleśni w zakwasie owsianym, w skład której wchodziły: *L. plantarum* KKP 1797, *L. plantarum* KKP 1803, *P. pentosaceus* KKP 1804, *P. acidilactici* KKP 1805, *L. mesenteroides* KKP 1807. Przygotowano cztery warianty doświadczalne chlebów pszenno-owsianych na zakwasie wyprowadzonym z otrzymaną kulturą starterową, różniące się udziałem razowej mąki owsianej. Pieczywo z 30-procentowym udziałem mąki owsianej w zakwasie piekarskim charakteryzowało się objętością i jakością sensoryczną pozwalającą na zakwalifikowanie go do I klasy jakościowej zgodnie z polską normą (PN-A-74108:1996).

Słowa kluczowe: bakterie fermentacji mlekowej, kultury starterowe, zakwasy piekarskie, pieczywo owsiane

Mgr inż. J. Rozmierska, dr hab. K. M. Stecka, prof. nadzw., mgr B. Chabłowska, dr inż. K. Piasecka-Jóźwiak, mgr inż. E. Słowik, mgr E. Szkudzińska-Rzeszowiak, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa, mgr inż. A. Uzar Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, Żąbkowska 41, 03-736 Warszawa

Wprowadzenie

Ziarno owsa zwyczajnego (*Avena sativa* L.) ze względu na korzystne właściwości odżywcze i funkcjonalne jest pożądanym składnikiem diety człowieka. Przetwory owsiane mogą stanowić bardzo cenne uzupełnienie diety zarówno w celach profilaktycznych, jak i z uwagi na możliwość korygowania istniejących zaburzeń metabolicznych, takich jak: hipercholesterolemia, nadwaga, zaburzenia czynności przewodu pokarmowego, obniżona sprawność psychofizyczna, niedobory białka, miażdżyca i nadciśnienie [1, 2, 3, 12]. Stosowanie przetworów owsianych do produkcji pieczywa sprawia trudności technologiczne z uwagi na specyficzny skład chemiczny ziaren owsa, mimo to przemysł piekarski i jednostki naukowe od wielu lat podejmują próby wykorzystania produktów owsianych zarówno w roli surowca podstawowego, jak i dodatku do pieczywa [16, 17, 18, 19, 21, 22, 32]. Jednym z najnowszych i najbardziej obiecujących kierunków badań w tej dziedzinie są doświadczenia nad wykorzystaniem zakwasów piekarskich do poprawy jakości wypieków owsianych [13, 15, 16, 17, 18].

Wykazano, że dzięki dużej zawartości β -glukanów owies charakteryzuje się zdolnością zatrzymywania wilgoci, która przyczynia się do utrzymania świeżości pieczywa przez dłuższy czas, a liczne badania potwierdzają, że dodatek owsa, skrobi lub lecytyny owsianej może znacznie wydłużyć termin jego przydatności do spożycia [9, 20, 33]. W przypadku pieczywa z zawartością min. 10 % mąki owsianej, w związku ze zwiększeniem stopnia zatrzymania wody w miększu chleba, obserwuje się również znaczące obniżenie stopnia retrogradacji skrobi. Przypuszcza się również, że pewne, nie do końca poznane, właściwości skrobi owsianej także przyczyniają się do ograniczenia procesu czerstwienia [8, 33].

Głównym problemem, który utrudnia stosowanie mąki owsianej w roli podstawowego surowca w produkcji pieczywa, jest obniżenie jakości wypieków, postępujące w miarę zwiększania udziału mąki owsianej w cieście. Dzieje się tak dlatego, że białkom zapasowym owsa (z racji małej zawartości prolaminy, gluteniny) brakuje strukturotwórczych właściwości glutenu, który odpowiada za elastyczną konsystencję ciasta pszennego, a tym samym umożliwia zatrzymywanie w nim pęcherzyków gazu [5, 8, 11, 32].

W krajach Europy Zachodniej przyjęto, że mianem „pieczywa owsianego” mogą być nazywane wypieki o zawartości min. 20 g przetworów owsianych na 100 g mąki ogółem [8]. W miarę zwiększania ilości produktów owsianych w cieście, powyżej tego poziomu, otrzymuje się produkty o coraz bardziej niekorzystnych cechach. Pieczywo takie charakteryzuje się znacznie mniejszą objętością i spoistością, dużą wilgotnością oraz lepką i gumowatą konsystencją [8, 13, 15, 16, 17, 18, 32]. Wykazano, że dodatek 20 g płatków owsianych do ciasta pszennego powodował zmniejszenie objętości wypieku o 10 % w stosunku do wypieku kontrolnego [5]. Wykazano również, że wypieki o cechach zbliżonych do wypieków kontrolnych można otrzymać, stosując

najwyżej 10 g produktów owsianych na 100 g mąki ogółem [6, 8, 32]. Niekorzystne właściwości wypiekowe mąki owsianej mogą być kompensowane dodatkiem glutenu witalnego [8, 16]. Dzięki swoim właściwościom gluten witalny wzmacnia szkielet proteinowy ciasta, co oddziałuje korzystnie na jego cechy lepkością i poprawia tym samym strukturę wypieku. Niewielkie zmiany objętości wypieków, które występują przy wprowadzeniu już do 15 g mąki owsianej na 100 g mąki ogółem mogą być również kompensowane poprzez znaczne zwiększenie udziału wody w cieście (68 - 92 g/100 g mąki ogółem) [8, 14, 23]. Flander i wsp. [8] wykazali, że przy jednoczesnym dodaniu do ciasta glutenu witalnego i zwiększeniu ilości wody można otrzymać dobrej jakości wypiek, pomimo zawartości nawet 51 g mąki owsianej na 100 g mąki ogółem.

W badaniach nad wykorzystaniem procesów fermentacyjnych do wzmocnienia prozdrowotnego oddziaływania przetworów owsianych udowodniono, że fermentacja mlekowa przyczynia się do znacznej redukcji zawartości fitynianów owsianych, przez co następuje zwiększenie przyswajalności pokarmowej mikro- i makroelementów (w szczególności żelaza) [4]. Wykazano także, że procesy fermentacyjne zachodzące w zakwasach owsianych skutkują zwiększeniem rozpuszczalności β -glukanów i białek owsianych w wodzie, z jednoczesnym brakiem wpływu na zawartość tych związków [6]. Ponadto, dochodzi do częściowej depolimeryzacji β -glukanów, która sprzyja poprawie właściwości reologicznych ciast poprzez obniżenie ich lepkości [4, 6, 8].

Hüttner i wsp. [15] dowiedli, że zastosowanie zakwasu owsianego w technologii wypieków owsianych intensyfikuje proces kleikowania i hydrolizy skrobi oraz wywiera bardzo korzystny wpływ na objętość uzyskanego pieczywa, strukturę jego miękkiszu i szybkość czerstwienia. Stwierdzono również, że mikroflora naturalnych zakwasów owsianych różni się od mikroflory typowej dla zakwasów pszennych i żytnich. Według Hüttnera i wsp. [15], gatunkami bakterii mlekowych, dominującymi w naturalnych zakwasach owsianych, otrzymanych w temperaturze 28 °C, są: *Leuconostoc argentinum*, *Pediococcus pentosaceus*, *Weissella cibaria*, a w 37 °C *Lactobacillus coryniformis*.

W polskich ośrodkach naukowych prowadzi się badania dotyczące otrzymywania pieczywa z udziałem różnych rodzajów mąki owsianej i otrąb owsianych. Polegają one głównie na optymalizacji sposobu otrzymywania tego typu pieczywa. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału pochodnych owsa w pieczywie zmniejsza się jego objętość, co niekorzystnie wpływa na ogólną ocenę pieczywa [13, 16, 17, 18, 32]. W badaniach Kawki i wsp. [16, 17, 18] surowce owsiane wprowadzano do pieczywa w formie zakwasów otrzymanych z zastosowaniem komercyjnych starterów bakteryjno-drożdżowych LV1 i LV2. Autorzy stwierdzili, że rodzaj kultury starterowej wpływa na jakość wypieków, przy czym lepsze wyniki uzyskano stosując kulturę starterową LV2, zawierającą większą liczbę bakterii w stosunku do liczby drożdży.

Ogólnie uznaje się, że stosowanie zakwasów w technologii pieczywa wpływa korzystnie na jego jakość, w tym cechy sensoryczne, a także wartość żywieniową. Podczas prowadzenia zakwasów z udziałem różnego rodzaju mąki ustala się w nich populacja mikroorganizmów zaadaptowanych do warunków panujących w cieście, utrzymującą się przez długi okres odświeżania danego zakwasu. Środowisko bytowania LAB wpływa na metabolizm szczepów bakterii, dlatego szczepy wyizolowane z ciasta przygotowanego z określonego rodzaju mąki powinny być dobrze przystosowane do tego środowiska. Korzystne jest więc komponowanie kultur starterowych składających się ze szczepów LAB najlepiej przystosowanych do danego rodzaju ciast (wyizolowanych z zakwasów uzyskanych z takiego rodzaju mąki, do której będą przeznaczone kultury starterowe) [7, 24, 31]. Ponadto fermentowanie różnych rodzajów mąki przy udziale takich samych kultur starterowych może prowadzić do ujednolicenia smaku produktów gotowych.

Celem pracy było otrzymanie pieczywa owsianego o dużej zawartości mąki owsianej razowej i odpowiedniej jakości sensorycznej poprzez zastosowanie wyselekcjonowanych i odpowiednio skomponowanych kultur starterowych, składających się z bakterii mlekowych wyizolowanych z ekologicznej mąki owsianej.

Material i metody badań

Surowiec główny stanowiła mąka owsiana razowa (typu 2000) wyprodukowana z ziaren owsa nagoziarnistego w „Wytwórni Makaronu Bio” A. i M. Babalscy z Pokrzydowa. Stosowano również mąkę pszenną typu 550 firmy Lubella o wilgotności 14,0 %, liczbie opadania 350 s i zawartości glutenu 25 %, charakteryzującą się ponadto parametrami farinograficznymi typowymi dla mąki o dobrej wartości wypiekowej. Zakwasy z mąki owsianej razowej przygotowano o wydajności 200 %. Spontaniczną fermentację wielostopniową zakwasów prowadzono w temp. 30 i 37 °C w celu uzyskania możliwie zróżnicowanej i stabilnej mikroflory. Odświeżanie zakwasów następowało co 24 h, z zastosowaniem 10 % dodatku dojrzałego zakwasu z I fazy. W celu izolacji bakterii fermentacji mlekowej wykonywano posiewy zakwasów po 48 i 72 h fermentacji spontanicznej na stałe podłoża MRS z glukozą i MRS z maltozą. Po 48 h wzrostu na podłożach stałych izolowano kilkadziesiąt pojedynczych kolonii LAB. Morfologię LAB oceniano przy użyciu mikroskopu świetlnego Nikon Optiphot-2 (z komputerowym systemem analizy obrazu Image Pro). Wyprowadzano czyste kultury szczepów LAB z wybranych linii komórkowych. Przynależność gatunkową bakterii fermentacji mlekowej potwierdzano w analizie sekwencji genu 16S rRNA. Zidentyfikowano 11 szczepów LAB, które następnie scharakteryzowano pod względem właściwości biotechnologicznych. Oceniano zdolność bakterii do wzrostu w temp. 25, 30 i 37 °C po 24 h hodowli. W optymalnej temperaturze wzrostu każdego szczepu oznaczano ilości syntetyzowanych kwasów: mlekowego i octowego. oznaczenia prowadzo-

no spektrofotometrycznie (Spektrofotometr UV-VIS, DU 800, BeckmanCoulter), przy użyciu testów enzymatycznych 'D-Lacticacid/L-lacticacid' i 'Aceticacid' firmy Boehringer Mannheim / R-Biopharm.

Przygotowano zakwasy modelowe z udziałem wszystkich wyizolowanych szczepów. Określano zdolność poszczególnych szczepów LAB do usprawniania i przyspieszania procesu fermentacji zakwasu oraz ich efektywność w poprawianiu jego jakości mikrobiologicznej (szczególnie ograniczania rozwoju pleśni) i cech sensorycznych. Biomasa bakterii, stosowanych do zakwasów, otrzymywano w wyniku trwającej 48 h hodowli prowadzonej w optymalnej temperaturze wzrostu szczepów, w podłożu, które zawierało glukozę i sacharozę (w stosunku 1 : 1) jako źródło węgla. Opracowano skład trzech mieszanych kultur starterowych. Podczas doboru szczepów kierowano się następującymi kryteriami: zdolność do wzrostu, ilość syntetyzowanego kwasu mlekowego i octowego oraz indywidualna zdolność każdego ze szczepów do modyfikowania przebiegu fermentacji i pozytywnego wpływania na zapach zakwasu. Uwzględniano również przynależność gatunkową szczepów, komponując kultury mieszane tak, aby były jak najbardziej różnorodne pod względem gatunków LAB i liczby szczepów. Oceniano zapach i wygląd zewnętrzny zakwasów oraz wpływ badanych kultur starterowych na rozwój bakterii kwaszących i pleśni.

Analiza mikrobiologiczna zakwasów owsianych polegała na oznaczeniu tradycyjnymi metodami mikrobiologicznymi według norm PN-EN ISO 7218:1998 [27] i PN-EN ISO 6887-1:2000 [29] liczby bakterii kwaszących na podłożu Smith-Lorenza według PN-ISO 15214:2002 [30] oraz liczby pleśni według PN-EN ISO 7954:1999 [28].

Do wyrobu ciast chlebowych stosowano zakwas piekarski o wydajności 200 %, który otrzymano z zastosowaniem najlepiej ocenionej mieszanej kultury starterowej KM1, dodawanej w ilości 1 % w stosunku do masy mąki owsianej. Fermentację zakwasu prowadzono w komorze fermentacyjnej IBIS KFK przez 24 h. Po zakończeniu fermentacji zakwasu wykonywano jego ocenę fizykochemiczną (oznaczano pH i kwasowość ogólną) według normy PN-A-74100:1992 [25] oraz wykonywano ocenę sensoryczną, oceniając jego wygląd zewnętrzny, barwę, strukturę, konsystencję i zapach według PN-A-74100:1992 [25].

Ciasta pszenno-owsiane do wypieków chleba przygotowywano w mieszarce spiralnej IBIS typu NS. Przygotowano cztery warianty ciasta chlebowego z uwzględnieniem ilości surowców według receptury zamieszczonej w tab. 1.

Ciasta poddawano fermentacji w komorze fermentacyjnej przez 30 min (temp. 30 °C, wilgotność względna 80 %). Następnie dzielono na kęsy o masie 250 g, umieszczano w foremkach i fermentowano przez kolejne kilkadziesiąt minut (temp. 35 °C, wilgotność względna 80 %) aż do uzyskania optymalnej dojrzałości biologicznej. Badania półproduktów piekarskich wykonywano zgodnie z PN-A-74100:1992 [25]. W ciastach oznaczano: pH, kwasowość ogólną oraz temperaturę,

przeprowadzono analizę sensoryczną (oceniono wygląd zewnętrzny, barwę, strukturę, konsystencję oraz zapach). Wypiek chleba prowadzono w piecu Piccolo firmy Winkler Achtel, w komorze nagrzaną do 230 °C, z początkowym zaparowaniem, przez 40 min. W celu określenia straty piecowej uzyskane bochenki chleba ważono po wyjęciu z komory wypiekowej oraz po 24 h od wypieku. Wykonano analizę fizykochemiczną otrzymanego pieczywa, w ramach której oznaczano: objętość za pomocą aparatu Sa-Wy i przeliczano na V_{100} , wilgotność, pH i kwasowość ogólną miękiszu. Przeprowadzono również punktową ocenę sensoryczną wypieków według PN-A-74108:1996 [26].

Tabela 1

Ilość surowców i półproduktów w różnych wariantach ciasta.
Quantities of raw materials and semi-finished products in different dough variants.

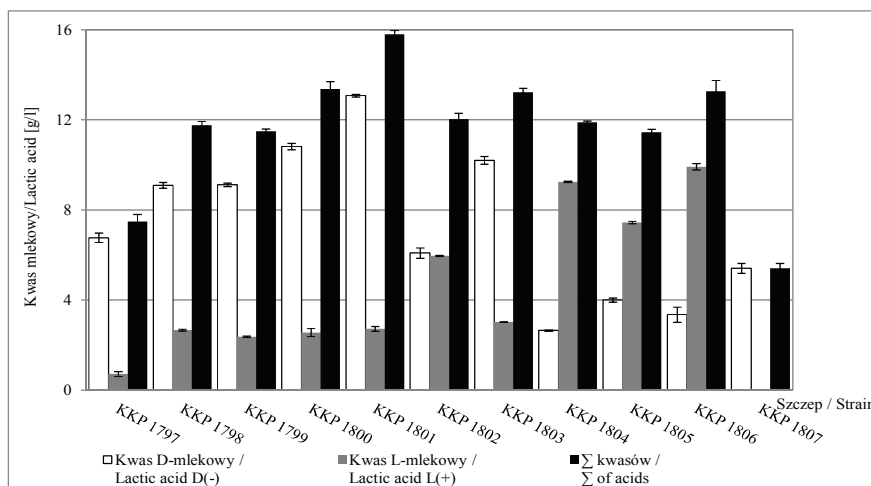
Skład recepturowy Recipe-based composition	Wariant ciasta / Variant of dough			
	A	B	C	D
Wydajność ciasta / Yield of dough [%]	163,3	161,7	161,7	165,0
Zakwas owsiany / Oat sourdough [g]	720	600	360	360
Mąka owsiana razowa / Wholemeal oat flour [g]	240	-	-	-
Mąka pszenna typu 550 / Wheat flour type 550 [g]	-	300	420	420
Drożdże piekarskie / Baker's yeast [g]	12	12	12	12
Sól spożywcza / Table salt [g]	12	12	12	12
Gluten witalny / Vital gluten [g]	-	-	-	30

Analizy statystycznej otrzymanych wyników dokonano w programie Statgraphics 5.1 Plus. Wyniki oznaczeń wyrażono w postaci średnich arytmetycznych i średnich błędów standardowych (SEM). Ocenę istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi przeprowadzono z użyciem analizy wariancji (ANOVA). Najmniejsze istotne różnice wyznaczano testem post-hoc Tukeya. Różnice na poziomie istotności $p < 0,05$ uznano za statystycznie istotne.

Wyniki i dyskusja

Wyizolowano 11 szczepów bakterii fermentacji mlekowej: *Lactobacillus plantarum* KKP 1797, *Lactobacillus plantarum* KKP 1798, *Lactobacillus plantarum* KKP 1799, *Lactobacillus plantarum* KKP 1800, *Lactobacillus plantarum* KKP 1801, *Lactobacillus plantarum* 1803, *Pediococcus acidilactici* 1802, *Pediococcus acidilactici* KKP 1805, *Pediococcus pentosaceus* KKP 1804, *Pediococcus pentosaceus* KKP 1806, *Leu-*

conostoc mesenteroides KKP 1807. Gatunkiem dominującym liczebnie w wyizolowanej z zakwasów owsianych grupie szczepów był *L. plantarum*, często dominujący w mikroflorze zakwasów piekarskich [24]. Wyizolowano również szczepy *P. pentosaceus* (z zakwasów prowadzonych w temp. 30 °C) i *P. acidilactici* (z zakwasów prowadzonych w temp. 37 °C), które zazwyczaj nie należą do gatunków izolowanych z zakwasów piekarskich. Gänzle [10] oraz Hüttner i wsp. [15] w trakcie badań nad mikroflorą naturalnie występującą w pełnoziarnistej mące owsianej również wykazali, że mikroflora kwasząca mąki owsianej istotnie różni się od mikroflory kwaszącej innych rodzajów mąki. Jednym z najczęściej izolowanych przez zespół Hüttnera i wsp. [15] gatunków LAB, z zakwasów owsianych prowadzonych w temp. 28 °C (a więc w temperaturze zbliżonej do zastosowanej w niniejszej pracy – 30 °C), był *P. pentosaceus*. Z zakwasów owsianych prowadzonych w temp. 37 °C wyżej wymienieni badacze wyizolowali tylko *L. coryniformis*.



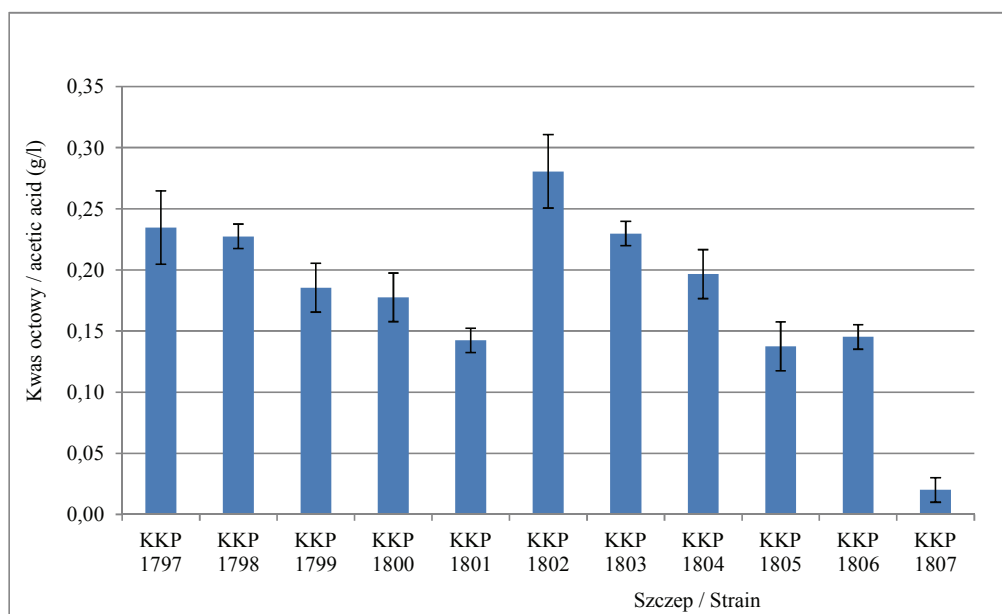
Rys. 1. Ilość zsyntetyzowanego kwasu mlekowego przez badane szczepy LAB w temp. 30 °C (średnia ± SEM; n = 2).

Fig. 1. Amount of lactic acid synthesized by LAB strains studied at a temperature of 30 °C (average ± SEM; n = 2).

Zdolność do wzrostu wyizolowanych szczepów LAB oceniono w temp. 25, 30 i 37 °C. Wzrost badanych szczepów charakteryzował się zbliżoną liczbą na poziomie 10^9 jtk/g zakwasu. W przypadku większości szczepów optymalną temperaturą wzrostu w bulionie MRS było 30 lub 25 i 30 °C (nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pomiędzy wzrostem w tych temperaturach). Wyjątek stanowił szczep *L. plantarum*

KKP 1800, który lepiej rósł w temp. 30 i 37 °C. Na podstawie przeprowadzonego doświadczenia przyjęto, że temp. 30 °C jest optymalna do prowadzenia wspólnych hodowli testowanych szczepów. Ilość syntetyzowanego kwasu mlekowego i octowego oznaczono w optymalnej temperaturze wzrostu badanych szczepów (rys. 1 i 2).

Największą ogólną ilością wytwarzanego kwasu mlekowego charakteryzował się szczep *L. plantarum* KKP 1801, który syntetyzował jednocześnie najwięcej kwasu D-mlekowego. Wszystkie różnice pomiędzy poszczególnymi wartościami średnimi były statystycznie istotne. Biosynteza kwasu L-mlekowego najwydajniej przebiegała w przypadku szczepów: *P. pentosaceus* KKP 1804, *P. acidilactici* KKP 1805 i *P. pentosaceus* KKP 1806.



Rys. 2. Ilość zsyntetyzowanego kwasu octowego przez badane szczepy LAB w temp. 30 °C (średnia \pm SEM; n = 2).

Fig. 2. Amount of acetic acid synthesized by LAB strains studied at a temperature of 30 °C (average \pm SEM; n = 2).

Szczep *P. acidilactici* KKP 1802 syntetyzował największą ilość kwasu octowego w porównaniu z pozostałymi szczepami. Najmniejszą ilość kwasu octowego syntetyzował szczep *L. mesenteroides* KKP 1807.

W wyniku selekcji wyizolowanych szczepów LAB wybrano siedem szczepów, które posłużyły do sporządzenia trzech mieszanych kultur starterowych (tab. 2). Kryteria doboru szczepów do kultur starterowych opisano w metodyce.

Tabela 2

Skład skomponowanych mieszanych kultur starterowych.
Composition of mixed starter cultures produced.

Symbol starterowej kultury mieszanej Symbol of mixed starter culture	Skład Composition
KM1	<i>Lactobacillus plantarum</i> KKP 1797 <i>Lactobacillus plantarum</i> KKP 1803 <i>Pediococcus acidilactici</i> KKP 1805 <i>Pediococcus pentosaceus</i> KKP 1804 <i>Leuconostoc mesenteroides</i> KKP 1807
KM2	<i>Lactobacillus plantarum</i> KKP 1797 <i>Lactobacillus plantarum</i> KKP 1798 <i>Pediococcus acidilactici</i> KKP 1802
KM3	<i>Pediococcus acidilactici</i> KKP 1802, <i>Lactobacillus plantarum</i> KKP 1803, <i>Lactobacillus plantarum</i> KKP 1798, <i>Pediococcus acidilactici</i> KKP 1805

W trakcie fermentacji wszystkich zakwasów owsianych przygotowanych z udziałem poszczególnych mieszanych kultur starterowych następował statystycznie istotny przyrost liczby bakterii kwaszących. Największy przyrost liczby bakterii kwaszących miał miejsce podczas fermentacji zakwasu przygotowanego z zastosowaniem kultury KM1 (tab. 3).

Tabela 3

Zawartość bakterii kwaszących w zakwasach owsianych zależna od składu kultury starterowej.
Content of LAB in oat sourdough dependent on composition of starter cultures.

Mieszana kultura starterowa Mixed starter culture	Liczba bakterii kwaszących [log j.t.k. /g] Lactic acid bacteria count [log CFU/g]	
	0 h	24 h
KM1	9,00 ± 0,03	9,69 ± 0,02 ^a
KM2	9,04 ± 0,02	9,34 ± 0,02 ^b
KM3	9,17 ± 0,05	9,53 ± 0,03 ^c

Objaśnienia: / Explanatory notes:

średnia + SEM / average + SEM; n = 3;

a, b, c – wartości w kolumnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie, $p < 0,05$ / values in the columns and denoted by different letters differ statistically significantly, $p < 0.05$.

Oceniono również wpływ kultur starterowych na obecność pleśni w zakwasach w trakcie fermentacji i stwierdzono, że zastosowanie kultury KM1 powodowało całkowite zahamowanie rozwoju pleśni. W przypadku zakwasów przygotowanych z zastosowaniem pozostałych kultur starterowych stwierdzono rozwój pleśni w liczbie $1 \cdot 10^1$ - $2,6 \cdot 10^2$ jtk/g zakwasu.

W ramach analizy fizykochemicznej zakwasów otrzymanych z użyciem mieszanych kultur starterowych oznaczono pH i kwasowość ogólną. Wyniki przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4

Charakterystyka zakwasów owsianych otrzymanych z mieszanymi kulturami starterowymi.
Profiles of oat sourdoughs prepared with mixed starter cultures.

Mieszana kultura starterowa Mixed starter culture	pH	Kwasowość / Titratable acidity [°kwasowości] / [degrees of acidity]
Próbka kontrolna (0 h) / Control trial	5,96 ± 0,03 ^a	3,86 ± 0,06 ^a
KM1	3,94 ± 0,01 ^b	14,94 ± 0,04 ^b
KM2	3,99 ± 0,03 ^b	14,8 ± 0,07 ^b
KM3	3,96 ± 0,03 ^b	14,84 ± 0,04 ^b

Objaśnienia: / Explanatory notes:

średnia + SEM / average + SEM; n = 3;

a, b – wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie, $p < 0,05$ / values in the columns and denoted by different letters differ statistical significantly, $p < 0.05$.

