

ZAGOSPODAROWANIE UBOCZNYCH PRODUKTÓW PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO



POD REDAKCJĄ
DANUTY GÓRECKIEJ
EDWARDA POSPIECHA

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Poznań, 2016

ZAGOSPODAROWANIE UBOCZNYCH PRODUKTÓW PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO



Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu



SPONSORZY



Colian™



Zeelandia

stwarzamy możliwości

ZAGOSPODAROWANIE UBOCZNYCH PRODUKTÓW PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO

Redakcja naukowa

Danuta Górecka
Edward Pospiech

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Poznań 2016

Redakcja naukowa

Prof. dr hab. inż. Danuta Górecka
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Prof. dr hab. inż. Edward Pospiech
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

© Copyright by
Polskie Towarzystwo Technologów Żywności Oddział Wielkopolski
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Poznań 2016

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody Wydawcy.

ISBN 978-83-7160-836-0

Redakcja

Joanna Le Thanh-Blicharz

Jacek Lewandowicz

Projekt okładki

Przemysław Kowalczewski

Wydawca

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
ul. Wojska Polskiego 28
60-637 Poznań

Ark. wyd. 8,06

Wydanie I
Poznań 2016

Recenzenci

Dr hab. Hanna Maria Baranowska

Katedra Fizyki i Biofizyki

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dr hab. Renata Cegielska-Radziejewska

Katedra Zarządzania Jakością Żywności

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Prof. dr hab. inż. Danuta Górecka

Katedra Technologii Żywienia Człowieka

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dr inż. Joanna Le Thanh-Blicharz

Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego

Prof. dr hab. inż. Grażyna Lewandowicz

Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dr inż. Agnieszka Makowska

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dr hab. inż. Krzysztof Melski

Katedra Przyrodniczych Podstaw Jakości

Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Dr hab. inż. Dorota Piasecka-Kwiatkowska

Katedra Biochemii i Analizy Żywności

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dr inż. Michał Piątek

Instytut Technologii Mięsa

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Prof. dr hab. inż. Edward Pospiech

Instytut Technologii Mięsa

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dr hab. inż. Dorota Walkowiak-Tomczak

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Autorzy

Hanna Maria Baranowska

Katedra Fizyki i Biofizyki

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Róża Biegańska-Marecik

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Magdalena Biesiadecka

Zakład Genetyki, Pozawydziałowy Zamiejscowy Instytut Biotechnologii Stosowanej i Nauk

Podstawowych, Uniwersytet Rzeszowski

Olga Bińczak

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Agnieszka Cegiel

Instytut Technologii Mięsa

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Ryszard Cierpiszewski

Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych

Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Barbara Drygaś

Katedra Technologii Bioenergetycznych

Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski

Joanna Dudczak

Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych

Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Jerzy Fogiel

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Agata Jankowska

Studenckie Koło Naukowe Towaroznawstwa Żywności SPECTRUM

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Iwona Jasińska-Kuligowska

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Tomasz Kalak

Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych

Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Marcin Kidoń

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Przemysław Łukasz Kowalczewski

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dawid Kowalski

Studenckie Koło Naukowe Towaroznawstwa Żywności SPECTRUM

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Mirosława Krzywdzińska-Bartkowiak

Instytut Technologii Mięsa

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,

Maciej Kuligowski

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Grażyna Lewandowicz

Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Agnieszka Makowska

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Maria Małecka

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Łukasz Masewicz

Katedra Fizyki i Biofizyki

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Jan Michniewicz

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Karolina Młynarczyk

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dominika Olejniczak

Instytut Technologii Mięsa

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,

Sylwia Pawlak

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Tomasz Pawłowski

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Katarzyna Pers

Katedra Fizyki i Biofizyki

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Michał Piątek

Instytut Technologii Mięsa

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Elżbieta Radziejewska-Kubzdela
Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Ryszard Rezler
Katedra Fizyki i Biofizyki
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Urszula Samotyja
Katedra Towaroznawstwa Żywności
Wydział Towaroznawstwa Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Maria Sielicka
Katedra Towaroznawstwa Żywności
Wydział Towaroznawstwa Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Dorota Walkowiak-Tomczak
Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

SPIS TREŚCI

Streszczenie.....	11
Wstęp	13
<i>Olga Bińczak, Urszula Samotyja, Maria Malecka</i>	
Aktywność przeciwutleniająca wyłoków z orzecha włoskiego	15
<i>Sylvia Pawlak, Maria Sielicka</i>	
Wpływ rozpuszczalnika zastosowanego do ekstrakcji na oznaczoną zawartość związków fenolowych i aktywność przeciwutleniającą wyłoków z aronii	25
<i>Olga Bińczak, Tomasz Pawłowski, Agata Jankowska, Dawid Kowalski</i>	
Wpływ dodatku wyłoków rzepakowych na jakość sensoryczną chleba	36
<i>Marcin Kidoń, Jerzy Fogiel, Dorota Walkowiak-Tomczak, Elżbieta Radziejewska-Kubzdela, Róża Biegańska-Marecik, Karolina Młynarczyk</i>	
Zastosowanie suszonych wyłoków jabłkowych jako dodatku do produkcji wafli	47
<i>Joanna Dudczak, Tomasz Kalak, Ryszard Cierpiszewski</i>	
Usuwanie jonów Cu(II) z roztworów wodnych przy pomocy wyłoków z agrestu i papryki	56
<i>Przemysław Łukasz Kowalczewski, Grażyna Lewandowicz, Agnieszka Makowska</i>	
Sok ziemniaczany: trucizna czy składnik bioaktywny żywności?	65
<i>Iwona Jasińska-Kuligowska, Maciej Kuligowski, Jan Michniewicz</i>	
Ocena jakości sensorycznej i wybranych parametrów fizycznych ekstrudatów żytnich o wysokiej zawartości lignanów i błonnika	73
<i>Magdalena Biesiadecka, Barbara Drygaś</i>	
Zmiana szybkości przyrostu biomasy i analiza zawartości białka w wybranych szczepach suchych drożdży piwnych	85
<i>Michał Piątek, Łukasz Masewicz, Mirosława Krzywdzińska-Bartkowiak, Katarzyna Pers, Hanna Maria Baranowska</i>	
Analiza jakości pasztetów mięsnych z udziałem suszonych skwarek wieprzowych	94
<i>Katarzyna Pers, Michał Piątek, Mirosława Krzywdzińska-Bartkowiak, Łukasz Masewicz, Hanna Maria Baranowska</i>	
Wpływ dodatku suszonych skwarek wieprzowych na parametry tekstury i wiązanie wody w wędlinach	105
<i>Mirosława Krzywdzińska-Bartkowiak, Michał Piątek, Ryszard Rezler, Dominika Olejniczak, Katarzyna Pers, Łukasz Masewicz</i>	
Wpływ substytucji mięsa suszonymi skwarkami wieprzowymi na właściwości reologiczne i zdolność wiązania wody farszów mięsnych do produkcji pasztetów.....	115
<i>Ryszard Rezler, Mirosława Krzywdzińska-Bartkowiak, Michał Piątek, Agnieszka Cegiel</i>	
Analiza właściwości reologicznych farszów i wędlin drobnorozdrobnionych wyprodukowanych z udziałem suszonych skwarek wieprzowych.....	127

STRESZCZENIE

Uboczne produkty przemysłu spożywczego są nie do uniknięcia w produkcji w ogóle, a przy przetwarzaniu surowców żywnościowych w szczególności. Dzieje się tak mimo tego, że dążeniem wszystkich producentów jest produkcja bezodpadowa, a więc nie pozostawiająca po sobie żadnych produktów ubocznych. Ich zagospodarowanie jest zróżnicowane i związane jest ściśle z dokonującym się postępem w nauce i technice. Niekiedy, co dla jednych jest już ubocznym surowcem, dla nowych uczestników łańcucha produkcyjnego może być surowcem podstawowym, który stanowić będzie źródło cennych, niekiedy dotychczas nieznanych lub pomijanych składników, które dotychczas nie warto było pozyskiwać lub nie w pełni doceniano ich walory. Niektóre z nich mogą wykazywać właściwości prozdrowotne, niezwykle cenne, inne – mogą stanowić dodatki funkcjonalne zastępujące nie tylko związki syntetyczne, ale także wspomagające funkcjonowanie organizmu człowieka. Ich wykorzystanie jest wyzwaniem czasu, stymuluje rozwój gospodarki, jest motorem postępu naukowego w biologii i technice oraz technologiach przetwarzania.

Prace zawarte w tej monografii skupiają się przede wszystkim nad możliwością wykorzystania ubocznych produktów przemysłu spożywczego. Dominują prace związane z surowcami i produktami pochodzenia roślinnego. Opracowania związane z wykorzystaniem produktów pochodzenia zwierzęcego koncentrują się wokół problematyki wykorzystania skwarek i choć tylko 4 prace, spośród 12. zamieszczonych w tej monografii, dotyczą tego zagadnienia są one ciekawe i wnoszą wiele nowych informacji, co do możliwości i skutków ich wykorzystania.

Prace dotyczące produktów pochodzenia roślinnego przedstawiają możliwości zarówno lepszego wykorzystania produktów ubocznych, jak również nowego lub lepszego wykorzystania znanych surowców roślinnych, jednak niezbyt popularnych, a które mogą zwiększać wartość prozdrowotną produktów z ich udziałem. Każda z zamieszczonych prac dotycząca produktów pochodzenia roślinnego odnosi się do innego surowca.

Produkty zbożowe, ze względu na znaczny udział w diecie i popularność spożycia, zwracają szczególną uwagę. W zaprezentowanych badaniach wykorzystano mąkę razową oraz produkty przemysłowego przemiału ziarna, z których skomponowano wzbogaconą mąkę żytnią. Ekstrudaty z niej uzyskane, poza zwiększoną zawartością szeregu związków bioaktywnych, w tym szczególnie lignanów, okazały się interesujące również sensorycznie.

Do popularnych produktów należą wafle. Opracowanie zamieszczone w niniejszej monografii omawia badania mające na celu obniżenie wartości energetycznej wafli oraz zwiększenie w nich udziału składników o właściwościach prozdrowotnych. W tym celu zastosowano wytloki jabłkowe. Polska jest liczącym producentem soku jabłkowego. W wytlókach, które powstają przy jego produkcji pozostaje od 10 do 20% przetwarzanej masy. Zawierają one znaczne ilości błonnika pokarmowego i związków polifenolowych. Rezultaty są ciekawe i zachęcamy do przeczytania całej pracy.

Pozyskiwanie biomasy, oszacowanie zmiany szybkości jej przyrostu w zależności od stężenia użytego cukru oraz określenie ilości białka w 24 szczepach suchych drożdży piwnych jest przedmiotem innego opracowania.

W literaturze wciąż jest brak danych na temat wyłoków z innych roślin oleistych takich, jak np. orzech włoski. Zaprezentowane badania wskazują, że aktywność przeciwutleniająca etanolowych ekstraktów z wyłoku orzecha włoskiego jest niemalże identyczna z aktywnością kwasu galusowego i kawowego. Pozwala to rozważyć możliwość ich wykorzystania jako źródła naturalnych przeciwutleniaczy.

O zupełnie innym wykorzystaniu ubocznych produktów można dowiedzieć się z opracowania dotyczącego wyłoków z papryki i agrestu. Są one bogatym źródłem biologicznie czynnych związków takich jak flawonoidy, fenole, karotenoidy czy witaminy. W pracy zaproponowano zupełnie inne ich wykorzystanie – do sorpcji jonów miedzi (II). Według Autorów wyłoki z tych surowców mogą pełnić rolę taniego biosorbentu do usuwania jonów metali ciężkich z rozcieńczonych roztworów wodnych.

Olej rzepakowy to najczęściej spożywany olej roślinny w Polsce. Wyłoki z niego są wykorzystywane jako komponent pasz. Badania zaprezentowane w monografii przedstawiają poziom ich dodatku do chleba pszennego przechowywanego w różnych warunkach, przy zachowaniu dobrej jakości sensorycznej.

Związki bioaktywne pozyskiwane z surowców roślinnych wzbudzają zawsze wielkie zainteresowanie. Na Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu prowadzone są badania dotyczące wykorzystania soku ziemniaczanego jako dodatku bioaktywnego do żywności lub składnika leków. Opublikowana praca stanowi przegląd osiągnięć tych badaczy i omawia badania innych autorów pokazując, że dodatek soku ziemniaczanego do produktów spożywczych nie wpływa negatywnie na ich jakość i jest w pełni akceptowalny przez konsumentów. Możliwe jest także zastosowanie soku ziemniaczanego jako preparatu o działaniu łagodzącym stany zapalne w obrębie przewodu pokarmowego.

Pracą dotyczącą związków bioaktywnych jest także opracowanie omawiające wyniki badań zmian zawartości polifenoli z liści morwy białej w warunkach symulowanego procesu trawienia *in vitro*. Uzyskane wyniki wskazują, że mogą one być źródłem flawonoli dostępnych dla organizmu człowieka na stosunkowo wysokim poziomie.

W kolejnej monografii przedstawiono możliwości zastosowania skwarek, surowca wykorzystywanego często na cele paszowe, do produkcji wędlin podrobowych oraz parzonych drobno rozdrobnionych. Oceniano właściwości farszu i otrzymanych wędlin. Analizowano w jaki sposób skwarki (surowiec zdenaturowany) zastosowane jako zamiennik białka wpłyną na właściwości reologiczne i sensoryczne wyrobów końcowych. Do badań wykorzystano szereg bardzo ciekawych technik jak, np. reometrię oscylacyjną z rozszerzeniem do techniki dynamiczno-mechanicznej analizy, czy niskopólowy NMR łącząc wyniki tych pomiarów z badaniami technologicznymi i sensorycznymi. Rezultaty badań stanu dynamicznego wody, a także formowania się usieciowanych przestrzennych matryc utrzymujących emulsję wodno-tłuszczową są bardzo ciekawe. Stwierdzono między innymi, że skwarki mogą pełnić rolę dodatku regulującego wodochłonność wyrobów, a aktywność wody, nie może być jedynym parametrem charakteryzującym trwałość wyrobu.

Więcej informacji na temat wszystkich tych prac, krótko opisanych, znajdują Państwo w niniejszej monografii. Życzymy przyjemnej i ciekawej lektury.

Słowa kluczowe: biomasa, ekstrudaty zbożowe, biosorbenty, wyłoki, sok z ziemniaka, skwarki

WSTĘP

Nieustanny rozwój przemysłu spożywczego wiąże się nie tylko z powstawaniem coraz to nowych produktów, ale także różnego rodzaju pozostałości poprodukcyjnych. Największe ich ilości powstają w przemyśle cukrowniczym, browarniczym, gorzelnianym, ale także podczas przetwórstwa owoców i warzyw, zbóż, mięsa oraz ryb. Niewykorzystane produkty uboczne mogą stanowić zagrożenie zarówno dla zakładów przemysłowych, w których one powstają, ale także dla środowiska ogółem. Oddzielną kwestię stanowią koszty ich składowania i utylizacji ściśle związane z ochroną środowiska naturalnego. Uboczne produkty przemysłu spożywczego mogą jednak stanowić ciągle cenny surowiec do pozyskiwania związków, które przy dotychczasowym poziomie techniki nie były wykorzystywane, a dziś w związku z dokonującym się postępem naukowo-technicznym mogą nim być. Stąd też obserwuje się nowe technologie i kierunki zagospodarowania ubocznych produktów. Odpowiednie lub nowe wykorzystanie ubocznych surowców, uznawanych dotychczas jako pozostałości po przetwórstwie, może w znaczący sposób ograniczyć negatywne skutki oddziaływania powstałych produktów ubocznych na środowisko.

Współczesne przetwórstwo żywności zwraca coraz częściej uwagę nie tylko na walory sensoryczne żywności, ale także, może nawet w dominującym stopniu, na właściwości prozdrowotne oferowanej żywności. Wzrastająca świadomość społeczna odnośnie wpływu żywności na zdrowie przy równocześnie zmieniającym się poziomie życia ludności w sferze ekonomicznej, jakkolwiek jest to proces określany często jako przebiegający zbyt wolno, powoduje, że coraz większą uwagę skupia się na technologiach otrzymywania nowych produktów lub wzbogacania produktów już istniejących.

Niniejsza monografia daje przykłady odnoszące się do każdej z ww. możliwości produkcji żywności w oparciu o lepsze wykorzystanie już istniejących surowców, ubocznych produktów powstających przy ich wytwarzaniu, a także pokazuje nowe metody otrzymywania związków, które mogą wzbogacać klasyczne produkty nadając im cechy żywności o ukierunkowanym działaniu prozdrowotnym.

Najwięcej opracowań dotyczy surowców i produktów pochodzenia roślinnego, jako że stanowią one szczególne źródło związków biologicznie cennych, dotychczas albo nieznanych lub których otrzymywanie było niemożliwe z różnych powodów. W niniejszej monografii znajdzie czytelnik także opracowania dotyczące ubocznego surowca pochodzenia zwierzęcego.

Wszystkie te opracowania wskazują na wartość dodaną jaka tkwi w ubocznych produktach przemysłu spożywczego i w samych surowcach wykorzystywanych dotychczas inaczej.

Sukces produktu w warunkach gospodarki rynkowej jest uwarunkowany przede wszystkim zastosowaniem właściwej technologii, umożliwiającej otrzymanie atrakcyjnego wyrobu przy jednoczesnym ponoszeniu jak najmniejszych nakładów. Zamieszczone w tej monografii opracowania pokazują, co już zostało zrobione, a także co można jeszcze zrobić i na co trzeba zwrócić uwagę, aby konsument i producent byli zadowoleni, aby produkcja naszej żywności nabierała coraz bardziej charakteru zrównoważonej gospodarki, w której cele społeczne, ekonomiczne i biologiczne są równie ważne i cenne.