Stwierdzono statystycznie istotne różnice pod względem poziomu ukwaszenia pomiędzy zakwasami przygotowanymi z użyciem poszczególnych mieszanych kultur starterowych. Na podstawie przeprowadzonych ocen i analiz uznano również, że największą zdolnością kompleksowej poprawy cech zakwasów owsianych charakteryzuje się kultura KM1, której przydatność do otrzymywania pieczywa pszennego z udziałem mąki owsianej określono w próbnym wypiekach.

Strata piecowa i objętość wypieków zwiększały się wraz ze zmniejszaniem udziału zakwasu owsianego oraz zwiększaniem ilości mąki pszennej w cieście (tab. 5). Warianty wypieku: A i B oraz C i D nie różniły się istotnie pod względem stopnia ukwaszenia. Poszczególne warianty wypieków nie różniły się między sobą pod względem wilgotności (tab. 5). Wyniki punktowej oceny sensorycznej poszczególnych wariantów wypieków według kryteriów normy PN-A-74108:1996 [26] przedstawiono w tab. 6. Podczas oceny nie brano pod uwagę wskaźników fizykochemicznych (do sumy uzyskanych punktów dodano 8 jako ekwiwalent punktów przypadających na wskaźniki fizykochemiczne).

Tabela 5

Wyniki oceny jakości pieczywa różnych wariantów przygotowanych z kulturą starterową KM1.
Quality assessment results of different variants of breads made using KM1 starter culture.

Wskaźniki jakości Quality indicators	Wariant wypieku / Variant of baked breads:			
	A	B	C	D
Upiek / Baking loss [%]	10,3 ± 0,1 ^a	12,5 ± 0,03 ^b	13,2 ± 0,05 ^c	15 ± 0,11 ^d
Objętość / Volume V ₁₀₀ [cm ³]	244,9 ± 2,5 ^a	339,7 ± 3 ^b	517,6 ± 5 ^c	577,5 ± 4,5 ^d
Wilgotność miększu Moisture of crumb [%]	42 ± 1 ^a	42 ± 1 ^a	43 ± 1 ^a	43 ± 1 ^a
pH	3,63 ± 0,05 ^a	3,67 ± 0,02 ^a	3,89 ± 0,06 ^b	3,94 ± 0,02 ^b
Kwasowość / Titratable acidity [°kwasowości] / [degrees of acidity]	5,06 ± 0,1 ^a	4,98 ± 0,05 ^a	3,46 ± 0,13 ^b	3,36 ± 0,11 ^b

Objaśnienia: / Explanatory notes:

średnia + SEM / average + SEM; n = 3;

a, b, c – wartości w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie, p < 0,05 / values in the rows and denoted by different letters differ statistically significantly, p < 0.05.

Tabela 6

Ocena sensoryczna poszczególnych wariantów wypieków wg PN-A-74108:1996.

Sensory evaluation of individual variants of baked breads according to PN-A-74108:1996.

Cecha / Feature	Wariant wypieku / Variant of baked breads			
	A	B	C	D
Wygląd zewnętrzny / External appearance	-35	0	4	5
Skórka – barwa / Crust – colour	0	2	3	3
Skórka – grubość / Crust – thickness	0	4	4	4
Skórka – pozostałe cechy / Crust – other features	0	0	4	4
Miękisz – elastyczność / Crumb – elasticity	-35	3	4	4
Miękisz – porowatość / Crumb – porosity	-35	0	3	3
Miękisz – pozostałe cechy / Crumb – other features	-35	2	3	3
Smak i zapach / Taste and smell	0	6	6	6
Suma punktów (+8) / Points in total (+8)	-132	25	39	40
Klasa jakości / Quality class	-	IV	I	I

W toku próbnych wypieków przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy nie uzyskano pieczywa o 100-procentowej zawartości mąki owsianej, które charakteryzowałyby się zadowalającą jakością (wariant A). Wykazano, że poprzez zastosowanie odpowiednio skomponowanej kultury starterowej (KM1) można otrzymać pieczywo o dobrej jakości, które zawiera 50 % mąki owsianej razowej w stosunku do całości masy mąki użytej do sporządzenia ciasta (wariant B – IV klasa jakości pieczywa według kryteriów PN-A-74108-1996 [26]).

Taki sam udział mąki owsianej określili Flander i wsp. [8] poprzez dodanie znacznej ilości glutenu witalnego (15 % w stosunku do ogólnej masy mąki) i drastyczne zwiększenie udziału wody w cieście (91,5 g na 100 g mąki ogółem). Pieczywo o takiej samej zawartości mąki owsianej, jak w doświadczeniach wymienionych autorów, uzyskano w niniejszej pracy – bez dodatku glutenu witalnego oraz przy udziale wody w cieście wynoszącym 61,7 g. Podobnie Kawka i wsp. [17, 18] otrzymali pieczywo dobrej jakości, w którym surowcem były ukwaszone otręby owsiane. Ze względu na różnice w zastosowanym surowcu i metodach oceny trudno porównać pieczywo otrzymane w poszczególnych pracach badawczych [8, 13, 15, 16, 17, 18, 32]. W niniejszej pracy zmniejszenie zawartości mąki owsianej razowej do 30 % w stosunku do masy mąki ogółem powodowało poprawę jakości wypieków. Pieczywo uzyskane w ten sposób (wariant C) zostało zaklasyfikowane do I klasy jakościowej według PN-A-74108-1996 [26] oraz charakteryzowało się delikatniejszym smakiem (aczkolwiek również wyraźnym i charakterystycznym) niż wypieki wykonane według wariantu B. Dodatek glutenu witalnego w ilości 5 % do ciasta o zawartości 30 % mąki owsianej razowej w stosunku do mąki ogółem (wariant D) nie powodował znaczących zmian w wypiekach w stosunku do wariantu C (z wyjątkiem nieznacznego zwiększenia ich objętości). Można zatem stwierdzić, że zastosowanie kultur starterowych składających się z autochtonicznych szczepów bakterii fermentacji mlekowej pozwala na zwiększenie udziału mąki owsianej w pieczywie bez stosowania dodatków polepszających.

Wnioski

1. Opracowano mieszaną bakteryjną kulturę starterową, której zastosowanie umożliwia otrzymanie bardzo dobrej jakości pieczywa z 30-procentowym udziałem mąki owsianej razowej oraz dobrej jakości pieczywa z 50-procentowym udziałem mąki owsianej, bez zastosowania dodatków polepszających, takich jak gluten witalny lub preparaty enzymatyczne.
2. Izolacja i selekcja bakterii fermentacji mlekowej z naturalnie fermentujących zakwasów piekarskich, uzyskanych ze zbóż niechlebowych (np. z mąki owsianej), jest sposobem na otrzymanie efektywnie działających kultur starterowych w określonym środowisku.

3. Zastosowanie mieszanych kultur starterowych wpływa na poprawę jakości mikrobiologicznej zakwasów (ograniczenie lub wyeliminowanie obecności pleśni) oraz korzystnie wpływa na jakość pieczywa.

Badania zrealizowano w ramach projektu „Ekologiczne metody produkcji pieczywa i produktów zbożowych oraz metody wydłużania trwałości i świeżości parametrów przechowalniczych tych wyrobów” – zgodnie z decyzją Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (decyzja nr RRre-029-28-25/11(39) oraz tematu prowadzonego w ramach działalności statutowej IBPRS.

Literatura


- [1] Bartnikowska E., Lange E.: Znaczenie dietetyczne przetworów owsianych, ich wpływ na stężenie cholesterolu w osoczu oraz poposiłkową glikemię. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2001, **1** (22), 18-35.
- [2] Bartnikowska E., Lange E., Rakowska M.: Ziarno owsa – niedocenione źródło składników odżywczych i biologicznie czynnych. Część I. Ogólna charakterystyka owsa. Białka, tłuszcze. *Biul. IHiAR*, 2000, **215**, 209-221.
- [3] Bartnikowska E., Lange E., Rakowska M.: Ziarno owsa – niedocenione źródło składników odżywczych i biologicznie czynnych. Część II. Polisacharydy i włókno pokarmowe, składniki mineralne i witaminy. *Biul. IHiAR*, 2000, **215**, 223-237.
- [4] Bering S., Suchdev S., Sjøtø L., Berggren A., Tetens I., Bukhave K.: A lactic acid-fermented oat gruel increases non-haem iron absorption from a phytate-rich meal in healthy women of childbearing age. *Br. J. Nutr.*, 2006, **96**, 80-85.
- [5] Brümmer J.M., Morgenstern G., Neumann H.: Herstellung von Hafer-, Gerste-, Mais-, Reis-, Hirse- und Buchweizenbrot. *Getreide, Mehl und Brot*, 1988, **5**, 153-158.
- [6] Degutye-Fomins L., Sontag-Strohm T., Salovaara H.: Oat bran fermentation by rye sourdough. *Cereal Chem.*, 2002, **79**, 345-348.
- [7] De Vuyst L., Vancanneyt M.: Biodiversity and identification of sourdough lactic acid bacteria. *Food Microbiol.*, 2007, **24**, 120-127.
- [8] Flander L., Salmenkallio-Marttila M., Suortti T., Autio K.: Optimization of ingredients and baking process for improved wholemeal oat bread quality. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2006, **40**, (5), 860-870.
- [9] Forssell P., Shamek S., Härkönen H., Poutanen K.: Effects of native and enzymatically hydrolysed soya and oat lecithins in starch phase transitions and bread baking. *J. Sci. Food Agric.*, 1998, **76**, 31-38.
- [10] Gänzle M.G.: Mikrobiologie des Sauerteiges. In: *Handbuch Sauerteig*. Eds. M.J. Brandt and M.G. Gänzle. Behr's Verlag, Hamburg, 2005, pp. 77-108.
- [11] Gąsiorowski H. (Red.): *Owies. Chemia i technologia*. PWRiL, Poznań 1995.
- [12] Gibiński M., Gumul D., Korus J.: Prozdrowotne właściwości owsa i produktów owsianych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **4** (45), 49-60.
- [13] Gibiński M., Gambuś H., Nowakowski K., Mickowska B., Pastuszka D., Augustyn G., Sabat R.: Wykorzystanie mąki owsianej – produktu ubocznego przy produkcji koncentratu z owsa w piekarstwie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **3** (70), 56-75.
- [14] Gormley T.R., Morrissey A.: A note on the evaluation of wheaten breads containing oat flour or oat flakes. *Irish J. Agric. Food Res.*, 1993, **32**, 205-209.

- [15] Hüttner E.K., Dal Bello F., Arendt E.K.: Identification of lactic acid bacteria isolated from oat sourdoughs and investigation into their potential for the improvement of oat bread quality. *Eur. Food Res. Technol.*, 2010, **230** (6), 849-857.
- [16] Kawka A., Rausch P., Budna A.: Startery fermentacji w produkcji pieczywa pszenno-owsianego. *Nauka Przyr. Technol.*, 2010, **4**, 2.
- [17] Kawka A., Górecka D.: Porównanie składu chemicznego pieczywa pszenno-owsianego i pszenno-jęczmiennego z udziałem zakwasów fermentowanych starterem LV2. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **3** (70), 44-55.
- [18] Kawka A., Górecka D.: Porównanie składu chemicznego pieczywa pszenno-owsianego i pszenno-jęczmiennego z udziałem zakwasów fermentowanych starterem LV1. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009, **42**, 288-293.
- [19] Kawka A.: Współczesne trendy w produkcji piekarskiej – wykorzystanie owsa i jęczmienia jako zbóż niechlebowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **3** (70), 25-43.
- [20] McKechnie R.: Oat products in bakery foods. *Cereal Foods World*, 1983, **28**, 635-637.
- [21] Krishnan P., Chang K., Brown G.: Effect of commercial oat bran on the characteristics and composition of bread. *Cereal Chem.*, 1987, **64**, 55-58.
- [22] Oomah B.D.: Baking and related properties of wheat–oat composite flours. *Cereal Chem.*, 1983, **60**, 220-225.
- [23] Oomah B.D., Lefkovich L.P.: Optimal oxidant requirement of wheat – oat composite flours. *Nahrung*, 1988, **32** (6) 527-538.
- [24] Piasecka-Józwiak K., Chabłowska B., Słowik E., Rozmierska J., Stecka K.: Zastosowanie kultur starterowych (wyselekcjonowanych szczepów bakterii mlekowych) do poprawy jakości pieczywa mieszanego i żytniego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1** (46) Supl., 100-112.
- [25] PN-A-74100:1992. Półprodukty piekarskie. Metody badań.
- [26] PN-A-74108:1996. Pieczywo. Metody badań.
- [27] PN-EN ISO 7218:1998. Mikrobiologia żywności i pasz. Ogólne wymagania i zasady badań mikrobiologicznych.
- [28] PN-EN ISO 7954:1999. Mikrobiologia. Ogólne zasady oznaczania drożdży i pleśni. Metoda płytkowa w 25 °C.
- [29] PN-EN ISO 6887-1:2000. Mikrobiologia żywności i pasz. Przygotowanie próbek, zawiesiny wyjściowej i rozcieńczeń dziesięciokrotnych do badań mikrobiologicznych. Ogólne zasady przygotowania zawiesiny wyjściowej i rozcieńczeń dziesięciokrotnych.
- [30] PN-ISO 15214:2002. Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby mezofilnych bakterii fermentacji mlekowej. Metoda płytkowa w temperaturze 30 °C.
- [31] Scheirlinck I., van der Moulen R., van Schoot A., Vancanneyt M., de Vuyst L., Vandamme P., Huys G.: Influence of geographical origin and flour type on diversity of lactic acid bacteria in traditional Belgian sourdough. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2007, 6262-6269.
- [32] Wolska P., Ceglińska A., Rudzińska A.: Wpływ dodatku produktów owsianych na jakość pieczywa pszenne. *Nauka Przyr. Technol.*, 2009, **3** (4).
- [33] Zhang D.C., Moore W.R., Doehlert D.C.: Effects of oat grain hydrothermal treatments on wheat-oat flour dough properties and bread baking quality. *Cereal Chem.*, 1998, **75**, 602-605.

APPLYING LACTIC ACIDS BACTERIA STARTER CULTURES TO PRODUCE BREAD WITH HIGH CONTENT OF OAT FLOUR

Summary

The objective of the research study was to produce oat breads, containing a high amount of wholemeal oat flour and showing a proper sensory quality, by means of applying some selected starter cultures. Eleven strains of lactic acid bacteria (LAB), occurring naturally in organic wholemeal oat flour, were isolated. Among the isolated strains, six strains belonged to *Lactobacillus plantarum* species, two strains to *Pediococcus acidilactici*, two strains to *Pediococcus pentosaceus*, and one strain belonged to *Leuconostoc mesenteroides* species. The suitability of the isolated LAB for making baker's starter cultures was determined based on the results of assessing the following: capability of growing at various temperatures, quantity of synthesized lactic acid and acetic acid, and individual ability of each LAB strain to modify the fermentation process and to positively impact sensory qualities of sourdough. From among the LAB strains selected, three mixed starter cultures were prepared; they varied in the number of strains and in the strain composition. A mixed starter culture, characterized by the capability of inhibiting mould growth in oat sourdough, was added to the baked experimental products; this started culture consisted of: *L. plantarum* KKP 1797, *L. plantarum* KKP 1803, *P. pentosaceus* KKP 1804, *P. acidilactici* KKP 1805, and *L. mesenteroides* KKP 1807. Four experimental variants of wheat-oats bread were prepared using the sourdough produced with the application of the starter culture made; the sourdoughs used to make the four bread variants differed in the content of wholemeal oat flour. The bread containing 30 % of wholemeal oat flour in the sourdough was characterized by such a volume and sensory quality that it was possible to classify it into the first quality class according to PN-A-74108:1996.

Key words: lactic acid bacteria, starter cultures, sourdough, oat bread 

PAULINA PAWŁOWSKA, ANNA DIOWKSZ, EDYTA KORDIALIK-BOGACKA

BEZGLUTENOWY SŁÓD OWSIANY JAKO SUROWIEC BROWARNICZY

Streszczenie

Dokonano oceny przydatności słodów owsianych do celów browarniczych, jako surowca spełniającego kryterium bezglutenowości, w odniesieniu do wymagań stawianych słodom jęczmiennym. Celem przeprowadzonych badań było porównanie jakości słodów produkowanych z ziarna owsa w skali laboratoryjnej ze słodami owsianymi wyprodukowanymi w mikrosłodowni w skali półtechnicznej. Przeprowadzone analizy wykazały niższą jakość słodów i brzeczek owsianych w porównaniu z tradycyjnym surowcem, jakim są słody i brzezki jęczmienne. Brzezki sporządzone ze słodów otrzymanych w mikrosłodowni wykazywały parametry jakościowe lepsze niż ze słodów laboratoryjnych. Słody z mikrosłodowni wykazywały ekstraktywność na poziomie 31,16 %. Uzyskano relatywnie niską wartość lepkości wynoszącą 1,68 mPa·s. Barwa brzeczek wynosiła 5,0 j. EBC, natomiast pH 6,09. Otrzymany słód charakteryzował się małą aktywnością enzymatyczną. Siła diastatyczna kształtowała się na poziomie 107,2 j. W-K, natomiast liczba Kolbacha wyniosła 28,44 %. Lepsze wartości technologiczne słodów owsianych otrzymanych w skali półtechnicznej wskazują na niedoskonałości skali laboratoryjnej. Nienormatywne cechy słodów i brzeczek owsianych wskazują na konieczność modyfikacji procesu moczenia i kiełkowania ziarna oraz suszenia i zacierania słodów owsianych głównie w celu zwiększenia ekstraktywności słodów.

Słowa kluczowe: owies, słód, piwo, dieta bezglutenowa, celiakia

Wprowadzenie

Żywność specjalnego przeznaczenia stanowi znaczący segment rynku i nadal się rozwija. Wciąż jednak zaprojektowanie produktu bezpiecznego dla osób o szczególnych wymaganiach żywieniowych i jednocześnie atrakcyjnego sensorycznie stanowi wyzwanie dla producentów żywności.

W kontekście żywności bezglutenowej zrewidowania wymagają poglądy na spożywanie przetworów z ziarna owsa [3, 14, 27]. W badaniach klinicznych dowiedziono bowiem bezpieczeństwa stosowania tych przetworów przez osoby z celiakią, czyli

nietolerujące frakcji prolamin występujących w ziarnie pszenicy, jęczmienia i żyta [2, 11, 26]. Potwierdzenie możliwości włączenia ziarna owsa, uznawanego wcześniej za zboże glutenowe, do diety osób z celiakią stworzyło nowe możliwości jej urozmaicenia [6, 7, 8, 24].

Jedną z możliwości jest wykorzystanie ziarna owsa jako zamiennika jęczmienia w produkcji piwa. Choć piwo nie jest podstawowym i niezbędnym składnikiem diety, to włączenie go do jadłospisu może znacznie poprawić komfort życia. Dotyczy to głównie osób, u których nietolerancja glutenu zdiagnozowana została dopiero w wieku dorosłym, kiedy to funkcjonują już określone nawyki żywieniowe. Znacznie łatwiej jest bowiem stosować się do wymagań rygorystycznej diety, mając możliwość korzystania z zamienników określonych produktów, które uwzględniają specyficzne restrykcje żywieniowe. Choć niektórzy autorzy podają, że prolaminy ziarna jęczmienia są w dużym stopniu usuwane z piwa głównie podczas filtracji zacieru i stabilizacji piwa [1], to jedynie użycie surowca bezglutenowego gwarantuje bezpieczeństwo produktu dla osób z celiakią.

Piwo bezglutenowe może stać się także składnikiem diety o korzystnych walorach zdrowotnych z uwagi na dużą zawartość β -glukanów pochodzących z ziarna owsa. Dieta bezglutenowa uboga jest we włókno pokarmowe, dlatego te składniki byłyby ważne dla osób z celiakią. Poza tym ziarniak owsa charakteryzuje się bogatym składem witamin, soli mineralnych oraz związków polifenolowych.

Piwo produkowane ze słodu owsianego może być także szansą dla producentów żywności na wprowadzenie innowacyjnego, niszowego produktu, szczególnie dla małych regionalnych browarów, zwłaszcza że według najnowszych danych około 2 % społeczeństwa cierpi na nietolerancję glutenu [12].

Pod względem technologicznym modyfikacji wymagają poszczególne etapy procesu, jednak wyposażenie linii produkcyjnej jest identyczne jak w standardowym browarze. Jedyną niedogodność stanowi konieczność zapewnienia osobnej linii produkcyjnej piwa owsianego, gwarantującej wyeliminowanie zanieczyszczenia jęczmieniem [25].

Ziarno owsa nie jest typowym surowcem browarniczym. Trudności przy jego przerobieniu na piwo wynikać mogą przede wszystkim z charakterystycznego składu chemicznego ziarniaków. Wysoka zawartość tłuszczu i białek [4] może powodować problemy przy przerobieniu na słód, a także skracać przydatność do spożycia. Ponadto ziarno owsa zawiera dużą ilość związków polifenolowych [4], które nadają produktom owsianym gorzki posmak. Duża zawartość β -glukanów może niekorzystnie wpływać na proces filtracji i cechy sensoryczne produktu [5]. Jest oczywiste, że jakość owsa słodów owsianych w odniesieniu do produkcji piwa nigdy nie będzie równała się jakości jęczmienia słodów jęczmiennych od stuleci udoskonalanych w kierunku przydatno-

ści w browarnictwie. Jednak uważa się, że piwo można uzyskać niemal z każdej odmiany zboża pod warunkiem odpowiedniej modyfikacji technologii browarniczej [10].

Celem badań było porównanie jakości słodu owsianego otrzymanego w skali laboratoryjnej ze sładem otrzymanym w skali półtechnicznej według standardów stosowanych przy ocenie sładów jęczmiennych typu pilzneńskiego.

Material i metody badań

W badaniach użyto ziarna owsa odmiany Sławko, pochodzącego z Hodowli Roślin Strzelce (Grupa IHAR).

Słód owsiany otrzymywano według schematu uwzględniającego parametry optymalne dla słodowania owsa, wyznaczone w poprzednim etapie badań [13]. Najlepsze cechy sładów owsianych uzyskano w wyniku prowadzenia kiełkowania w temp. 14 °C oraz moczenia w ciągu 9 h i kiełkowania w ciągu 5 dni. Proces moczenia zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w mikroślodowni obejmował: moczenie pod wodą przez 4 h, moczenie w powietrzu w ciągu 2 h oraz moczenie pod wodą przez 3 h. Czas kiełkowania wynosił 120 h.

Zrezygnowano z sortowania ziarna w sortowniku przeznaczonym dla jęczmienia ze względu na odmienną geometrię i wymiary ziaren owsa, które są znacznie drobniejsze oraz węższe i większa część z nich przedostaje się na dolne sito. Przeznaczenie do procesu słodowania ziaren jedynie z sit 2,8 i 2,5 mm nie byłoby korzystne ekonomicznie. Przed poddaniem ziarna procesowi moczenia przesiewano je w sortowniku Vogla i odrzucano jedynie zanieczyszczenia oraz najmniejsze ziarniaki znajdujące się na dnie sita. Zawartość ziaren znajdujących się na sitach: 2,8 × 2,5 mm, 2,5 × 2,5 mm, oraz 2,2 × 2,5 mm wynosiła odpowiednio: 10,0; 46,1 i 24,9 %. Energia kiełkowania ziarna owsa odmiany Sławko wyniosła 83,07 ± 5,04 %.

Różnice pomiędzy prowadzeniem słodowania w skali laboratoryjnej i mikroślodowni to masa próby poddanej słodowaniu, sposób utrzymywania wilgotności ziarna na możliwie stałym poziomie, jak również proces suszenia. Schematy suszenia w przedstawionych dwóch sposobach prowadzenia procesu wynikają z charakterystyki zastosowanych urządzeń. Zastosowany w skali laboratoryjnej piec uniemożliwił zadanie precyzyjnych wartości temperatury, natomiast schemat zastosowany w mikroślodowni jest standardowym procesem stosowanym w mikroślodowni Soufflet.

W skali laboratoryjnej owies w ilości 300 g poddawano dwukrotnemu myciu w 900 ml wody, a następnie słodowaniu. Moczenie pod wodą wykonywano w zlewkach o pojemności 2 dm³, zalewając je 900 ml wody wodociągowej do osiągnięcia wilgotności około 44 %. Moczenie w powietrzu oraz kiełkowanie prowadzono na kiełkownikach umieszczonych w szafie termostatycznej w temperaturze 14 °C. Podczas moczenia ziarno przewietrzano w odstępach godzinnych. W czasie kiełkowania ziarno zraszano wodą i przewietrzano trzykrotnie w ciągu doby. Ilość dostarczanej wody

w ciągu jednego zraszania wynosiła ok. 4,0 dm³ na 300 g ziarna. Po zakończeniu kiełkowania mokry sład suszono w ciągu 14 h w temp. 50 °C, a następnie w temp. 60 °C w ciągu 6 h przy użyciu pieca POLIN. Wyszuszony sład odkiełkowano ręcznie na gorąco.

Podczas otrzymywania sładu przy wykorzystaniu urządzeń mikrosłodowni Soufflet zastosowano identyczny schemat moczenia i kiełkowania. Ilość ziarna obejmująca jeden wsad stanowiła 8 pojemników 1-kilogramowych. Po procesie moczenia wilgotność ziarna wynosiła około 44 %. Wówczas pojemniki przenoszono do kiełkownika i pozostawiano na 120 h, kontrolując wilgotność jednorazowo w ciągu doby. Obieg wody w urządzeniu pozwolił zachować wilgotność na stałym poziomie. Suszenie wykonywano w suszarce stanowiącej kolejne urządzenie standardowego wyposażenia mikrosłodowni. Zastosowano następujący schemat suszenia [temp./czas]: 55 °C/10,5 h; 55 → 60 °C/0,5 h; 60 °C/1,5 h; 60 → 70 °C/0,5 h; 70 °C/1,0 h; 70 → 80 °C/0,5 h; 80 °C /2,5 h; 80 → 84 °C/0,5 h; 84 °C/1,5 h.

Ostudzony sład pozbawiano korzonków zarodkowych w odkiełkowniku.

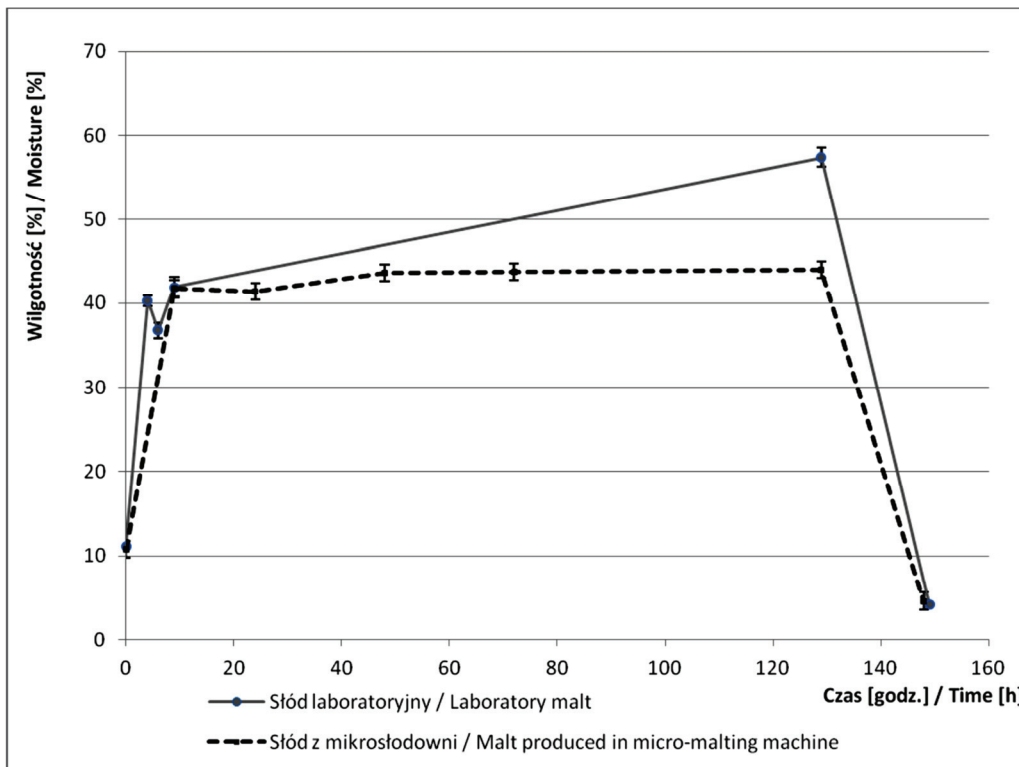
Analizę jakości sładu oraz przygotowanie brzeczek wykonywano zgodnie PN-A-79083-6:1998 [19]. Oznaczano wybrane parametry sładu i brzeczek.

Wilgotność sładu oznaczano zgodnie z PN-A-79083-5:1998 [18], a pH zacieru i breczki wg PN-A-79083-12:1998 [17]. Ekstraktywność breczki, czyli zawartość ekstraktu w 100 g suchego sładu, czas scukrzania oraz klarowność breczki oznaczano zgodnie z PN-A-79083-6:1998 [19]. Barwę breczki określano według PN-A-79083-8:1998 [21]. Dokonywano wzrokowego porównania barwy breczki z trwałymi wzorcami barw, według skali EBC, za pomocą neokomparatora Helliga i kuwety o grubości warstwy 25 mm. Lepkość breczki oznaczano zgodnie z PN-A-79083-7:1998 [20] przy użyciu wiskozymetru Höpplera. Siłę diastatyczną oznaczano wg PN-A-79083-10:1998 [16]. Zawartość białka ogólnego, azotu rozpuszczalnego i obliczenie liczby Kolbacha wykonywano zgodnie z PN-A-79083-9:2008 [22]. Do przeliczenia zawartości azotu na białko zastosowano przelicznik 6,25. Oznaczano także wolny azot aminowy według PN-A-79093-11:2000 [23]. Do pomiaru absorbancji próby przy długości fali $\lambda = 570$ nm użyto spektrofotometru Cecil CE2041.

Wyniki i dyskusja

Po procesie moczenia uzyskano zbliżone wartości wilgotności ziarna zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w mikrosłodowni (rys. 1). Dalszy przebieg procesu znacząco różnił się w obydwu przypadkach. Podczas słodowania z użyciem kiełkowników wilgotność ziarna stale wzrastała aż do zakończenia kiełkowania. Powodem była niedostateczna wilgotność powietrza powodująca przesuszenie wierzchniej warstwy słodowanego ziarna owsa i wymuszająca okresowe zraszanie. Proces prowadzony w mi-

krosłodowni wykazywał stałą zawartość wilgoci aż do zakończenia kiełkowania i umożliwiał utrzymanie identycznej wilgotności ziarna w całej objętości.



Rys. 1. Przebieg procesu słodowania, $n = 3$, ($\bar{x} \pm s / SD$).

Fig. 1. The course of malting process, $n = 3$, ($\bar{x} \pm s / SD$).

Ze względu na dużą bezwładność temperaturową urządzenia stosowanego do suszenia słodów otrzymanych w laboratorium zastosowano niższe temperatury, w celu wyeliminowania niebezpieczeństwa inaktywacji enzymów w wyniku wahań temperatury wewnątrz urządzenia.

Po przeanalizowaniu wyników badań (tab. 1) można stwierdzić, że proces suszenia pod względem eliminacji wody z mokrych słodów przebiegł prawidłowo. Wilgotność słodów wyprodukowanych w mikrośłodowni jedynie nieznacznie przewyższała normatywną dopuszczalną wilgotność dla słodów jęczmiennych. Ekstraktywność słodu wyprodukowanego w laboratorium wyniosła 38,08 %, natomiast słodu z mikrośłodowni 31,16 %. Są to bardzo niskie wartości w odniesieniu do danych literaturowych

Tabela 1

Parametry jakościowe słodów owsianych oraz wymagania dotyczące siodu jęczmiennego pilzneńskiego klasy I.

Quality parameters of oat malts and requirements ref. to 1st class Pilsen malt.

Parametr Parameter	Słód owsiany / Oat malt		Wymagania dla siodu jęczmiennego pilzneńskiego klasy I Requirements for 1 st class Pilsen malt
	Słód otrzymany w skali laboratoryjnej Malt produced on labo- ratory-scale	Słód otrzymany w mikroślodowni Malt produced in micro-malting machine	
Wilgotność / Humidity [%]	4,18 ± 0,33	4,59 ± 0,21	<4,5
Ekstraktywność siodu Extractivity of malt [%]	38,08 ± 0,70	31,16 ± 0,59	<79,5
Barwa / Colour [j. EBC/ EBC units]	6,5 ± 0,5	5,0 ± 0,00	<3,5
pH / pH value	6,32 ± 0,03	6,09 ± 0,01	<5,9
Lepkość / Viscosity [mPa·s]	1,85 ± 0,02	1,68 ± 0,02	<1,67
Klarowność [j. EBC] Clarity [EBC units]	mętna (>100)	12,3 ± 0,58	klarowna lub opalizująca
Białko ogółem w siodzie Total Protein in malt [%]	13,00 ± 0,65	12,79 ± 0,29	<11,3
Azot rozpuszczalny [mg/100 g s.s.] Soluble Nitrogen [mg/100 g d.m.]	693,08 ± 23,16	582,22 ± 15,39	630÷800
Liczba Kolbacha Kolbach Index [%]	33,0 ± 2,34	28,44 ± 1,12	35÷45
Wolny azot aminowy [mg/100 g s.s.] Free Amino Nitrogen [mg/100 g d.m.]	83,03 ± 7,05	93,34 ± 8,67	-
Czas scukrzania Saccharifiction [min]	zacier nie scukrzył się	15-20	<15
Siła diastatyczna [j. WK] Diastatic Power [WK units]	63,5 ± 2,77	107,2 ± 7,82	>240

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean valuse ± standard dewviation; n=3.

wskazujących na ekstraktywność około 62 % [9] oraz 63,9 - 70,9 % w przypadku sładów owsianych otrzymanych w najbardziej zbliżonych warunkach [5]. Większa ekstraktywność sładów laboratoryjnych nie świadczy jednoznacznie o lepszej jakości brzezki. Ekstraktywność większa średnio o 7 % związana była z dużym zmętnieniem, a w konsekwencji z niemożnością pomiaru klarowności ze względu na ograniczony zakres pomiarowy nefelometru. Brzezki o tak dużym zmętnieniu nie można traktować jako półproduktu o zadowalającej jakości dla celów browarniczych, ze względu na spodziewane niekorzystne cechy sensoryczne gotowego produktu. Brzezka sporządzona ze sładów „laboratoryjnych” charakteryzowała się dużą lepkością wynoszącą 1,85 mPa·s. Konsekwencją dużej lepkości zacieru są problemy przy jego filtracji, a w następstwie zmniejszenie wydajności procesu pozyskiwania brzezki wyrażonej w postaci mniejszej wartości ekstraktywności sładu. Barwa brzeczek owsianych była ciemniejsza od typowych brzeczek jęczmiennych. Uzyskano jednak brzezki o barwie relatywnie jasnej w odniesieniu do danych literaturowych, z których wynika, że barwa brzeczek owsianych zawiera się w granicach 5 - 9 j. EBC [9]. Ciemniejszą barwę brzezki można potraktować jako charakterystyczną dla sładów owsianych. Podwyższona wartość pH w stosunku do wartości optymalnych dla procesu zacierania wskazuje na konieczność korekty tej wartości. Korzystniejsze pH = 6,09 oznaczono w brzeczkach sporządzonych ze sładów pochodzących z mikroślodowni. Kloś i wsp. [9] uzyskali zbliżoną wartość pH brzeczek z owsa wynoszącą 5,9. Także w tym przypadku brzezki miały pożądaną jaśniejszą barwę równą 5,0 j. EBC. Oznaczono ponadto zadowalającą lepkość – 1,68 mPa·s, co związane było ze znacznym skróceniem czasu spływu brzezki. Jest to wartość korzystniejsza w porównaniu z danymi literaturowymi dotyczącymi brzeczek owsianych, których lepkość wahała się w granicach 1,72 - 1,81 mPa·s w odniesieniu do brzeczek jęczmiennych o lepkości 1,55 mPa·s [9]. Natomiast Hübner i wsp. [5] podają zakres 1,65 - 1,70 mPa·s.

Słody owsiane charakteryzują się niską aktywnością enzymatyczną. Dotyczy to zarówno amylaz, jak i enzymów proteolitycznych. Pomimo dość wysokiej zawartości białka ogólnego, charakterystycznego dla owsa, stosunkowo niewielka jego ilość przeszła do roztworu. Wartości 693,08 mg/100g s.s. oraz 582,22 mg/100 g s.s. oscylują wokół dolnej granicy wymaganej dla sładu jęczmiennego. Świadczy to o małym rozluźnieniu proteolitycznym ziarna. Potwierdzeniem jest wartość liczby Kolbacha. Wartości poniżej 35 % wskazują na niedostateczny stopień hydrolizy enzymatycznej białek. Może mieć to niekorzystny wpływ na przebieg procesu fermentacji ze względu na zbyt małą zawartość związków azotowych w brzezce, które niezbędne są do rozwoju drożdży. Kloś i wsp. [5] oznaczyli zawartość azotu rozpuszczalnego na poziomie 930 - 1067 mg/100 g s.s., natomiast liczbę Kolbacha odpowiednio 37 i 30 %, podczas gdy liczba Kolbacha sładu jęczmiennego wyniosła 34 %. Zawartość azotu rozpuszczalnego w brzeczkach z owsa otrzymanych przez Hübner i wsp. zawierała się w granicach 555

- 643 mg/100 g s.s. [5]. Przejawem aktywności enzymów amyloolitycznych jest siła diastatyczna. Peterson [15] wykazał niską siłę diastatyczną słodów owsianych w granicach 29 - 43 °ASBC. Bardzo niskie wartości siły diastatycznej słodów owsianych spowodowały brak scukrzania zaciera otrzymanego ze słodu laboratoryjnego oraz dość długi czas scukrzania słodów wyprodukowanych w mikrośłodowni. Mała aktywność amyloolityczna słodów owsianych może wynikać z technologii ich pozyskiwania oraz z niedobrańtemperatury optymalnej dla tej aktywności – w przedziale temperatur stosowanych w metodzie kongresowego zacierania.

Wnioski

1. Przy projektowaniu procesu słodowania znacznie korzystniejsze wyniki uzyskuje się w próbach przeprowadzonych w skali półtechnicznej. Zastosowanie mikrośłodowni umożliwia uzyskanie próby wyrównanej o odpowiedniej ściśle określonej wilgotności, a w konsekwencji o lepszym stopniu rozluźnienia.
2. Słód owsiany otrzymany w mikrośłodowni charakteryzował się lepszą jakością od słodu otrzymanego w laboratorium z wykorzystaniem kielkowników. Nie dorównuje on jednak parametrom jakościowym słodów jęczmiennych. Niższa przydatność słodownicza ziarna owsa jest jednak rezultatem spodziewanym.
3. Niedostateczna ekstraktywność słodów owsianych, jak również mała aktywność enzymatyczna wskazują na konieczność odpowiedniej modyfikacji procesu słodowania ziarna, suszenia i zacierania. Doboru wymaga zarówno profil temperaturowy, czas trwania poszczególnych przerw na działanie enzymów, jak również ustalenie optymalnego stosunku śruta : woda.
4. Analiza słodów z niekonwencjonalnego surowca, jakim jest owies, przeprowadzona zgodnie z metodą kongresową przeznaczoną dla tradycyjnych słodów jęczmiennych, pozwala odnieść charakterystykę surowca do wymagań standardowych surowców browarniczych. Na tej podstawie można wnioskować o kierunkach optymalizacji kolejnych etapów procesu technologicznego.

Badania przeprowadzono w ramach grantu MNiSW nr N N312 359539 „Fermentowane napoje owsiane jako bezglutenowa alternatywa dla piwa”.

Autorzy składają serdeczne podziękowania Hodowli Roślin Strzelce za zapewnienie materiału badawczego oraz Słodowni Soufflet w Poznaniu za udostępnienie mikrośłodowni.

Literatura

- [1] Čížková H., Dostálek P., Hochel I., Gabrovská D., Rysová J.: Beer – a nutritional support for coeliacs? 30 Kongres EBC, Praga, 2005, pp. 941-946.

- [2] Diowks A.: Piwa bezglutenowe – oferta dla alergików. XI Szkoła Technologii Fermentacji, 2006, ss. 122-131.
- [3] Garsed K.; Scott, B.B.: Can oats be taken in a gluten-free diet? A systematic review. *Scand. J. Gastroenterol.*, 2007, **42**, 171-178.
- [4] Gibiński M.: β -glukany owsa jako składnik żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **2** (57), 15-29.
- [5] Hübner F., Arendt E.K.: Studies on the influence of germination conditions on protein breakdown in buckwheat and oats. *J. Inst. Brew.*, 2010, **116** (1), 3-13.
- [6] Janatuinen E.K., Kempainen T.A., Julkunen R.J. K., Kosma V.-M., Mäki M., Heikkinen M., Uusitupa M.I.J.: No harm from five year ingestion of oats in coeliac disease. *Int. J. Gastroenterol Hepatol.*, 2002, **50**, 332-335.
- [7] Janatuinen E.K., Kempainen T.A., Pikkarainen P.H., Holm K., Kosma V.-M., Uusitupa M.I.J., Mäki M., Julkunen R.J.K.: Lack of cellular and humoral immunological responses to oats in adults with coeliac disease. *Int. J. Gastroenterol. Hepatol.*, 2000, **46**, 327-331.
- [8] Janatuinen E.K., Pikkarainen P.H., Kempainen T.A., Kosma V.-M., Järvinen R.M.K., Uusitupa M. I.J., Julkunen, R.J.K.: A comparison of diets with and without oats in adults with celiac disease. *New Engl. J. Med.*, 1995, **333**, 1033-1037.
- [9] Klose C., Mauch A., Wunderlich S., Thiele F., Zarnkow M., Jacob F., Arendt E.K.: Brewing with 100% oat malt. *J. Inst. Brew.*, 2011, **117** (3), 411-421.
- [10] Kreisz S., Zarnkow M., Keßler M., Burberg F., Krahl M., Back W., Kurz T.: Beer and innovative (functional) drinks based on malted cereals and pseudo-cereals, 30 Kongres EBC, Praga, 2005, pp. 925-932.
- [11] Lohi S., Mustalahti K., Kaukinen K., Laurila K., Collin P., Lohi O., Bravi E., Gasparin M., Reunanen A., Mäki M.: Increasing prevalence of celiac disease over time. *Aliment. Pharmacol. Therapeut.*, 2007, **26** (9), 1217-1225.
- [12] Niewinski M.M.: Advances in celiac disease and gluten-free diet. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2008, **108**, 661-672.
- [13] Pawłowska P., Diowks A., Kordialik-Bogacka E., Ambroziak W.: Słodowanie owsa do produkcji piw bezglutenowych. *Mat. Konf. "Żywność projektowana"*. Wyd. Oddz. Małopolski PTTŻ, Kraków, 22-23 września 2011, część II, ss. 181-194.
- [14] Pawłowska P., Diowks A., Kordialik-Bogacka E.: State-of-the-art on incorporation of oats into a gluten-free diet. *Food Rev. Int.*, DOI:10.1080/87559129.2012.660715.
- [15] Peterson D.M.: Malting oats: Effects on chemical composition of hull-less and hulled genotypes. *Cer. Chem.*, 1998, **75** (2), 230-234.
- [16] PN-A-79083-10:1998. Słód browarny. Metody badań. Oznaczanie siły diastatycznej słodu.
- [17] PN-A-79083-12:1998. Słód browarny. Metody badań. Oznaczanie pH brzeczki laboratoryjnej.
- [18] PN-A-79083-5:1998. Słód browarny. Metody badań. Oznaczanie wilgotności.
- [19] PN-A-79083-6:1998. Słód browarny. Metody badań. Oznaczanie zawartości ekstraktu, różnicy zawartości ekstraktów, czasu scukrzania, czasu spływu brzeczki laboratoryjnej i klarowności.
- [20] PN-A-79083-7:1998. Słód browarny. Metody badań. Oznaczanie lepkości brzeczki laboratoryjnej.
- [21] PN-A-79083-8:1998. Słód browarny. Metody badań. Oznaczanie barwy brzeczki laboratoryjnej.
- [22] PN-A-79083-9:1998. Słód browarny. Metody badań. Oznaczanie zawartości białka ogólnego, azotu rozpuszczalnego i obliczanie liczby Kolbacha.
- [23] PN-A-79093-111:2000. Piwo. Metody badań – Oznaczanie zawartości azotu ogólnego i azotu wolnego aminowego.
- [24] Størsrud S., Hulthen L.R., Lenner, R.A.: Beneficial effects of oats in the gluten-free diet of adults with special reference to nutrient status, symptoms and subjective experiences. *Br. J. Nutr.*, 2003, **90**, 101-107.

- [25] Størsrud S., Malmheden Yman I., Lenner, R.A.: Gluten contamination in oat products and products naturally free from gluten. *Eur. Food Res. Tech.*, 2003, **217**, 481-485.
- [26] Thalacker R., Bossendorfer G., Birkenstock B.: The gluten content of beer. *Brauwelt Int.*, 2007, **5**, 322-328.
- [27] Thompson T.: Case problem: questions regarding the acceptability of buckwheat, amaranth, quinoa, and oats from a patient with celiac disease. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2001, **101**, 586-587.

GLUTEN-FREE OAT MALT AS BREWING RAW MATERIAL

S u m m a r y

The usefulness was assessed of oat malts used, for brewing purposes, as a raw material to meet the 'gluten-free' compositional criterion, with the reference to requirements for barley malts. The objective of the research study performed was to compare the quality of oat malts produced from oat grain on a laboratory scale with the oat malts produced in a micro-malting machine on a pilot-plant scale. The analyses carried out showed that the quality of both the oat malts and the oat worts was worse compared with the traditional raw material, i.e. with barley malts and barley worts. The worts made from malts produced in the micro-malting machine had better quality parameters than the worts from the laboratory-produced malts. The extractivity level of malts produced in the micro-malting machine was 31.16 %. A relatively low viscosity was received, it amounted to 1.68 mPa·s. The colour of worts was 5 ECB, and the pH value: 6.09. The malt produced was characterized by a low enzymatic activity. The diastatic power amounted to 107.2 WK, while the Kolbach index was 28.44 %. Better technological values of oat malts produced using the pilot-scale installation prove some imperfections of the laboratory-scale installation. The non-standard characteristics of oat malts and oat worts suggest that it is necessary to modify the grain soaking and germination processes as well as the drying and mashing of oat malts in order to increase the extractivity thereof.

Key words: oats, malt, beer, gluten-free diet, celiac disease 

ELŻBIETA RYTEL, AGNIESZKA NEMŚ, KLAUDIA KUŁAKOWSKA

WPLYW TEMPERATURY PODSUSZANIA NA ZAWARTOŚĆ GLIKOALKALOIDÓW I AZOTANÓW(V) PODCZAS LABORATORYJNEJ PRODUKCJI SUSZU Z ZIEMNIAKÓW GOTOWANYCH

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu różnych temperatur podsuszania, stosowanych podczas laboratoryjnej produkcji suszu z ziemniaków gotowanych, na zawartość glikoalkaloidów (α -chakoniny i α -solaniny) i azotanów(V) w próbach pobranych z poszczególnych etapów doświadczenia technologicznego.

Materiałem badawczym były ziemniaki pobierane bezpośrednio z przechowalni zakładu produkcyjnego. Z ziemniaków otrzymywano susz metodą laboratoryjną. Z każdego etapu produkcyjnego pobierano próby do oznaczeń laboratoryjnych, czyli: ziemniaki nieobrane, po obraniu, po blanszowaniu i schłodzeniu, po parowaniu oraz po wysuszeniu. Próby, oprócz ziemniaków wysuszonych, liofilizowano przy użyciu liofilizatora firmy Edwards. W ziemniakach, półproduktach, w produktach finalnych oraz w liofilizatych oznaczono suchą masę metodą suszarkową w temperaturze 102 °C. W gotowych i liofilizowanych produktach oznaczono zawartość azotanów(V) metodą kolorymetryczną, a zawartość α -solaniny i α -chakoniny metodą chromatografii cieczowej HPLC.

Stwierdzono, że proces laboratoryjnej produkcji suszu z ziemniaka gotowanego miał wpływ na zawartość glikoalkaloidów i azotanów(V) w ziemniakach. Najwięcej glikoalkaloidów i azotanów ubyło po procesie obierania, blanszowania i suszenia. Ubytki glikoalkaloidów po procesie obierania ręcznego wynosiły 49 %, po blanszowaniu 7 %, a po wysuszeniu 10 %. Natomiast zawartość azotanów(V) po obraniu zmniejszyła się o 28 %, po blanszowaniu o 16 %, a po wysuszeniu o 17 %. Podsuszanie ziemniaków w różnych temperaturach wpłynęło na zmiany zawartości glikoalkaloidów w próbach. Najwięcej tych związków ubyło w temperaturze 160 °C. Różnice pod względem zawartości α -chakoniny wynosiły 19 % (między produktem podsuszonym w temp. 130 i 160 °C), a α -solaniny 23 %, natomiast temperatury podsuszania nie wpłynęły na zawartość azotanów. W gotowych produktach pozostało około 22 % początkowej zawartości α -chakoniny, 25 % α -solaniny i 28 % azotanów.

Słowa kluczowe: glikoalkaloidy, azotany(V), susz z ziemniaków gotowanych

Wprowadzenie

Oprócz cennych związków odżywczych (węglowodany, białka, witamina C, składniki mineralne) ziemniaki zawierają również składniki przeciwżywniowe czy też toksyczne [12, 22]. Do naturalnych związków toksycznych ziemniaka zaliczane są glikoalkaloidy. Są to głównie: α -chakonina (60 %) i α -solanina (40 %) [7, 17, 27]. Znajdują się one we wszystkich anatomicznych częściach rośliny ziemniaka: bulwach, łodygach, liściach, kielkach. W bulwach największa koncentracja tych związków jest w skórce i w okolicach oczek [5, 8, 9, 27]. Glikoalkaloidy zawarte w roślinie ziemniaka odgrywają znaczącą rolę w jej ochronie przed grzybami, insektami i wirusami [24]. Wysoka koncentracja glikoalkaloidów w bulwach ziemniaka jest niepożądana ze względu na wysoką toksyczność tych związków dla ludzi i zwierząt gospodarskich. Ziemniaki kierowane do bezpośredniej konsumpcji lub do przerobu na produkty uszlachetnione, takie jak: czipsy, frytki i susze ziemniaczane, zawierają zazwyczaj poniżej 10 mg glikoalkaloidów w 100 g świeżej masy bulw [13, 15]. Mała zawartość glikoalkaloidów w bulwach pozytywnie wpływa na smak i zapach ziemniaków, natomiast przy zawartości ponad 15 mg/100 g świeżej masy wyczuwalny jest cierpki posmak bulw [12]. Stąd też zatrucie tymi związkami wśród ludzi zdarza się rzadko [24]. Zalecany bezpieczny poziom glikoalkaloidów w ziemniakach kierowanych do konsumpcji wynosi poniżej 20 mg/100 g św.m. bulw, jednak dąży się do tego, żeby ich zawartość w ziemniakach nie przekraczała 10 mg/100 g św.m. [12, 27]. Regulowanie tej zawartości jest możliwe, gdyż glikoalkaloidy są związkami syntetyzowanymi w bulwach pod wpływem działania wielu czynników zewnętrznych, takich jak: uszkodzenia mechaniczne powstałe podczas zbioru bulw, ich transportu, przechowywania oraz działanie na nie promieniowania świetlnego podczas wegetacji i składowania [27]. Może to powodować wzrost zawartości glikoalkaloidów ponad bezpieczny poziom.

Innymi związkami naturalnie występującymi w ziemniakach są azotany. Ziemniaki zawierają ich poniżej 300 mg kg⁻¹ [3, 16]. Zalecany bezpieczny poziom azotanów(V) w ziemniakach kierowanych do konsumpcji nie powinien przekraczać 200 mg NO₃⁻kg⁻¹ [10]. Azotany(V) nie są dla człowieka związkami toksycznymi, ale istnieje możliwość zredukowania ich przez mikroflorę jelitową do azotanów(III), z udziałem których mogą się tworzyć rakotwórcze nitrozoaminy [12]. Azotany(V) są związkami, których zawartość w ziemniakach również może istotnie wzrastać ponad zalecany poziom pod wpływem takich czynników, jak: warunki klimatyczne, agrotechniczne, intensywność nawożenia azotowego czy nieodpowiednie warunki przechowywania bulw [4].

Ziemniaki kierowane do konsumpcji czy do przerobu na produkty uszlachetnione (frytki, czipsy, susze) poddawane są zabiegom, które w różnym stopniu wpływają na zawartość związków przeciwżywniowych, w tym toksycznych. Większość procesów stosowanych w gospodarstwach domowych (pieczenie, gotowanie, smażenie) w nie-

wielkim stopniu eliminuje glikoalkaloidy z ziemniaków [6, 8, 9, 11, 17]. Wynika to z charakteru tych związków, ponieważ solanina jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie, a chakonina tylko w niewielkim stopniu [6]. Natomiast azotany są związkami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie, stąd ich zawartość w ziemniakach poddanych procesom gotowania czy blanszowania może zmniejszyć się nawet o 20 - 30 % [2, 5, 19]. Procesy technologiczne stosowane podczas przetwarzania bulw na produkty ziemniaczane różnią się od stosowanych w gospodarstwach domowych. W związku z tym istnieje potrzeba określenia wpływu zabiegów technologicznych na kształtowanie zawartości związków przeciwżywniowych w ziemniakach i ich przetworach.

Celem pracy było określenie wpływu różnych temperatur podsuszania podczas laboratoryjnej produkcji suszu z ziemniaków gotowanych na zawartość glikoalkaloidów (α -chakoniny i α -solaniny) oraz azotanów(V) w próbach pobranych z poszczególnych etapów doświadczenia technologicznego.

Material i metody badań

Materiałem użytym do badań były ziemniaki pobierane bezpośrednio z przechowalni zakładu produkcyjnego, gdzie składowano je bez dostępu światła w temp. 6 °C. Ziemniaki pobierano czterokrotnie w latach: 2010 i 2011, w ilości około 50 kg.