Edward Pospiech, Danuta Górecka

OLGA BIŃCZAK, URSZULA SAMOTYJA, MARIA MAŁECKA

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

olga.binczak@ue.poznan.pl

AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA WYTŁOKU Z ORZECHA WŁOSKIEGO

Streszczenie

Wzrost kosztów składowania i utylizacji pozostałości poprodukcyjnych ściśle związany ze wzmoczoną ochroną środowiska naturalnego skutkuje poszukiwaniem nowych kierunków ich powtórnego zagospodarowania. Ponadto, widoczne zainteresowanie wykazywane przez rynek żywnościowy, surowcami o wysokich zdolnościach przeciwutleniających, implikuje coraz szersze wykorzystanie produktów ubocznych m.in. makuchów rzepakowych i lnianych, stanowiących nieodzowny element procesu tłoczenia oleju. Wciąż jednak brak w literaturze danych na temat wytlóków z innych roślin oleistych takich, jak np. orzech włoski.

Celem badań była ocena aktywności przeciwutleniającej etanolowych ekstraktów z wytłoku orzecha włoskiego. W badaniach wykorzystano metodę z rodnikiem DPPH oraz test w emulsji kwas linolowy/ β -karoten. Wyznaczono wskaźniki: EC_{50} oraz T_{EC50} , na podstawie których stwierdzono zbliżoną do kwasu galusowego i kawowego efektywność przeciwutleniającą (AE) badanych ekstraktów.

Słowa kluczowe: aktywność przeciwutleniająca, DPPH, emulsja kwas linolowy/ β -karoten, produkty uboczne, wytłok z orzecha włoskiego

Wprowadzenie

Zrównoważony rozwój, rozumiany jako szereg zmian gospodarczych, społecznych i środowiskowych przebiegających bez szkody dla zasobów naturalnych oraz dążących do zapewnienia równowagi pomiędzy zyskami, a kosztami tego rozwoju, stał się obecnie jednym z najważniejszych celów Unii Europejskiej. Przykładem podejmowanych w tym zakresie działań są m.in. zmiany w oznakowaniu ekologicznym produktów, czy przyjęta w 2012 roku przez Komisję Europejską strategia „Innowacje dla Zrównoważonego Rozwoju: Bioekonomia dla Europy”, która stanowi integralną część inicjatywy „Europa efektywnie korzystająca z zasobów”. Dokument ten wprowadził pojęcie biogospodarki, opierającej swoje działania na maksymalnym zagospodarowaniu zasobów pochodzenia biologicznego, w celu ochrony środowiska naturalnego i zmniejszenia kosztów produkcji [Komunikat Komisji, 2010]. W myśl zasady „jak uzyskać więcej, zużywając mniej” dąży się do minimalizowania ilości generowanych odpadów oraz w miarę możliwości, pełnego zagospodarowania surowców i produktów ubocznych wytwarzanych podczas procesów produkcyjnych [Okonko i in., 2009]. Do biosurowców o wysokim potencjale powtórnego wykorzystania zaliczane są np. melasa otrzymywana podczas produkcji cukru, otręby

zbożowe, czy generowane w największych ilościach, nietrwałe mikrobiologicznie wytlaki owocowo-warzywne [Zawirska, 2009].

Drugim trendem, obserwowanym od kilku lat na rynku żywności, jest wzrost zainteresowania producentów i konsumentów artykułami bogatymi w wielonienasycone kwasy tłuszczowe. Produkty te, z racji swojego składu, wykazują wzmożoną podatność na procesy oksydacyjne, negatywnie oddziałujące na ich bezpieczeństwo [Goicoechea i in., 2011] i jakość, w tym przede wszystkim wartość odżywczą, barwę oraz teksturę [Matthäus, 2002]. W celu ograniczenia tych zmian stosuje się naturalne lub syntetyczne substancje o zdolnościach przeciwutleniających. Ze względu jednak na widoczną niechęć ze strony konsumentów, dąży się do ograniczenia stosowania syntetycznych antyoksydantów na korzyść naturalnych. W konsekwencji przedmiotem zainteresowania technologów żywności oraz licznych zespołów badawczych, stało się poszukiwanie tanich, wydajnych i łatwo dostępnych źródeł związków o właściwościach przeciwutleniających, w tym głównie polifenoli [Moure i in., 2001].

Wytlak orzecha włoskiego to przykład surowca wpisującego się w oba opisane trendy. Jest to produkt uboczny, powstający podczas procesu fizycznego tłoczenia oleju, w którym tłuszcz stanowi około 9% suchej masy, a blisko 70% frakcji tłuszczowej stanowią wielonienasycone kwasy tłuszczowe, reprezentowane przez kwas linolowy i α -linolenowy [Pereira i in., 2008]. Ponadto, wytłaki orzechowe są źródłem błonnika pokarmowego, tokoferoli, makro- i mikroelementów oraz witamin z grupy B [Martinez i in., 2010; Haddad i in., 2014]. Przypuszcza się, że podobnie, jak w jądrze orzechów włoskich i innych wytłakach z nasion roślin oleistych, w jego składzie występują liczne związki polifenolowe, cenne nie tylko z punktu widzenia trwałości produktów, ale także żywieniowego i prozdrowotnego [Matthäus, 2002; Martinez i in., 2010].

Dotychczas głównym kierunkiem zagospodarowania wytłaków roślin oleistych, implikowanym ich składem, było zastosowanie ich jako nawóz [Kalembasa i Adamiak, 2010], składnik pasz [Hanczakowska, 2006] oraz substraty do produkcji biopaliw [Piwowarska i Gonzalez-Alvarez, 2012]. Ponadto, coraz częściej weryfikowana jest możliwość użycia m.in. wytłaków rzepakowych lub lnianych w produkcji wybranych artykułów spożywczych [Kita i in., 2012; Makowska, 2013]. Biorąc pod uwagę niski koszt pozyskania, wysoką wartość odżywczą oraz potencjalne wysokie działanie przeciwutleniające, korzystne wydaje się być zastosowanie także wytłaków orzecha włoskiego, jako źródła polifenoli lub dodatku wzbogacającego skład określonych produktów spożywczych. W literaturze brak szczegółowych danych na temat charakterystyki wytłaku orzecha włoskiego pod kątem zawartości związków fenolowych oraz jego efektywności antyoksydacyjnej. Dlatego celem podjętych badań było określenie aktywności przeciwutleniającej etanolowych ekstraktów wyodrębnionych z wytłaku z orzecha włoskiego.

Materiał i metody

Materiał do badań stanowił wytlak z orzecha włoskiego, otrzymany od lokalnego producenta olejów tłoczonych na zimno. Surowiec odtłuszczono w aparacie Randala SER 148 (Velp, Italy), przy użyciu eteru naftowego. Następnie, wytlak poddano trzykrotnej

ekstrakcji według metodyki Pacholek i Małecka [2000]. Z jednego surowca równolegle wyodrębniono dwa ekstrakty.

W wyodrębnionych ekstraktach wyznaczono:

- zawartość suchej masy metodą suszarkowo-wagową,
- zawartość związków polifenolowych ogółem wykorzystując odczynnik Folina-Ciocalteu.

W celu określenia aktywności przeciwutleniającej ekstraktów zastosowano:

- metodę z syntetycznym rodnikiem DPPH (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyl),
- test w układzie kwas linolowy/ β -karoten.

Oznaczanie związków polifenolowych

Oznaczanie przeprowadzono w oparciu o metodykę Singleton i Rossi [1965] z dalszymi modyfikacjami. 5 cm³ wody destylowanej łączono z 0,5 cm³ odczynnika Folina-Ciocalteu oraz 0,1 cm³ ekstraktu. Po 3 min inkubacji, do prób dodawano 1,0 cm³ wodnego roztworu węglanu sodu (20%) i uzupełniano wodą destylowaną do objętości 10 cm³. Próby inkubowano 2h w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Następnie mierzono absorbancję roztworów przy $\lambda=725\text{nm}$ w odniesieniu do próby odnośnikowej. Zawartość związków fenolowych ogółem wyrażono w mg kwasu galusowego (GAE) na 1 g suchej masy ekstraktu. Wyniki stanowią średnią arytmetyczną z trzech równoległych oznaczeń dla każdego z wyodrębnionych ekstraktów.

Określenie aktywności przeciwutleniającej

Test z rodnikiem DPPH

Badania wykonano w oparciu o metodykę opisaną przez Sánchez-Moreno i in. [1998]. 0,1 cm³ etanolowego roztworu ekstraktu (w zakresie stężeń 43,46-108,65 g GAE/ kg DPPH) dodawano do 2,4 cm³ metanolowego roztworu DPPH (0,0025 g/l). Spadek absorbancji mierzono przy $\lambda=515\text{nm}$ przez 10 min w 30 s odstępach. Aktywność przeciwutleniającą (% inhibicji) wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\% \text{ inhibicji} = (1 - A_{10}/A_0) \cdot 100$$

gdzie:

A_0 – wartość początkowa absorbancji roztworu DPPH

A_{10} – wartość absorbancji próbki po 10 min inkubacji z rodnikiem DPPH.

Ilość % wygaszonego rodnika DPPH wykorzystano do graficznego wyznaczenia wskaźnika EC_{50} (masa ekstraktu potrzebna do redukcji 50% początkowej zawartości DPPH) oraz T_{EC50} (czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu EC_{50}). O efektywności antyoksydacyjnej (AE) wnioskowano na podstawie wzoru:

$$AE = 1/(EC_{50}T_{EC})$$

Wyniki stanowią średnią arytmetyczną z dwóch równoległych oznaczeń przeprowadzanych dla każdego z ekstraktów. Na rysunkach zostały przedstawione uśrednione wyniki dla dwóch badanych ekstraktów.

Test w układzie kwas linolowy/ β -karoten

Test przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną przez Taga i in. [1984] z modyfikacjami. Emulsję kwas linolowy/ β -karoten, przygotowano łącząc odpowiednio po 3,5 cm³ chloroformowych roztworów β -karotenu (0,01%), kwasu linolowego (2%) oraz Tween 40 (20%). Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C. Suchą pozostałość rozpuszczono w 50 cm³ wody redestylowanej i doprowadzono do pH 8,5 wykorzystując 0,1M NaOH. Do 1,5 cm³ przygotowanej emulsji dodawano 24 i 30 μ l ekstraktu w zakresie stężeń 0,02-0,1% (m/obj.). Próbkę inkubowano przez 2h w temperaturze 60°C, bez dostępu światła, mierząc ich absorbancję (λ = 470nm) co 20 min, wobec próbki odnośnikowej. O aktywności przeciwutleniającej wnioskowano na podstawie szybkości degradacji β -karotenu (spadek absorbancji) pod wpływem nadtlenków powstałych w wyniku autooksydacji kwasu linolowego. Próbkę kontrolną stanowiła emulsja kwas linolowy/ β karoten, bez dodatku przeciwutleniacza. Zamieszczone w tekście wyniki oraz dane na rysunku stanowią średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń przeprowadzanych dla każdego ekstraktu.

Odczynniki

Odczynnik Folina-Ciocalteu, rodnik DPPH (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyl), kwas linolowy ($\geq 98\%$), β -karoten, Tween 40, kwas galusowy (98%), eter naftowy pozyskano z przedsiębiorstwa Sigma-Aldrich (USA). Alkohol etylowy (96%) oraz chloroform pochodziły ze StanLab s.p. Wszystkie odczynniki były czyste do analiz.

Analiza statystyczna

Analizę statystyczną przeprowadzono z wykorzystaniem narzędzi programu Microsoft Excel 2007, obliczając podstawowe miary statystyczne.

Wyniki i dyskusja

Z odtłuszczonego wyciągu orzecha włoskiego wyodrębniono równoległe dwa etanolowe ekstrakty, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość suchej masy oraz związków fenolowych w ekstraktach z wytloku z orzecha włoskiego

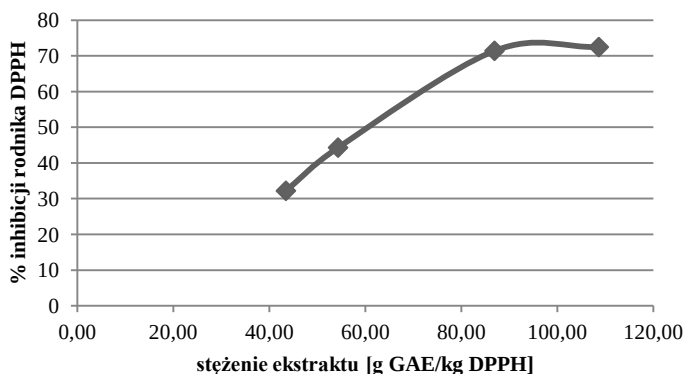
Materiał	Zawartość suchej masy [g/ml]	Zawartość związków fenolowych [mg GAE/g s.m.]
Ekstrakt 1	0,0138 ± 0,0009	90,17 ± 7,84
Ekstrakt 2	0,0140 ± 0,0006	96,09 ± 11,18

Związki polifenolowe to wtórne metabolity roślin, zróżnicowane pod względem właściwości chemicznych, struktury oraz masy cząsteczkowej [Wilska-Jeszka, 2007] w większości dobrze rozpuszczalne w wodzie [Shahidi i Nacz, 2011]. Ze względu na ich udowodniony, korzystny wpływ na organizm człowieka stanowią przedmiot zainteresowań medycyny, nauki, a także producentów żywności [Pandey i Rizvi, 2009]. Wysoką zawartość związków polifenolowych stwierdzono m.in. w jądrze orzechów włoskich. Głównie są to: kwas elagowy, galusowy, chlorogenowy, kawowy, p-kumarowy, ferulowy i syringowy oraz juglon [Colaric, 2005; Miraliakbari i Shahidi, 2008; Fu i in., 2016]. Według Pereira i in. [2008] średnia zawartość polifenoli w 1 g suchej masy ekstraktu z orzechów włoskich wynosi 60,83-95,06 mg GAE, w zależności od odmiany owocu. W badanych w pracy wyciągach stwierdzono zawartość związków polifenolowych na średnim poziomie 93,13 mg GAE/g suchej masy ekstraktu (9,31% suchej masy ekstraktu). Dla porównania, w wytlókach rzepakowych związki te stanowią 7,7% suchej masy ekstraktu, w wytlókach z gorczycy i słonecznika blisko 14,5% [Matthäus, 2002] oraz 3,4% w pestkach z czarnej porzeczki [Pacholek i Małecka, 2000].

DPPH to stabilny, syntetyczny rodnik, którego roztwór w reakcjach z substancjami oddającymi atom wodoru, traci swoje ciemnofioletowe zabarwienie proporcjonalnie do siły redukującej tego związku [Moure i in., 2001]. Zmianę tę monitoruje się spektrofotometrycznie, a stopień zmiany barwy roztworu, po dodaniu przeciwutleniacza jest miarą zdolności do zmiatania wolnych rodników [Sánchez-Moreno i in., 1998]. W pracy zastosowano metodę z rodnikiem DPPH w celu:

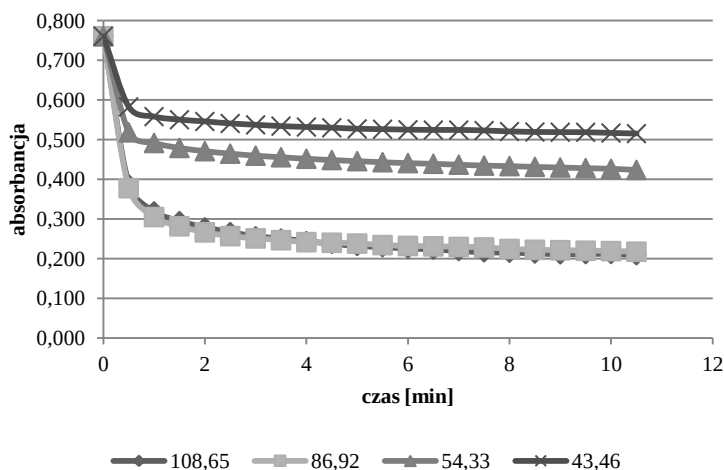
- wyznaczenia zależności między stopniem wygaszenia wolnego rodnika, a stężeniem przeciwutleniaczy w mieszaninie reakcyjnej;
- oceny aktywności przeciwutleniającej ekstraktów, wyrażonej jako ich efektywność antyoksydacyjna (AE).

Stwierdzono wprost proporcjonalną zależność między stopniem wygaszania rodnika DPPH, a stężeniem przeciwutleniaczy w mieszaninie reakcyjnej, przy czym zależność taka występowała w zakresie 42-89 g GAE/kg DPPH (rys. 1). Dodatnią zależność stężenia ekstraktów uzyskanych z 8 różnych surowców roślinnych ekstraktu i stopnia wygaszania rodnika wykazały m.in. Gramza-Michałowska i Człapka-Matysiak [2011]. Przypuszcza się, że zakres stężeń, dla których istnieje proporcjonalna zależność wynika ściśle z rodzaju związków przeciwutleniających obecnych w próbce oraz warunków przeprowadzania testu [Moure i in., 2001].



Rysunek 1. Zależność procentowej inhibicji rodnika DPPH od stężenia ekstraktów w mieszaninie reakcyjnej

W czasie 10 minut trwania testu, ekstrakty w zakresie stężeń przeciwutleniaczy 84-108 g GAE/kg DPPH wygasiły ponad 70% rodnika DPPH. Blisko 2-krotnie niższą zdolność wykazały próbki o zawartości antyoksydantów poniżej 84 g GAE/kg DPPH (rys. 2). Dla porównania ekstrakty z orzechów włoskich w zależności od zastosowanego stężenia wygaszały 40-80% początkowej wartości rodnika [Pereira i in., 2008].