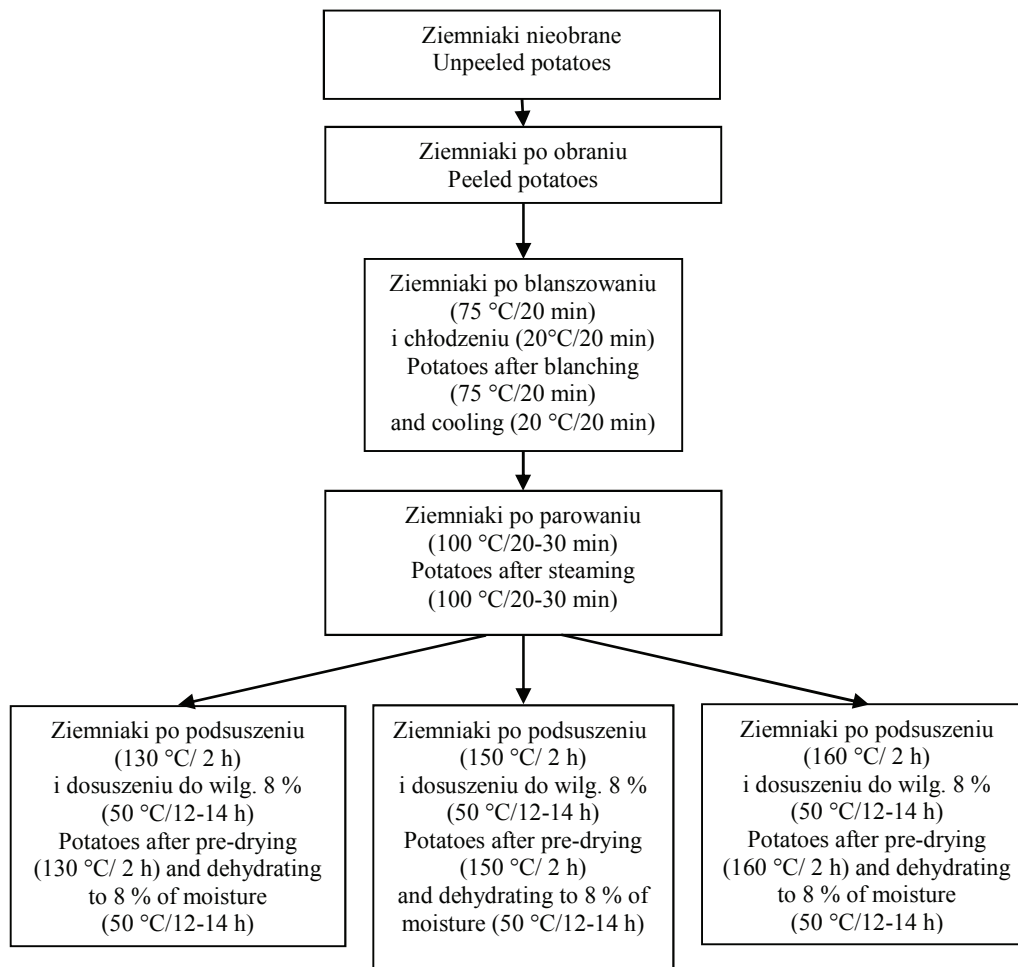
Ziemniaki po umyciu obierano ręcznie, duże bulwy krojono na pół, a następnie poddawano blanszowaniu w wodzie o temp. 75 °C, przez 20 min. Po blanszowaniu bulwy ochładzano do temp. 20 °C. Następnie ziemniaki parowano przez około 30 min w parze o normalnym ciśnieniu. Parowaną masę ziemniaczaną rozdrabniano na sicie o oczkach 0,5 × 0,5 mm i podsuszano w temp. 130, 150 i 160 °C w suszarce laboratoryjnej przez 2 h. Podsuszoną masę ziemniaczaną dosuszano do wilgotności 8 % w temp. 50 °C przez około 12 - 14 h (rys. 1).

Ziemniaki przed obraniem, po obraniu, po blanszowaniu i schłodzeniu oraz próby po parowaniu liofilizowano przy użyciu liofilizatora firmy Edwards. Otrzymany susz ziemniaczany mielono. W suchych próbach oznaczano zawartość α -solaniny, α -chakoniny i azotanów(V).

W ziemniakach, w próbkach pobranych po poszczególnych etapach procesu technologicznego oraz w liofilizatach oznaczano suchą masę metodą suszarkową przez suszenie do stałej masy w temp. 102 °C [1]. W gotowych i liofilizowanych produktach oznaczano zawartość azotanów(V) metodą kolorymetryczną [21], a α -solaninę i α -chakoninę metodą chromatograficzną według Pęksy i wsp. [18] oraz Saito i wsp. [23].

Wyniki badań poddano analizie statystycznej przy użyciu pakietu Statistica 9.0. W celu stwierdzenia istotności różnic między wartościami średnimi przeprowadzono wieloczynnikową analizę wariancji za pomocą testu Duncana (na poziomie istotności $p \leq 0,05$), na podstawie którego wyznaczano grupy homogeniczne. Doświadczenie

wykonano w dwóch powtórzeniach technologicznych (w latach: 2010 i 2011) i w dwóch powtórzeniach laboratoryjnych. Przedstawione wyniki badań stanowią wartość średnią z 8 powtórzeń.



Rys. 1. Schemat badań laboratoryjnych.

Fig. 1. Plan of laboratory tests.

Wyniki i dyskusja

W tab. 1. zamieszczono wyniki zawartości glikoalkaloidów i azotanów(V) w ziemniakach przed i po obraniu. Zawartość glikoalkaloidów w badanych bulwach wynosiła średnio 25,3 mg·100 g⁻¹ s.m., a azotanów 218 mg NaNO₃· kg⁻¹ s.m. Próby

ziemniaków pobranych do badań w roku 2010 wykazywały prawie 20 % mniej glikoalkaloidów i azotanów od ziemniaków pobranych w roku 2011. Według Zgórskiej [27] na zawartość glikoalkaloidów w ziemniakach wpływa bardzo wiele czynników. Wśród nich wymienia się: sezon wegetacyjny, warunki klimatyczno-pogodowe panujące w trakcie uprawy oraz sposób transportu i przechowywania. Podobnie jak glikoalkaloidy, również azotany(V) są związkami niestabilnymi i w dużym stopniu ich zawartość w bulwach zależy od czynników zewnętrznych (opady, nawożenie azotem, nasłonecznienie, brak wody) oraz od sposobu przechowywania [4].

Tabela 1

Zawartość glikoalkaloidów [$\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$] i azotanów(V) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w suchej masie ziemniaków.
Content of glycoalkaloids [$\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$] and nitrates (V) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] in dry mass in potatoes.

Składnik Component	Ziemniaki nieobrane Unpeeled potatoes		Ziemniaki obrane Peeled potatoes		NIR LSD
	2010	2011	2010	2011	
α -chakonina α -chaconine	15,4 ^{Ba}	18,2 ^{Ab}	9,43 ^{Ab}	8,55 ^{Ba}	1,09
α -solanina α -solanine	7,40 ^{Ba}	9,66 ^{Aa}	5,02 ^{Ab}	3,78 ^{Bb}	0,50
Azotany(V) Nitrates	214 ^{Ba}	223 ^{Ba}	160 ^{Ab}	156 ^{Ab}	20,2

Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B – grupy homogeniczne w obrębie ziemniaków nieobrane i obrane, ukazujące istotne różnice ($p < 0,05$) / homogenous groups within unpeeled and peeled potatoes indicate significant differences ($p < 0.05$);

a, b – grupy homogeniczne w obrębie lat, ukazujące istotne różnice ($p < 0,05$) / homogenous groups within years indicate significant differences ($p < 0.05$).

Zmiany zawartości glikoalkaloidów podczas produkcji suszu ziemniaczanego

Zastosowane zabiegi technologiczne, w tym temperatura podsuszania, wpłynęły na zawartość glikoalkaloidów w próbach pobranych z poszczególnych etapów doświadczenia technologicznego. Największe ubytki glikoalkaloidów stwierdzono po procesie obierania bulw (tab. 2). Po obraniu w ziemniakach pozostało jeszcze $8,99 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ s.m. α -chakoniny i $4,40 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ s.m. α -solaniny, co stanowiło 47 % początkowej zawartości glikoalkaloidów w surowcu (tab. 2, rys. 3). Duże ubytki tych związków w ziemniakach mogły wynikać ze sposobu ich obierania. W przeprowadzonych badaniach ziemniaki obierano ręcznie, przez co głębokość obierania mogła wynosić powyżej 1,5 mm.

Związki przeciwżywniowe ziemniaka w większych ilościach znajdują się w skórce i tuż pod jej powierzchnią, dlatego procesy początkowe przetwarzania ziem-

niaków i przygotowywania ich do spożycia, obejmujące mycie i obieranie, wpływają istotnie na zmniejszenie ich zawartości w bulwach [11, 14, 17, 26]. Według Tajner i wsp. [25] podczas obierania ręcznego ilość glikoalkaloidów w ziemniakach można zmniejszyć średnio o 70 %. Natomiast podczas mechanicznego obierania bulw uzyskuje się ok. 25 % ubytki zawartości glikoalkaloidów w surowcu [19].

Tabela 2

Zawartość glikoalkaloidów [$\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$] w suchej masie produktów ziemniaczanych (średnie z 2 lat).
Content of glycoalkaloids [$\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$] in dry mass in potato products (averages of 2 years).

Składnik Compounds	Ziemniaki nieobrane Unpeeled potatoes	Ziemniaki obrane Peeled potatoes	Ziemniaki po blanszowaniu Potatoes after blanching	Ziemniaki po parowaniu Potatoes after steaming	NIR LSD
α -chakonina α -chaconine	16,8 ^d	8,99 ^c	6,65 ^b	5,85 ^a	0,30
α -solanina α -solanine	8,50 ^d	4,40 ^c	3,28 ^b	2,72 ^a	0,31

Objaśnienie: / Explanatory note:

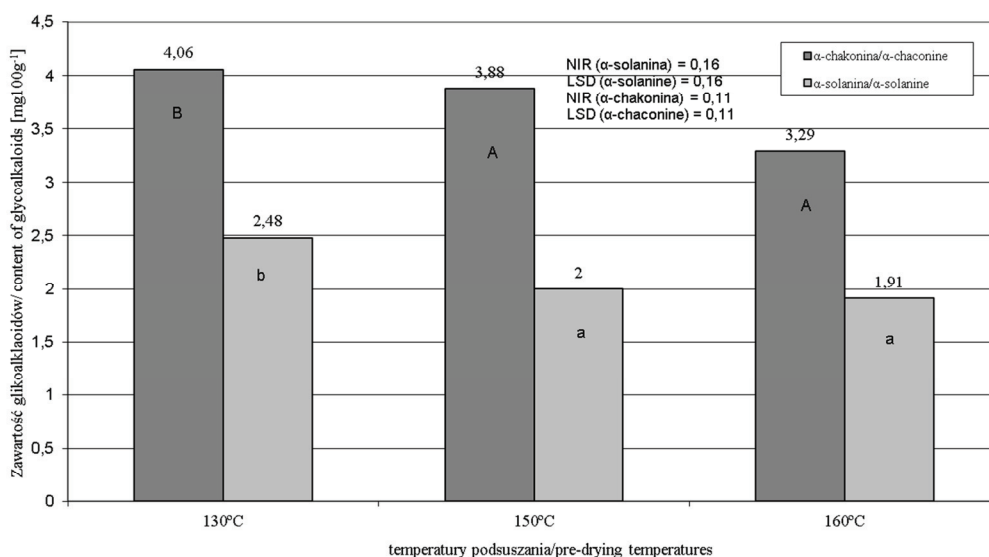
a, b, c – grupy homogeniczne ukazujące istotne różnice między kolumnami ($p < 0,05$) / homogenous groups indicate significant differences among the columns ($p < 0.05$).

Kolejnym etapem laboratoryjnej produkcji suszu było blanszowanie. Celem blanszowania jest przede wszystkim poprawa barwy gotowego produktu, a temperatura i czas tego procesu zależą w dużej mierze od jakości surowca (zawartości cukrów redukujących) oraz od stopnia jego rozdrobnienia. Temperatura i czas działania gorącej wody lub pary na surowiec powinny być jak najkrótsze, ze względu na konieczność ochrony związków termolabilnych, np. wit. C. Temperatura procesu blanszowania miała wpływ na pozostałość glikoalkaloidów w ziemniakach (tab. 2, rys. 3). Po blanszowaniu pozostało 6,65 $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ s.m. α -chakoniny i 3,28 $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ s.m. α -solaniny, co stanowiło średnio 12 % mniej tych związków w porównaniu z ziemniakami po obraniu.

Następnie ziemniaki parowano przez 20 - 30 min. Podczas procesu parowania wyższa temperatura działała na ziemniaki dłużej niż podczas blanszowania, co przyczyniło się do dalszych ubytków glikoalkaloidów w bulwach. Większe ubytki dotyczyły α -solaniny niż α -chakoniny. Zawartość α -chakoniny zmniejszyła się o 12 %, a α -solaniny o 17 % w porównaniu z ziemniakami po blanszowaniu (rys. 3). Parowane ziemniaki zawierały 5,85 $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ s.m. α -chakoniny i 2,72 $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ s.m. α -solaniny (tab. 2).

Glikoalkaloidy są związkami termostabilnymi, ich znacząca degradacja następuje dopiero w temp. powyżej 170 °C [6, 7]. Friedman i McDonald [8] stwierdzili istotne

zmniejszenie zawartości glikoalkaloidów w ziemniakach jedynie na podstawie procesów obierania i smażenia. Smażenie ziemniaków powoduje ubytki tych związków na poziomie 20 - 40 % [5, 26].



Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B – grupy homogeniczne ukazujące istotne różnice między wynikami α-chakoniny ($p < 0,05$) / homogeneous groups indicate significant differences among results of α-chaconine ($p < 0,05$);

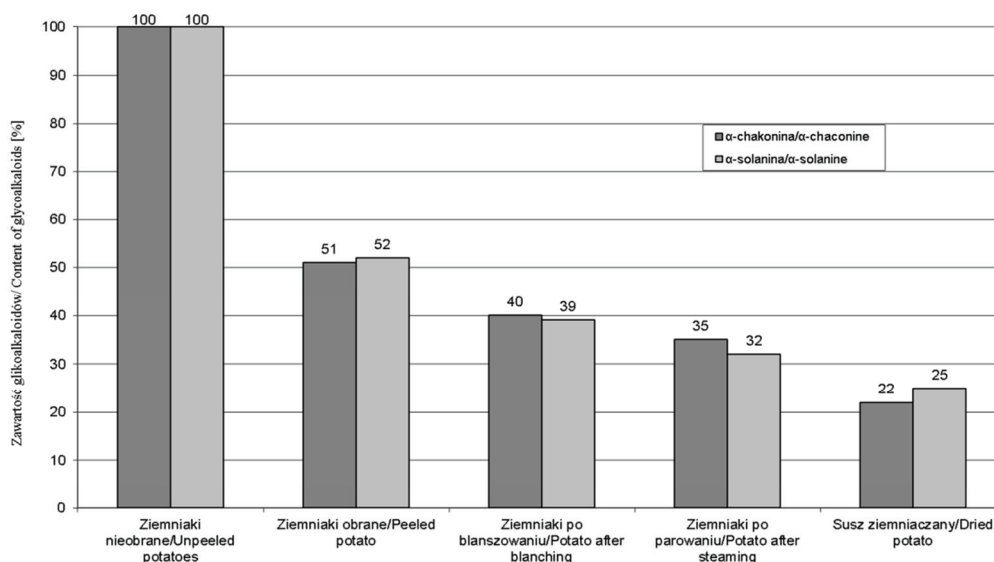
a, b – grupy homogeniczne ukazujące istotne różnice między wynikami α-solaniny ($p < 0,05$) / homogeneous groups indicate significant differences among results of α-solanine ($p < 0,05$).

Rys. 2. Zawartość glikoalkaloidów w suszu ziemniaczanym (średnie z 2 lat).

Fig. 2. Content of glycoalkaloids in dried potatoes (averages of 2 years).

Kolejnym etapem przeprowadzonego doświadczenia było suszenie. Po tym procesie stwierdzono mniejsze ubytki glikoalkaloidów w ziemniakach w porównaniu z pozostałymi procesami termicznymi. W przeprowadzonym doświadczeniu rozdrobnioną masę ziemniaczaną podsuszano przez 2 h w różnych temperaturach, a następnie dosuszano w temp. 50 °C przez 12 - 14 h do uzyskania wilgotności w produktach końcowych na poziomie 8 %. Suszenie ziemniaków jest procesem długotrwałym (wynika to głównie z wysokiej zawartości wody w surowcu), ale nie wpływa na istotne zmniejszenie w nich zawartości glikoalkaloidów. Przyczyną mniejszych ubytków glikoalkaloidów w suszonych bulwach może być brak czynnika wypłukującego je z ziemniaków. Podsuszanie ziemniaków w wyższej temperaturze przyczyniło się do większych ubytków glikoalkaloidów w bulwach. Różnice pod względem zawartości α-chakoniny wynosiły 19 %, między produktem podsuszanym w temperaturze najniższej i najwyższej,

a α -solaniny – 23 %. Po suszeniu pozostało jeszcze średnio około 22 % początkowej zawartości α -chakoniny i 25 % α -solaniny (rys. 2 i 3).



Rys. 3. Zmiany zawartości glikoalkaloidów w próbach z poszczególnych etapów doświadczenia technologicznego w stosunku do zawartości w bulwach nieobranej, przyjętej jako 100 %.

Fig. 3. Changes in content of glycoalkaloids in samples from individual phases of technological experiment in relation to content of glycoalkaloids, assumed to be 100%, in tubers of unpeeled potatoes.

Zmiany zawartości azotanów(V) podczas produkcji suszu ziemniaczanego

Zawartość azotanów(V) w ziemniakach w trakcie procesu produkcji suszu zmniejszyła się istotnie (tab. 3, rys. 5).

Tabela 3

Zawartość azotanów(V) [$\text{mg NaNO}_3 \text{ kg}^{-1}$] w suchej masie produktów ziemniaczanych (średnie z 2 lat).
Content of nitrates (V) [$\text{mg NaNO}_3 \text{ kg}^{-1}$] in dry mass in potato products (averages of 2 year).

Składnik Component	Ziemiaki nieobrane Unpeeled potatoes	Ziemiaki obrane Peeled potatoes	Ziemiaki po blanszowaniu Potatoes after blanching	Ziemiaki po parowaniu Potatoes after steaming	NIR LSD
Azotany(V) Nitrates(V)	218 ^d	158 ^c	122 ^b	99 ^a	24,9

Objaśnienie: / Explanatory note:

a, b, c – grupy homogeniczne ukazujące istotne różnice między kolumnami ($p < 0,05$) / homogenous groups indicate significant differences among the columns ($p < 0,05$).

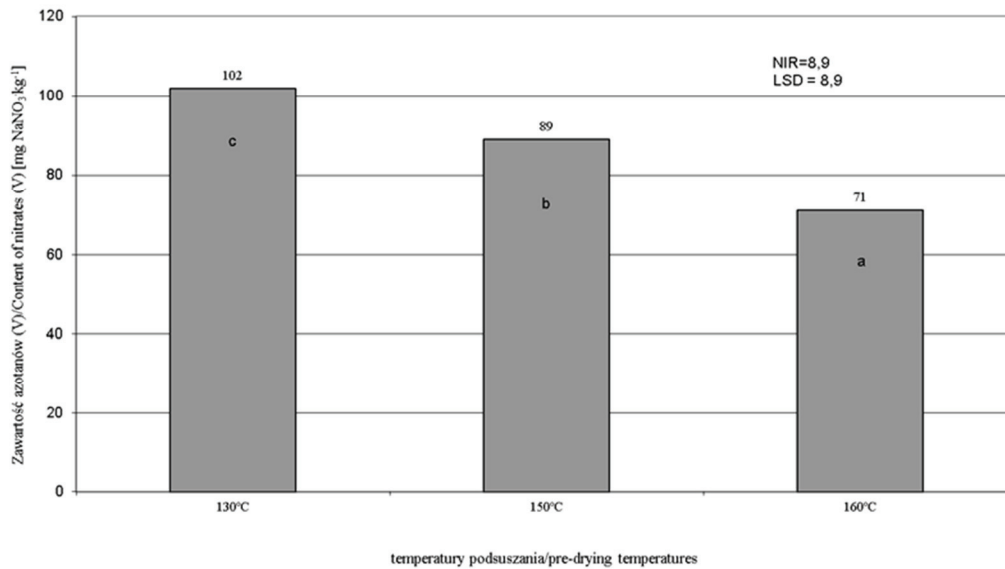
Na ubytki tych związków w największym stopniu wpłynął proces obierania bulw (tab. 2). Po obraniu zawartość azotanów(V) w ziemniakach zmniejszyła się o 28 % (rys. 5).

Według Cieślik [3] obieranie powoduje około 30-procentowe ubytki tych związków w porównaniu z surowcem, a według Pęksy i wsp. [19] 20 - 25 %. Po obraniu ziemniaki blanszowano w wodzie w całości, jedynie duże bulwy dzielono na połówki. Po tym etapie stwierdzono 23 % zmniejszenie zawartości azotanów(V) w bulwach w porównaniu z ziemniakami po obraniu (tab. 3, rys. 5). Po blanszowaniu pozostało jeszcze 122 mg $\text{NaNO}_3 \text{ kg}^{-1}$ s.m. (tab. 3). Azotany(V) są związkami lepiej rozpuszczalnymi w wodzie od glikoalkaloidów, dlatego podczas procesów blanszowania czy gotowania powinny wypłukiwać się z surowca w większym stopniu niż glikoalkaloidy. Według Cieślik [3] wielkość ubytków azotanów(V) z surowca poddanego procesom blanszowania czy gotowania zależy od stopnia rozdrobnienia ziemniaków. Większe ubytki zawartości tych związków następują w bardziej rozdrobnionym materiale. Blanszowanie kostki ziemniaczanej wpływa na 30 % ubytki azotanów(V) z surowca, a w czasie blanszowania plasterków podczas produkcji czipsów ubywa ich 20 % [19, 20].

Następnym etapem po blanszowaniu było parowanie. Po parowaniu pozostało azotanów(V) 99 mg kg^{-1} s.m. Zawartość tych związków po tym etapie technologicznym zmniejszyła się o 19 % w porównaniu z ziemniakami po blanszowaniu (tab. 3, rys. 5).

Według Cieślik [3] procesy termiczne obejmujące gotowanie i smażenie powodują zmniejszenie ilości tych związków na poziomie 16 - 71 %, zależy to głównie od zastosowanej techniki. Według Pęksy i wsp. [19] największe zmiany zawartości azotanów(V), oprócz obierania, powoduje proces smażenia rozdrobnionych ziemniaków. Autorka stwierdziła ubytki tych związków po smażeniu plasterków ziemniaka w gorącym oleju na poziomie 84 %. Natomiast według Rytel i wsp. [21] smażenie dwustopniowe ziemniaków na frytki przyczynia się do 86 % ubytków zawartości azotanów(V) w porównaniu z próbami po blanszowaniu.

Proces suszenia w mniejszym stopniu wpłynął na zmniejszenie zawartości azotanów(V) w ziemniakach niż blanszowanie. Zawartość azotanów(V) po suszeniu w porównaniu z próbami po blanszowaniu zmniejszyła się średnio o 17 % (rys. 5). Zastosowanie różnych temperatur podczas procesu podsuszania nie wpłynęło istotnie na zmiany zawartości azotanów(V) w ziemniakach (rys. 4). Gotowy susz ziemniaczany zawierał jeszcze około 28 % początkowej zawartości azotanów(V) w surowcu (rys. 5).

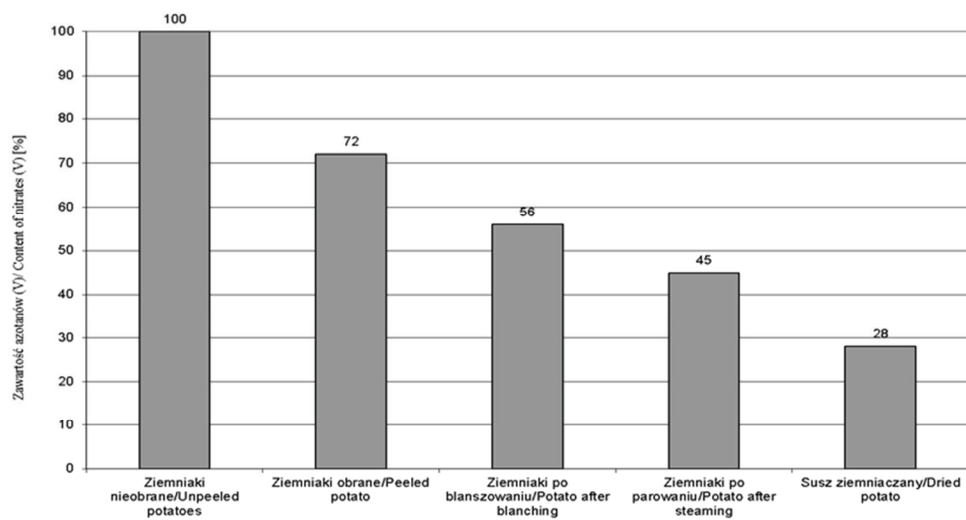


Objaśnienie: / Explanatory note:

a, b – grupy homogeniczne ukazujące istotne różnice między wynikami ($p < 0,05$) / homogenous groups indicate significant differences among results ($p < 0.05$).

Rys. 4. Zawartość azotanów(V) w suszu ziemniaczanym (średnie z 2 lat).

Fig. 4. Content of nitrates (V) in dried potatoes (averages of 2 years).



Rys. 5. Zmiany zawartości azotanów(V) w próbach z poszczególnych etapów doświadczenia technologicznego w stosunku do zawartości w bulwach nieobranych, przyjętej jako 100 %.

Fig. 5. Changes in content of nitrates (V) in samples from individual phases of technological experiment in relation to the content of nitrates (V), assumed to be 100%, in tubers of unpeeled potatoes.

Susze ziemniaczane stanowią często półprodukt, który dodawany jest do żywności dalej przetwarzanej, takiej jak: kluski, pyzy, knedle, placki. W związku z tym stała kontrola zawartości związków przeciwżywniowych w ziemniakach i w produktach z nich otrzymanych może okazać się konieczna ze względu na rosnące wymagania konsumentów co do jakości i bezpieczeństwa żywności.

Wnioski

1. Proces laboratoryjnej produkcji suszu z ziemniaków gotowanych miał wpływ na zawartość glikoalkaloidów i azotanów(V) w próbach. Najwięcej glikoalkaloidów i azotanów(V) ubyło po procesie obierania, blanszowania i suszenia.
2. Ubytki glikoalkaloidów po procesie obierania ręcznego wynosiły 49 %, po blanszowaniu - 7 %, a po suszeniu - 10 %. Natomiast zawartość azotanów(V) po obraniu ziemniaków zmniejszyła się o 28 %, po blanszowaniu - o 16 %, a po suszeniu - o 17 %.
3. Podsuszanie ziemniaków w różnych temperaturach wpłynęło na zmiany zawartości glikoalkaloidów w próbach. Najwięcej tych związków ubyło w najwyższej temp. 160 °C. Różnice pod względem zawartości α -chakoniny wynosiły 19 % (między produktem podsuszonym w temp. 130 °C i 160 °C), α -solaniny 23 %, natomiast temperatury procesu podsuszania nie wpłynęły na zawartość azotanów(V).
4. W gotowych produktach pozostało około 22 % początkowej zawartości α -chakoniny, 25 % α -solaniny i 28 % azotanów(V).

Literatura

- [1] AOAC. Official methods of analytical chemist. (5th ed.). DC. Association of Official Analytical Chemistry, Washington 1995.
- [2] Becka J., Micka B., Vockal B.: Changes in the content of nitrate nitrogen in raw and boiled potatoes. Ros. Vyr., 1992, **28**, 181-188.
- [3] Cieślik E.: Zmiany zawartości azotanów i azotynów podczas obróbki kulinarnej. Przem. Spoż., 1992, **10**, 266-267.
- [4] Cieślik E.: The effect of weather conditions on the level of nitrates in tubers of same potato varieties. Pol. J. Potato Nutr. Sci., 1995, **4** /**45** (**3**), 11-19.
- [5] Cieślik E.: Wpływ procesów kulinarnych na zawartość glikoalkaloidów w bulwach ziemniaka. Zesz. Nauk. AR Kraków, 1998, **342**, 15-22.
- [6] Donald G.: Potatoes, tomatoes, and solanine toxicity (*Solanum tuberosum* L., *Solanum lycopersicum* L.). In: Barcelux D.G.: Medical Toxicology of Natural Substances: Foods, Fungi, Medicinal Herbs, Toxic Plants, and Venomous Animal. Hoboken, Ed. J. Wiley & Sons, 2008, pp. 77-83.
- [7] Friedman M.: Potato glycoalkaloids and metabolites: roles in the plant and in the diet. J. Agric. Food Chem., 2006, **54** (**23**), 8655-8681.
- [8] Friedman M., Dao M.: Distribution of glycoalkaloids in potato plants and commercial potato products. J. Agric. Food Chem., 1992, **40**, 419-423.
- [9] Friedman M., McDonald G.M.: Potato glycoalkaloids: chemistry, analysis, safety and plant physiology. Crit. Rev. Plant Sci., 1997, **16** (**1**), 55-132.

- [10] Hill J.M.: Nitrate toxicity: myth or reality. *Brom. J. Nutr.*, 1999, **81**, 343.
- [11] Knuthsen P., Jensen U., Schmidt B., Larsen K.I.: Glycoalkaloids in potatoes: content of glycoalkaloids in potatoes for consumption. *J. Food Comp. Anal.*, 2009, **22**, 577-581.
- [12] Leszczyński W.: Jakość ziemniaka konsumpcyjnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **4 (25)**, 5-27.
- [13] Lisińska G., Pęksa A., Kita A., Rytel E., Tajner-Czopek A.: The quality of potato for processing and consumption. Yee N., Bussel W. (Eds.) In: *Potato IV. Food (Special Issue 2)*, 2009, pp. 99-104.
- [14] Mäder J., Fisher W., Schnick T., Kroh L.W.: Changes in glycoalkaloids composition during potato processing simple and reliable quality control by HPLC. *J. Plan. Chromat.*, 2009, **22 (1)**, 43-47.
- [15] Mozolewski W.: Badania związków między jakością odmian ziemniaka a jakością czipsów i frytek. *Rozprawy i Monografie. Wyd. UWM, Olsztyn*, 2003, **77**, ss. 1-63.
- [16] Murawa D., Banaszkiwicz T., Majewska E., Błaszczuk B., Sulima J.: Zawartość azotanów (III) i (V) w wybranych gatunkach warzyw i ziemniakach dostępnych w handlu w Olsztynie w latach 2003 - 2004. *Brom. Chem. Toks.*, XLI, 2008, **1**, 67-71.
- [17] Ostry V., Ruprich J., Skarkova J.: Glycoalkaloids in potato tubers: the effect of peeling and cooking in salted water. *Acta Alim.*, 2010, **39, 2**, 130-135.
- [18] Pęksa A., Gołubowska G., Rytel E., Lisińska G., Aniołowski K.: Influence of harvest date on glycoalkaloid contents of three potato varieties. *Food Chem.*, 2002, **78**, 313-317.
- [19] Pęksa A., Gołubowska G., Aniołowski K., Lisińska G., Rytel E.: Changes of glycoalkaloids and nitrate contents in potatoes during chips processing. *Food Chem.*, 2006, **97**, 151-156.
- [20] Rytel E.: Changes of glycoalkaloids and nitrate contents in potatoes during dehydrated dice processing. *Food Contr.*, 2012, **25, 1**, 349-354.
- [21] Rytel E., Gołubowska G., Lisińska G., Pęksa A., Aniołowski K.: Changes in glycoalkaloid and nitrate contents in potatoes during French fries processing. *J. Sci. Food Agric.*, 2005, **85**, 879-882.
- [22] Rytel E., Pęksa A., Tajner-Czopek A., Kita A., Lisińska G.: Anti-nutritional compounds in potatoes, depending on the type of raw material and conditions of processing potatoes into food products. Yee N., Bussel W. (Eds.) In: *Potato V. Food (Special Issue 1)*, 2011, 15-22.
- [23] Saito S.L., Sanford L.L., Webb R.E.: High-performance liquid chromatographic determination of glycoalkaloids in potato products. *J. Chromat.*, 1990, **508**, 141-147.
- [24] Şengül M., Keleş F., Keleş M.S.: The effect of storage conditions (temperature, light, time) and variety on the content of potato tubers and sprouts. *Food Contr.*, 2004, **15**, 181-186.
- [25] Tajner-Czopek A., Jarych-Szyska M., Lisińska G.: Changes in glycoalkaloids content of potatoes destined for consumption. *Food Chem.*, 2008, **106**, 706-711.
- [26] Takadi K., Toyoda M., Fujiyama Y., Saito Y.: Effect of cooking on the content of α -chaconine and α -solanine of potatoes. *Food Hyg. Saf. Sci. Jap.*, 1990, **31**, 67-73.
- [27] Zgórska K., Czerko Z., Grudzińska M.: The effect of some selected factors on the content of glycoalkaloids in potato tubers. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1 (46)**, 229-234.

**EFFECT OF PRE-DRYING TEMPERATURE ON CONTENT
OF GLYCOALCALOIDS AND NITRATES (V) DURING LABORATORY
PRODUCTION OF DEHYDRATED COOKED POTATOES**

S u m m a r y

The objective of this research study was to determine the effect of different pre-drying temperatures, applied during the laboratory production of dehydrated cooked potatoes, on the content of glycoalkaloids

(α -chaconine and α -solanine) and nitrates(V) in the samples taken from individual phases of the technological experiment.

The research material included potatoes taken directly in the production plant's storage facility. Dried potatoes were produced using a laboratory method. Potato samples for assays in the laboratory were taken from every individual production phase, i.e.: unpeeled potatoes and potatoes after peeling, blanching, and cooling, as well as after steaming and drying. Except for the dried potatoes, the potato samples were lyophilized with the use of a liophilizator made by an Edwards Company. The content of dry matter was determined in the potatoes, semi-finished products, ready-to-eat products, and lyophilized products using a drying method at a temperature of 102 °C. The content of nitrates(V) in the ready and lyophilized products was determined using a colorimetric method, and the content of α -solanine and α -chaconine therein by a liquid chromatography method (HPLC).

It was found that the process of laboratory production of dehydrated cooked potato impacted the content of glycoalkaloids and nitrates(V) in the potatoes. After the peeling, blanching, and drying processes, the decrease in the content of glycoalkaloids and nitrates (V) was the highest. After the manual peeling process, the decrease in the content of glycoalkaloids was 49 %, after blanching: 7 %, and after drying: 10 %. However, the content of nitrates(V) after blanching decreased by 28 %, after blanching by 16 %, and after drying by 17 %. The pre-drying of the potatoes at different temperatures impacted the changes in the content of glycoalkaloids in the samples. The highest decrease in the content of those compounds took place at a temperature of 160 °C. The differences as regards the content of α -chaconine were 19 % (between the product dried at a temperature of 130 °C and 160 °C), and as regards the content of α -solanine, those differences amounted to 23 %; yet, the temperatures did not impact the content of nitrates(V). In the ready-to-eat products, the content of α -chaconine remaining after the processes performed was ca. 22 % of its initial content, the content of α -solanine was 25 %, and of nitrates(V) was 28 %.

Key words: glycoalkaloids, nitrates(V), dehydrated cooked potatoes ☒

PIOTR KAFEL, TADEUSZ SIKORA

WYKORZYSTANIE METOD I NARZĘDZI ZARZĄDZANIA JAKOŚCIĄ W PRZEDSIĘBIORSTWACH BRANŻY SPOŻYWCZEJ

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące wykorzystania przez małe i średnie przedsiębiorstwa (MSP) branży spożywczej wybranych metod i narzędzi zarządzania jakością oraz związek pomiędzy ich zastosowaniem a osiąganymi wynikami finansowymi. Próbkę badawczą stanowiło 29 prawidłowo wypełnionych ankiet, uzyskanych z przedsiębiorstw południowo-wschodniej Polski. Badane organizacje stanowiły 4 % ogólnej liczby wszystkich przedsiębiorstw spełniających założone kryteria badawcze.

Stwierdzono, że im więcej pracowników było zatrudnionych w organizacji, tym częściej stosowano różnego rodzaju metody i narzędzia zarządzania jakością. W większych przedsiębiorstwach częściej wykorzystywano metody i narzędzia bardziej złożone, wymagające większej wiedzy i zaangażowania pracowników. Oceniono również wpływ wdrożenia i certyfikacji systemów zarządzania na wykorzystanie metod i narzędzi zarządzania organizacją. Im więcej różnych systemów zarządzania zostało wdrożonych i certyfikowanych, tym większa była aktywność wykorzystania dostępnych metod i narzędzi zarządzania jakością. Organizacje, które poddały się certyfikacji na zgodność ze standardami sieci handlowych, częściej wykorzystywały metody i narzędzia zarządzania jakością niż organizacje, które takich standardów nie wdrożyły. Analiza wybranych narzędzi i metod zarządzania jakością wykazała, że, ze względu na uzyskiwane efekty finansowe, badane organizacje najwyraźniej różnicuje wykorzystanie metod 5S oraz Just in Time.

Słowa kluczowe: metody zarządzania jakością, narzędzia zarządzania jakością, MSP, Just in Time, 5S, systemy zarządzania

Wprowadzenie

Zrozumienie i stosowanie narzędzi oraz metod zarządzania jakością przez przedsiębiorstwa, którym zależy na doskonaleniu jakości, można uznać za warunek konieczny do odniesienia sukcesu w tej dziedzinie. Dynamiczny rozwój zarządzania jakością doprowadził do opracowania i skutecznego wdrożenia dużej liczby takich metod i na-

rzędzi. Ich stosowanie można uznać za miernik zaangażowania organizacji w rozwój filozofii pro jakościowej [14].

Przedsiębiorstwa branży spożywczej, działające na terenie Unii Europejskiej, są zobligowane do wdrożenia systemu zapewnienia bezpieczeństwa żywności HACCP. Dodatkowo mogą one wdrażać inne systemy zarządzania, wśród których najpowszechniejsze są: ISO 9001, ISO 22000, ISO 14001 oraz standardy oceny dostawców IFS i BRC. Prawidłowe funkcjonowanie wdrożonych standardów i osiąganie korzyści wynikających z ich funkcjonowania możliwe jest jedynie w organizacjach, które w sposób ciągły doskonalą wdrożone systemy. W tym celu zaleca się stosowanie metod i narzędzi zarządzania jakością [11, 12].

Celem przeprowadzonych badań była analiza wykorzystania przez małe i średnie przedsiębiorstwa (MSP) branży spożywczej wybranych metod i narzędzi zarządzania oraz określenie ich związku z osiąganymi wynikami finansowymi.

Material i metody badań

Prowadzone badania miały charakter ankietowy. Wybrano do nich, w sposób losowy, przedsiębiorstwa spełniające następujące kryteria:

- posiadanie siedziby w południowo-wschodniej Polsce tj. na terenie województw: małopolskiego, podkarpackiego, śląskiego, świętokrzyskiego i lubelskiego.
- forma prawna: spółka prawa handlowego,
- wielkość zatrudnienia (średnioroczna): od 10 do 250 pracowników,
- data rozpoczęcia działalności: nie później niż w roku 2006,
- główny obszar działalności: produkcja artykułów spożywczych i napojów (EKD 10 i 11).

Dane przedsiębiorstw spełniających powyższe kryteria zostały ustalone na podstawie informacji z Głównego Urzędu Statystycznego. Było ich 770. Dane organizacji zostały zweryfikowane w dostępnych bazach, w celu sprawdzenia czy złożyły one sprawozdania finansowe w Wydziałach Gospodarczych Sądów Wojewódzkich i czy możliwe jest ich wykorzystanie. Wykorzystano do tego bazę danych ISI Emerging Markets, zawierającą takie źródła informacji, jak: Monitor Polski B, HBI - Hoppenstedt Bonnier - Company Database, Dun & Bradstreet Company Database, Corporate Database.

Sprawdzono dostępność rocznych sprawozdań finansowych z lat: 2007, 2008, 2009 i 2010. W wyniku weryfikacji grupy organizacji, których dane finansowe były dostępne za rok 2009 lub 2010 wylosowano 250 organizacji. Do firm tych przesłano ankietę drogą pocztową. Nawiązano również kontakt telefoniczny z osobami odpowiedzialnymi za systemy zarządzania w celu zwiększenia zwrotności ankiet.

Uzyskano 29 prawidłowo wypełnionych ankiet, które analizowano. W przypadku trzech organizacji uzyskano informację o zaprzestaniu przez nie działalności. Zwrot-

ność ankiet wyniosła więc ok. 11 %. Badane organizacje stanowiły niecałe 4 % populacji wszystkich przedsiębiorstw spełniających założenia przyjęte w badaniu.

W marcu 2012 roku, korzystając ze źródeł informacji podanych wyżej, zebrano dane finansowe organizacji, których ankiety zostały przyjęte do badania. Dane dotyczyły takich wielkości, jak: suma bilansowa, aktywa trwałe, kapitał własny, przychody netto ze sprzedaży oraz zysk/strata netto. Wielkości te pozwoliły na wyliczenie takich wskaźników, jak: ROA, ROE i ROS¹. Uzyskane dane dotyczyły rocznych okresów działalności i obejmowały lata 2010, 2009, 2008 i 2007.

W analizie wyników stosowano test t oraz współczynnik korelacji rang Spearmana. Obliczenia statystyczne wykonano przy użyciu programu komputerowego Statistica 10.

Wyniki i dyskusja

W grupie badanych organizacji najwięcej było firm zatrudniających od 26 do 100 pracowników. W tab. 1. przedstawiono liczbę osób zatrudnionych w tych organizacjach.

Tabela 1

Liczba zatrudnionych w badanych organizacjach.
Number of employees in organization surveyed.

Lp. No.	Liczba pracowników Number of employees	Liczba badanych organizacji Number of organizations surveyed
1.	Do / to 10	0
2.	Od / from 11 do / to 25	4
3.	Od / from 26 do / to 50	7
4.	Od / from 51 do / to 100	7
5.	Od / from 101 do / to 250	6
6.	Powyżej / more than 250	5

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

W badanej grupie przedsiębiorstw było 5 organizacji, w których zatrudnienie przekroczyło 250 osób, a założeniem badawczym było ankietowanie organizacji zatrudniających mniej niż 250 pracowników. Powyższa niezgodność wynikała z faktu, że dane z których korzystał GUS do opracowania bazy adresowej były nieaktualne, odmienne od podawanych przez przedsiębiorstwa w ankietach zwrotnych. Organizacje, które były w grupie zatrudniającej powyżej 250 pracowników, osiągnęły takie zatrudnienie w ostatnich latach.

¹ Wskaźniki zostały obliczone na podstawie wzorów: ROA = Zysk netto/Aktywa ogółem, ROE = Zysk netto/Kapitał własny, ROS = Zysk netto/Przychody ze sprzedaży.

Zdecydowana przewaga badanych firm posiadała kapitał polski, tylko w 3 przypadkach był to kapitał zagraniczny, a w 2 - mieszany.

Jednym z elementów charakteryzujących przedsiębiorstwa jest zasięg ich działalności. W przypadku badanych organizacji średnio 78 % przychodów ze sprzedaży produktów uzyskiwały one z działalności na terenie Polski. Rynki pozostałych krajów UE oraz krajów spoza UE stanowiły odpowiednio 17,6 i 4,6 % przychodów ze sprzedaży. W badanej grupie obszar działalności nie był równomierny. Prawie połowa badanych przedsiębiorstw sprzedawała swoje wyroby poza terytorium Polski.

Tabela 2

Główna działalność badanych organizacji.
Main activity of organizations surveyed.

Europejska Klasyfikacja Działalności European Classification of Activities	Liczba organizacji Number of organizations
C.10.1 Przetwarzanie i konserwowanie mięsa oraz produkcja wyrobów z mięsa Meat processing & preserving, and production of meat products	8
C.10.2 Przetwarzanie i konserwowanie ryb, skorupiaków i mięczaków Processing and preserving of fish, crustaceans, and molluscs	2
C.10.3 Przetwarzanie i konserwowanie owoców i warzyw Processing and preserving of fruit and vegetables	2
C.10.4 Produkcja olejów i tłuszczów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego Manufacturing of vegetable and animal oils and fats	0
C.10.5 Wytwarzanie wyrobów mleczarskich Manufacturing of dairy products	2
C.10.6 Wytwarzanie produktów przemiału zbóż, skrobi i wyrobów skrobiowych Manufacturing of grain mill products, starches, and starch products	2
C.10.7 Produkcja wyrobów piekarskich i mącznych Manufacturing of bakery and farinaceous products	6
C.10.8 Produkcja pozostałych artykułów spożywczych Manufacturing of other food products	4
C.10.9 Produkcja gotowych pasz i karmy dla zwierząt Manufacturing of ready-to-eat feeds for animals	0
C.11.0 Produkcja napojów / Manufacturing of beverages	3

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Najwięcej badanych organizacji zajmowało się przetwarzaniem mięsa oraz produkcją wyrobów z mięsa. Drugą grupą, pod względem liczebności, były przedsiębiorstwa produkujące wyroby piekarskie i mączne – większość stanowiły tu piekarnie. W grupie badanych przedsiębiorstw nie znalazły się organizacje, których główną działalność to produkcja olejów i tłuszczów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz produkcja gotowych pasz i karmy dla zwierząt (EKD 10.4 i 10.9). W tab. 2. przedsta-

wiono główną działalność badanych organizacji z uwzględnieniem podziału według kodów Europejskiej Klasyfikacji Działalności (EKD).

Jednym z celów prowadzonych badań było poznanie poziomu stosowania metod i narzędzi zarządzania jakością w przedsiębiorstwach sektora MSP. Liczba stosowanych w praktyce gospodarczej metod i narzędzi zarządzania jest bardzo duża. Ich nazwy, podział oraz klasyfikacje podawane przez różnych autorów różnią się między sobą. Popularny jest podział narzędzi zarządzania na trzy główne grupy, które ze względu na okres powstania zostały określone jako: siedem starych narzędzi jakości, siedem nowych narzędzi jakości oraz narzędzia dodatkowe. Narzędzia te można podzielić również ze względu na czas ich oddziaływania na organizację. Tu wyróżnia się metody operacyjne, taktyczne oraz strategiczne [5, 7, 13].

Ankietowane przedsiębiorstwa zostały zapytane o stosowane narzędzia i/lub metody zarządzania jakością. W badaniu zapytano jedynie o wybrane metody oraz narzędzia i pozostawiono respondentom możliwość wskazania również innych, niewymienionych w ankiecie. W tab. 3. przedstawiono otrzymane wyniki.

Tabela 3

Wykorzystanie metod i narzędzi zarządzania jakością w badanych organizacjach.
Utilisation of quality management methods and tools in organizations surveyed.

Lp. No.	Metody i narzędzia Methods and tools	Liczba przedsiębiorstw Number of organizations
1.	Nie stosuje się żadnych / No methods and tools are applied	6
2.	Samocena organizacji / Self-assessment by organization	14
3.	Statystyczna kontrola procesów / Statistical process control (SPC)	12
4.	5S	5
5.	Just in Time	4
6.	Kaizen	2
7.	Lean Management	2
8.	Six Sigma	0
9.	Model Polskiej Nagrody Jakości / Polish Quality Prize Model	0
10.	Inne / Other	1

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Spośród badanych przedsiębiorstw 25 % wskazało, że nie stosuje żadnych narzędzi i metod zarządzania jakością. Wynik ten wydaje się bardzo dobry, biorąc pod uwagę realia polskich przedsiębiorstw spożywczych z grupy MSP. Jednak dokładniejsza analiza danych wskazuje, że ponad połowa badanych organizacji stosowała maksymalnie jedną metodę zarządzania jakością (tab. 4) i była nią głównie samoocena. Może to budzić wątpliwości, czy samoocenę prowadzono zgodnie z opracowanymi do tego celu

wytycznymi, czy też za samoocenę uznane zostały dowolne działania w firmie, prowadzone np. przez jej właściciela w celu zarządzania tą firmą. Pewnym potwierdzeniem niewielkiego zainteresowania organizacji samooceną jest brak wskazania modelu Polskiej Nagrody Jakości, jako narzędzia wykorzystywanego w ramach doskonalenia. Model ten, opracowany również z myślą o grupie MSP, jest jednym z najczęściej polecanych i opisywanych modeli samooceny z obszaru zarządzania jakością. Jego stosowanie wydaje się być konsekwencją wcześniejszego stosowania prostszych metod samooceny. Do innych popularnych metod samooceny zaliczyć można model przedstawiony w normie ISO 9004 lub też model Europejskiej Nagrody Jakości EFQM. Również one nie znalazły uznania wśród badanych organizacji. Liczbę metod i narzędzi wykorzystywanych w badanych organizacjach przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4

Wykorzystanie metod i narzędzi zarządzania jakością w badanych organizacjach.
Utilisation of quality management methods and tools in organizations surveyed.

Lp. No.	Liczba metod/narzędzi wykorzystywanych przez organizację Number of methods and tools used by organizations	Liczba organizacji Number of organizations
1.	0	7
2.	1	10
3.	2	7
4.	3	4
5.	4	1

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Przedsiębiorstwa zaliczane do sektora MSP nie były wewnątrznie jednorodne. Porównując częstotliwość wykorzystywania metod i narzędzi zarządzania jakością oraz strukturę ich wykorzystania można stwierdzić, że liczba pracowników w organizacji wpływała na tę częstotliwość² w decydujący sposób. W większych przedsiębiorstwach wykorzystuje się częściej metody i narzędzia, których wdrożenie wymaga większej wiedzy i zaangażowania. Źródło pochodzenia kapitału badanych organizacji nie różnicowało ich ze względu na poziom zaangażowania w doskonalenie jakości. Na podstawie badanej próbki nie można wskazać statystycznie istotnej różnicy pomiędzy grupami organizacji, w których kapitał pochodzi w całości z krajowych źródeł oraz organizacjami w których kapitał zagraniczny jest zaangażowany w organizacji. W wielu badaniach podkreśla się korzystny związek pomiędzy kapitałem zagranicznym w organizacji i wielkością sprzedaży oraz podniesieniem poziomu zarządzania w organizacji [2,

² Korelacja rang Spearmana pomiędzy liczbą pracowników i liczbą wykorzystywanych narzędzi przy $p = 0,05$ jest statystycznie istotna i wynosi 0,45.

6, 15]. W przypadku badanych przedsiębiorstw wpływ kapitału zagranicznego na poziom wykorzystywanych metod i narzędzi zarządzania był niezauważalny.

Badane organizacje zostały poproszone o wskazanie swojej pozycji na rynku lokalnym oraz o ocenę jakości oferowanych wyrobów w porównaniu z wyrobami konkurentów. Uzyskane odpowiedzi zostały porównane z wdrożonymi przez organizację metodami i narzędziami zarządzania jakością. W tab. 5. przedstawiono współczynniki korelacji rang Spearmana pomiędzy opisanymi czynnikami a wykorzystaniem metod i narzędzi zarządzania jakością.

Tabela 5

Powiązania pomiędzy wykorzystaniem metod i narzędzi zarządzania jakością, pozycją na rynku lokalnym i jakością oferowanych wyrobów.

Correlations between utilization of quality management methods and tools, position in local market, and quality of products.

Zmienna Variable	Wykorzystanie metod i narzędzi zarządzania jakością Utilisation of quality management methods and tools	Jakość oferowanych wyrobów Quality of products offered	Pozycja na rynku lokalnym Position in the local market
Wykorzystanie metod i narzędzi zarządzania jakością Utilisation of quality management methods and tools	1,0	0,4*	0,2
Jakość oferowanych wyrobów Quality of products offered	0,4*	1,0	0,5*
Pozycja na rynku lokalnym Position in the local market	0,2	0,5*	1,0

Objaśnienie: / Explanatory note:

(*) – współczynniki korelacji statystycznie istotne na poziomie $p = 0,05$ / Statistically significant coefficients of correlation at $p = 0.05$.

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Przedstawione w tab. 5. dane wskazują, że wyższa jakość oferowanych wyrobów była dodatnio skorelowana z wykorzystaniem większej liczby narzędzi i metod zarządzania oraz z wyższą pozycją na rynku lokalnym badanych organizacji. Uzyskane wyniki dowodzą, że istnieje zależność pomiędzy badanymi czynnikami, nie wskazują natomiast związków przyczynowo-skutkowych pomiędzy tymi zmiennymi. Można jednak przypuszczać, że wykorzystanie narzędzi zarządzania jakością pozwala uzyskać wyższą jakość oferowanych wyrobów. Podobne wyniki dotyczą korzystania z tradycyjnych narzędzi zarządzania jakością, często nazywanych starymi lub podstawowymi

w przedsiębiorstwie, takich jak: diagram Pareto, diagram Ishikawy, histogram, schemat blokowy, diagram korelacji, karty kontrolne oraz arkusz danych [10].

Odrębnym pytaniem jest, czy przyjęcie strategii pro jakościowej i zaangażowanie zasobów organizacji w celu poprawy jakości wyrobów przekłada się na sukces rynkowy. Jak twierdzą zwolennicy takiej strategii, jakość produktu w normalnych, ustabilizowanych warunkach gospodarczych jest najważniejszym źródłem przewagi konkurencyjnej na rynku, budowy zaufania klienta, jego lojalności. Musi to znaleźć wyraz w strategii firmy, która powinna być ustanowiona i zakomunikowana całemu zespołowi oraz stale monitorowana [3].

Pozycja rynkowa badanych organizacji, które angażowały się w podnoszenie jakości swoich wyrobów, wskazuje słabą pozytywną zależność, jednak przy poziomie $p = 0,05$ nie można jej uznać za statystycznie istotną. Niewątpliwie sukces taki osiągnęły jedynie organizacje, które w długim okresie zaangażowane są w strategię pro jakościową [8]. Istotne znaczenie w uzyskaniu przewagi konkurencyjnej ma również czas wdrożenia poszczególnych metod i narzędzi zarządzania. Jak wynika z badań opisanych w literaturze przedmiotu [1, 4], pozytywne efekty finansowe przedsiębiorstw związane z wdrażaniem nowych metod zarządzania występują wyłącznie w przypadku przedsiębiorstw, które najwcześniej zdecydowały się na ich wykorzystanie.

Rzeczywiste wykorzystanie metod i narzędzi zarządzania jakością jest potwierdzeniem, że organizacja w sposób świadomy angażuje się w doskonalenie swoich procesów i wyrobów. Zaangażowane takie najczęściej wiąże się z systemami zarządzania wdrażanymi i certyfikowanymi przez organizację. W 17 badanych przedsiębiorstwach co najmniej jeden system zarządzania został potwierdzony przez niezależną jednostkę certyfikującą. W tab. 6. przedstawiono rodzaje standardów, zgodnie z którymi przedsiębiorstwa były oceniane przez jednostki certyfikujące. Ze względu na specyfikę badanej branży, poza ogólnymi systemami zarządzania, takimi jak ISO 9001 czy ISO 14001, organizacje chętnie wdrażały systemy lub standardy dostawców opracowane dla branży spożywczej³.