Rysunek 2. Kinetyka wygaszania rodnika DPPH w zależności od stężenia ekstraktu w mieszaninie reakcyjnej

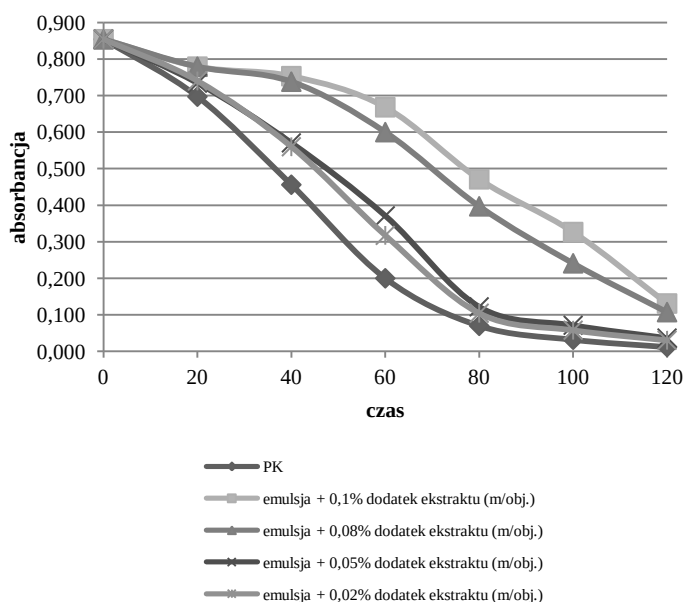
* stężenia ekstraktu zawarte w legendzie wyrażono w [g GAE/ kg DPPH]

Wskaźnik EC_{50} informuje o ilości przeciwutleniacza niezbędnej do wygaszenia 50% wyjściowej ilości rodnika DPPH, w warunkach przeprowadzania oznaczenia. Im niższa jest jego wartość, tym badana substancja wykazuje wyższe właściwości przeciwutleniające. Wartość wskaźnika EC_{50} ekstraktów z wyciągu orzecha włoskiego wynosiła średnio 59 g GAE/kg DPPH przy czasie ($T_{EC_{50}}$) potrzebnym do 50% redukcji równym 6,5 min. Takie

wartości wskaźników, zgodnie z Sánchez-Moreno i in. [1998], wskazują na średnią zdolność wyodrębnionych wyciągów do hamowania aktywności wolnych rodników. Dla porównania taniny charakteryzują się wartością wskaźnika EC_{50} równą 59 g/kg DPPH, kwas kawowy 69 g/kg DPPH, a α -tokoferol 201 g/kg DPPH. Ponadto ekstrakty z wytloku wykazały blisko 16-krotnie krótszy czas 50% redukcji DPPH niż butylohydroksytoluen (BHT) [Sánchez-Moreno i in., 1998].

W celu pełnej charakterystyki właściwości przeciwutleniających badanych ekstraktów oszacowano ich efektywność przeciwutleniającą (AE). Średnia wartość parametru dla dwóch badanych ekstraktów równa $2,6 \cdot 10^{-3}$, zbliżona do aktywności wykazywanej przez kwas galusowy i kawowy, pozwoliła sklasyfikować ekstrakt z wytloku orzecha włoskiego jako przeciwutleniacz średnio efektywny [Sánchez-Moreno i in., 1998].

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ stężenia ekstraktów z wytloku orzecha włoskiego na szybkość degradacji β -karotenu w modelowym układzie: kwas linolowy/ β -karoten w czasie ogrzewania prób w temperaturze 60°C przez 120 min. Miarą degradacji β -karotenu był spadek absorbancji układu przy długości fali $\lambda=470\text{nm}$. Na podstawie analizy przebiegu krzywych stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy stężeniem ekstraktu w mieszaninie reakcyjnej, a szybkością utleniania β -karotenu. Zastosowanie dodatków ekstraktu w ilości 0,1% oraz 0,08% (m/obj.) prowadziło do ograniczania stopnia degradacji β -karotenu w około 40% (w stosunku do próbki kontrolnej) w czasie trwania testu. W ostatnich 20 min inkubacji próbek zaobserwowano jednak systematyczny spadek efektywności inhibitującej. W konsekwencji w momencie zakończenia badań stwierdzono 10% stopień zahamowania utleniania barwnika w stosunku do próbki kontrolnej.



Rysunek 3. Średnia aktywność przeciwutleniająca etanolowych wyciągów z wytloku z orzecha włoskiego

Dla porównania heksanowe wyciągi z migdałów ograniczały degradację barwnika w 7%, z orzechów sosnowych w 10,2%, brazylijskich 12% i z pistacji 15%. 3-krotnie wyższą skuteczność w porównaniu do badanych wyciągów stwierdzono dla ekstraktów z orzechów włoskich [Miraliakbari i Shahidi, 2008], oraz 9-krotnie wyższą dla wyciągów z czarnej porzeczki oraz BHT [Pacholek i Małecka, 2000].

Aktywność przeciwutleniająca związków fenolowych, oprócz ich pierwotnej zdolności do przerywania reakcji wolnorodnikowych, opiera się również na mechanizmach wtórnych, takich jak zdolność do wygaszania rodników, chelatowania jonów metali ciężkich, dekompozycji powstających nadtlenków [Moure i in., 2001]. Dlatego w celu pełnej charakterystyki surowców pod kątem ich właściwości przeciwutleniających istotne jest zastosowanie różnych dostępnych metod. W badanych etanolowych ekstraktach z wyłoku orzecha włoskiego stwierdzono stosunkowo wysoką zawartością związków fenolowych przy średniej aktywności przeciwutleniającej, wyznaczonej metodą redukcji rodnika DPPH oraz w modelowej emulsji kwas linolowy/ β -karoten.

Wnioski

Etanolowe ekstrakty z odtłuszczonego wyłoku orzecha włoskiego wykazały efektywność antyoksydacyjną, niemalże identyczną z aktywnością kwasu galusowego i kawowego, co wskazuje na potencjalną możliwość wykorzystania tych wyłoków, produktu ubocznego przemysłu olejarskiego, jako źródła naturalnych przeciwutleniaczy. Należy jednak prowadzić dalsze badania w tym zakresie, w celu określenia profilu związków fenolowych oraz spektrum ich działania.

Literatura

- Colaric M., Veberic R., Solar A., Hudina M., Stampar F., Phenolic acids, syringaldehyde, and juglone in fruits of different cultivars of *Juglans regia* L., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53, 6390–6396.
- Fu M., Qu Q., Yang X., Zhang X., Effect of intermittent oven drying on lipid oxidation, fatty acids composition and antioxidant activities of walnut. *Food Science and Technology*, 2016, 65, 1126-1132.
- Goicoechea E., Brandon E.F.A., Blokland M.H., Guillén M.D., Fate in Digestion in Vitro of Several Food Components, Including Some Toxic Compounds Coming from Omega-3 and Omega-6 Lipids. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, 49, 115–124.
- Gramza-Michałowska A., Człapka-Matysiak M., Evaluation of the antiradical potential of fruit and vegetable snacks. *ACTA Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 2011, 10 (1), 61-72.
- Haddad E.H., Gaban-Chong N., Oda K., Sabate J., Effect of a walnut meal on postprandial oxidative stress and antioxidants in healthy individuals. *Nutrition Journal*, 2014, 13 (4), 1-9.
- Hanczakowska E., Zastosowanie wyłoków z nasion rzepaku w żywieniu świń. *Wiadomości Zootechniczne*, 2006, XLIV, 3, 38-43.

- Kalembasa S., Adamiak E.A., Określenie składu chemicznego makuchu rzepakowego. *Acta Agrophysica*, 2010, 15 (2), 323-332.
- Kita A., Górnicka E., Wojdyło A., Drożdż W., Wpływ dodatku wytlóków rzepakowych na właściwości smażonych chrupiek ziemniaczanych. *Rośliny oleiste – Oilseed Crops*, 2012, XXXIII, 285-294.
- Komunikat Komisji, Europa 2020, Komisja Europejska, 2010, 3.3., Bruksela.
- Makowska A., Wpływ dodatku wytlóków lnianych na wybrane cechy jakościowe wyrobów przekąskowych wytwarzanych metodą ekstruzji. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 2013,4, 309-316.
- Martinez M.L, Labuckas D.O, Lamarque A.L., Maestri D.M., Walnut (*Juglans regia* L.): genetic resources, chemistry, by-products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 90, 1959-1967.
- Matthäus B., Antioxidant Activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50, 3444-3452.
- Miraliakbari H., Shahidi F., Antioxidant activity of minor components of tree nut oils. *Food Chemistry*, 2008, 111, 421-427.
- Moure A., Cruz, J.M., Franco D., Dominguez J.M., Sineiro J., Dominguez H., Nuñez M.J., Parajó J., C, Natural antioxidant from residual sources. *Food Chemistry*, 2001, 72, 145-171.
- Okonko I.O., Adeola O.T., Aloysius F.E., Damilola A.O., Adewale O.A., Utilization of food wastes for sustainable development. *Electronic Journal of Environmental, Agriculture and Food Chemistry*, 2009, 8 (4), 263-286.
- Pacholek B., Małecka M., Pestki czarnej porzeczki jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy. *Rośliny Oleiste*, 2000, 21, 675-682.
- Pandey K.B., Rizvi S.I., Current understanding of dietary polyphenols and their role in health and disease. *Current Nutrition and Food Science*, 2009, 5 (4), 249–263.
- Pereira J.A., Oliveira I., Sousa A., Ferreira I.C.F.R., Bento A., Estevinho L., Bioactive properties and chemical composition of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars, *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 46, 2013-2111.
- Piwowarska N., Gonzalez-Alvarez J., Extraction of antioxidants from forestry biomass: kinetics and optimization of extraction conditions. *Biomass Bioenergy*, 2012, 43, 42–51.
- Sánchez-Moreno C., Larrauri J.A., Saura-Calixto F., A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1998, 76, 270-276.
- Shahidi F., Naczek M., Analysis of Polyphenols in Food. W: Ötles S. (red.), *Methods of Analysis of Food Components and Additives*. Taylor and Francis Group, 2011, 199- 207.

Singleton V.L, Rossi J.A.: Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and Viticulture, 1965, 16, 144-158.

Taga S.M., Miller E.E., Pratt D.E., Chia seeds as a source of natural lipids antioxidants. Journal of the American Oil Chemists` Society, 1984, 61, 928-931.

Wilska-Jeszka J., Polifenole, glukozynolany i inne związki prozdrowotne i antyżywniowe. W: Sikorski Z.E., Chemia Żywności. Składniki Żywności. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007, 203-219.

Zawirska A., Zagospodarowanie odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2007, 10, 44-46.

SYLWIA PAWLAK, MARIA SIELICKA

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

sylwia-pawlak24@wp.pl

WPLYW ROZPUSZCZALNIKA ZASTOSOWANEGO DO EKSTRAKCJI NA OZNACZONĄ ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH I AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCĄ WYTŁOKÓW Z ARONII

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji wytlóków z aronii na zawartość związków fenolowych i aktywność przeciwutleniającą ekstraktów. Analizie poddano ekstrakty z wytlóków z aronii otrzymane przy użyciu siedmiu rozpuszczalników: etanolu, metanolu, acetonu, wody oraz mieszanin: etanol:woda (50:50 V/V), metanol:woda (50:50 V/V), aceton:woda (50:50 V/V). Zakres badań podjętych w celu realizacji pracy obejmował oznaczenie zawartości związków fenolowych metodą Folina-Ciocalteu, oznaczenie właściwości przeciwrodnikowych w teście z rodnikiem DPPH oraz ocenę siły redukującej na podstawie testu FRAP.

Zawartość związków fenolowych w badanych ekstraktach była zróżnicowana i mieściła się w przedziale od 57,9 mg GAE×g⁻¹ s.m. do 91,9 mg GAE×g⁻¹ s.m. Najwyższą zawartość związków fenolowych stwierdzono w ekstrakcie wodnym. Zdolność wygaszania rodnika DPPH przez badane ekstrakty po 5 minutach inkubacji kształtowała się na poziomie od około 64% do ponad 88% początkowego stężenia rodnika, przy czym najwyższą aktywność antyrodnikową wykazały ekstrakty metanol:woda (50:50 V/V) oraz aceton:woda (50:50 V/V). Ekstrakt acetonowo-wodny charakteryzował się najwyższą siłą redukującą (740,9 μmol Tr×g⁻¹ s.m.). Solwent w układzie aceton:woda (50:50 V/V) okazał się najbardziej efektywnym rozpuszczalnikiem dla badanych wytlóków z aronii, przy którym oznaczona zawartość związków fenolowych i aktywność przeciwutleniająca ekstraktów była najwyższa.

Słowa kluczowe: aktywność przeciwutleniająca, aronia, ekstrakcja, wytłoki, związki fenolowe.

Wprowadzenie

W wyniku procesów tłoczenia soku otrzymuje się produkty uboczne tzw. wytłoki, na które składają się nasiona, resztki miąższu oraz skórki. Ich skład zależy głównie od warunków przetwarzania i odmiany owoców. W Polsce w ciągu roku w sektorze przemysłu owocowo-warzywnego powstaje od 300 do 350 tysięcy ton produktów ubocznych [Nawirska, 2007]. W ostatnich latach odnotowuje się rosnące zainteresowanie możliwościami ponownego wykorzystania produktów ubocznych z przerobu owoców z uwagi na zawartość wielu cennych żywieniowo składników oraz ich znaczenie w profilaktyce wielu chorób [Fronc i Nawirska, 1994]. Z badań Peschel i in. [2006] wynika,

że produkty uboczne z przemysłu spożywczego, a szczególnie wytloki, posiadają silne właściwości przeciwutleniające. W produkcji żywności wytloki mogą znajdować zastosowanie jako nowe składniki innowacyjnych produktów, bądź jako dodatki wzbogacające produkty spożywcze [Laufenberg i in., 2003]. Podejmowane działania są zgodne z trendem ukierunkowanym na poszukiwanie naturalnych związków o właściwościach przeciwutleniających, by zastąpić przeciwutleniacze syntetyczne.

Aronia czarnoowocowa (*Aronia melanocarpa* E.) należy do rodziny różowatych - *Rosaceae*. Surowcem spożywczym i farmaceutycznym są dojrzałe owoce i liście. W zależności od zawartości polifenoli aronia może charakteryzować smakiem słodkim, jak i kwaśno-gorzki [Niedworok i Brzozowski 2001]. Stwierdzono, że jej owoce zawierają wiele cennych, prozdrowotnych składników, m.in. antocyjany, epikatechiny oraz pochodne kwasu hydroksycynamonowego, których ilość jest w dużej mierze zredukowana podczas przetwarzania, a które stanowią o bardzo wysokiej aktywności przeciwutleniającej tych owoców [Misiak i Irzyniec, 2009]. Zarówno miąższ, jak i skórka aronii jest bogata w związki o właściwościach przeciwutleniających, chroniących komórki przed szkodliwym działaniem wolnych rodników. Wśród antocyjanów aronii dominuje cyjanidyno-3-galaktozyd (57%) odznaczający się najwyższą aktywnością przeciwutleniającą spośród wszystkich znanych antocyjanów [Espin i in., 2000; Szajdek i Borowska, 2004]. Barwniki owoców aronii gromadzą się głównie w skórce, którą trudniej poddaje się tłoczeniu niż miąższ. Ponad 60% wszystkich antocyjanów jest zawartych w produktach ubocznych owoców aronii, dlatego stanowią one cenny surowiec wtórny i znajdują zastosowanie do produkcji m.in. ciemnych barwników antocyjanowych [Białek i in., 2012]. Z kolei Bober i Oszmiański [2004] przedstawiają możliwość zastosowania wytlóków zamiast suszonych owoców aronii do otrzymywania naparów, co potwierdza aplikacyjny charakter produktu ubocznego.

Naukowcy coraz częściej zajmują się badaniami nad związkami bioaktywnymi ze względu na ich rolę w zapobieganiu chorobom spowodowanym stresem oksydacyjnym. Wysoki potencjał przeciwutleniający aronii został szczegółowo opisany w literaturze przez Sikorę i in. [2009]. Autorki przedstawiają naturalne przeciwutleniacze zawarte w owocach aronii oraz ich właściwości lecznicze. Składniki tych owoców pełnią istotną rolę w profilaktyce i leczeniu najcięższych chorób cywilizacyjnych, w tym chorób układu krążenia, cukrzycy oraz nowotworów.

Przy oznaczaniu właściwości antyoksydacyjnych istotne są rodzaj i polarność zastosowanego rozpuszczalnika. Parametry te w znaczący sposób mogą wpływać na mechanizmy transferu atomu wodoru (HAT) lub pojedynczego elektronu (SET), które mają decydujące znaczenie przy pomiarze właściwości antyoksydacyjnych [Perez-Jimenez i Saura-Calixto, 2006]. Stąd też punktem krytycznym badań zdaje się być dobór odpowiedniego rozpuszczalnika.

Celem poniższej pracy była ocena wpływu rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji wytlóków z aronii na zawartość związków fenolowych i aktywność przeciwutleniającą ekstraktów.

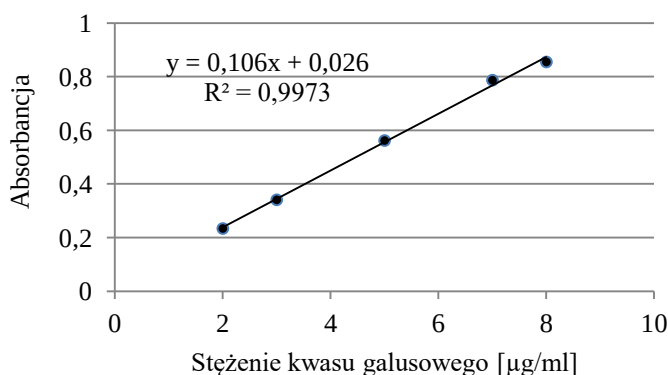
Material i metody

Materiał do badań stanowiły wytloki z aronii, które uzyskano poprzez wyciśnięcie soku z owoców aronii za pomocą sokowirówki firmy Zelmer. Do ekstrakcji zastosowano 7 rozpuszczalników: etanol, metanol, aceton, wodę oraz mieszaniny: etanol:woda (50:50 V/V), metanol:woda (50:50 V/V), aceton:woda (50:50 V/V). 2 g wytlóków trzykrotnie ekstrahowano w temperaturze 80°C przez godzinę stosując 30 ml rozpuszczalnika. Po każdej godzinie ekstrakty przesączało na lejku Buchnera. Pozostały materiał roślinny zalewano świeżą porcją rozpuszczalnika. Tak otrzymane ekstrakty łączono i odparowywano na wyparce próżniowej. Następnie ekstrakty przeniesiono ilościowo do kolb miarowych (25 ml) i uzupełniano odpowiednio rozpuszczalnikami. Przygotowano równolegle po dwa ekstrakty z danego rozpuszczalnika.