Liczba wykorzystywanych metod i narzędzi zarządzania jakością została porównana z takimi zmiennymi grupującymi, jak: wdrożony i certyfikowany co najmniej jeden system zarządzania, certyfikat ISO 9001, certyfikat IFS i/lub BRC. Bez względu na przyjęty podział wszystkich badanych przedsiębiorstw, średnia liczba stosowanych narzędzi zarządzania jakością była wyższa w grupie organizacji, które miały wdrożony i certyfikowany system lub systemy zarządzania. Za statystycznie istotną różnicę ($p = 0,05$) można uznać tylko jedną zmienną grupującą, tj. certyfikat IFS i/lub BRC. Ozna-

³ Wdrażane w badanych organizacjach systemy zarządzania oraz ich wpływ na wyniki finansowe przedstawione zostały w pracy: Kafel P., Sikora T.: Financial performance of Polish small and medium enterprises in food sector, 18th IGWT Symposium "Technology and innovation for a sustainable future: A commodity science perspective", Rome, September 24-28th, 2012 r.

cza to, że organizacje, które poddały się certyfikacji na zgodność ze standardami sieci handlowych, częściej wykorzystywały metody i narzędzia zarządzania jakością niż organizacje, które takich standardów nie wdrożyły.

Tabela 6

Popularność certyfikowanych systemów zarządzania.
Popularity of certified management systems.

Lp. No.	Standard	Liczba certyfikowanych organizacji Number of certified organizations
1.	ISO 9001	10
2.	IFS Food Standard	9
3.	BRC Global Standard for Food Safety	7
4.	HACCP (Codex Alimentarius)	6
5.	ISO 22000	5
6.	ISO 14001	1

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Potwierdzeniem większego zaangażowania przedsiębiorstw wdrażających różnego rodzaju systemy w doskonalenie organizacji poprzez dostępne metody i narzędzia jest statystycznie istotna korelacja pomiędzy liczbą certyfikowanych systemów zarządzania i liczbą stosowanych metod i narzędzi. Wartość wskaźnika korelacji rang Spearmana jest istotnie dodatnia ($p = 0,05$) i wynosi 0,38. Tak więc im więcej różnych systemów zarządzania zostało wdrożonych i certyfikowanych, tym większa była aktywność wykorzystania dostępnych metod i narzędzi zarządzania jakością w takiej organizacji.

Narzędzia zarządzania jakością a wyniki finansowe badanych organizacji

Na podstawie przeprowadzonych badań możliwe jest wskazanie statystycznie istotnych różnic pomiędzy wynikami i wskaźnikami finansowymi badanych przedsiębiorstw oraz wykorzystaniem w organizacjach metod i narzędzi zarządzania. Powiązania takie zostały przedstawione w tab. 7. i 8. Do analizy wykorzystano takie dane i wskaźniki finansowe, jak: aktywa, przychody ze sprzedaży, zysk/strata netto, ROA, ROE, ROS.

W celu przeprowadzenia analizy statystycznej, przyjęto średnie wartości poszczególnych wskaźników uzyskanych w latach 2007, 2008, 2009 i 2010 (tab. 7). Dodatkowo analogiczną analizę wykonano z wykorzystaniem wyłącznie danych z 2010 roku (tab. 8). W celu przeprowadzenia obliczeń statystycznych dane wejściowe do analizy poddane zostały procedurze rangowania.

Tabela 7

Współczynniki korelacji pomiędzy wynikami finansowymi badanych organizacji z lat 2007 - 2010 a liczbą wykorzystanych metod i narzędzi zarządzania jakością.

Coefficients of correlation between financial results of surveyed organisations from the years 2007 - 2010 and number of quality management methods and tools utilised.

Wyniki finansowe Financial results	Liczba wykorzystywanych metod i narzędzi zarządzania jakością Number of quality management methods and tools utilised
Średnia wartość aktywów / Average value of assets	0,61*
Średnia wartość przychodów ze sprzedaży Average value of sales revenue	0,55*
Średnia wartość zysku/straty netto Average value of net profit/loss	0,38*
Średnia wartość ROA / Average value of ROA	-0,09
Średnia wartość ROE / Average value of ROE	-0,06
Średnia wartość ROS / Average value of ROS	-0,21

Objaśnienie: / Explanatory note:

(*) – współczynniki korelacji statystycznie istotne na poziomie $p = 0,05$ / Statistically significant coefficients of correlation at $p = 0.05$.

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Tabela 8

Współczynniki korelacji pomiędzy wynikami finansowymi badanych organizacji z roku 2010 a liczbą wykorzystanych metod i narzędzi zarządzania jakością.

Coefficients of correlation between financial results of surveyed organisations from the year 2010 and number of quality management methods and tools utilised.

Wyniki finansowe Financial results	Liczba wykorzystywanych metod i narzędzi zarządzania jakością Number of quality management methods and tools utilised
Wartość aktywów Value of assets	0,46*
Wartość przychodów ze sprzedaży Value of sales revenue	0,72*
Wartość zysku/straty netto Value of net profit/loss	0,48*
Wartość ROA / Value of ROA	-0,16
Wartość ROE / Value of ROE	-0,31
Wartość ROS / Value of ROS	-0,16)

Objaśnienie: / Explanatory note:

(*) – współczynniki korelacji statystycznie istotne na poziomie $p = 0,05$ / Statistically significant coefficients of correlation at $p = 0.05$.

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Dane zamieszczone w tab. 7. i 8. wskazują, że bez względu na to czy analizowane są wyniki finansowe z jednego roku, czy też z kolejnych czterech lat, ich związek z wykorzystaniem metod i narzędzi zarządzania jest widoczny. Większe zaangażowanie w działalność pro jakościową pracowników organizacji wyrażoną liczbą stosowanych metod i narzędzi zarządzania jest dodatnio skorelowane z wartością aktywów, przychodów oraz zysków tych organizacji. Przeprowadzone analizy dotyczyły łącznej liczby wykorzystywanych przez organizację metod i narzędzi zarządzania jakością.

W celu uzyskania odpowiedzi na pytanie, które z badanych metod i narzędzi przynoszą najlepsze efekty, porównano wyniki finansowe badanych przedsiębiorstw, przyjmując jako zmienną grupującą poszczególne metody i narzędzia. W tab. 9. podano statystycznie istotne zależności pomiędzy grupami przedsiębiorstw, które wykorzystywały poszczególne narzędzia oraz pozostałymi organizacjami⁴. W przypadku metody Kaizen oraz Lean Management testy nie zostały przeprowadzone ze względu na zbyt małą liczbę przedsiębiorstw wykorzystujących poszczególne metody zarządzania.

Tabela 9

Związek pomiędzy poszczególnymi metodami i narzędziami zarządzania jakością a wynikami finansowymi.

Correlation between specified quality management methods and tools and financial results.

Lp. No.	Wskaźnik Indicator Metoda Method	ROA	ROE	ROS	Zysk/strata netto Net profit/ loss	Przychody ze sprzedaży Sales revenues	Aktywa Assets
1.	5S	–	–	–	Tak / Yes	Tak / Yes	Tak / Yes
2.	JIT	–	Tak Yes	–	–	–	–
3.	SPC	–	–	–	–	–	–
4.	Samoocena Self-assessment	–	–	–	–	–	–

Źródło: / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Wykorzystanie metod 5S oraz Just in Time najlepiej różnicuje badane organizacje ze względu na uzyskiwane efekty finansowe (tab. 9). W grupie badanych organizacji te, które stosowały praktyki 5S, charakteryzowały się wyższymi wartościami zysków, przychodów ze sprzedaży oraz aktywami.

W przypadku organizacji wykorzystujących metodę Just in Time, organizacje osiągały średnio wyższe wartości wskaźnika ROE niż organizacje, które tej metody nie

⁴ Test t istotności różnic, przy założeniu że $p = 0,05$. Do badań przyjęto średnie wyniki finansowe z 4 kolejnych lat.

stosowały. Zależność powyższa jest niezwykle istotna, ponieważ wskazuje na wyższą efektywność finansową w grupie badanych organizacji. Wskaźnik ROE jest bowiem obliczany jako stosunek zysku netto i kapitału własnego badanej organizacji. Im wyższa wartość tego wskaźnika, tym korzystniejsza jest sytuacja finansowa badanej organizacji. Zestawienie w tab. 9. dotyczy wyników finansowych z czterech kolejnych lat, a więc średniego okresu, w którym korzyści wynikające z prowadzonych działań mogą już być stwierdzone.

Wnioski

1. Porównawszy częstotliwość wykorzystywania metod i narzędzi zarządzania jakością oraz strukturę ich wykorzystania można stwierdzić, że są one stosowane tym częściej, im więcej pracowników jest zatrudnionych w organizacji. W większych przedsiębiorstwach częściej wykorzystuje się metody i narzędzia bardziej złożone, wymagające większej wiedzy i zaangażowania pracowników.
2. Im więcej różnych systemów zarządzania zostało wdrożonych i certyfikowanych w organizacji tym większa jest chęć wykorzystania dostępnych metod i narzędzi zarządzania jakością.
3. Organizacje, które poddały się certyfikacji na zgodność ze standardami sieci handlowych, częściej wykorzystują metody i narzędzia zarządzania jakością niż organizacje, które takich standardów nie wdrożyły.
4. Wykorzystanie metod 5S oraz Just in Time najlepiej różnicuje badane organizacje ze względu na uzyskiwane efekty finansowe.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2011 - 2012, jako projekt badawczy nr 4290/B/H03/2011/40, NN115429040.

Literatura

- [1] Benner M.J., Veloso F.M.: ISO 9000 practices and financial performance: A technology coherence perspective. *J. Operations Manag.*, 2008, **5 (26)**, 611-629.
- [2] Calabrò A., Torchia M., Pukall T., Mussolino D.: The influence of ownership structure and board strategic involvement on international sales: The moderating effect of family involvement, *Int. Bus. Rev.*, In Press, Corrected Proof, Available online 9 August 2012.
- [3] Cholewicka-Goździk K.: Opłacalność jakości. *Problemy Jakości*, 2009, **7**, 7-12.
- [4] Corredor P., Goñi S.: TQM and performance: Is the relationship so obvious? *J. Bus. Res.*, 2011, **8 (64)**, 830-838.
- [5] Giemza M.: Narzędzia zarządzania jakością W: Wybrane zagadnienia nauki o żywności i zarządzania jakością. Red. M. Pałasiński, L. Juszcak. Wyd. Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków 2012, ss. 135-154.
- [6] Halkos G.E., Tzeremes N.G.: Productivity efficiency and firm size: An empirical analysis of foreign owned companies. *Int. Bus. Rev.*, 2007, **6 (16)**, 713-731.
- [7] Hamrol A.: Zarządzanie jakością z przykładami, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2008, ss. 284-288.


- [8] Hendricks K.B., Singhal V.R.: Firm characteristics, total quality management, and financial performance. *J. Operations Manag.*, 2001, **3 (19)**, 269-285.
- [9] Kafel P., Sikora T.: Financial performance of Polish small and medium enterprises in food sector, 18th IGWT symposium Technology and innovation for a sustainable future: A commodity science perspective, Rome, September 24-28th, 2012 r.
- [10] Kafel P., Sikora T.: Wykorzystanie tradycyjnych narzędzi wspomagających zarządzanie jakością, *Przegląd Organizacji*, 2006, **3**, 31-34.
- [11] PN-EN ISO 9001:2000. Systemy zarządzania jakością. Wymagania.
- [12] PN-ISO 10014:2008. Zarządzanie jakością. Wytyczne do osiągnięcia korzyści finansowych i ekonomicznych.
- [13] Szczepańska K.: Metody i techniki TQM. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2009, s. 64.
- [14] Tarí J.J., Sabater V.: Quality tools and techniques: Are they necessary for quality management? *Int. J. Prod. Econ.*, 2004, **3 (92)**, 267-280.
- [15] Wignaraja G.: Foreign ownership, technological capabilities and clothing exports in Sri Lanka. *J. Asian Econ.*, 2008, **1 (19)**, 29-39.

UTILISATION OF QUALITY MANAGEMENT METHODS AND TOOLS IN FOOD SECTOR ORGANIZATIONS

S u m m a r y

In the paper the results of the survey were presented regarding the utilisation of selected quality management methods and tools by small and medium enterprises (SME) from the food sector, as well as the correlation between the utilisation thereof and the achieved financial results. The survey sample covered 29 questionnaires correctly filled in by the companies from SE Poland. The organisations surveyed constituted 4 % of the total number of enterprises, which met the survey criteria assumed.

It was found that the more employees the organization employed the more frequently this organization used various types of quality management methods and tools. Larger companies more often utilised more complex methods and tools, which required a more profound knowledge and a better commitment of the employees. Furthermore, the effect was assessed of the management systems implementation and certification on the utilisation of quality management methods and tools in the organization. The more various management systems the organization implemented and certified the higher the utilisation activity of the available quality management methods and tools. The organizations that underwent certification procedures as regards their complying with the standards of retail networks used the quality management methods and tools more frequently than the organizations that did not implement those standards. The analysis of the selected quality management tools and methods proved that, considering the financial results achieved by the organisation surveyed, those organisations most clearly varied as regards the utilisation of the 5S and Just in Time methods.

Key words: quality management methods, quality management tools, SME, Just in Time, 5S, management systems 

JOANNA TRAFIAŁEK, JOANNA PAWŁOWSKA

**ANALIZA EFEKTÓW SZKOLENIA PRACOWNIKÓW FIRMY
CATERINGOWEJ Z WDROŻONYM SYSTEMEM ZARZĄDZANIA
BEZPIECZEŃSTWEM ŻYWNOSCI, ZGODNYM
Z NORMĄ ISO SERII 22000**

Streszczenie

Celem pracy była analiza efektywności szkolenia pracowniczego w firmie cateringowej z wdrożonym systemem zarządzania bezpieczeństwem żywności zgodnym z ISO serii 22000 oraz określenie ryzyka popełniania błędów przez pracowników w trakcie realizacji obowiązków służbowych, spowodowanych niedostatecznym opanowaniem treści szkolenia. Badanie pozwoliło zweryfikować poziom wiedzy pracowników firmy przed i po szkoleniu.

Akceptowalne ryzyko błędów pracowniczych w firmie cateringowej z wdrożonym systemem zarządzania bezpieczeństwem żywności zgodnym z ISO 22000 wykazano wyłącznie dla pracowników zatrudnionych na stanowisku kucharza. Statystycznie (testem χ^2) potwierdzono istotne zależności między przyrostem wiedzy a zajmowanym stanowiskiem w firmie. Ocena ryzyka okazała się użyteczną metodą analizy wyników efektywności szkoleń pracowniczych, poszerzającą wnioskowanie za pomocą metod statystycznych

Wykazano, że szkolenia pracownicze pełnią ważną funkcję w doskonaleniu umiejętności pracowników firmy cateringowej oraz w minimalizowaniu ryzyka popełnianych przez nich błędów.

Słowa kluczowe: ryzyko błędów pracowniczych, ISO 22000:2005, szkolenia, przyrost wiedzy

Wprowadzenie

Zapewnienie konsumentowi produktów odpowiedniej jakości możliwe jest nie tylko dzięki zastosowaniu nowoczesnych technologii, ale również dzięki wdrożeniu systemów zapewnienia bezpieczeństwa żywności i zarządzania nim.

Kluczową rolę w łańcuchu dostaw żywności odgrywa człowiek, który może okazać się słabym ogniwem systemu. Dlatego ważne jest, aby personel w zakładach produkcji, przetwórstwa oraz dystrybucji żywności był świadomy, że każde jego niewła-

ściwe działanie może prowadzić do błędów i negatywnych skutków zdrowotnych u konsumentów [14].

W normie ISO 22000:2005 [20] zostały podkreślone ważne aspekty dotyczące komunikacji wewnętrznej i zewnętrznej, dzięki którym organizacja może śledzić, identyfikować i odpowiednio kontrolować zagrożenia występujące na każdym etapie łańcucha żywnościowego. Ważne jest również, aby najwyższe kierownictwo miało świadomość, że ciągle doskonalenie zapewni organizacji właściwy rozwój [14, 20]. Przeprowadzanie oceny szkoleń powinno być integralną częścią procesu doskonalenia kadr. Pozwala ono sprawdzić jakość prowadzonych szkoleń, efektywność stosowanych metod, jak również ułatwia stwierdzenie osiągnięcia postawionych celów oraz zaspokojenia oczekiwań uczestników szkolenia [3]. Szkolenia pracownicze powinny być przeprowadzane nie tylko po rozpoczęciu pracy w danym przedsiębiorstwie, ale także okresowo w celu przypomnienia i wdrożenia zmian. Warto przeprowadzać testy sprawdzające teoretyczną i praktyczną wiedzę pracowników zdobytą na szkoleniu. Wyniki uzyskane podczas testów należy analizować w aspekcie oceny efektywności całego szkolenia. Brak okresowych szkoleń może przyczynić się do niewłaściwych zachowań pracowników lub je wywołać, a przez to doprowadzić do błędów w realizacji obowiązków służbowych [25, 26]. Właściwy stopień przyswojenia wiedzy ze szkolenia może wykluczyć lub zminimalizować ryzyko tych błędów podczas realizacji codziennych obowiązków.

Celem pracy była ocena ryzyka potencjalnych błędów pracowniczych na podstawie weryfikacji skuteczności szkolenia pracowników firmy cateringowej z zakresu normy ISO 22000:2005: System zarządzania bezpieczeństwem żywności.

Material i metody badań

Badania przeprowadzono w międzynarodowej firmie cateringowej działającej w Polsce od 1993 roku, składającej się z ok. 85 placówek w całym kraju. Firma zatrudnia ponad 800 pracowników na różnych stanowiskach, m.in.: kierownika i asystenta restauracji, szefa kuchni, kucharza, pracownika kuchni oraz pracownika obsługi klienta. Świadczy usługi gastronomiczne z zakresu żywienia zbiorowego w szkołach, przedszkolach, szpitalach, biurach oraz firmach produkcyjnych.

Badani byli pracownicy firmy cateringowej ($n = 100$), którzy w przeciągu ostatnich trzech lat nie uczestniczyli w okresowym szkoleniu. Czas trwania szkolenia wynosił 3 h z dwiema 10-minutowymi przerwami. Czas szkolenia był dostosowany do możliwości organizacyjnych firmy oraz do zdolności skupienia uwagi pracowników produkcyjnych uczestniczących w szkoleniu. Szkolenie składało się z krótkich wykładów dotyczących normy ISO 22000:2005, Dobrych Praktyk Produkcyjnych i Higienicznych oraz systemu HACCP. Po zakończeniu części teoretycznej pracownicy zadawali pytania. W tej części szkolenia uczestnicy mogli utrwalić zdobytą wiedzę.

Przed przystąpieniem do badania przygotowano materiały szkoleniowe w postaci prezentacji oraz testów, sprawdzających wiedzę uczestników przed szkoleniem (pre-test) i po jego zakończeniu (post-test).

Do zbadania zmian wiedzy uczestników szkolenia zastosowano wskaźnik przyrostu wiedzy [3].

$$\text{Wskaźnik przyrostu wiedzy} = \frac{W_{T_{\text{post}}} - W_{T_{\text{pre}}}}{W_{\text{max}} - W_{T_{\text{pre}}}} \cdot 100 \%$$

$W_{T_{\text{post}}}$ – wyniki post-testu, test po szkoleniu (punkty),

$W_{T_{\text{pre}}}$ – wyniki pre-testu, test przed szkoleniem (punkty),

W_{max} – wyniki maksymalne do osiągnięcia (punkty).

Otrzymany wynik zawiera się w przedziale 0 - 100 % w odniesieniu do każdego uczestnika szkolenia, a w danej grupie szkoleniowej średni współczynnik przyrostu wiedzy jest miernikiem efektywności całego szkolenia [3].

W celu określenia, jakie postępy zrobili pracownicy, sprawdzono ich wiedzę przed i po szkoleniu, a następnie obliczono wskaźnik przyrostu wiedzy.

Oba testy sprawdzające wiedzę uczestników miały podobną strukturę, ale różniły się od siebie. Pytania ułożono tak, aby pracownicy nie koncentrowali się wyłącznie na określonych zagadnieniach egzaminacyjnych. Testy sprawdzające wiedzę składały się z 16 pytań, które zostały podzielone na 4 bloki tematyczne. Podobny podział był zastosowany w badaniu przeprowadzonym przez El Dereę i wsp. [13]. Testy dotyczyły podstaw normy ISO 22000:2005, zasad HACCP, higieny osobistej i produkcyjnej oraz obróbki żywności. Były opracowane w bardzo skoncentrowanej formie, w zakresie dostosowanym do codziennych obowiązków uczestników szkolenia. Zastosowano pytania otwarte, zamknięte, wielokrotnego wyboru oraz pytania typu prawda-fałsz. Były one punktowane w przedziale od 0,5 do 1 punktu. Maksymalna liczba punktów możliwych do zdobycia wyniosła 16. Aby zaliczyć test, należało zdobyć 8 punktów, czyli 50 %, co stanowi próg zaliczenia w egzaminach zawodowych przeprowadzanych przez Centralną Komisję Egzaminacyjną [21].

W celu uzyskania charakterystyki poszczególnych pracowników firmy cateringowej w każdym teście została umieszczona metryczka, wzorowana na tej, którą opracowali Çakıroğlu i Uçar [4], zawierająca informacje nt. płci, wieku, wykształcenia, stażu pracy oraz stanowiska zajmowanego w firmie.

Do analizy statystycznej uzyskanych wyników wykorzystano arkusz kalkulacyjny pakietu Microsoft Office Excel 2007. Do określenia zależności pomiędzy przyrostem wiedzy a stanowiskiem zajmowanym w firmie oraz przyrostem wiedzy a poziomem wykształcenia zastosowano test χ^2 [8] i współczynnik zbieżności V-Cramera [9, 27]. Obliczenia wykonano w programie Statistica v. 6.

W celu oceny ryzyka błędów pracowniczych przyjęto odpowiednio poziomy wyliczonego wskaźnika przyrostu wiedzy. Spadek wartości wskaźnika wiedzy może być przyczyną popełnianych w trakcie codziennej pracy błędów, dotyczących bezpieczeństwa żywności. Dlatego przyjęto założenie, że wraz ze zmniejszaniem się wartości wskaźnika, zwiększa się ryzyko błędów pracowniczych z powodu niedostatecznego opanowania treści szkolenia, co przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Poziomy wskaźnika przyrostu wiedzy a ryzyko błędów pracowniczych.
Levels of increase-in-knowledge index against risk of employee mistakes.

Wskaźnik przyrostu wiedzy Increase-in-Knowledge Index [%]	Ryzyko błędu pracownika Risk of employee's mistake	Wyjaśnienie Explanation
51 - 100	Akceptowalne Acceptable	Pracownikom podczas szkolenia rzetelnie przekazano informacje, dzięki czemu rozumieją omawiane zagadnienia, opanowali nowe treści i będą je z powodzeniem stosować w praktyce zawodowej. Mała szansa na popełnienie błędów. The employees have received full and accurate knowledge during the training, thus, they have understood the issues discussed, they have mastered new information and are going to successfully apply them to their future professional practice. Low possibility of committing making mistakes
31 - 50	Podwyższone Increased	Pracownikom przekazano wiele nowych informacji, jednak niedokładnie opanowali oni treści omawiane na szkoleniu i dlatego mogą czasem popełniać błędy. The employees have received a lot of new information; however, they have not mastered the issues discussed during the training. Therefore, they may occasionally make mistakes.
21 - 30	Małe Low	Pracownikom przekazano wiele nowych informacji, jednak pobieżnie opanowali oni treści omawiane na szkoleniu i dlatego mogą często popełniać błędy The employees have received a lot of new information; however, they have mastered only perfunctorily the issues discussed during the training. Therefore, they may frequently make mistakes.
0-20	Nieakceptowalne Unacceptable	Pracownikom przekazano zbyt wiele nowych informacji, aby mogli je opanować, nie zrozumieli treści omawianych na szkoleniu, nie będą ich stosować w praktyce, Duże prawdopodobieństwo popełnienia błędów The employees received too much new information to be able to assimilate it; they have not understood the issues discussed during the training; they will not apply them in their professional practice. High possibility of making mistakes.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [11] / the authors' own study based on [11]

Wyniki i dyskusja

Średni współczynnik przyrostu wiedzy wszystkich uczestników szkolenia (n = 100) wyniósł 30 % (tab. 2). Do dalszych rozważań przyjęto podział pracowników na grupy w zależności od wieku, stanowiska, stażu pracy oraz wykształcenia. Dla tych grup obliczono wskaźnik przyrostu wiedzy oraz oszacowano ryzyko popełnienia błędów przez pracowników w wyniku niedostatecznego opanowania materiału ze szkolenia (tab. 2).

Tabela 2

Wartości wskaźnika przyrostu wiedzy analizowanych grup pracowników.

Values of increase-in-knowledge index relating to groups of employees analysed.

Płeć / Sex (n = 100)	Średni wynik z testu wstępnego Average result of pre-test [pkt/points]	Średni wynik z testu końcowego Average result of post-test [pkt/points]	Wskaźnik przyrostu wiedzy Increase-in- Knowledge index [%]	Ryzyko błędów pracownika Risk of employee's mistake
Kobieta / Female	7,41	9,4	29	Małe / Low
Mężczyzna / Male	6,92	10,42	39	Podwyższone/ Increased
Wykształcenie / Education (n = 100)				
Podstawowe Primary education	6,63	8,5	20	Nieakceptowalne Unacceptable
Średnie Secondary education	7,21	9,34	29	Małe / Low
Zasadnicze zawodowe Vocational education	7,39	8,74	26	Małe / Low
Niepełne wyższe Undergraduate education	7,63	11,06	41	Podwyższone Increased
Wyższe Postgraduate education	7,75	11,25	42	Podwyższone Increased
Wiek / Age (n = 100)				
21 - 30	7,32	9,2	28	Małe / Low
31 - 40	7,5	9,89	31	Podwyższone Increased
41 - 50	7,4	9,52	31	Podwyższone Increased
> 50	6,71	9,86	36	Podwyższone Increased

cd. tab. 2

Stanowisko / Job Position (n = 100)				
Kierownik restauracji Restaurant manager	8,6	11	34	Podwyższone Increased
Asystent kierownika Assistant Manager	7,75	11,05	38	Podwyższone Increased
Szef kuchni Head Chef	7,17	10,56	39	Podwyższone Increased
Zastępca szefa kuchni Deputy Chef	6,25	11	50	Podwyższone Increased
Kucharz / Cook	8,38	12,31	52	Akceptowalne Acceptable
Pracownik kuchni Kitchen worker	6,79	8,08	14	Nieakceptowalne Unacceptable
Pomoc kuchni Kitchenmaid/kitchen porter	6,78	7,33	18	Nieakceptowalne Unacceptable
Pracownik obsługi klienta Customer service worker	7,2	9	27	Małe / Low
Staż pracy / Work experience (lata/years) (n = 96)				
do 5 lat / to 5 years	7,23	9,42	30	Małe / Low
6 - 10 lat / years	7,16	9,78	32	Podwyższone Increased
11 - 15 lat / years	7,8	9,7	25	Małe / Low
16 - 20 lat / years	8,13	10,13	32	Podwyższone Increased
21 - 30 lat / years	8,13	12	49	Podwyższone Increased
Średni wskaźnik przyrostu wiedzy Mean increase-in-knowledge index			30	–

Źródło: opracowanie własne / Source: the authors' own study.

Stwierdzono, że ryzyko błędów pracownika w wyniku nieodpowiedniego opanowania materiału szkoleniowego było akceptowalne wyłącznie w przypadku osób pracujących na stanowisku kucharza, małe dla szefa kuchni, ale już podwyższone dla jego zastępcy, podobnie w przypadku kierownika restauracji i jego asystenta. Nieakceptowalne ryzyko błędów pracowniczych określono w przypadku pracownika kuchni, pomocy kuchennych i pracowników działu obsługi klienta. Pracownicy ci nie osiągnęli

nawet pułapu średniego przyrostu wiedzy, dlatego powinni być dodatkowo szkoleni w miejscu pracy przez kierowników lub asystentów restauracji, jak proponowali Egan i wsp. [12] oraz Jevsnik i wsp. [16] lub zmobilizowani do własnego doskonalenia i utrwalania zdobytej na szkoleniu wiedzy. Testem χ^2 potwierdzono istnienie powiązania między wskaźnikiem przyrostu wiedzy a zajmowanym w firmie stanowiskiem, a według współczynnika V-Cramera związek ten charakteryzował się umiarkowaną siłą (tab. 3).

Biorąc pod uwagę wiek zatrudnionych pracowników stwierdzono, że w przypadku grup pracowników w wieku 21 - 50 lat ryzyko błędów było małe, a obliczenia własne (analiza χ^2) oraz wyniki badań Martinsa i wsp. [17] potwierdziły, że wiek pracownika nie miał istotnego wpływu na liczbę poprawnych odpowiedzi udzielanych w testach sprawdzających. Jednak na podstawie oceny ryzyka błędów pracowniczych w przypadku pracowników powyżej 50. roku życia określono podwyższone ryzyko popełniania błędów podczas realizacji obowiązków służbowych.

Tabela 3

Tabela wielodzielcza średniego przyrostu wiedzy w kontekście zajmowanego stanowiska w firmie.
Multi-way Table showing average increase in knowledge in the context of job position in company.

Wskaźnik przyrostu wiedzy Increase-in-knowledge index [%]	Stanowisko / Job Position								
	Kierownik restauracji Restaurant manager	Asystent kierownika Assistant Manager	Szef kuchni Head Chef	Zastępca szefa kuchni Deputy Chef	Kucharz Cook	Pracownik kuchni Kitchen worker	Pomoc kuchni Kitchen-maid or Kitchen porter	Pracownik obsługi klienta Customer service worker	Wiersze razem Rows in total
70 - 100	0	2	0	0	0	0	0	1	3
50 - 69	3	2	2	1	6	1	1	5	21
1 - 49	6	6	7	1	2	11	4	19	56
0	1	0	0	0	0	7	4	8	20
Ogółem Total	10	10	9	2	8	19	9	33	100
$\chi^2 = 41,27^*$; $p = 0,00519$; V Cramera = 0,37; (zmienne zależne/dependent variables)									

Objaśnienia: / Explanatory notes:

*punkt krytyczny rozkładu χ^2 dla $\alpha = 0,05$ wynosi 32,67; jest on mniejszy od wyliczonej wartości χ^2 , więc H_0 o braku związku zostaje odrzucona / Critical point of χ^2 distribution for $\alpha = 0.05$ is 32.67; it is lower than calculated value of χ^2 , thus, H_0 regarding no correlation is rejected.

Ostatnim rozpatrywanym związkiem był przyrost wiedzy w zależności od poziomu wykształcenia. Średni przyrost wiedzy został przekroczony jedynie przez pracowników z wykształceniem niepełnym wyższym lub wyższym. Obliczony współczynnik χ^2 nie potwierdził wystąpienia zależności między tymi dwoma zmiennymi (tab. 4). Natomiast w badaniach przeprowadzonym przez Çakıroglu i Uçara [4] oraz Martinsa i wsp. [17] zaobserwowano wystąpienie zależności między poziomem wiedzy a wykształceniem, co potwierdza własna ocena ryzyka błędów pracowniczych. Tylko w przypadku pracowników ze średnim wykształceniem ryzyko popełniania błędów jest małe i warto odnieść się do wcześniej omawianych wyników oceny ryzyka, kiedy pracownicy na stanowisku kucharza (wykształcenie średnie) wykazali akceptowalne ryzyko błędów pracowniczych.

Tabela 4

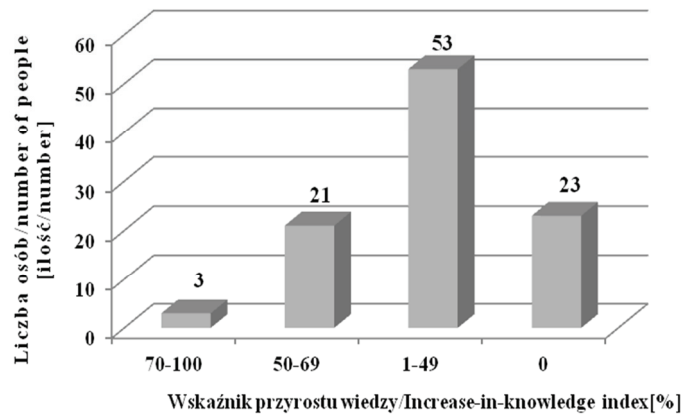
Tabela wielozdzielcza średniego przyrostu wiedzy w kontekście wykształcenia uczestnika szkolenia.
Multi-way Table showing average increase in knowledge in the context of training participant's education.

Wskaźnik przyrostu wiedzy [%] Increase-in-knowledge index	Wykształcenie / Education					
	Wyższe Postgraduate education	Niepełne wyższe Undergraduate education	Średnie Secondary education	Zasadnicze zawodowe Vocational education	Podstawowe Primary education	Wiersze razem Rows in total
70 - 100	1	1	1	0	0	3
50 - 69	5	1	8	7	0	21
1 - 49	8	6	25	13	4	56
0	0	0	9	11	0	20
Ogółem / Total	14	8	43	31	4	100
$\chi^2 = 19,00^*$; $p = 0,08849$; (zmienne niezależne / (independent variables))						

Objaśnienia: / Explanatory notes:

*punkt krytyczny rozkładu χ^2 dla $\alpha = 0,05$ wynosi 21,03; jest on większy od wyliczonej wartości χ^2 , więc H_0 o braku związku nie zostaje odrzucona/ Critical point of χ^2 distribution for $\alpha = 0.05$ is 21.03; it is higher than calculated value of χ^2 , thus, H_0 regarding no correlation is not rejected.

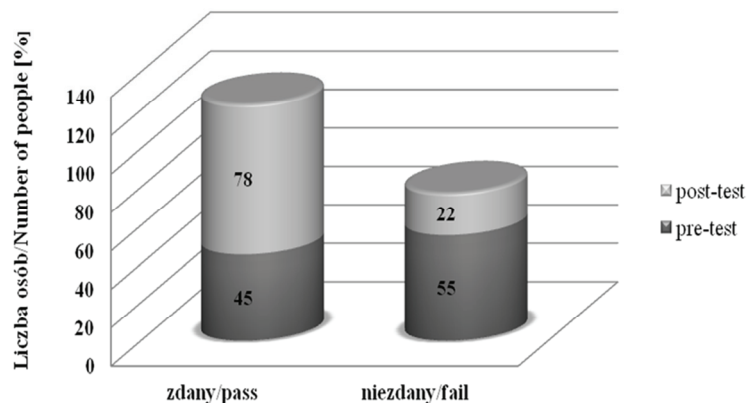
W celu zobrazowania rozkładu wskaźnika przyrostu wiedzy uzyskane wyniki podzielono na cztery zbiory. Zaobserwowano, że najliczniejszą grupę ($n = 53$) stanowiły osoby, których wskaźnik przyrostu wiedzy mieścił się w przedziale 1 - 49 %. Uczestnicy, których wynik zawierał się w zakresie 50 - 69 %, stanowili zbliżoną grupę, jak osoby z zerowym przyrostem wiedzy (odpowiednio $n = 21$ i $n = 23$). Trzech pracowników uzyskało wynik powyżej 70 % (rys. 1).



Rys. 1. Rozkład wskaźnika przyrostu wiedzy [%], n = 100

Fig. 1. Distribution of increase-in-knowledge index [%], n = 100

Uzyskano różny stopień zdawalności testu sprawdzającego wiedzę. W grupie uczestników szkolenia tylko 45 % pracowników zaliczyło początkowy test (pre-test), natomiast końcowy (post-test) – już 78 % uczestników szkolenia (rys 2).



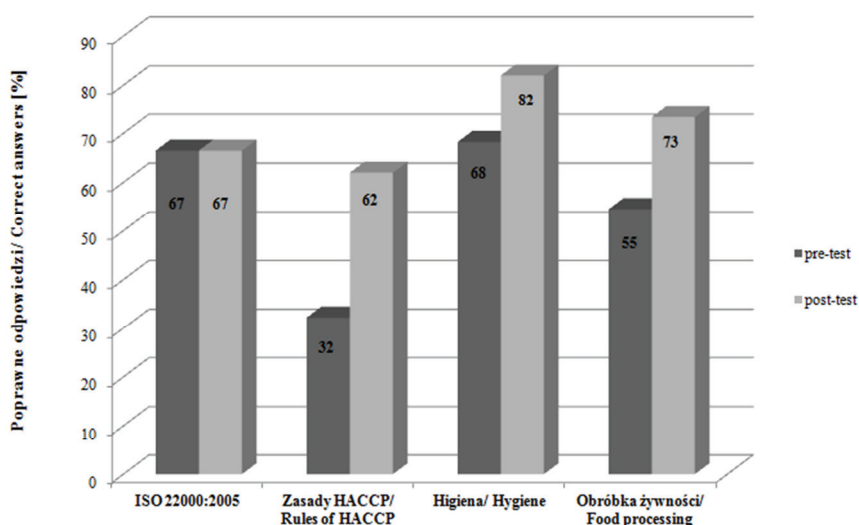
Rys. 2. Uzyskane wyniki z pre- i post-testu.

Fig. 2. Pre-and post-test results obtained.

Średni wynik uzyskany po sprawdzeniu testu początkowego wyniósł 7,35 (n = 100). Aby go zaliczyć, uczestnicy musieli zdobyć 8 punktów. Pracownicy firmy wykazali się dobrą znajomością zagadnień z dziedziny ISO 22000:2005 (podstawowe pytania o to, czy firma ma wdrożoną normę oraz o wyroby niebezpieczne) oraz higieny (pytania te dotyczyły m.in. krzyżowania dróg w zakładzie oraz przeciwwskazań chorobowych do pracy przy produkcji żywności). Mniejsza była znajomość zagadnień z zakresu obróbki żywności, np. ponad połowa osób źle określiła temperaturę obróbki

drobiu. Pracownicy nie znali też barwy ścierek, jakie powinny być używane w kuchni. Uczestnicy szkolenia wykazali najmniejszą wiedzę podczas odpowiedzi na pytania odnoszące się do zasad HACCP (osoby nie rozróżniały poszczególnych systemów wdrożonych w firmie oraz nie potrafiły określić, jakie powinny być działania korygujące). Nowicki i Sikora [19] również wykazali, że część pracowników dobrze rozumie i przestrzega zasad bezpieczeństwa żywności oraz systemu HACCP.

Po przeprowadzonym szkoleniu uczestnicy wypełnili test, z którego uzyskali średni wynik 9,53 (n = 100). Aby go zaliczyć, musieli zdobyć 8 punktów, jak w przypadku testu poprzedzającego szkolenie. Po sprawdzeniu testów stwierdzono, że nastąpił wzrost liczby poprawnych odpowiedzi w trzech blokach pytań. O 30 % poprawił się wynik uzyskany w odpowiedziach na pytania z zakresu zasad HACCP, natomiast o 18% wzrosła liczba poprawnych odpowiedzi nt. zagadnień z obszaru obróbki żywności, a o 14 % poprawił się wynik wskazań w odpowiedziach na pytania odnoszące się do higieny osobistej i produkcyjnej. Udział poprawnych odpowiedzi na temat zagadnień dotyczących normy ISO 22000:2005 pozostał na tym samym poziomie i wyniósł 67 % (rys. 3).



Rys. 3. Poprawne odpowiedzi uzyskane z pre- i post-testu.

Fig. 3. Correct answers obtained from pre- and post-test.

Podsumowując, można stwierdzić, że przeprowadzone szkolenie przyniosło pozytywne rezultaty w przypadku 78 osób, które zaliczyły post-test, a w związku z tym zmalało ryzyko popełniania przez nie błędów w trakcie realizacji obowiązków służbowych.

Uzyskane wyniki oraz przeprowadzona ocena ryzyka dowodzą znaczenia szkoleń pracowniczych. Dlatego kierownictwo restauracji powinno ciągle nadzorować postępowanie swoich podwładnych [4, 16]. Według wielu autorów uczestnictwo w szkoleniach przyczynia się do podniesienia kwalifikacji personelu, w tym poziomu higieny osobistej pracowników [1, 2, 5, 6, 10, 13, 15, 22, 24]. Szkolenia pracownicze powinny być przeprowadzane według ściśle określonego harmonogramu [25, 26]. Treść szkolenia powinna obejmować zagadnienia z jakości żywności, higieny osobistej, podstaw mikrobiologii w odniesieniu do międzynarodowych wytycznych i standardów obowiązujących w zakładach gastronomicznych [18]. Każde szkolenie powinno mieć ściśle określony cel, program i zakres, a dodatkowo powinno być przeprowadzone według jednego schematu, aby móc ocenić jego przydatność i skuteczność. Badania prowadzone przez Seamana i Eves [23] wykazały, że kierownicy restauracji są świadomi obowiązku szkolenia swoich pracowników, jednak brakuje im odpowiednich umiejętności i właściwego programu szkoleniowego. Czarniecka-Skubina [7] stwierdziła ponadto, że w celu poprawienia jakości usług gastronomicznych należałoby wprowadzić do szkolnictwa zawodowego przedmioty obejmujące zagadnienia z jakości i bezpieczeństwa produkcji potraw. Przeprowadzona analiza efektywności szkolenia pracowniczego dowodzi, że brak szkoleń może skutkować ryzykiem błędnego postępowania w trakcie realizacji obowiązków służbowych przez prawie wszystkich zatrudnionych pracowników.

Wnioski

1. Analiza efektywności szkolenia pracowniczego umożliwiła określenie ryzyka popełniania błędów pracowniczych w firmie cateringowej z wdrożonym systemem zarządzania bezpieczeństwem żywności zgodny z ISO serii 22000. Oszacowane ryzyko błędów pracowniczych pogłębiło analizę efektywności szkolenia wykonaną za pomocą metod statystycznych.
2. Akceptowalne ryzyko błędów pracowniczych w firmie cateringowej z wdrożonym systemem zarządzania bezpieczeństwem żywności zgodnym z ISO serii 22000 stwierdzono wyłącznie w przypadku pracowników zatrudnionych na stanowisku kucharza.
3. Nieakceptowalne ryzyko błędów pracownika w firmie stwierdzono w przypadku pracowników z wykształceniem średnim i zasadniczym zawodowym, podstawowych pracowników kuchni, pomocy kuchennych oraz pracowników działu obsługi klienta.
4. Dowiedziono w sposób statystycznie istotny, że szkolenie przyniosło pozytywne zmiany w znajomości zagadnień wykładowych. Średni przyrost wiedzy wyniósł 30 %. Testem χ^2 wykazano statystycznie istotne zależności między przyrostem wiedzy a stanowiskiem zajmowanym w firmie.

Literatura

- [1] Acikel C.H., Ogur R., Yaren H., Gocgeldi E., Ucar M., Kir T.: The hygiene training of food handlers at a teaching hospital. *Food Control.*, 2008, **19** (2), 186-190.
- [2] Bolton D.J., Meally A., Blair I.S., McDowell D.A., Cowan C.: Food safety knowledge of head chefs and catering managers in Ireland. *Food Control.*, 2008, **19** (3), 291-300.
- [3] Bramley P.: Ocena efektywności szkoleń. Wyd. II. Wyd. Wolters Kluwer Polska, Kraków 2007.
- [4] Çakıroğlu P.F., Uçar A.: Employees' perception of hygiene in the catering industry in Ankara (Turkey). *Food Control*, 2008, **19** (1), 9-15.
- [5] Capunzo M., Cavallo P., Boccia G., Brunetti L., Buonomo R., Mazza G.: Food hygiene on merchant ships: the importance of food handlers' training. *Food Control*, 2005, **16** (2), 183-188.
- [6] Cenci-Goga B.T., Ortenzi R., Bartocci E., Oliveira C.A., Clementi F., Vizzani A.: Effect of the implementation of HACCP on the microbiological quality of meals at a university restaurant. *Food-borne Pathogens and Disease*, 2005, **2** (2), 138-145.
- [7] Czarniecka-Skubina E.: Jakość usługi gastronomicznej w aspekcie żywieniowym, technologicznym i higienicznym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1** (46), 25-34.
- [8] Czerwiński Z., Latusek W.: Statystyka w zarządzaniu. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2005.
- [9] De Vaus D.A.: Surveys in social research. Wyd. Allen and Unwin, Australia 2002.
- [10] DiPietro R.B.: Return on investment in managerial training: does the method matter? *J. Foodserv. Bus. Res.*, 2005, **7** (4), 79-96.
- [11] Eberhardt O.: Analiza zagrożeń z metodą FMEA. Wyd. Export, Renningen 2003, ss. 18, 63-69.
- [12] Egan M.B., Raats M.M., Grubb S.M., Eves A., Lumbers M.L., Dean M.S., Adams M.R.: A review of food safety and food hygiene training studies in the commercial sector. *Food Control*, 2007, **18** (10), 1180-1190.
- [13] El Derea H., Salem E., Fawzi M., Abdel Azeem, M.: Safety of patient meals in 2 hospitals in Alexandria, Egypt before and after training of food handlers. *East. Medit. Health J.*, 2008, **14** (4), 941-952.
- [14] Fabisz-Kijowska A., Kijowski J.: Zarządzanie bezpieczeństwem żywności według normy ISO serii 22000:2005. W: J. Kijowski, R. Cegielska-Radziejewska (Red.): HACCP, ISO 22000 – zagrożenia żywności, funkcjonowanie, audytowanie i certyfikowanie systemu. Wyd. Akademii Rolniczej, Poznań 2006, ss. 110-117.
- [15] Howells A.D., Roberts K.R., Shanklin C.W., Pilling V.K., Brannon L.A., Barrett B.B.: Restaurant employees' perceptions of barriers to three food safety practices. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2008, **108** (8), 1345-1349.
- [16] Jevsnik M., Hlebee V., Raspor P.: Food safety knowledge and practices among food handlers in Slovenia. *Food Control*, 2008, **19** (12), 1107-1118.
- [17] Martins R.B., Hogg T., Otero J.G.: Food handlers' knowledge on food hygiene: The case of a catering company in Portugal. *Food Control*, 2012, **23** (1), 184-190.
- [18] Medeiros O.C., Barletto-Cavalli S., Salay E., Proença C.P.R.: Assessment of the methodological strategies adopted by food safety training programmes for food service workers. *Food Control*, 2011, **22** (8), 1136-1144.
- [19] Nowicki P., Sikora T.: Bezpieczeństwo i higiena żywności w opinii pracowników wybranej sieci barów bistro. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2009, **3** (64), 145-153.
- [20] PN-EN ISO 22000:2005. System zarządzania bezpieczeństwem żywności. Wymagania dla każdej organizacji należącej do łańcucha żywnościowego.
- [21] Próg zaliczenia egzaminów zawodowych. [online] CKE [dostęp: 22.10.2011]. Dostępna w Internecie: <http://www.cke.edu.pl/index.php?option=content&task=view&id=138&Itemid=112>.


- [22] Salazar J., Ashraf H.-R., Tchong M., Antun J.: Food service employee satisfaction and motivation and the relationship with learning food safety. *J. Culin. Sci. Technol.*, 2006, **4** (2/3), 93-108.
- [23] Seaman P., Eves A.: Perceptions of hygiene training amongst food handlers, managers and training providers – A qualitative study. *Food Control*, 2010, **21** (7), 1037-1041.
- [24] Soon J.M., Baines R.N.: Food safety training and evaluation of handwashing intention among fresh produce farm workers. *Food Control*, 2012, **23** (2), 437-448.
- [25] Veiros M.B., Proença R.P.C., Santos M.C.T., Kent-Smith L., Rocha A.: Food safety practices in a Portuguese canteen. *Food Control*, 2009, **20** (10), 936-941.
- [26] Walker E. Pritchard C., Forsythe S.: Food handlers hygiene knowledge in small food businesses. *Food Control*, 2003, **14** (5), 339-343.
- [27] Zemankova M., Raš Z.W.: *Methodologies for intelligent systems*. Ed. Springer-Verlag, 1994.

**EFFECT ANALYSIS OF TRAINING PROVIDED TO EMPLOYEES IN CATERING
COMPANY WITH IMPLEMENTED FOOD SAFETY MANAGEMENT SYSTEM
PURSUANT TO ISO STANDARD OF 22000 SERIES**

S u m m a r y

The objective of the study was to analyse the effectiveness of training provided to employees in a catering company with implemented food safety management system pursuant to ISO standard of 22000 series and to determine the risk of making mistakes by those employees when fulfilling their on-the-job duties owing to insufficient assimilation of the knowledge introduced during the training. The study allowed the verification of the level of employees' knowledge in the company prior to and after the training. The acceptable risk of mistakes made by the employees in the catering company with the implemented food safety management system pursuant to the ISO standard of 22000 series was proved exclusively with the reference to the employees employed as cooks. The statistical analysis (using a chi-square test) confirmed the statistically significant relationships to exist between the increase in knowledge and the job position in the company. The applied risk assessment proved to be a useful method to analyze the results of staff training effectiveness for it enhanced the drawing of conclusions by means of statistical methods.

It was proved that staff trainings played a significant role in the upskilling of the catering employees and in the minimizing of risk of their making mistakes.

Key words: risk of employees' mistakes, ISO 22000:2005, training, increase in knowledge 

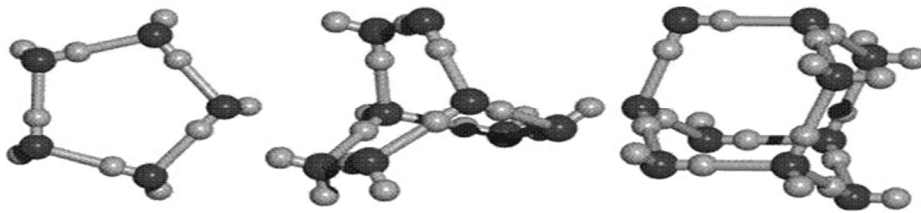
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA

INTERAKCJE SKŁADNIKÓW ŻYWNOŚCI

Prezentujemy 13. część cyklu nt.: „Interakcje składników żywności”. Druk materiałów z tego cyklu rozpoczęliśmy w *Żywności* nr 1 (74), 2011.

Pytanie: Jaka jest rola wiązań wodorowych w kształtowaniu struktury i właściwości wody?

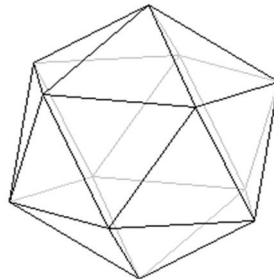
Wiele właściwości wody wynika z faktu, że jej cząsteczki tworzą nieskończoną sieć połączoną wiązaniami wodorowymi, zawierającą klasterzy o dobrze określonej strukturze oraz silnej polarności molekuly wody. Wśród pierwiastków należących do tej samej podgrupy tlenowców VI grupy układu okresowego Mendelejewa: O, S, Se i Te tylko tlen ma zdolność do tworzenia wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe powodują powstanie otwartych struktur w ciekłej wodzie. Takie struktury są wynikiem przestrzennego rozbudowania stosunkowo stabilnej formy cyklicznej pentameru, dwucyklo-oktameru i tricyklo-dekameru powstających z molekuł wody przez wytworzenie wiązań wodorowych (rys. 1).



Rys. 1. Cykliczny pentamer, dwucyklo-oktamer i tricyklo-dekamer wody.

Te trzy małe klasterzy są stosunkowo stabilne, a ich wzajemne oddziaływanie prowadzi do powstawania większych klasterów o symetrii ikosaedru – dwudziestostianu foremnego o 20 ścianach w kształcie przystających trójkątów równobocznych (rys. 2).

Prof. dr hab. H. Kostyra, Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN, Oddział Nauki o Żywności, 10-747 Olsztyn, ul. Tuwima 10, prof. dr hab. E. Kostyra, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-957 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 7

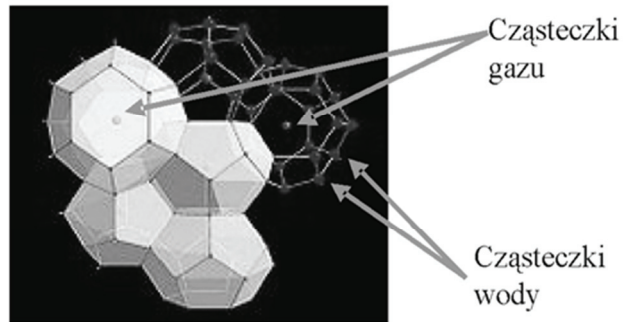


Rys. 2. Ikosaedr.

Ostatnie badania dowodzą istnienia 46 różnych modeli cząsteczki wody. Woda w fazie ciekłej zawiera daleko więcej wiązań wodorowych niż jakakolwiek inna ciecz: koncentracja tych wiązań jest niemal równa koncentracji wiązań kowalencyjnych. Układ wiązań wodorowych w wodzie może się kolektywnie i gwałtownie przebudować w odpowiedzi na zmianę warunków fizykochemicznych. Układ ww. przechowuje daleko zasięgowe informacje o cząsteczkach rozpuszczonych w ciekłej wodzie oraz o jej powierzchniach („pamięć strukturalna wody”). W wodzie ciekłej układ wiązań wodorowych jest przypadkowy: dla losowo wybranej molekuly cztery wiązania wodorowe (dwa atomy donorowe i dwa akceptorowe) są z równym prawdopodobieństwem „podłączone” do którejkolwiek z czterech pozycji wokół atomu tlenu. W niższych temperaturach będzie preferowana struktura wody o niższej gęstości, z dużą koncentracją wiązań wodorowych, o wysokim stopniu uporządkowania. W wyższych temperaturach oddziaływania niewiążące przeważają, powodując stopniowy rozpad klastrów. A zatem wiązania wodorowe – z natury łączące cząsteczki – utrzymują je w większej odległości niż oddziaływania niewiążące. Konflikt tych dwóch efektów (i ich zależności od warunków) jest odpowiedzialny za większość „niezwykłych” właściwości wody. Rezultatem istnienia wiązań wodorowych w wodzie jest pojawienie się ok. 40 nadzwyczajnych właściwości wody, 12 struktur lodu i wiele struktur klastratowych (tzw. hydratów gazowych) powstałych z wychwycenia przez wodę obcych molekuł, np. gazów szlachetnych (za wyjątkiem He, który jest zbyt mały), NH_4^+ , H_3O^+ , Cs^+ , N_2 , O_2 , CH_4 , H_2S , CO_2 , C_2H_6 oraz C_3H_8 . Normalny lód ma strukturę heksagonalną, ale lód z wychwyconymi molekułami tworzy dwie odmienne struktury, z których jedna może zamknąć tylko małe molekuły gazów, takich jak metan (rys. 3) i inne o podobnych rozmiarach. Struktura drugiego typu tworzy duże wnęki, mogące pomieścić nawet stosunkowo długie łańcuchy węglowodorów.

Hydraty gazowe zawierają bardzo dużą ilość gazu; stopienie 1 cm^3 hydratu metanu powoduje uwolnienie do 164 cm^3 metanu. Woda pochodząca z topnienia hydratu jest wodą słodką, podobnie jak woda ze zwykłego lodu. W hydratách gazów cząsteczki

zamarzniętej wody tworzą klatki w kształcie dwunastościanów, w których zamknięte są cząsteczki gazów, takich jak metan lub siarkowodór (rys. 3).