Zakres badań podjętych w celu realizacji pracy obejmował oznaczenie zawartości związków fenolowych metodą Folina-Ciocalteu, oznaczenie właściwości przeciwrodnikowych w teście z rodnikiem DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylhydrazyl) oraz oznaczenie siły redukującej metodą FRAP.

Oznaczenie ogólnej zawartości związków fenolowych przeprowadzono przy użyciu metody kolorymetrycznej [Singleton i Rossi, 1965]. Podstawą oznaczania jest odwracalna reakcja redukcji przez fenole w środowisku alkalicznym molibdenu (VI) do molibdenu (V) zawartego w odczynniku Folina-Ciocalteu.

Do kolb miarowych o pojemności 10 ml pobrano kolejno: 5 ml wody destylowanej, 0,5 ml odczynnika Folina-Ciocalteu oraz 0,1 ml ekstraktu. Stężenie dodanego ekstraktu zostało wyznaczone doświadczalnie i było uzależnione od zawartości związków fenolowych. Po 3 minutach inkubacji w temperaturze pokojowej do kolb dodano 1,5 ml 20% roztworu węglanu sodu i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Po upływie 2 godzin wykonano pomiar absorbancji przy długości fali 725 nm. Zastosowany odnośnik wykonano analogicznie, dodając zamiast ekstraktu wodę. Ogólną zawartość związków fenolowych w ekstraktach wyznaczono na podstawie krzywej wzorcowej (rys. 1), a wyniki wyrażono w mg GAE×g⁻¹ s.m ekstraktu.



Rysunek 1. Krzywa wzorcowa do oznaczania ogólnej zawartości związków fenolowych ekstraktach

Badanie aktywności przeciwrodnikowej ekstraktów otrzymanych z wyłóków z aronii przeprowadzono według metody Sanchez-Moreno i in. [1998] z modyfikacją polegającą na zastosowaniu roztworu rodnika DPPH o stężeniu 0,0025 g/100 ml metanolu. Rodnik DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylhydrazyl) jest stabilny w warunkach normalnych. Metoda polega na określeniu stopnia redukcji rodnika DPPH przez antyoksydanty zawarte w wyłokach aronii. Pomiar absorbancji próbek wykonywano przez 5 minut przy długości fali 515 nm.

Wygaszenie rodnika DPPH [w %] po 5 minutach inkubacji próbki z rodnikiem obliczono według wzoru:

$$\text{Wygaszenie rodnika DPPH [\%]} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100$$

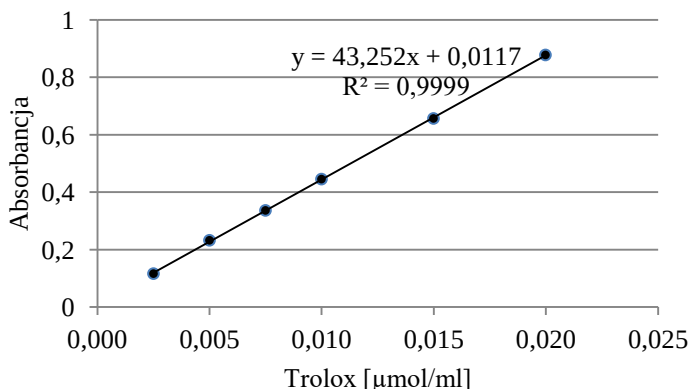
gdzie:

A_0 – absorbancja roztworu rodnika DPPH (próbki kontrolnej),

A_t – absorbancja roztworu DPPH po 5 minutach inkubacji z ekstraktem z wyłóków z aronii.

Siłę redukującą badanych ekstraktów oceniono na podstawie testu FRAP (ang. *Ferric Reducing Antioxidant Power*) w oparciu o metodykę Benzie i Strain [1996]. Metoda ta opiera się na ocenie zdolności redukcji kompleksu żelaza Fe^{3+} -TPTZ (kompleks żelazowo-2,4,6-tripirydylo-s-traizyny) do kompleksu Fe^{2+} -TPTZ przez badaną substancję o właściwościach przeciwutleniających. Redukcji tej towarzyszy spadek absorbancji układu reakcyjnego, którą mierzy się spektrofotometrycznie przy długości fali 593 nm.

Do oznaczenia siły redukującej FRAP sporządzono mieszaninę reakcyjną zawierającą 10 mmol/L roztworu TPTZ w 40 mmol/L HCl, 20 mmol/L FeCl_3 , 0,1 mol/L buforu octowego (pH=3,6) w proporcji 1:1:10. Do analizy pobrano 0,3 ml ekstraktu, 2 ml mieszaniny reakcyjnej i uzupełniano wodą destylowaną do 10 ml. Probki wytrząsano 5 sekund, po czym pozostawiono na 8 minut w temperaturze pokojowej. Następnie dokonywano pomiaru absorbancji. Równolegle sporządzono krzywą wzorcową zależności absorbancji od stężenia TROLOX-u (rys. 2). Siłę redukującą ekstraktów wyrażono w $\mu\text{mol Tr} \times \text{g}^{-1} \text{ s.m. ekstraktu}$.



Rysunek 2. Krzywa wzorcową do oznaczenia siły redukującej testem FRAP

Pomiary spektrofotometryczne wykonano przy użyciu spektrofotometru Genesis 6 (Thermo Spectronic).

W celu wytypowania najbardziej efektywnego rozpuszczalnika obliczono miernik statystyczny, wykorzystując unitaryzację zmiennych [Guzik i in., 2005]. Unitaryzację przeprowadzono według wzoru:

$$Z_j = \frac{X_j - X_j^{\min}}{X_j^{\max} - X_j^{\min}}$$

gdzie:

Z_j - zmienna znormalizowana,

X_j - obserwowana wartość zmiennej,

$X_j^{\max}$ - maksymalna zaobserwowana wartość zmiennej,

$X_j^{\min}$ - minimalna zaobserwowana wartość zmiennej,

j - rodzaj rozpuszczalnika.

W rezultacie implementacji powyższej formuły otrzymano zmienne w zakresie [0, 1]. Następnie obliczono miernik syntetyczny (MS), dzięki któremu bezpośrednio porównano zdolność rozpuszczalników do efektywnej ekstrakcji związków przeciwutleniających z wyłoków z aronii.

$$MS = \frac{1}{p} \sum Z_j$$

gdzie:

MS - miernik syntetyczny,

p - ilość zmiennych,

Z_j - zmienna znormalizowana.

Prezentowane wyniki stanowią średnią arytmetyczną co najmniej czterech równoległych oznaczeń. Dla parametrów obliczono podstawowe statystyki opisowe. Celem porównania wartości średnich przeprowadzono analizę wariancji (ANOVA). Dla zweryfikowania istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi zastosowano test Tukey'a, posługując się programem komputerowym Statistica 12.0. W szacowaniu statystycznym za poziom istotności przyjęto $p < 0,05$.

Wyniki i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono zawartość związków fenolowych oraz aktywność przeciwutleniającą badanych ekstraktów z wytlóków z aronii. Badane ekstrakty istotnie różniły się zarówno pod względem ogólnej zawartości związków fenolowych, jak i właściwości przeciwutleniających.

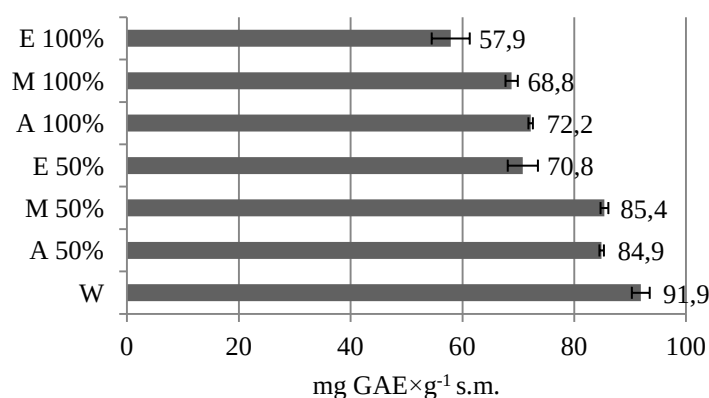
Tabela 1. Zawartość związków fenolowych oraz aktywność przeciwutleniająca ekstraktów z wytlóków z aronii

Rozpuszczalnik	Zawartość związków fenolowych [mg GAE×g ⁻¹ s.m.]	Właściwości antyrodnikowe [%]	Siła redukująca [μmol Tr×g ⁻¹ s.m.]
E 100%	57,9±3,4 ^d	77,7±1,8 ^c	508,7±43,8 ^{ef}
M 100%	68,8±1,1 ^c	79,9±4,0 ^{bc}	471,7±29,7 ^f
A 100%	72,2±0,4 ^c	64,0±1,5 ^d	627,0±34,0 ^{cd}
E 50%	70,8±2,7 ^c	87,8±0,8 ^a	555,9±21,2 ^{de}
M 50%	85,4±0,7 ^b	88,1±1,3 ^a	634,7±44,1 ^{bc}
A 50%	84,9±0,4 ^b	88,1±1,0 ^a	740,9±8,8 ^a
W	91,9±1,6 ^a	82,6±1,6 ^b	703,2±24,1 ^{ab}

Objaśnienia:

E 100% - etanol 100%, M 100% - metanol 100%, A 100% - aceton 100%, E 50% - etanol:woda (50:50 V/V), M 50% - metanol:woda (50:50 V/V), A 50% - aceton:woda (50:50 V/V), W - woda; wyniki podane jako wartość średnia ± odchylenie standardowe; a, b, c, d, e, f - grupy jednorodne w obrębie kolumn różnią się istotnie statystycznie (p<0,05).

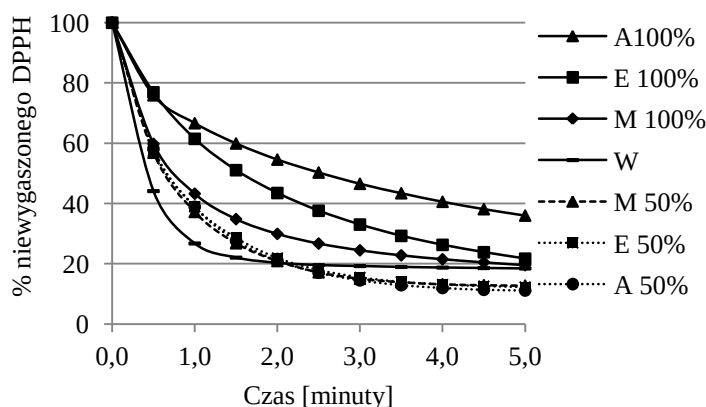
Spośród badanych ekstraktów najwyższą zawartością związków fenolowych oznaczał się ekstrakt otrzymany przy zastosowaniu wody (91,9 mg GAE×g⁻¹ s.m.), a następnie ekstrakt metanolowo-wodny (85,4 mg GAE×g⁻¹ s.m.) i acetonowo-wodny (84,9 mg GAE×g⁻¹ s.m.) (rys. 3). Najniższą zawartość związków fenolowych posiadał ekstrakt etanolowy, która wyniosła 57,9 mg GAE×g⁻¹ s.m. W badaniach Nawirskiej i in. [2007] zawartość polifenoli ogółem w 80% ekstraktach etanolowych z wytlóków z aronii wyniosła 137,5 mg GAE×g⁻¹ w przeliczeniu na suchą masę, natomiast w pracy Oszmiańskiego i Wojdyła [2005] 80% ekstrakt etanolowy zawierał 105,8 mg GAE×g⁻¹. Pewne różnice w zawartości polifenoli w stosunku do otrzymanych wyników mogą wynikać z innej odmiany aronii, zróżnicowanej metody ekstrakcji oraz innego rozpuszczalnika.



Rysunek 3. Zawartość związków fenolowych w ekstraktach z wyłóków aronii

*Objaśnienia skrótów zamieszczono pod tabelą 1

Wszystkie próbki wykazywały silne zdolności redukcji rodnika DPPH. Po 5 minutach inkubacji badane próby wygaszały od 77,7% do 88,1% rodnika DPPH (rys. 4). Ekstrakty metanol:woda (50:50 V/V), aceton:woda (50:50 V/V) i etanol:woda (50:50 V/V) odznaczały się silniejszymi właściwościami przeciwutleniającymi niż ekstrakty etanolowe, metanolowe, acetonowe i wodne, dezaktywując odpowiednio 88,1%, 88,1% oraz 87,8% początkowego stężenia rodnika DPPH. W przypadku 100% ekstraktów zdolność neutralizacji rodnika kształtowała się od 64,0% do 88,1% po 5 minutach inkubacji. Wodny ekstrakt z wyłóków z aronii wygaszał rodnik DPPH na umiarkowanym poziomie (tab. 1).



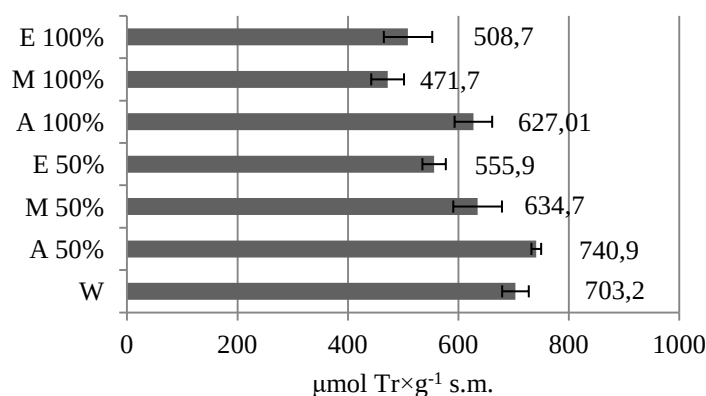
Rysunek 4. Wygaszanie rodnika DPPH przez ekstrakty z wyłóków aronii

*Objaśnienia skrótów zamieszczono pod tabelą 1

Zdolność pochłaniania wolnych rodników zależy od zawartości substancji o właściwościach przeciwutleniających. Według Burdy i Oleszka [2001] wysoka aktywność aronii może wynikać z wysokiej zawartości pochodnych cyjanidyny, która wykazuje bardzo silne działanie przeciwutleniające. Nawirska i in. [2007] badając właściwości

przeciwutleniające wyłoków z owoców aronii, czarnej porzeczki, pigwowca japońskiego, jagody kamczackiej i truskawek, uzyskały wyniki pozwalające na stwierdzenie, że najwyższą aktywnością przeciwutleniającą w przeliczeniu na suchą masę cechowały się wyłoki z aronii ($199,4 \mu\text{mol DPPH} \times \text{g}^{-1}$), następnie wyłoki z czarnej porzeczki ($138,8 \mu\text{mol DPPH} \times \text{g}^{-1}$), jagody kamczackiej ($65,3 \mu\text{mol DPPH} \times \text{g}^{-1}$) i truskawki ($58,7 \mu\text{mol DPPH} \times \text{g}^{-1}$). Zdecydowanie najniższą aktywność przeciwutleniającą miały wyłoki z pigwowca japońskiego ($18,2 \mu\text{mol DPPH} \times \text{g}^{-1}$).

Badane ekstrakty różniły się od siebie siłą redukującą, jakkolwiek różnice te nie zawsze były statystycznie istotne. Najbardziej reaktywny wobec jonów żelaza okazał się ekstrakt acetonowo-wodny ($740,9 \mu\text{mol Tr} \times \text{g}^{-1}$ s.m.) (rys. 5). Wysoką siłę posiadał także ekstrakt wodny ($703,2 \mu\text{mol Tr} \times \text{g}^{-1}$ s.m.). Związki zawarte w ekstrakcie metanolowym w najmniejszym stopniu reagowały z jonami żelaza ($471,7 \mu\text{mol Tr} \times \text{g}^{-1}$ s.m.).



Rysunek 5. Siła redukująca badanych ekstraktów z wyłoków aronii (w przeliczeniu na TROLOX)

*Objaśnienia skrótów zamieszczono pod tabelą 1

Zaobserwowane różnice mogą być związane z rodzajem zastosowanych rozpuszczalników oraz z ich zróżnicowaną polarnością. Skutkiem występowania fazy wodnej w układzie jest podział przeciwutleniaczy między fazę polarną i niepolarną. Ze zdolnością podziału międzyfazowego związana jest teoria paradoksu polarności przeciwutleniaczy (ang. *antioxidant polar paradox*), z której wynika, że hydrofilowe antyoksydanty są bardziej skuteczne w układzie niepolarnym, natomiast przeciwutleniacze lipofilowe wykazują lepszy efekt w roztworze polarnym [Porter i in., 1989].

W przypadku analizowanych ekstraktów z wyłoków aronii użyto rozpuszczalników o zróżnicowanej polarności. Analizując ich oddziaływanie na grupę związków polifenolowych nie potwierdzono występowania zależności, że im wyższa polarność rozpuszczalnika, tym oznaczona aktywność antyoksydacyjna jest niższa. Stwierdzono w ten sposób występowanie odstępstw od paradoksu polarności, które w swoich badaniach wykazali również Cuvelier i in. [2000]. Spośród użytych rozpuszczalników woda charakteryzowała się najwyższą polarnością, a w otrzymanym ekstrakcie wodnym

stwierdzono najwyższą zawartość wyekstrahowanych związków fenolowych i wysoką aktywność przeciwutleniającą. Właściwości przeciwutleniające wyłoków z aronii mogą być uwarunkowane szeregiem złożonych zjawisk i oddziaływań, których znaczenie nie zostało do końca zbadane.

Wykorzystując unitaryzację zmiennych obliczono miernik statystyczny, w celu ustalenia najbardziej efektywnego rozpuszczalnika, przy którym oznaczona zawartość związków fenolowych i aktywność przeciwutleniająca ekstraktów z wyłoków z aronii była najwyższa (tabela 2). Najwyższą wartość (0,93) osiągnął ekstrakt otrzymany przy użyciu rozpuszczalnika aceton:woda (50:50 V/V). Najniższą wartość (0,24) osiągnął ekstrakt otrzymany przy zastosowaniu 100% etanolu.

Tabela 2. Ocena efektywności zastosowanych rozpuszczalników przy zastosowaniu miernika statystycznego

Rozpuszczalnik*	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Miernik statystyczny
E 100%	0,00	0,14	0,57	0,24
M 100%	0,32	0,00	0,66	0,33
A 100%	0,42	0,58	0,00	0,33
E 50%	0,38	0,31	0,99	0,56
M 50%	0,81	0,61	1,00	0,80
A 50%	0,80	1,00	1,00	0,93
W	1,00	0,86	0,77	0,88

*Objaśnienia skrótów zamieszczono pod tabelą 1

Z₁ - zmienna znormalizowana dla oznaczonych zawartości związków fenolowych ogółem,

Z₂ - zmienna znormalizowana dla oznaczonych wartości siły redukującej,

Z₃ - zmienna znormalizowana dla oznaczonych właściwości antyrodnikowych.

Wnioski

Badane ekstrakty wyłoków z aronii charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością związków fenolowych, siłą redukującą i aktywnością wynikającą z użycia różnych rozpuszczalników do ekstrakcji. Istotnie wyższą zawartość związków fenolowych oraz aktywność przeciwutleniającą wykazały ekstrakty otrzymane przy użyciu rozpuszczalników będących mieszaniną solwentu i wody niż 100% rozpuszczalniki, co związane jest z wyższą polarnością.

Rozpuszczalnik w układzie aceton:woda (50:50 V/V) okazał się najbardziej efektywnym rozpuszczalnikiem, dla którego oznaczona zawartość związków fenolowych i aktywność przeciwutleniająca badanych ekstraktów z wyłoków z aronii była najwyższa.

Literatura

- Benzie I. F. F., Strain J. J., The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of „antioxidant power”: The FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 1996, 239, 70-76.
- Białek M., Rutkowska J., Hallman E., Aronia czarnoowocowa (*aronia melanocarpa*) jako potencjalny składnik żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 6 (85), 21-30.
- Bober I., Oszmiański J., Zastosowanie wyłoków aronii do naparów herbat owocowych. *ACTA Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 2004, 3 (1), 63-72.
- Burda S., Oleszek W., Antioxidant and Antiradical Activities of Flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49, 2774-2779.
- Cuvelier M. E., Bondet V., Berset C., Behavior of phenolic antioxidants in a partitioned medium: Structure-activity relationship. *Journal of The American Oil Chemists Society*, 2000, 77 (8), 819-823.
- Espin J. C., Soler-Rivas C., Wichers H. J., Garcia-Viguera C., Anthocyanin-based natural colorants: a new source of antiradical activity for foodstuff. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48, 1588-1592.
- Fronc A., Nawirska A., Możliwość wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców. *Ochrona Środowiska*, 1994, 2(53), 31-32.
- Guzik B., Appenzeller D., Jurek W., Prognozowanie i symulacje, wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2005.
- Laufenberg G., Kunz B., Nystroem M., Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresource Technology*, 2003, 87, 167-198.
- Misiak M., Irzyniec Z., Wpływ temperatury i czasu przechowywania na zawartość polifenoli i właściwości przeciwutleniające liofilizowanej aronii. *Zeszyty naukowe Politechniki Łódzkiej. Chemia spożywcza i biotechnologia*, 2009, 1058, 73-81.
- Nawirska A., Zagospodarowanie odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2007, 10, 44-46.
- Nawirska A., Sokół-Lętowska A., Kucharska A., Właściwości przeciwutleniające wyłoków z wybranych owoców kolorowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, 4 (53), 120-125.
- Niedworok J., Brzozowski F., Badania nad biologicznymi i fitoterapeutycznymi właściwościami antocyjanin aronii czarnoowocowej E. *Postępy Fitoterapii*, 2001, 1, 20-24.
- Oszmiański J., Wojdyło A., *Aronia melanocarpa* phenolics and their antioxidant activity. *European Food Research and Technology*, 2005, 221, 801-813.
- Perez-Jimenez J., Saura-Calixto F., Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. *Food Research International*, 2006, 39, 791-800.

Peschal W., Sanchez-Rabaneda F., Diekmann W., Plescher A., Gartzia I., Jimenez D., Lamuela-Raventos R., Buxaderas S., Codina C., An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit waste. *Food Chemistry*, 2006, 97, 137-150.

Porter W., Black E. D., Drolet A. M., Use of polyamide oxidative fluorescence test on lipid emulsions: contrast in relative effectiveness of antioxidants in bulk versus dispersed systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1989, 37, 615-624.

Sanchez-Moreno C., Larrauri J. A., Saura-Calixto F., A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1998, 76, 270-276.

Sikora J., Markowicz M., Mikiciuk-Olasik E., Rola i właściwości lecznicze aronii czarnoowocowej w profilaktyce chorób cywilizacyjnych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 2009, 1, 10–17.

Singleton V. L., Rossi J. A., Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1965, 16, 144-158.

Szajdek A., Borowska J., Właściwości przeciwutleniające żywności pochodzenia roślinnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, 4 (41), 5-28.

OLGA BIŃCZAK, TOMASZ PAWŁOWSKI

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

tomasz.pawlowski@ue.poznan.pl

AGATA JANKOWSKA, DAWID KOWALSKI

Studenckie Koło Naukowe Towaroznawstwa Żywności SPECTRUM

Wydział Towaroznawstwa

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

WPLYW DODATKU WYTŁOKÓW RZEPAKOWYCH NA JAKOŚĆ SENSORYCZNĄ CHLEBA

Streszczenie

Olej rzepakowy to najczęściej spożywany olej roślinny w Polsce. Jako produkt uboczny procesu tłoczenia tego oleju otrzymywany jest cenny żywieniowo wytlók, bogaty w białko, błonnik pokarmowy, substancje mineralne oraz liczne związki polifenolowe. Obecnie na szeroką skalę wytlóki wykorzystywane są jako komponent pasz, jednak wciąż poszukuje się nowych kierunków ich zagospodarowania, głównie na rynku żywnościowym.

Celem badań było ocena wpływu dodatku wytlóków rzepakowych oraz sposobu przechowywania na jakość sensoryczną chleba pszennego. Materiałem badanym był samodzielnie wypiekany chleb pszenny. Zastosowano 5, 10 i 15% dodatek wytlóków rzepakowych, otrzymanych od lokalnego producenta olejów tłoczonych na zimno. Próbkę kontrolną stanowił chleb pszenny bez dodatku. Próbkę przechowywano w torebce z polietylenu oraz w torebce papierowej przez 48h, przeprowadzając ocenę sensoryczną co 24h. Zastosowano metodę profilowania różnicowego. Przeszkolony panel dokonał oceny: wyglądu ogólnego bochenków, barwy i twardości skórki, wilgotności, sprężystości i porowatości miękiszu oraz zapachów: zjełczałego i drożdżowego próbek z dodatkiem wytlóków w stosunku do próbki kontrolnej.

Słowa kluczowe: chleb, jakość sensoryczna, metoda profilowania różnicowego, wytlók rzepakowy

Wprowadzenie

Chleb to jeden z najstarszych produktów żywnościowych, znany człowiekowi od ponad 12 tysięcy lat [Gąsiorowski i Abdala, 1991]. Stanowi on podstawę wyżywienia ludności na całym świecie. W Polsce uważany jest za integralną część tradycji oraz religii. W 2014 roku jego średnie spożycie w Polsce wyniosło około 47,3 kg/osobę [GUS, 2013]. Pomimo utrzymującej się od kilku lat, spadkowej tendencji spożycia pieczywa, stanowi ono podstawę piramidy zdrowego żywienia i powinno być spożywane każdego dnia [<http://www.izz.waw.pl>]. Dodatkowo propagacja zbilansowanej diety przez m.in. Światową Organizację Zdrowia (WHO) i Instytut Żywności i Żywienia skutkuje zmianą

i rozszerzeniem preferencji konsumentów, co w konsekwencji ma odzwierciedlenie w rosnącej gamie oferowanych na rynku produktów [Borowska i Rejman, 2011]. Z punktu widzenia konsumenta ważne są nie tylko nowatorskie surowce wykorzystywane przy produkcji pieczywa, ale przede wszystkim szeroko pojmowana jego jakość, na którą wpływ ma w dużej mierze tekstura. Zgodnie z Surmacką-Szcześniak [2002] teksturę definiuje się jako sensoryczne uzewnętrznienie struktury produktu, odbierane przez zmysł wzroku, słuchu, dotyku oraz kinestezji. Jako wielkość wielkowymiarowa, wiąże takie własności, jak twardość, sprężystość, elastyczność czy gumiałość i tym samym w istotnym stopniu decyduje ona o akceptacji produktu finalnego przez konsumenta. Instrumentalne badanie tekstury połączone z analizą sensoryczną pozwala na pełniejszą interpretację wyników oraz charakterystykę produktów, w tym pieczywa [Dolik i Kubiak, 2013].

Od kilku lat na rynku produkującym żywność obserwuje się tendencję do pełnego zagospodarowania pozostałości poprodukcyjnych. Podążając za trendem tym oraz na skutek rozwoju wiedzy na temat walorów odżywczych produktów ubocznych, producenci dążą do znalezienia różnorodnych kierunków ich dalszego wykorzystania. Przykładem mogą być wytloki rzepakowe powstające podczas procesu tłoczenia na zimno oleju z nasion rzepaku. Produkty te charakteryzują się, zbliżonym do materiału wyjściowego, składem kwasów tłuszczowych we frakcji tłuszczowej, a łączna zawartość tłuszczu w dużej mierze zależy od wydajności procesu ekstrakcji [Kita i in., 2012]. Wartość odżywcza wytłoku rzepakowego wynika przede wszystkim z dużego udziału jedno- i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, w tym głównie kwasu linolowego (LA) i α -linolenowego (ALA) należących do grupy egzogennych, niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT). Główną funkcją wspomnianych kwasów jest regulacja gospodarki lipidowej oraz inicjacja biosyntezy kwasu eikozapentaenowego (EPA), dokozaheksaenowego (DHA) i arachidonowego [Drozdowski, 2007; Minkowski i in., 2011]. Te z kolei są niezbędne do produkcji hormonów tkankowych (m.in. prostaglandyn i leukotrienów) warunkujących prawidłowe funkcjonowanie organizmu [Drozdowski, 2007]. Wytłoki rzepakowe zawierają także wybrane mikro i makroelementy, witaminy oraz jedynie śladowe ilości metali ciężkich [Hanczakowska, 2006]. Dodatkowo, stanowią one źródło naturalnych przeciwutleniaczy, takich jak związki fenolowe, karotenoidy oraz tokoferole [Kita i in., 2012], które to odgrywają istotną rolę w profilaktyce chorób cywilizacyjnych, m.in. nowotworów prostaty oraz jelita, miażdżycy, chorób układu krążenia, choroby Parkinsona, czy Alzheimerza [Szajdek i Borowska, 2004]. Taki skład omawianych wytłoków może implikować jego dalsze wykorzystanie jako komponent produktów spożywczych lub źródło substancji bioaktywnych.

Biorąc pod uwagę zbliżone właściwości fizykochemiczne wytłoków rzepakowych oraz znacznie wyższą wartość odżywczą w porównaniu do mąki pszennej oraz fakt, że pieczywo stanowi podstawowe źródło energii w codziennej diecie Polaków [<http://www.izz.waw.pl>], uzasadnione wydaje się zastosowanie dodatku wytłoków rzepakowych do wypieku chleba.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu dodatku wytłoków rzepakowych na jakość sensoryczną chleba pszennego przechowywanego 48h w torebce papierowej i w torebce z polietyleny.

Material i metody

Materiałem użytym do badań był samodzielnie wypiekany chleb pszenny z dodatkiem wytlóków rzepakowych, otrzymanych od lokalnego producenta olejów tłoczonych na zimno. Podstawowa receptura pieczywa obejmowała w odpowiednich proporcjach mąkę pszenną chlebową i żytnią, sól, wodę oraz suche drożdże piekarskie.

Przygotowano następujące warianty próbek:

- próbka kontrolna (bez dodatku wytlóków) (symbol próbki: K),
- chleb z 5% dodatkiem wytlóków rzepakowych w stosunku do masy mąki pszennej (m/m) (symbol próbki: W5),
- chleb z 10% dodatkiem wytlóków rzepakowych w stosunku do masy mąki pszennej (m/m) (symbol próbki: W10),
- chleb z 15% dodatkiem wytlóków rzepakowych (w stosunku do masy mąki pszennej (m/m) (symbol próbki: W15).

Do wypieku wszystkich bochenków wykorzystano automat do wypieku chleba marki Moulinex SERIA B01-A. Próbkę przechowywano w torebce z polietylenu (F) i torebce papierowej (P) w temperaturze pokojowej przez 48h.

Świeżo wypieczone bochenki oraz przechowywane w dwóch wariantach, poddano ocenie sensorycznej co 24h oraz zbadano ich teksturę instrumentalnie według poniżej opisanych procedur.

Ocena sensoryczna

Do oceny sensorycznej zastosowano metodę profilowania różnicowego zgodnie z metodyką opisaną przez Baryłko-Pikielną i Matuszewska [2002]. Ocena wykonywana była na odpowiednio zakodowanych próbkach, przez 48h, przez 13-osobowy panel ekspercki. Oceniano wygląd ogólny bochenka, barwę i twardość skórki, barwę, wilgotność, porowatość i sprężystość miększu, zapach zjełczały i drożdżowy oraz smak gorzki i kwaśny. W badaniach zastosowano skalę liniową w przedziale od -5 do +5, gdzie lewa strona oznaczała niższą, a prawa wyższą intensywność ocenianej cechy w odniesieniu do próby kontrolnej. Środek skali ($K = 0$) wyznaczał natężenie danej cechy w próbce chleba bez dodatku wytlóków. Otrzymane wyniki wyrażono liczbowo (odległość od punktu 0 do miejsca zaznaczenia).

Analiza tekstury

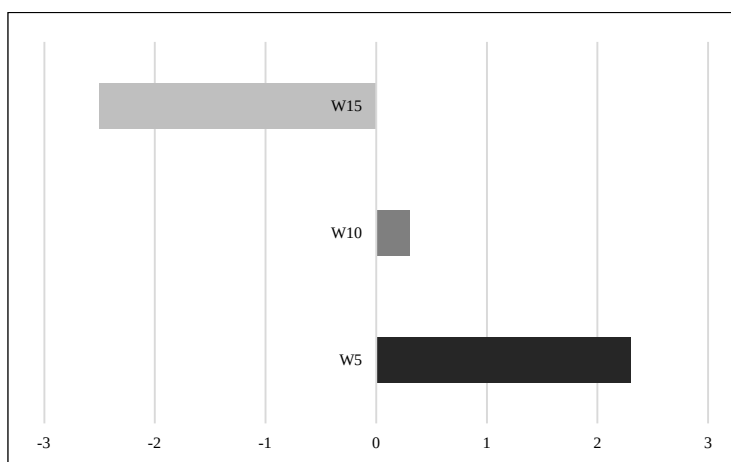
Analizę tekstury przeprowadzono na próbkach chleba w dniu wypieku oraz po 24 i 48 godzinach od wypieku, na próbkach przechowywanych w torebkach papierowych i torebkach z polietylenu zgodnie z metodyką przedstawioną w AACC [Method 74-09 AACC, 1986]. Do pomiaru wykorzystano jednoramienny analizator tekstury model TA.XT2 (Stable Micro System Co. Ltd., Anglia) o nacisku 5 kgf, wyposażony w cylindryczny trzpień o średnicy 35 mm. Bochenki chleba zostały pokrojone na 25 mm plastry, a końce zostały odrzucone. Prędkość pre-test wynosiła $1,0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, prędkość testu $1,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, obciążenie 40%. Oznaczenia wykonano w co najmniej czterech powtórzeniach, a wyniki wyrażono w $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ (kgf).

Analiza statystyczna

Analizę statystyczną przeprowadzono z przy użyciu programu Microsoft Excel 2007 i Statistica. Obliczono podstawowe miary statystyczne takie jak średnia oraz odchylenie standardowe. W celu zweryfikowania istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi użyto test t-Studenta. Za poziom istotności przyjęto $p < 0,05$.

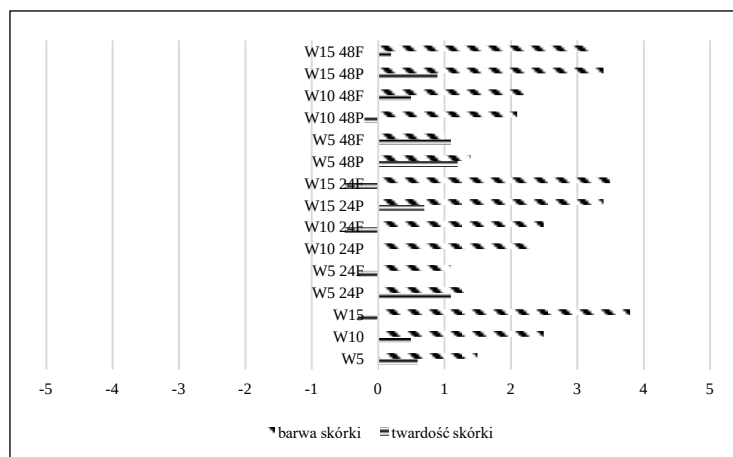
Wyniki i dyskusja

Zastosowanie wytlóków rzepakowych w podstawowej recepturze chleba pszennego miało widoczny wpływ przede wszystkim na wygląd ogólny bochenka, barwę i twardość skórki, barwę i wilgotność miękiszu oraz wyczuwalność smaku gorzkiego. W mniejszym stopniu stwierdzono wpływ tych dodatków na smak kwaśny oraz zapach drożdżowy i zjełczały.