Rys. 3. Struktura krystaliczna hydratu metanu.

Przytoczone właściwości wody mogą być w przyszłości wykorzystane w produkcji żywności, nadając jej nowe właściwości funkcjonalne i żywieniowe.

Opracowanie graficzne: mgr Mirosław Obrębski ☒

GRAŻYNA MORKIS

PROBLEMATYKA ŻYWNOSCIOWA W USTAWODAWSTWIE POLSKIM I UNIJNYM

Publikujemy kolejny przegląd aktów prawnych, które ukazały się w Dzienniku Ustaw RP i Dzienniku Urzędowym UE. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko omawianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 31 stycznia 2013 r.

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 10 grudnia 2012 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie terytorialnego zakresu działania oraz siedzib powiatowych i granicznych lekarzy weterynarii (Dz. U. 2012 r., poz. 1423).
Wprowadzone zmiany dotyczą zakresu terytorialnego działania i siedzib Granicznych Lekarzy Weterynarii w Koroszczynie, Warszawie, Gdyni, Gdańsku i Szczecinie.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 20 grudnia 2012 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie terytorialnego zakresu działania oraz siedzib powiatowych i granicznych lekarzy weterynarii (Dz. U. 2012 r., poz. 1521).
Zmiana dotyczy Powiatowego Lekarza Weterynarii w Wałbrzychu.
3. Ustawa z dnia 20 kwietnia 2004 r. o organizacji rynku mleka i przetworów mlecznych (Dz. U. 2013, poz. 50).
Ogłoszono jednolity tekst ustawy z dnia 20 kwietnia 2004 r. o organizacji rynku mleka i przetworów, która to ustawa określa zadania i właściwość jednostek organizacyjnych oraz organów w zakresie organizacji rynku mleka i przetworów mlecznych określonej przepisami Unii Europejskiej.
4. Ustawa z dn. 18 października 2006 r. o wyrobie napojów spirytusowych oraz o rejestracji i ochronie oznaczeń geograficznych napojów spirytusowych (tekst jednolity). (Dz. U. 2013 r., poz. 144).

Został ogłoszony jednolity tekst ustawy z dnia 18 października 2006 r. o wyrobie napojów spirytusowych oraz o rejestracji i ochronie oznaczeń geograficznych napojów spirytusowych.

5. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 8 stycznia 2013 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowego zakresu i sposobu znakowania nieprzeznaczonych bezpośrednio dla konsumenta finalnego niektórych grup i rodzajów opakowanych artykułów rolno-spożywczych lub artykułów rolno-spożywczych bez opakowań (Dz. U. 2013 r., poz. 110).

Zmiana dotyczy znakowania: „Zagęszczony sok owocowy” nieprzeznaczony bezpośrednio dla konsumenta finalnego. Zagęszczone soki owocowe nieprzeznaczone bezpośrednio dla konsumenta finalnego mogą być oznakowane i wprowadzane do obrotu zgodnie z dotychczasowymi przepisami do dn. 28 października 2013 r.

6. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 24 grudnia 2012 r. w sprawie sposobu prowadzenia rejestru zakładów wytwarzających pasze (Dz. U. 2013 r., poz. 68).

W rozporządzeniu został określony sposób prowadzenia: rejestru zakładów wytwarzających lub wprowadzających do obrotu pasze, wykazu zakładów zatwierdzonych zgodnie z art. 13 rozporządzenia nr 183/2005, wykazu zakładów zarejestrowanych zgodnie z art. 9 rozporządzenia nr 183/2005 oraz zakres danych i informacji wpisywanych do rejestru zakładów, a także wykazów, które zostały uzyskane przez powiatowego lekarza weterynarii przy wykonywaniu urzędowej kontroli tych zakładów. ☒

NOWE KSIĄŻKI

Innowacyjność przemysłu spożywczego w Polsce – ujęcie regionalne

Grzybowska B.

Wydawnictwo: Wyd. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Olsztyn 2012, ISBN: 978-83-7299-773-9, stron 282, cena 23,10 zł

Zamówienia: <http://wydawnictwo.uwm.edu.pl/>

W pracy przedstawiono wyniki badań nad regionalną innowacyjnością przemysłu spożywczego w Polsce. Książka składa się z czterech rozdziałów. W pierwszym rozdziale podjęto zagadnienie metodycznych aspektów realizacji badań. W drugim – scharakteryzowano znaczenie innowacji w kolejnych okresach przemian społeczno-gospodarczych. W rozdziale trzecim omówiono zagadnienia związane z przemysłem spożywczym. W czwartym rozdziale zajęto się tematyką regionalnego wymiaru innowacyjności przemysłu spożywczego.

Technologia wędzenia żywności

Kołąkowski E. (red.)

Wydawnictwo: Wyd. PWRiL, Warszawa 2012, ISBN 978-83-09-01090-6, stron 426, cena 54 zł

Zamówienia: www.pwril.com

Książka jest kompendium wiedzy o technologii wędzenia żywności. Omówiono w niej następujące zagadnienia: technologię wędzenia najważniejszych grup produktów żywnościowych, sposoby otrzymywania dymu wędzarniczego i preparatów wędzarniczych, wpływ wędzenia na wartość odżywczą i zdrowotną żywności. Oprócz zagadnień teoretycznych przedstawiono również wskazówki dotyczące poszczególnych operacji i zabiegów występujących w procesie wędzenia. Książka może być użyteczna dla studentów, magistrantów i doktorantów technologii żywności i żywienia człowieka, jak również dla pracowników inżynieryjno-technicznych przemysłu spożywczego. Może być też źródłem wiedzy dla studentów kierunków pokrewnych, takich jak towaroznawstwo i dietetyka, słuchaczy studiów podyplomowych z zakresu nauk o żywności i żywienia oraz dla uczniów techników przemysłu spożywczego.

Microbiological Research and Development for the Food Industry

[Badania mikrobiologiczne i rozwój w przemyśle spożywczym]

Taormina P. J.

Wydawnictwo: CRC Press, 2012, ISBN 9781439834831, stron 355, cena: 139,95 USD

Zamówienia: www.taylorandfrancis.com

Przeprowadzanie badań mikrobiologicznych ma kluczowe znaczenie w zapewnieniu bezpieczeństwa w całym łańcuchu żywności, zarówno jeśli badania są przeprowadzane przez laboratoria zakładowe, jak i zlecane zewnętrznym laboratoriom. W książce podjęto zagadnienia możliwości zastosowania oraz ulepszania metod badań mikrobiologicznych. Podano przykłady, w jaki sposób dane naukowe mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle spożywczym oraz w ochronie konsumenta. Zwrócono także uwagę na sposób zbierania danych mikrobiologicznych i ich zastosowanie. W publikacji opisano cele i procesy prowadzenia badań mikrobiologicznych w przedsiębiorstwach produkujących żywność, składniki żywności oraz zajmujących się dystrybucją żywności.

Książka jest polecana dla: przedsiębiorstw sektora spożywczego, laboratoriów, uczelni, instytucji odpowiedzialnych za bezpieczeństwo żywności.

HACCP. A practical Approach (3rd edition)

[HACCP. Ujęcie praktyczne (wydanie trzecie)]

Mortmore S., Wallace C.

Wydawnictwo: Springer, 2013, stron 474, ISBN 978-1-4614-5027-6, cena 64,15 EUR

Zamówienia: www.springer.com

W książce zawarto najnowsze zalecenia przy opracowywaniu systemu HACCP. Zaktualizowano rozdział dotyczący organizmów patogennych w żywności o zagadnienia czynników wzrostu i przetrwania organizmów patogennych w żywności. Trzecie wydanie książki jest kompendium najlepszych praktyk z zakresu ustanowienia, wdrożenia i utrzymywania systemu HACCP, aby ograniczyć ryzyko wystąpienia zagrożenia dla zdrowia, którego źródłem jest żywność. W książce dokonano charakterystyki etapów opracowywania systemu HACCP, zagrożeń bezpieczeństwa żywności oraz ich kontroli. Autorki zwróciły szczególną uwagę na wymagania warunków wstępnych, które mają kluczowe znaczenie w systemie HACCP. W następnej kolejności podjęto zagadnienia weryfikacji, utrzymania i doskonalenia systemu HACCP. Podano przykłady wystąpienia zagrożeń dla zdrowia, których źródłem jest żywność oraz omówiono trudności we wdrażaniu systemu. Przedstawiono funkcjonowanie systemu HACCP w różnych sektorach: w produkcji opakowań, cateringu, gastronomii, dystrybucji żywności.

W załącznikach zawarto studium przypadku dotyczące systemu HACCP w praktyce, jak również sytuacji wystąpienia zagrożenia w żywności, które miały miejsce w przeszłości w celu sformułowania wniosków oraz przygotowania odpowiednich działań na przyszłość. W załączniku scharakteryzowano również organizmy patogenne w żywności.

Książka kierowana jest do osób, które po raz pierwszy opracowują system HACCP, jak również dla tych, które mają doświadczenie w tej dziedzinie.

Opracowała: Magdalena Niewczas

TWÓRCY POLSKIEJ NAUKI O ŻYWNOSCI

POLSCY UCZENI PO II WOJNIE ŚWIATOWEJ PROF. DR HAB. JÓZEF JANICKI (1904-1980)



Profesor Józef Janicki urodził się 21 kwietnia 1904 roku w Bremie (Niemcy) w rodzinie inteligenckiej. Tam ukończył ośmioklasową szkołę powszechną. Po zakończeniu I wojny światowej rodzina Profesora przeniosła się do Gniezna, gdzie w roku 1923 ukończył On szkołę średnią. W tym samym roku podjął studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Poznańskiego, które ukończył w roku 1929, uzyskując tytuł magistra filozofii z zakresu chemii. Jeszcze w czasie studiów – w roku 1927 rozpoczął pracę naukową jako asystent w Katedrze Technologii Rolniczej Wydziału Rolniczo-Leśnego, kierowanej wtedy przez profesora Tadeusza Chrząszcza. W roku 1930 uzyskał stopień doktora filozofii z zakresu chemii. Odbyte w latach 30. staże naukowe w kraju – Uniwersytet Warszawski i za granicą – w Dreźnie, Ludwigshafen i Manchesterze, zaowocowały nowatorskimi publikacjami oraz habilitacją i uzyskaniem w roku 1938 tytułu docenta. W tym samym roku Profesor założył Oddział Garbarski przy Katedrze Technologii Rolniczej.

Karierę naukową profesora Janickiego przerwała II wojna światowa. Profesor został aresztowany przez Gestapo 1 lutego 1940 roku i był więziony w obozie koncentracyjnym Fort VII w Poznaniu. Po kilku miesiącach został przesiedlony do Generalnej Guberni – gmina Celiny w powiecie Łukowskim. Pracował tam jako urzędnik gminy i tłumacz do momentu wyzwolenia. W wyzwolonym Łukowie przez krótki okres pełnił funkcję naczelnika wydziału aprowizacji przy starostwie. W listopadzie 1944 roku został powołany na dyrektora Departamentu Przemysłu Spożywczego, który zorganizował od podstaw, przy ówczesnym Rządzie Lubelskim.

W listopadzie 1945 roku profesor Józef Janicki wrócił do Poznania, gdzie powierzono Mu kierownictwo Zakładu Technologii Rolnej Uniwersytetu Poznańskiego i stanowisko zastępcy profesora. Dzięki talentom organizatorskim profesor Janicki

skupił wokół siebie zespół młodych entuzjastów i wraz z nimi doprowadził do odbudowy i rozwoju zakładu, a w dalszej perspektywie do realizacji idei, której celem było uruchomienie w istniejącej od 1951 roku Wyższej Szkole Rolniczej w Poznaniu najpierw sekcji, potem oddziału, a później samodzielnego Wydziału Technologii Rolno-Spożywczej. Pierwszymi współpracownikami Profesora w odbudowie katedry byli m.in.: Jan Durczak, Zbigniew Grześkowiak, Stanisław Jankowski, Antoni Rutkowski i Krystyna Nowakowska; nieco później dołączyli do zespołu: Kazimierz Szebiotko, Henryk Gąsiorowski, Jerzy Pawełekiewicz, Adam Niewiarowicz, Eugenia Sobkowska i inni. W początkowym okresie odbudowy Katedry Technologii Rolnej Profesor zorganizował również przy katedrze siedzibę Instytutu Przemysłu Skórzanego przy Ministerstwie Przemysłu i był jego dyrektorem od 1946 roku.

W roku 1948 profesor Józef Janicki został mianowany na profesora nadzwyczajnego, a w roku 1957 otrzymał tytuł profesora zwyczajnego. W roku akademickim 1950/51 Profesor pełnił funkcję prodziekana Wydziału Rolniczego Uniwersytetu Poznańskiego, a od grudnia 1951 roku został mianowany prorektorem nowo utworzonej Wyższej Szkoły Rolniczej w Poznaniu i funkcję tę pełnił do września 1954 roku. Z chwilą utworzenia w 1962 roku Wydziału Technologii Rolno-Spożywczej został jego dziekanem i funkcję tę pełnił do 1969 roku. Kierownikiem Zakładu a później Katedry Technologii Rolnej był nieprzerwanie do roku 1970. W 1974 roku Profesor przeszedł na emeryturę, lecz nadal uczestniczył aktywnie w życiu naukowym wydziału.

Zainteresowania naukowe profesora Janickiego dotyczyły wielu zagadnień z obszaru chemii, biochemii, technologii żywności i pasz. W pierwszym okresie działalności pracował w zespole profesora Tadeusza Chrzęszcza, w ówczesnym czasie jednego z najwybitniejszych uczonych i organizatorów badań naukowych w zakresie chemii i technologii żywności w Polsce. Zajmował się wtedy pracami nad enzymatycznymi przemianami skrobi, zwłaszcza w procesie kiełkowania ziarna zbóż. W rozprawie doktorskiej, obronionej w roku 1930, postulował istnienie naturalnych inhibitorów enzymów. Dzięki odkrywczym pracom nad budową i właściwościami skrobi oraz inhibitorami i aktywatorami enzymów amylolitycznych zbóż osiągnął pozycję cenionego i nowatorskiego naukowca zarówno w kraju, jak za granicą. Pozwoliło to na „otwarcie drzwi” do czołowych laboratoriów europejskich, w których mógł odbyć staże naukowe i pracować pod kierunkiem wybitnych uczonych. Poszerzyły się także zainteresowania badawcze Profesora o nowe zagadnienia, takie jak przemiany enzymatyczne białek czy problemy garbarstwa. Dorobek naukowy profesora Janickiego do września 1939 roku był bogaty i składał się z 34 rozpraw opublikowanych w większości w renomowanych czasopiśmie naukowych w Wielkiej Brytanii, Francji, Holandii i w Niemczech oraz z licznych artykułów, broszur i innych opracowań przeznaczonych dla praktyki produkcyjnej.

Po II wojnie światowej profesor Janicki w reaktywowanej Katedrze i z nowym zespołem, obok kontynuacji wcześniejszych, inicjował nowe kierunki badawcze, między innymi badania nad enzymami pleśniowymi, fermentacją alkoholową, cytrynową i mlekową, proteolizą oraz biosyntezą białka przez organizmy jednokomórkowe. Przewidywał, że przyszłość produkcji żywności będzie w dużym stopniu związana z procesami fermentacyjnymi i biosyntezą mikrobiologiczną, dlatego zagadnienia te zajmowały ważne miejsce w Jego programach badawczych. Do czołowych inicjatyw i osiągnięć profesora Janickiego trzeba zaliczyć badania nad biosyntezą witaminy B₁₂. W roku 1952 po raz pierwszy w Polsce otrzymano krystaliczny preparat tej witaminy z hodowli *Propionibacterium shermanii* i *Streptomyces griseus*. Osiągnięcie to było ogromnym sukcesem Profesora i zespołu nie tylko w wymiarze krajowym. Do innych ważnych nurtów badawczych Profesora należy zaliczyć także problemy wykorzystania produktów ubocznych przemysłu, przechowalnictwa surowców i produktów żywnościowych, a także tematy związane z przetwórstwem ziemniaka i zbóż. Osobną problematykę, jaką zainicjował profesor Janicki, stanowiły badania nad mikotoksynami, toksynami pleśniowymi obecnymi w surowcach, produktach żywnościowych i paszach na skutek niewłaściwego przechowywania. Tematyka ta, jak i wiele innych inicjatyw badawczych Profesora, była kontynuowana i twórczo rozwijana przez Jego uczniów i następców. Dorobek publikacyjny profesora Janickiego obejmuje łącznie ponad 300 pozycji, w tym 4 książki i skrypty oraz tłumaczenia 2 książek. Uzupełnieniem jego jest aktywne uczestnictwo Profesora w licznych konferencjach, kongresach i sympozjach, wyrażające się między innymi wygłoszeniem ponad 20 referatów na międzynarodowych imprezach naukowych w wielu krajach Europy i w USA.

Imponująco przedstawia się dorobek profesora Janickiego w działalności dydaktycznej oraz w kształceniu kadr naukowych. Od początku pracy w reaktywowanym zakładzie, a później Katedrze Technologii Rolnej współtworzył programy studiów dla specjalizacji technologia rolna, a po powstaniu wydziału dla kierunku technologia rolno-spożywcza. Prowadził wykłady z zakresu biochemii oraz wybranych działów technologii żywności, a także seminaria i konwersatoria dla dyplomantów. Profesor był promotorem kilkuset prac magisterskich i inżynierskich oraz ponad 60 prac doktorskich. Około 20 Jego wychowanków zostało profesorami. Wśród pierwszych doktorów wypromowanych przez Profesora byli późniejsi wybitni profesorowie, tacy jak Antoni Rutkowski i Jerzy Pawełekiewicz – członkowie rzeczywisci PAN oraz Stanisław Janowski – twórca i organizator pierwszej w kraju Katedry Technologii Zbóż. Wielu wychowanków profesora Janickiego zasilalo sukcesywnie kadry naukowe macierzystej Katedry i później Wydziału. Wśród nich należy wymienić w porządku chronologicznym późniejszych profesorów: Kazimierza Szebiotkę, Adama Niewiarowicza, Franciszka Pędziwilka, Janusza Skupina, Barbarę Dzierżyńską-Cybulko, Zdzisława Pazołę, Stanisława Stawickiego, Eugenię Sobkowską, Marka Gogolewskiego Krystynę Troja-

nowską i Jerzego Chełkowskiego. Inni wychowankowie Profesora pełnili odpowiedzialne funkcje w innych uczelniach i instytutach naukowych, a także w jednostkach zaplecza naukowego przemysłu. Wielu wychowanków Profesora trafiło bezpośrednio do praktyki przemysłowej i czynnie włączało się w rozwój krajowego przemysłu spożywczego. Dzięki wybitnym zdolnościom organizacyjnym oraz kontaktom międzynarodowym umożliwił wielu swoim współpracownikom odbywanie staży naukowych w wiodących ośrodkach europejskich i amerykańskich. Przyczyniło się to wydatnie do ich rozwoju naukowego. Kontakty zagraniczne wykorzystał również do organizacji praktyk studenckich w Danii, Norwegii, Jugosławii i na Węgrzech.

Profesor Józef Janicki pełnił wiele ważnych funkcji w krajowych i międzynarodowych gremiach naukowych. Był przedstawicielem Polski w Europejskiej Federacji Inżynierii Chemicznej, przewodniczącym sekcji zbożowej do spraw Europejskiego Kodeksu Żywnościowego i sekcji witaminowej Międzynarodowego Stowarzyszenia Chemii Zbóż IACC. Był także członkiem Unii Kwalifikacyjnej Plantarum i Amerykańskiego Instytutu Żywności. Był organizatorem i współorganizatorem czterech kongresów międzynarodowych i trzech krajowych. Od 1963 roku był członkiem korespondentem, a od 1971 roku członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk. Za zasługi dla nauki o żywności został odznaczony Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski, dwukrotnie Srebrnym Krzyżem Zasługi, Nagrodą Ministra Szkolnictwa Wyższego, Nagrodą Miasta Poznania oraz wieloma wyróżnieniami i odznaczeniami resortowymi.

Profesor Józef Janicki był człowiekiem o niezwykle osobowości. Jego siła charakteru sprawiała, że postrzegany był często jako człowiek władczy i bezkompromisowy. Z drugiej jednak strony wykazywał wyjątkową wrażliwość na kłopoty bliskich mu ludzi i gotowość do niesienia bezinteresownej pomocy.

Profesor Józef Janicki należał do tych wybitnych postaci nauki, które swoją osobowością mobilizują uczniów i współpracowników. Całe swoje życie podporządkował idei, która pozwoliła Mu dokonać wielkiego dzieła i pozostawić trwałe ślad w polskiej i światowej nauce o żywności. Wśród swoich uczniów pozostawił niegasnącą pamięć, poważanie, a niejednokrotnie też uczucie wdzięczności. Przykładem wyrażenia szacunku i wdzięczności dla Profesora było między innymi nadanie Jego imienia sali wykładowej Wydziału Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu oraz umieszczenie tablicy pamiątkowej z płaskorzeźbą Profesora w budynku przy ulicy Mazowieckiej 48 – odbudowanej po wojnie siedzibie katedry, która do dziś służy Wydziałowi.

Profesor Józef Janicki zmarł w Poznaniu 4 kwietnia 1980 roku.

Zbigniew Czarnecki, Eugenia Sobkowska

TECHNOLOG ŻYWNOSCI

INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

Rok 23 Nr 1

lutym 2013

DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

Oddział Małopolski

W dniu 9 lutego 2013 r. odbył się Bal Technologów Żywności zorganizowany przez Wydział Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie i Oddział Małopolski PTTŻ.

Oddział Małopolski PTTŻ uczestniczy aktywnie w organizacji XLI Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN pt. „Innowacyjność w nauce o żywności i żywieniu”, która odbędzie się w Krakowie w dniach 2 - 3 lipca br.

Sekcja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ

Trwają przygotowania do kolejnej sesji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, która jest organizowana przez środowisko poznańskie i odbędzie się w dniach 14 - 16 maja br. w Puszczykowie k. Poznania

WAŻNIEJSZE MIĘDZYKRAJOWE I KRAJOWE KONFERENCJE NAUKOWE W 2013 r.

Maj

14 - 16 PUSZCZYKOWO k. POZNANIA = XVIII Sesja Naukowa Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ i II Sesja Międzynarodowa nt. „Quo vadis alimentum”
Organizatorzy: Sekcja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ i Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu
Informacje: www.smkn2013.eu
e-mail: kontakt@smkn2013.eu

22 – 24 OLSZTYN = Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt.: „Towaroznawstwo XXI wieku podstawą innowacji, jakości oraz satysfakcji konsumentów”.

Organizatorzy: Wydział Nauki o Żywności Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie oraz Komisja Nauk Towaroznawczych – Nauk o Jakości, Oddział PAN w Poznaniu
Informacje: www.uwm.edu.pl/tow2013
e-mail: tow2013@uwm.edu.pl

Lipiec

1 - 3

KRAKÓW = XLI Sesja Komitetu Nauk o Żywności PAN nt. „Innowacyjność w nauce o żywności i żywieniu”.

Organizatorzy: Komitet Nauk o Żywności PAN, Wydział Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja w Krakowie, Oddział Małopolski PTTŻ
Informacje: dr inż. D. Gałkowska
Kontakt: sesjapan@ur.krakow.pl

CZŁONKOWIE WSPIERAJĄCY POLSKIEGO TOWARZYSTWA
TECHNOLOGÓW ŻYWNOCI

Przy Zarządzie Głównym: **TCHIBO – WARSZAWA Sp. z o.o. Marki, BUNGE POLSKA Sp. z o.o. Karczew, HORTIMEX Plus Spółka komandytowa Konin.**
Przy Oddziale Małopolskim: **ZAKŁADY PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO BIELMAR Sp. z o.o., Bielsko-Biała.**

Material zawarty w Nr 1 (86)/2013 Biuletynu podano według stanu informacji do 15 lutego 2013 r. Materiały do Nr 2 (87)/2013 prosimy nadsyłać do 1 kwietnia 2013 r. na adres Redakcji czasopisma.

KOMUNIKAT

Informujemy P.T. Autorów, że od 1 stycznia 2012 roku uaktualnione zostały Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne, które publikujemy na stronie **www.pttz.org**

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

PREZES / ODDZIAŁ	ADRES
Prof. dr hab. Edward Pospiech Prezes PTTŻ	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 61 848 72 60; e-mail: pospiech@up.poznan.pl
Prof. dr hab. Dorota Piasecka-Kwiatkowska Sekretarz PTTŻ	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ e-mail: dorotapk@up.poznan.pl
Dr hab. Maria Śmiechowska, prof. nadz. Oddział Gdański	AM, ul. Morska 81-87, 81-225 GDYNIA Tel.: 58 690 15 62; e-mail: smiemari@am.gdynia.pl
Dr inż. Joanna Stadnik Oddział Lubelski	UP, ul. Skromna 8, 20-704 LUBLIN Tel.: 81 462 33 41; e-mail: joanna.stadnik@up.lublin.pl
Prof. dr hab. Joanna Leszczyńska Oddział Łódzki	PŁ, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 ŁÓDŹ e-mail: joanna.leszczynska@p.lodz.pl
Dr hab. inż. Lesław Juszcak Oddział Małopolski	UR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW Tel. 12 662 47 78; e-mail: rrjuszcz@cyf-kr.edu.pl
Dr inż. Janusz Pomianowski Oddział Olsztyński	UWM, Pl. Cieszyński 1, 10-957 OLSZTYN Tel.: 89 523 36 17; e-mail: Pomian@uwm.edu.pl
Dr inż. Arkadiusz Żych Oddział Szczeciński	ZUT, ul. Kazimierza Królewicza 3, 71-550 SZCZECIN Tel.: 91 449 66 00 wew. 6583; e-mail: arkadiusz.zych@zut.edu.pl
Dr inż. Dorota Nowak Oddział Warszawski	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel.: 22 593 75 62; e-mail: dorota_nowak@sggw.pl
Prof. dr hab. Dorota Piasecka-Kwiatkowska Oddział Wielkopolski	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ e-mail: dorotapk@up.poznan.pl
Dr hab. inż. Agnieszka Kita, prof. nadz. Oddział Wrocławski	UP, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 50 38; e-mail: agnieszka.kita@wnoz.up.wroc.pl
SEKCJE	
Doc. dr hab. Renata Jędrzejczak Analizy i Oceny Żywności	IBPRS, ul. Rakowiecka 36, 02-532 WARSZAWA Tel. 22 849 02 24; 606 38 76; Fax: 22 849 04 26
Dr Karol Krajewski Ekonomiczna	WSIiZ, ul. Rakowiecka 32, 02-532 WARSZAWA Tel.: 22 646 20 60; e-mail: krajewski@wsiiz.pl
Prof. dr hab. Edward Pospiech Technologii Mięsa	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ Tel.: 61 848 72 60; e-mail: pospiech@up.poznan.pl
Prof. dr hab. Krzysztof Krygier Chemii i Technologii Tłuszczów	SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 WARSZAWA Tel.: 22 847 58 17; e-mail: krzysztof_krygier@sggw.pl
Prof. dr hab. Waclaw Leszczyński Technologii Węglowodanów	UP, ul. Chełmońskiego 37/41, 51-630 WROCŁAW Tel.: 71 320 52 21; Fax: 71 320 52 21
Dr hab. inż. Piotr Gębczyński Technologii Prod. Poch. Roślinnego	UR, ul. Balicka 122, 30-149 KRAKÓW e-mail: rrgebczy@cyf-kr.edu.pl
Mgr inż. Patrycja Komolka Młodej Kadry Naukowej	UP, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 POZNAŃ e-mail: pkomolka@au.poznan.pl