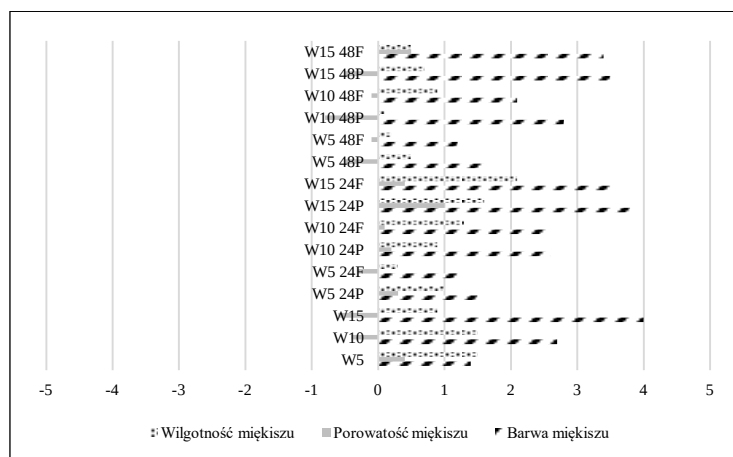
Rysunek 1. Ocena wyglądu ogólnego świeżych bochenków w porównaniu do próbki kontrolnej

W dniu wypieku chleba najslabiej pod kątem wyglądu ogólnego bochenka została oceniona próbka W15 (rys. 1). Parametr ten istotnie statystycznie wyróżniał próbkę tę zarówno spośród badanych próbek z dodatkami, jak i od próbki kontrolnej. Nie stwierdzono istotnie statystycznych różnic w wyglądzie bochenków pomiędzy próbką W5 oraz W10, przy czym obie próbki różniły się znacząco od próbki kontrolnej. Czynniki w najwyższym stopniu różnicującymi oceniane próbki były barwa skórki i miękiszu oraz smak gorzki (rys. 2-4). Stwierdzono dodatnią korelację pomiędzy stopniem występowania wyżej wymienionych cech a procentową zawartością wytlóków. Najjaśniejszą barwą skórki oraz miękiszu, a także najniższą gorzkość odnotowano dla próbki W5, zdecydowanie statystycznie istotnie niższą niż dla próbek W10 i W15, których barwa także różniła się między sobą. Istotnie ciemniejsza barwa bochenków z dodatkiem wytlóków rzepakowych związana była ściśle z charakterystyczną ciemnozieloną barwą samych wytlóków. Próbka W15 charakteryzowała się najbardziej zbliżoną do próbki kontrolnej wilgotnością miękiszu.

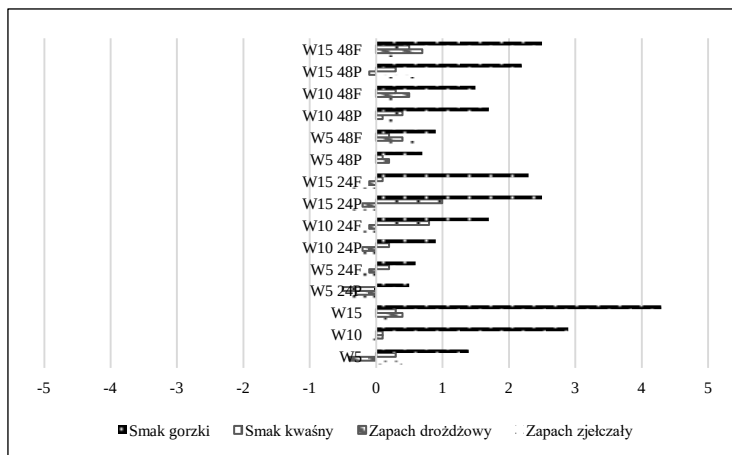


Rysunek 2. Ocena barwy skórki i twardości skórki wszystkich badanych próbek w odniesieniu do próbki kontrolnej

Nie stwierdzono istotnego wpływu dodatku wytlóków rzepakowych na twardość, porowatość, zapach drożdżowy i zjełczały oraz smak kwaśny badanych próbek. Próbki te nie różniły się znacząco między sobą, jak również nie zaobserwowano różnic pomiędzy wybranymi wariantami próbek, a próbką kontrolną.

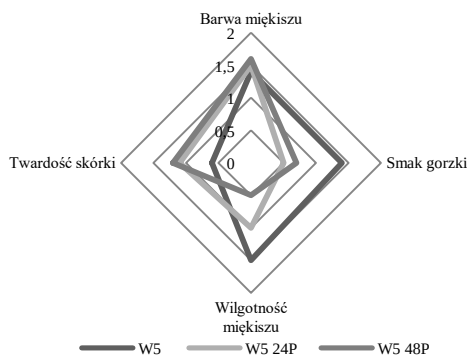


Rysunek 3. Ocena barwy, wilgotności oraz porowatości miększu wszystkich badanych próbek w porównaniu do próbki kontrolnej



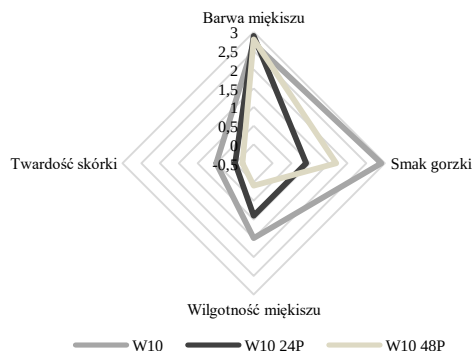
Rysunek 4. Oceny smaku kwaśnego i gorzkiego oraz zapachu drożdżowego i zjełczałego wszystkich badanych próbek w odniesieniu do próbki kontrolnej

Podczas 48-godzinnego czasu przechowywania próbki z 5% dodatkiem wytlóków rzepakowych w torebce papierowej nie stwierdzono istotnych zmian w ocenie większości badanych parametrów, w odniesieniu do próbki świeżej (rys. 5). Zaobserwowano jedynie niewielki wzrost twardości miększu przy jednoczesnym spadku wilgotności, przy czym zmiany te były nieistotne statystycznie.



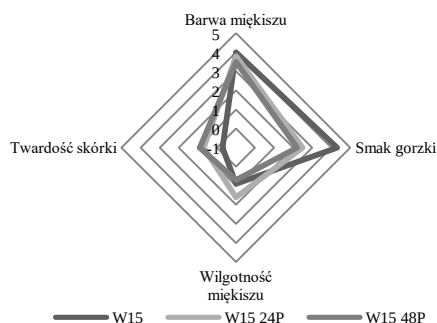
Rysunek 5. Zmiany wybranych cech sensorycznych próbki W5 podczas przechowywania w torebce papierowej

W przypadku próbki W10 przechowywanej w torebce papierowej najbardziej istotnym zmianom uległa wyczuwalność smaku gorzkiego (rys. 6). Zarówno w próbce przechowywanej przez 24h, jak i przez 48h smak gorzki był istotnie mniej wyczuwalny w porównaniu do próbki świeżej. Nie stwierdzono różnic pomiędzy próbą przechowywaną dzień i dwa dni. Niewielkie zmiany w pozostałych parametrach nie były znaczące statystycznie i nie wpływały na ogólną ocenę wybranych próbek.



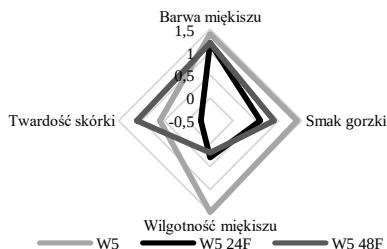
Rysunek 6. Zmiany wybranych cech sensorycznych próbki W10 podczas przechowywania w torebce papierowej

Najbardziej istotnym zmianom podczas 48. godzinnego przechowywania próbek w torebce papierowej, pod kątem oceny wybranych parametrów sensorycznych w porównaniu do próbki świeżej, uległa próbka z 15% dodatkiem wytlóków rzepakowych. Czynnikiem różnicującym ją od świeżo wypieczonej była wyczuwalność zapachu jełkiego i smaku gorzkiego (rys. 7). Przy czym stopień wyczuwalności zapachu jełkiego był dodatnio skorelowany z czasem przechowywania próbki, stąd istotnie statystycznie najwyższym stopniem wyczuwalności tego parametru charakteryzowała się próbka składowana przez 48h. Odwrotnie było w przypadku wyczuwalności smaku gorzkiego, która podobnie jak w przypadku próbki W10, malała wraz z wydłużaniem się czasu przechowywania. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy próbką świeżą, a przechowywaną przez 24h.



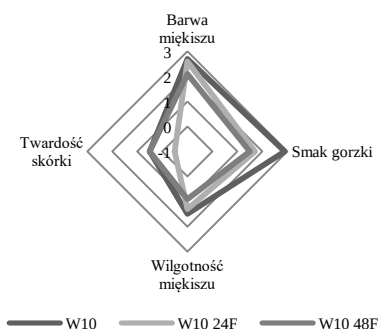
Rysunek 7. Zmiany wybranych cech sensorycznych próbki W15 podczas przechowywania w torebce papierowej

Ocena wybranych cech sensorycznych próbek przechowywanych przez 48 godzin w torebkach z polietylenu nie uległa istotnym zmianom. Wyjątek stanowiła intensywność występowania smaku gorzkiego oraz wilgotność miększu. W przypadku próbek W5 zaobserwowano istotny statystycznie spadek wilgotności miększu w porównaniu do próbki ocenianej w dniu wypieku (rys. 8). Ponadto zaobserwowano istotną statystycznie niższą intensywność smaku gorzkiego po 24h przechowywania w odniesieniu do ocen w dniu wypieku. Po 48h nastąpił wzrost gorzkości, w porównaniu do dnia poprzedniego.

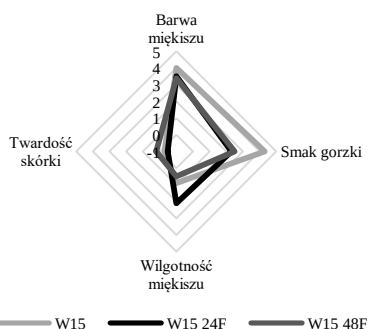


Rysunek 8. Zmiany wybranych cech sensorycznych próbki W5 podczas przechowywania w torebce z polietylenu

W przypadku próbek W10 oraz W15 zaobserwowano istotną statystycznie zmianę jedynie w ocenie intensywności występowania smaku gorzkiego w badanych chlebach (rys. 9-10). Zarówno po 24, jak i po 48h przechowywania w torebce z polietylenu badane próbki cechowały się mniejszą intensywnością smaku gorzkiego niż w dniu wypieku.



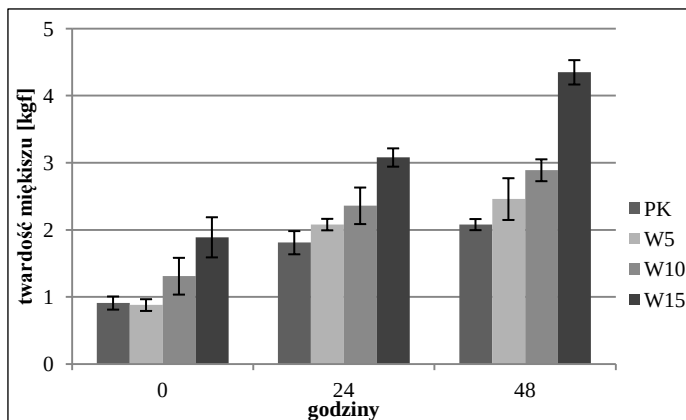
Rysunek 9. Zmiany wybranych cech sensorycznych próbki W10 podczas przechowywania w torebce z polietylenu



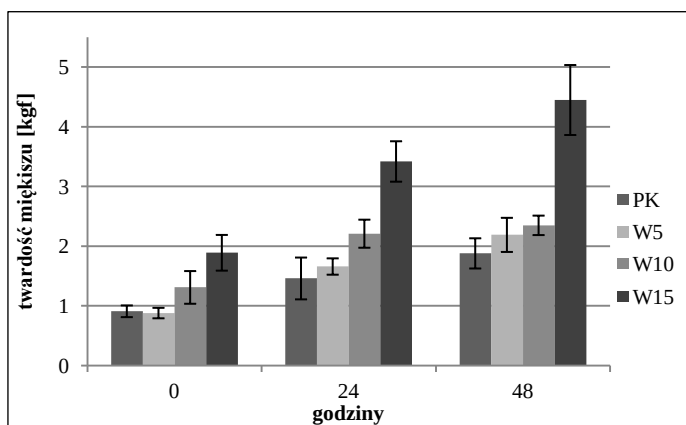
Rysunek 10. Zmiany wybranych cech sensorycznych próbki W15 podczas przechowywania w torebce z polietylenu

Powyższe wyniki wskazują, że dodatek wytlóków rzepakowych w istotny sposób wpływał jedynie na wyczuwalność smaku gorzkiego. W przypadku próbek świeżych stwierdzono dodatnią korelację pomiędzy stopniem gorzkości, a procentowym udziałem wytlóków. Różnice te miały jednak w miarę wydłużania się czasu przechowywania próbek, bez względu na rodzaj zastosowanej torebki. Dodatek wytlóków przyczynił się do zmiany na ciemniejszą barwy skórki oraz miększu świeżych bochenków w porównaniu do próbki kontrolnej. Przy czym, najbardziej widoczne były one w przypadku próbki z 15% dodatkiem wytlóków rzepakowych. Wytlóki rzepakowe, czas oraz forma przechowywania nie mają istotnego wpływu na porowatość miększu oraz wyczuwalność smaku kwaśnego. Sposób przechowywania nie różnicował znacząco próbek pod kątem zmiany wybranych cech sensorycznych. Zaobserwowano jedynie nieznaczne różnice w wilgotności miększu i twardości skórki.

Na podstawie analizy tekstury można stwierdzić, że dodatek wytlóków z rzepaku ma wpływ na twardość miększu gotowego produktu (rys. 11 i 12).



Rysunek 11. Zmiany twardości miększu chleba w trakcie przechowywania w torebce papierowej



Rysunek 12. Zmiany twardości chleba w trakcie przechowywania w torebce z polietylenu

Jak wynika z danych zaprezentowanych na rysunku 11 i 12 dodatek wytloku rzepakowego spowodował wzrost twardości miększu, a zmiany te były dodatnio skorelowane z ilością użytego dodatku. W dniu wypieku zarówno 10%, jak i 15% dodatek wytloku spowodował wzrost twardości chleba w porównaniu do wypieku kontrolnego, przy czym statystycznie istotny był tylko wzrost dla W15. 5% dodatek wytloku spowodował zmniejszenie twardości miększu, jednak wielkości te nie różniły się istotnie statystycznie od twardości próby kontrolnej. Po upływie 24 godzin zaobserwowano wzrost twardości miększu zarówno w bochenkach przechowywanych w torebkach papierowych, jak i z polietylenu. W przypadku obu opakowań nie stwierdzono istotnych statycznie różnic w twardości miększu tylko pomiędzy próbką kontrolną a chlebem z dodatkiem 5% wytloku. Ponadto zaobserwowano, że największym wzrostem twardości cechował się chleb z dodatkiem 15% wytloku, a najmniejszym próbka kontrolna. Po 48 godzinach od wypieku nie stwierdzono istotnej statystycznie różnicy w twardości miększu próbki kontrolnej oraz chleba z dodatkiem 5% wytloku przechowywanego w torebce papierowej oraz bochenków

z 5 i 10% dodatkiem przechowywanych w torebkach z polietylenu. Tak jak po upływie pierwszej doby, zaobserwowano najmniejszy wzrost twardości miększu w przypadku próbki kontrolnej, a największy dla chleba z 15% dodatkiem wytloku.

Najbardziej zbliżoną, do próbki kontrolnej, jakością sensoryczną charakteryzował się chleb z 5% dodatkiem wytlaków rzepakowych. Biorąc pod uwagę fakt, że akceptowalność sensoryczna jest jednym z ważniejszych czynników determinujących zakup produktów spożywczych przez konsumenta, nieuzasadnione wydaje się być zastosowanie wyższego dodatku wytlaków rzepakowych, ponieważ ściśle wiąże się to ze znaczącym wzrostem intensywności smaku gorzkiego oraz twardości miększu.

Wnioski

Dodatek wytlaków rzepakowych ma wpływ na wybrane cechy sensoryczne, w tym twardość miększu chleba pszennego, przy czym najmniejsze zmiany stwierdzono dla dodatku w ilości 5% w stosunku do masy mąki pszennej. Wytlók o takiej ilości może być skutecznie wykorzystywany jako dodatek wzbogacający wartość odżywczą produktu finalnego, równocześnie nie obniżając jego akceptowalności konsumenckiej.

Literatura

American Association of Cereal Chemist, Approved Method of AACC, Method 74-09, The Association, St. Paul 1986.

Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I., Sensoryczne badanie Żywności. Podstawy- Metody- Zastosowania. Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków, 2004, 187-192.

Borowska, A., Rejman, K., Spożycie pieczywa i preferencje konsumentów wobec innowacyjności produktowej branży piekarskiej. Polskie Stowarzyszenie Zarządzania Wiedzą, 2011, 52, 309-321.

Dolik K., Kubiak M. S., Instrumentalny test analizy profilu tekstury w badaniu jakości wybranych produktów spożywczych. Nauki Inżynierskie i Technologie, 2013, 36.

Drozdowski B., Lipidy, w: Sikorski, Z.E., (red), Chemia żywności, sacharydy, lipidy, białka. WNT, Warszawa 2007.

Gąsiorowski, H., Abdala, M., Chleb plackowy na świecie – przeszłość i teraźniejszość. Przegląd Zbożowo-Młynarski, 1991, 1, 5-9.

Hanczakowska E., Zastosowanie wytlaków z nasion rzepaku w żywieniu świń. Wiadomości Zootechniki, 2006, 3, 38-43

<http://www.izz.waw.pl>.

Kempczyński L., Polskie Stowarzyszenie Producentów Oleju, Oil Express, 2015, 29-II.

Kita A., Górnicka E., Wojdyło A., Drożdż W., Wpływ dodatku wytlaków rzepakowych na właściwości smażonych chrupek ziemniaczanych. Rośliny oleiste – Oilseed Crops, 2012, XXXIII, 286.

Mińkowski K., Grześkiewicz S., Jerzewska M., Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 2 (75), 124 – 135.

Główny Urząd Statystyczny, *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*, 2013, Warszawa.

Surmacka-Szcześniak-A., Texture is a sensory property, *Food Quality and Preference*, 2002, 13 (3), 215-225.

Szajdek A., Borowska J., Właściwości przeciwutleniające żywności pochodzenia roślinnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, 4 (41), 5 – 28.

MARCIN KIDOŃ, JERZY FOGIEL, DOROTA WALKOWIAK-TOMCZAK,
ELŻBIETA RADZIEJEWSKA-KUBZDELA, RÓŻA BIEGAŃSKA-MARECIK,
KAROLINA MŁYNARCZYK

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

kidon@up.poznan.pl

ZASTOSOWANIE SUSZONYCH WYTŁOKÓW JABŁKOWYCH JAKO DODATKU DO PRODUKCJI WAFLI

Streszczenie

W niniejszej pracy zastosowano dodatek suszonych wytlóków jabłkowych do produkcji wafli suchych, zastępując nimi w recepturze mąkę w ilości 10 i 12,5%. W otrzymanych wafłach oznaczono zawartość związków polifenolowych ogółem, parametry barwy i tekstury, a także dokonano oceny sensorycznej. Stwierdzono, że dodatek wytlóków do ciasta wafłowego powoduje znaczny wzrost zawartości związków polifenolowych w produkcie finalnym. Jednocześnie wafle z wytlókami posiadają ciemniejszą barwę. Mimo braku różnic w instrumentalnej ocenie twardości, ocena sensoryczna wykazała różnice w teksturze wafli z dodatkiem wytlóków. Uzyskane wyniki wskazują, że suszone wytloki jabłkowe w dawce do 10% mogą być dobrym dodatkiem wzbogacającym do produkcji pieczywa wafłowego, gdyż przy znacznym zwiększeniu zawartości składników prozdrowotnych, jakimi są polifenole, powodują minimalne zmiany cech sensorycznych wyrobu.

Słowa kluczowe: barwa, cechy sensoryczne, tekstura, wafle, wytloki jabłkowe, związki polifenolowe

Wprowadzenie

Wafłami suchymi nazywane są wyroby kruche, cienkie, grubości zwykle do kilku milimetrów, o charakterystycznej porowatej strukturze, która powstaje podczas pieczenia napowietrzonego ciasta [PN-A-89000:1998]. Wypiekanie tego typu wyrobów prowadzone jest najczęściej w metalowych formach, dzięki czemu produktowi można nadać różne kształty, a na jego powierzchni pozostawić wzór formy lub odcisnąć dowolny symbol, np. logo firmy. Wafle można spożywać na sucho, jednak możliwość nadania im kształtów sprawia, że stanowią one doskonałe jadalne opakowania, głównie w produkcji deserów czy lodów. Wafle wykorzystywane są głównie w cukiernictwie. Najczęściej produkuje się z nich słodczyce, przekładając cienkie ciasto wafłowe różnego rodzaju nadzieniami cukierniczymi i kremami. Można je również oblewać polewą [Tiefenbacher, 2003; Manley, 2011].

Głównymi składnikami do produkcji wafli są mąka, jaja oraz tłuszcz roślinny. Dodatkowo w recepturze mogą pojawić się sacharoza, mleko w proszku, emulgatory czy substancje spulchniające. W przeciwieństwie do pieczywa czy innych ciast, w produkcji wafli nie ma potrzeby stosowania mąk o silnym glutenie, a wręcz odwrotnie. Niska

zawartość białka i słaby gluten pozwalają uzyskać rzadsze ciasto, które łatwiej tłoczyć i rozlewać w formach do wypieku wafli, a przez to mechanizować produkcję. W celu poprawy właściwości reologicznych ciasta stosowany jest dodatek skrobi lub zwiększanie dodatku wody [Obuchowski i in., 2013].

Wyroby wafłowe produkowane są również z innymi dodatkami, które mogą wpływać na zmianę właściwości fizykochemicznych, a także sensorycznych i odżywczych gotowego produktu. Mert i in. [2015] opracowali receptury wafli bezglutenowych, w których mąkę pszenną zastąpiono mieszkankami mąk z ryżu, kukurydzy, kasztanów jadalnych oraz gryki. Takie produkty mogą być spożywane przez osoby chorujące na celiakię.

Wafle, szczególnie te produkowane jako słodczyce, przekładane masami i oblewane polewami są chętnie spożywane przez dzieci i młodzież. Niestety, produkty takie charakteryzują się wysoką zawartością cukrów i tłuszczów, a także wysoką kalorycznością. Prowadzone są zatem badania mające na celu obniżenie wartości energetycznej wafli oraz zwiększenie w nich podaży składników o właściwościach prozdrowotnych, przy jednoczesnym zachowaniu atrakcyjnych cech sensorycznych i właściwości fizykochemicznych. W tym celu stosowano już inulinę jako składnik o właściwościach prebiotycznych, czy otręby owsiane, jako składnik zmniejszający kaloryczność i zwiększający zawartość błonnika [Hempel i in., 2006, Harasym i Pejcz, 2015]. Można przypuszczać, że dobrym dodatkiem poprawiającym właściwości odżywcze wafli, będą także wytloki jabłkowe.

Polska jest jednym z liczących się producentów soku oraz koncentratu jabłkowego na świecie. Nowoczesne technologie produkcji pozwalają na uzysk soku sięgający nawet 80 - 90%, co oznacza, że w postaci wytlóków pozostaje nadal 10 do 20% przetwarzanej masy. Ten produkt odpadowy jest bardzo interesujący ze względów żywieniowych, gdyż zawiera znaczne ilości błonnika pokarmowego (nawet do 50%) i związków polifenolowych [Kołodziejczyk i in., 2007]. Ze względu na znaczną zawartość wody i cukrów świeże wytloki jabłkowe są dość niestabilne mikrobiologicznie. Bardzo dobrym sposobem ich utrwalenia jest suszenie. Usunięcie wody pozwala na zahamowanie rozwoju mikroorganizmów, a także zmniejsza objętość i masę materiału. Związki polifenolowe wytlóków jabłkowych są oczywiście częściowo degradowane w czasie suszenia, ale nawet przy zwykłym suszeniu owiewowym, przy zastosowaniu odpowiedniej temperatury nie są to bardzo duże straty. Także w czasie długiego, trwającego nawet kilka miesięcy przechowywania, przy zachowaniu niskiej aktywności wody, straty polifenoli są niewielkie. Na przykład po 9 miesiącach przechowywania w temperaturze 30°C i przy aktywności wody poniżej 0,32 straty polifenoli ogółem w suszonych wytlókach jabłkowych sięgają tylko ok. 20% [Lavelli i Corti, 2011].

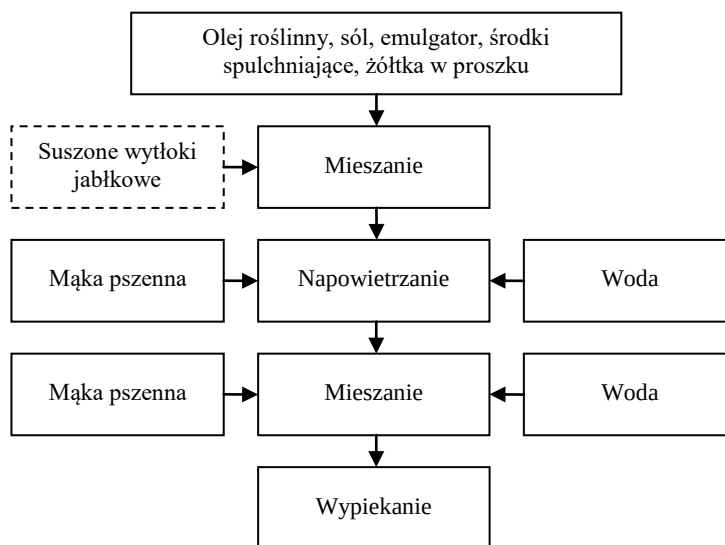
Suszone i rozdrobnione wytloki mogą być bezpośrednio zastosowane jako składnik różnego rodzaju wyrobów piekarniczych lub cukierniczych. Dodatek ten może jednak wpływać na właściwości zarówno ciasta surowego, jak i po wypieku. Jak stwierdzili Sudha i in. [2007] zastosowanie dodatku wytlóków jabłkowych do produkcji ciastek, spowodowało znaczne zwiększenie wodochłonności ciasta surowego oraz zwiększenie gęstości otrzymanego wypieku. Produkt z dodatkiem wytlóków był też ciemniejszy, ale jednocześnie zawierał znacząco więcej błonnika i związków polifenolowych.

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania suszonych wyłoków jabłkowych jako dodatku wzbogacającego w składniki prozdrowotne w procesie produkcji wafli.

Material i metody

Materiał do badań stanowiły suszone i zmielone wyłoki jabłkowe pozyskane od producenta firmy Greenfield s. c. z Warszawy. Maksymalna wilgotność wyłoków wynosiła 12%, a wielkość cząstek znormalizowana na drodze mechanicznego przesiewania nie większa niż 0,6 mm.

Wafle suche wypiekano na linii produkcyjnej w Zakładzie przetwórstwa cukierniczego Magnolia Sp. z o. o. z Lubka. Podstawowym składnikiem do produkcji ciasta waflowego była mąka pszenna typ 500. Pozostałymi składnikami stanowiącymi 3,5% masy ciasta były olej roślinny, sól, emulgator – lecytyna rzepakowa, środki spulchniające – kwaśny węglan amonu i kwaśny węglan sodu oraz żółtka w proszku. Składniki „suche” naważano w takich proporcjach, aby stanowiły razem 25 kg. Do takiego wsadu dodawano wodę w ilości ok. 35 l. W przypadku wariantów produkowanych z dodatkiem wyłoków jabłkowych, w recepturze obniżono o 10% oraz o 12,5% zawartość mąki pszennej, dając w to miejsce wagowo preparat z wyłoków jabłkowych. Ze względu na wodochłonność wyłoków jabłkowych i bardziej gęstą konsystencję ciasta zwiększono w tym przypadku dodatek wody do około 37 l. Jednorazowo przygotowywano porcję ciasta o masie ok. 60 kg. Schemat przygotowania ciasta waflowego przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat przygotowania ciasta waflowego

Do komory mieszalnika najpierw dozowano wszystkie składniki oprócz wody i mąki, a następnie całość mieszano. Na tym etapie dodawano również wyłoki jabłkowe w wariantach, w których przewidziano ich dodatek. W następnej kolejności dozowano wodę i mąkę cały czas napowietrzając i mieszając ciasto. W celu usunięcia nadmiaru pęcherzyków powietrza, masę delikatnie mieszano i wtłaczano pomiędzy płyty pieca do wypieku wafli.

Wypiek prowadzono w temperaturze 170°C przez 2 min w przypadku wafli bez dodatku wyłoków i przez 2 min 30 s, w przypadku wafli z dodatkiem suszonych wyłoków jabłkowych. Uzyskane płyty wafli o grubości ok. 2 mm, krojono za pomocą krajalnicy do wafli w prostokąty o wymiarach 5x10 cm. Wafle posiadały na obu stronach powierzchni wzór (kratkę) odcisniętą od wyżłobień formy do pieczenia.

W wypieczonych wafłach oraz suszonych wyłokach oznaczono zawartość związków polifenolowych ogółem z odczynnikiem Folina-Ciocaltea'u wg metodyki opracowanej przez Fang i in. [2006]. Próby wafli (po 20 listków z każdego wariantu) zostały przez 1 minutę rozdrobnione w malakserze Termomix Vorwerk. Następnie otrzymany proszek odważono po 5 g do kolb stożkowych pojemności 250 ml. Przygotowano po dwie naważki dla każdej z prób. Równolegle dokonano oznaczeń suszonych wyłoków. W przypadku wyłoków, tok postępowania był identyczny, jedyną różnicą był brak rozdrabniania (próba była w formie proszku) oraz początkowa naważka materiału, wynosząca 2 g. Materiał umieszczony w kolbach stożkowych został zalany ok. 20 ml 80% metanolu w wodzie. Kolby umieszczono w wytrząsarce Elpin 357 i wytrząsano przez 1 godzinę. Następnie rozpuszczalnik z nad osadu zlano do kolb miarowych pojemności 50 ml, a pozostałość w kolbach stożkowych ponownie zalano ok. 20 ml 80% metanolu i dokonano dalszego wytrząsania przez kolejną godzinę. Całość materiału po wytrząsaniu przenoszono ilościowo do kolb miarowych i połączono z poprzednio zlanym ekstraktem. Pozyskany ekstrakt uzupełniono do pojemności 50 ml 80% roztworem metanolu. Próbkę wirowano w wirówce Centrifuge MPW 251 przy obrotach 10 000 obr./min przez czas 10 minut. Supernatant zlano z nad osadu i przeznaczono do oznaczeń zawartości polifenoli ogółem. Oznaczenie wykonano w następujący sposób. Do próbek pobrano 0,2 ml próby po odwirowaniu, dodano 0,8 ml wody, wymieszano. Następnie dodano 5 ml 0,2 N odczynnika Folina- Ciocaltea'u, ponownie wymieszano i po 3 minutach dodano 4 ml roztworu węglanu sodu (75g/l). Składniki wymieszano i zmierzono wartość absorbancji przy 765 nm za pomocą spektrofotometru Metertech SP 830 po 2 godzinach stabilizacji w temperaturze pokojowej wobec próby, w której zamiast ekstraktu zastosowano wodę.

Instrumentalnego pomiaru parametrów barwy powierzchni wafli dokonano za pomocą spektrofotometru Konica-Minolta CM-3600d. Do pomiaru zastosowano następujące warunki: źródło światła D65, kąt obserwacji 10°, średnica otworu przesłony 25,4 mm. Pomiar dokonano w świetle odbitym, przykładając listki wafłowe bezpośrednio do głowicy pomiarowej spektrofotometru. Wykonano po 20 powtórzeń dla wafli każdego rodzaju. Wyniki pomiarów przedstawiono jako współrzędne systemu CIE $L^*a^*b^*$. Różnice pomiędzy parametrami barwy poszczególnych prób a próbą kontrolną wyrażono jako ΔE . Do obliczenia ΔE , zastosowano wzór:

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

gdzie: $\Delta L^* = L^*_0 - L^*_{-1}$, $\Delta a^* = a^*_0 - a^*_{-1}$, $\Delta b^* = b^*_0 - b^*_{-1}$

L_0, a^*_0, b^*_0 – parametry barwy próby kontrolnej

$L_{-1}, a^*_{-1}, b^*_{-1}$ – parametry barwy próby z dodatkiem wyłoków

Parametry tekstury otrzymanych wafli analizowano za pomocą teksturometru TA.XT plus Stable Micro Systems. Do pomiaru zastosowano podłużne ostrze o długości 5 cm, które poruszało się z prędkością 1 mm/s prostopadle do powierzchni wafła, aż do momentu przełamania jego powierzchni. Za parametr określający twardość wafli przyjęto siłę potrzebną do jego złamania F_{max} . Test twardości przeprowadzono na 20 listkach waflowych z każdego wariantu.

Ocenę sensoryczną wafli przeprowadzono według pięciopunktowej skali przez 6 osobowy panel sensoryczny, który został wybrany na podstawie testów sprawdzających wrażliwość sensoryczną. Wafłom nadano kod literowy, a oceny dokonano w laboratorium sensorycznym z zachowaniem odpowiednich warunków wymaganych podczas takiej analizy. Ocenie poddano takie cechy sensoryczne wafli jak: barwa, zapach, tekstura, smak i ocena ogólna.

Wyniki pomiarów instrumentalnych przedstawiono jako wartości średnie z powtórzeń wraz z odchyleniem standardowym. Dodatkowo wyznaczono grupy jednorodne za pomocą testu Tukeya na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Zawartość związków polifenolowych ogółem w badanych próbach przedstawiono w Tabeli 1. Suszone wytloki jabłkowe są bardzo dobrym źródłem związków polifenolowych ogółem. Ich zawartość wynosiła aż 755 mg/100 g. Podobne poziomy zawartości związków polifenolowych w wyciekach jabłkowych uzyskali również inni autorzy, wskazując jednocześnie ich możliwe zastosowanie jako dodatku wzbogacającego inne produkty w polifenole i błonnik pokarmowy [Kołodziejczyk i in., 2007, Suárez i in., 2010].

Tabela 1. Zawartość związków polifenolowych ogółem w badanych próbach

Rodzaj próby	Zawartość polifenoli ogółem mg/100g
Suszone wycieki jabłkowe	755 ^a ± 7
Wafle bez dodatku wycieków	12,9 ^b ± 5,7
Wafle z dodatkiem wycieków 10%	151 ^c ± 5
Wafle z dodatkiem wycieków 12,5%	209 ^d ± 3

^{a, b} – takie same indeksy przy średnich w kolumnach oznaczają brak różnic na poziomie istotności $\alpha = 0,05$

Zawartość związków polifenolowych w wafłach wypiekanych bez dodatku wycieków była bardzo niska, zaledwie ok. 13 mg/100 g. Dopiero zastosowanie dodatku wycieków powodowało znaczny wzrost ich zawartości w wafłach. Próby przygotowane z 10% dodatkiem wycieków zawierały przeszło dziesięciokrotnie więcej związków polifenolowych, niż wafle kontrolne. Natomiast zastąpienie w recepturze 12,5% mąki wyciekami powodowało wzrost zawartości związków polifenolowych do poziomu 209 mg/100g. Także Sudha i in. [2007] stosowali dodatek suszonych wycieków jabłkowych do wypieku ciasta cukierniczego, przygotowanego z mąki, cukru, jaj, tłuszczu roślinnego, soli i proszku do pieczenia. W przypadku takiego ciasta zaobserwowano wzrost zawartości związków polifenolowych o około 50%, przy zastosowaniu 25% dodatku wycieków. W przypadku wafli wzrost zawartości polifenoli był znacznie wyższy, mimo mniejszego zastosowanego wsadu. Możliwe, że technologia produkcji ciasta waflowego, które jest cienkie i szybko

wypiekane, dodatkowo sprzyja zachowaniu tych składników prozdrowotnych. Wypiek tradycyjnego ciasta trwał natomiast długo (1 godzinę), co mogło prowadzić do rozkładu związków polifenolowych.

Wyraźnym zmianom uległa także barwa powierzchni wafli z dodatkiem suszonych wyłoków jabłkowych (Tab. 2.).

Tabela 2. Parametry barwy układu CIE L*a*b* powierzchni wafli

Rodzaj próby	L*	a*	b*	ΔE
Wafle bez dodatku wyłoków	78,2 ^a ± 1,2	2,1 ^a ± 0,6	24,2 ^a ± 1,0	---
Wafle z dodatkiem wyłoków 10%	63,9 ^b ± 1,5	5,0 ^b ± 0,7	22,0 ^{ab} ± 1,4	14,7
Wafle z dodatkiem wyłoków 12,5%	63,6 ^b ± 1,9	5,3 ^b ± 0,3	21,8 ^b ± 1,1	15,1

^{a, b} – takie same indeksy przy średnich w kolumnach oznaczają brak różnic na poziomie istotności $\alpha = 0,05$

Barwa powierzchni wafli wyprodukowanych bez dodatku suszonych wyłoków jabłkowych była najjaśniejsza, o czym świadczy najwyższa wartość parametru L*, wynosząca 78,2. Dodatek wyłoków jabłkowych w ilości 10% w stosunku do mąki użytej do wypieku spowodował pociemnienie barwy o ok. 15 jednostek. Jednocześnie zaobserwowano zwiększenie udziału barwy czerwonej w próbie, o czym świadczy wzrost wartości parametru a* z 2,1 do 5,0. Najmniejsze różnice zaobserwowano w przypadku udziału barwy żółtej. W próbach z dodatkiem wyłoków jabłkowych obniżyła się wartość parametru b* o 2 jednostki. Znaczne były różnice barwy, wyrażone jako ΔE, pomiędzy próbami z wyłokami a kontrolną. Wartość przekraczająca 3, już wskazuje na dostrzegalne przez ludzkie oko różnice w barwie, a dla badanych prób ΔE osiągnęło ok. 15.

Według Dogan [2006] optymalne parametry barwy wafli po upieczeniu to 82 ± 2 dla L*, 4 ± 2 dla a* i 32 ± 2 dla b*. W niniejszej pracy tylko wafle bez dodatku wyłoków posiadały wartości zbliżone do tych kryteriów. Barwa wypieków w dużej mierze zależy od składników użytych do jego produkcji. Rodzaj mąki, zastosowanie dodatków wzbogacających czy funkcjonalnych, które mogą w różnym stopniu ulegać reakcjom brązowienia w czasie pieczenia, ma wpływ szczególnie na jasność wypieku [Hempel i in., 2006, Mert i in., 2015]. Na barwę wafli oprócz dodatków mogą wpływać również inne parametry ich produkcji, takie jak: czas i temperatura pieczenia [Dogan, 2006]. W przypadku wafli z dodatkiem wyłoków, konieczne było nieco dłuższe wypiekanie ze względu na wyższy dodatek wody na etapie przygotowywania ciasta. Mogło to wpływać niekorzystnie na pociemnienie barwy powierzchni wafli.

Wyniki instrumentalnego pomiaru tekstury wafli przedstawiono w Tabeli 3. Siła potrzebna do złamania wzdłuż plastra wafła była praktycznie identyczna w każdym przypadku. Zastosowanie wyłoków w ilości do 12,5% w stosunku do ilości mąki, nie powodowało zmian instrumentalnych parametrów tekstury wafli.

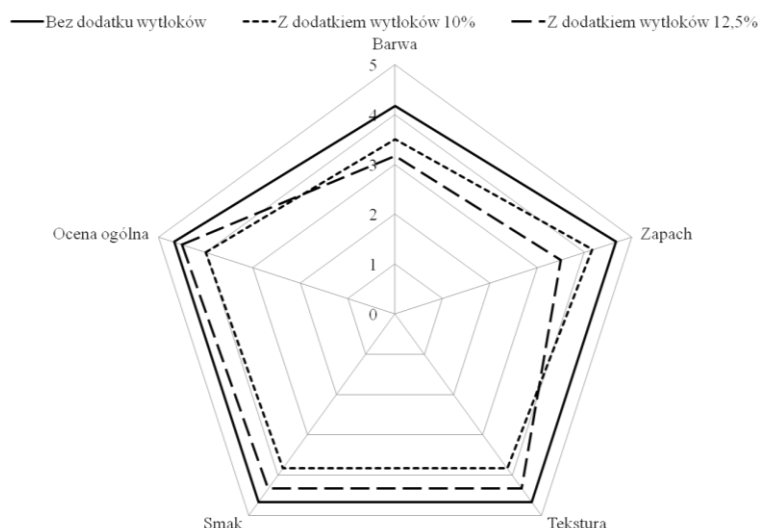
Tabela 3. Wartości siły potrzebnej do złamania powierzchni wafła $F_{\max}$

Rodzaj próby	Maksymalna siła potrzebna do złamania wafła $F_{\max}$ [kg]
Wafle bez dodatku wytlóków	$4,1^a \pm 1,0$
Wafle z dodatkiem wytlóków 10%	$3,9^a \pm 0,9$
Wafle z dodatkiem wytlóków 12,5%	$4,1^a \pm 1,0$

^{a, b} – takie same indeksy przy średnich w kolumnach oznaczają brak różnic na poziomie istotności $\alpha = 0,05$

Tekstura wafli suchych powinna być dość twarda, chrupiąca lecz nie za twarda, gdyż to utrudnia ich łamanie i gryzienie. Dodatek wytlóków, nie miał wpływu na teksturę produktu. Na zmiany tekstury po wypieku ciasta mogą wpływać różne czynniki: rodzaj i ilość stosowanych składników podstawowych i dodatków, a także parametry wypieku [Dogan, 2006, Mert i in., 2015].

Na Rysunku 2. przedstawiono wyniki oceny sensorycznej badanych wafli. Różnice występowały prawie we wszystkich badanych cechach sensorycznych. Podobnie jak w przypadku oceny instrumentalnej, ocena sensoryczna wykazała znaczne różnice w barwie wafli. Najwyżej oceniono wafle bez dodatku wytlóków. Również zapach i smak prób był nieco wyżej oceniony w przypadku wafli bez dodatków. W przeciwieństwie do oceny instrumentalnej, oceniający zauważyli różnice w teksturze wafli. Próby z wytlókami uzyskały dla tego parametru niższe noty punktowe. Mimo to, ocena ogólna wafli z dodatkiem suszonych wytlóków jabłkowych była wyższa niż 4, a nawet w przypadku próby z 10% dodatkiem, porównywalna z wartością dla próby kontrolnej.

**Rysunek 2.** Wyniki oceny sensorycznej badanych wafli suchych

Barwa produktu jest pierwszym kryterium oceny produktu spożywczego przez konsumenta. Często mało nasycona lub zmieniona barwa może prowadzić nawet do rezygnacji ze spożycia lub zakupu. W przypadku wafli z dodatkiem wytlóków jabłkowych obserwowano pociemnienie barwy i obniżenie not oceny sensorycznej z tym

związane. Jednak porównując uzyskane wyniki z wynikami Harasym i Pejcz [2015], którzy stosowali do wzbogacania wafli w błonnik otręby owsiane, noty oceny sensorycznej są znacznie wyższe i dla żadnego z badanych parametrów nie niższe od 3. Także inne dodatki, takie jak mąka z kasztanów jadalnych w ilości 20% powoduje obniżenie noty za smak do 3,1, a za barwę nawet poniżej 2 [Mert i in., 2015]. W niniejszej pracy nie stwierdzono, aż tak negatywnych zmian cech sensorycznych, co pozwala traktować suszone wytloki jabłkowe jako dobry dodatek wzbogacający wafle suche w związki polifenolowe.

Wnioski

Zastąpienie 10 i 12,5% mąki pszennej suszonymi wyciekami jabłkowymi w recepturze wafli pozwoliło na zwiększenie zawartości związków polifenolowych odpowiednio 10 i 15 krotnie w stosunku do próby bez wycieków.

Parametry barwy wafli z dodatkiem wycieków charakteryzowały się mniejszą jasnością (niższa wartość L^*) oraz mniejszym udziałem barwy żółtej (niższa wartość b^*).

Nie stwierdzono istotnego wpływu dodatku wycieków jabłkowych na mierzoną instrumentalnie siłę potrzebną na przełamanie wafła.

Ocena sensoryczna wykazała nieco niższe noty w przypadku prób z dodatkiem suszonych wycieków jabłkowych co do barwy, smaku, zapachu i tekstury. Jednak ocena ogólna przy 10% dodatku wycieków jabłkowych była porównywalna do próby kontrolnej.

Autorzy pragną podziękować Firmie „GreenField Paweł Gucajtis Sebastian Haftaniuk” s. c. z Warszawy za udostępnienie suszonych wycieków do badań oraz Firmie „Magnolia” Sp. z o. o. z Lubka za przygotowanie i wypiek ciasta waflowego.

Literatura

- Dogan I. S., Factors affecting wafer sheet quality. *International Journal of Food Science & Technology*, 2006, 41 (5), 569–576.
- Fang Z., Zhang M., Sun Y., Sun J., How To Improve Bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) Juice Color Quality: Effect of Juice Processing on Bayberry Anthocyanins and Polyphenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54 (1), 99–106.
- Harasym J., Pejcz E., Development of a Sweet High-Fiber Wafer with Oat Bran. *Cereal Foods World*, 2015, 60 (2), 84–88.
- Hempel S., Jacob A., Rohm H., Influence of inulin modification and flour type on the sensory quality of prebiotic wafer crackers. *European Food Research and Technology*, 2006, 224 (3), 335–341.
- Kołodziejczyk K., Markowski J., Kosmala M., Król B., Plocharski W., Apple pomace as a potential source of nutraceuticals products. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2007, 57 (4B), 291–295.
- Lavelli V., Corti S., Phloridzin and other phytochemicals in apple pomace: Stability evaluation upon dehydration and storage of dried product. *Food Chemistry*, 2011, 129 (4), 1578 – 1583.

Manley D., 30 - Wafer biscuits. In Manley, Duncan , ed. Manley's Technology of Biscuits, Crackers and Cookies (Fourth edition), Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. Woodhead Publishing, 2011, 353 – 371.

Mert S., Sahin S. & Sumnu G., Development of gluten-free wafer sheet formulations . \LWT\ - Food Science and Technology, 2015, 63 (2), 1121 – 1127.

Obuchowski W., Gutsche M., Makowska A., Czynniki kształtujące cechy jakościowe mąki przeznaczonej do produkcji wafli. ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 2013, 4 (89), 170–183.

Suárez B., Álvarez A. L., García Y. D., del Barrio G., Lobo A. P., Parra F., Phenolic profiles, antioxidant activity and in vitro antiviral properties of apple pomace. Food Chemistry, 2010, 120(1), 339 – 342.

PN-A-89000:1998, Wyroby i półprodukty ciastkarskie –Terminologia.

Sudha M. L., Baskaran V., Leelavathi K., Apple pomace as a source of dietary fiber and polyphenols and its effect on the rheological characteristics and cake making. Food Chemistry, 2007, 104 (2), 686 – 692.

Tiefenbacher, K., Biscuits, Cookies, and Crackers | Wafers . In Caballero, Benjamin , ed. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition), Oxford: Academic Press, 2003, 539 – 545.

JOANNA DUDCZAK, TOMASZ KALAK, RYSZARD CIERPISZEWSKI

Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych

Wydział Towaroznawstwa

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

joanna.dudczak@ue.poznan.pl

USUWANIE JONÓW Cu(II) Z ROZTWORÓW WODNYCH PRZY POMOCY WYTŁOKÓW Z AGRESTU I PAPRYKI

Streszczenie

Wytłoki z papryki i agrestu są odpadem pochodzącym z przetwórstwa owocowo-warzywnego. Są bogatym źródłem biologicznie czynnych związków takich jak flawonoidy, fenole, karotenoidy czy witaminy. Zarówno papryka, jak i agrest w swoim składzie zawierają również pentozany, celulozę, proteiny, składniki mineralne. Nasiona zawierają ok. 60% trójglicerydów, głównie kwas linolowy oraz inne nienasycone kwasy tłuszczowe. Wszystkie wspomniane składniki wykazują, poza wieloma korzystnymi właściwościami dla zdrowia człowieka, także właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów metali ciężkich. Ze względu na niskie koszty pozyskania oraz właściwości sorpcyjne wytłoki mogą stanowić atrakcyjny materiał do usuwania metali ciężkich ze środowiska. Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu pH roztworu oraz masy biosorbentu na poziom adsorpcji jonów Cu(II). Badania prowadzono w układach modelowych. Otrzymane wyniki wskazują, że jony metalu ulegają adsorpcji na wytłokach owocowo-warzywnych, najwyższy poziom usunięcia jonów miedzi(II) zaobserwowano przy pH 4-5. Na podstawie wykonanych pomiarów można stwierdzić, że odpady z papryki i agrestu mogą być potencjalnie wykorzystane jako tani biosorbent do usuwania jonów metali ciężkich z rozcieńczonych roztworów wodnych.

Słowa kluczowe: adsorpcja, miedź, wytłoki z agrestu, wytłoki z papryki

Wprowadzenie

Metale ciężkie występują w środowisku naturalnym z kilku powodów. Jednym z nich jest wzrost uprzemysłowienia powodujący zwiększenie ich zawartości w środowisku [Sakkayawong i in., 2005]. Do środowiska naturalnego mogą przedostawać się takie metale jak: ołów, miedź, rtęć, kadm, chrom, cynk i inne. Najczęściej zanieczyszczenia zawierające wymienione jony metali pochodzą ze ścieków odprowadzanych z przemysłu, a także odcieków z wysypisk śmieci czy z wody deszczowej [Uluozlu i in., 2008]. Za największe ilości metali ciężkich odprowadzanych do środowiska odpowiadają następujące gałęzie przemysłu: produkcja żelaza i stali, przemysł metali nieżelaznych, górnictwo, produkcja barwników, przemysł fotograficzny i poligraficzny, galwanizacja metali [Bailey i in., 1999]. Metale ciężkie stanowią również szkodliwe domieszki w wodach naturalnych.

Zwiększająca się świadomość społeczeństwa dotycząca wpływu skażenia na środowisko, a także na zdrowie człowieka spowodowała zmiany w ustawodawstwie mające na celu ograniczenie emisji substancji szkodliwych. Uważa się, że metale ciężkie mogą być szkodliwe dla wszystkich organizmów żywych. To, co różni je od innych

substancji toksycznych to trwałość w środowisku [Williams i in., 1998]. Obecność metali ciężkich w środowisku naturalnym skutkuje zakłóceniem równowagi biologicznej, spowolnieniem procesów samooczyszczania oraz uzdatniania wody [Seńczuk, 1999]. Spośród różnorodnych szkodliwych substancji to metale ciężkie charakteryzują się wysoką toksycznością nawet przy bardzo niskich stężeniach. Nie są biodegradowalne i mają tendencję do akumulacji w żywych organizmach (tab. 1) jak i transferu w całym łańcuchu pokarmowym, powodując szereg chorób, jak i zaburzeń w organizmie człowieka, mogą również powodować poważne skutki ekologiczne [Loutseti i in., 2009]. Ich niekorzystne działanie na żywe organizmy polega na powodowaniu zmian patologicznych, a w skrajnych przypadkach może prowadzić nawet do śmierci.

U człowieka pierwiastki śladowe mogą wywołać ostre lub przewlekłe zatrucia. Ich toksyczność w organizmie żywym zależy od stopnia skażenia, postaci chemicznej metalu jego właściwości biologicznych oraz biochemicznych i drogi wnikania do organizmu. Zwiększone działania wykazują metale, które łatwo rozpuszczają się w wodzie i płynach ustrojowych [Gambuś i Gorlach, 2001, Łabużek i in., 2002]. Trzeba zaznaczyć, że właściwości toksyczne nie przejawiają same metale, ale ich silnie dysocjujące i łatwo rozpuszczalne związki. Szkodliwe działanie metali ciężkich na żywe organizmy wiąże się z ich zdolnością do koordynowania grup funkcyjnych ciał białkowych. Związane metale odkształcają białka i prowadzą do unieczynnienia enzymów [Bezak-Mazur, 2001]. Z wymienionych przyczyn w ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania oczyszczaniem wody z toksycznych jonów. Zarówno kontrola, jak i monitorowanie tego rodzaju zanieczyszczeń oraz ich efektywna eliminacja są obecnie jednym z największych wyzwań naukowców [Gala i in., 2010].

Tabela 1. Podział metali ze względu na ich współczynnik kumulacji

Pierwiastki o bardzo dużym współczynniku akumulacji	10-600	Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn
Pierwiastki o dużym współczynniku akumulacji	1-10	Ba, Bi, Ca, Fe, Mn, Mo, P, Ti, U
Pierwiastki o średnim współczynniku akumulacji	0,01-1	Al., As, Be, Co, Ge, K, Li, Na, Rb, V, W, (B, Br, Cl, F)
Pierwiastki o małym współczynniku akumulacji	<0,01	Ga, La, Mg, Nb, Sr, Ta, Zr

Źródło: Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biochemia pierwiastków śladowych*, wyd. PWN, Warszawa 1999

Istnieje wiele konwencjonalnych technik usuwania jonów metali ciężkich. Najbardziej znanymi z nich są: wytrącanie chemiczne, odparowanie, jonowymienna adsorpcja, separacja membranowa czy koagulacja itp. [Lameiras i in., 2008]. Jednakże techniki te są zbyt kosztowne lub nie wykazują dostatecznej skuteczności usuwania jonów metali ciężkich w niskich stężeniach. Uzupełnieniem tych konwencjonalnych metod wydaje się być adsorpcja na biosorbentach, która jest tania, bardzo skuteczną i łatwą w zastosowaniu techniką [Popuri i in., 2009]. Biosorpcja jest procesem, w którym substancje (jony metali, związki chemiczne itp.) wiązane są na powierzchni materiału biologicznego. Pojęcie to może obejmować szereg procesów zachodzących w ścianie komórkowej, które w opozycji

do bioakumulacji, nie są kontrolowane przez metabolizm komórki. Wspomniany proces odnosi się głównie do nieżywej części biomasy. Użycie martwej biomasy wydaje się być bardziej korzystne ponieważ przy jej zastosowaniu nie ma konieczności dodatku substancji odżywczych i prowadzenia procesu w warunkach sterylnych [Farooq i in., 2010]. Usuwanie jonów metali przy pomocy biosorbentów może następować na drodze kilku mechanizmów. Ściana komórkowa biosorbenta jest złożona głównie z protein, polisacharydów i białek. Dlatego na powierzchni mogą znajdować się różne grupy funkcyjne o charakterze polarnym, takie jak: grupa karboksylowa, fenolowa, sulfonowa czy aminowa, które wykazują zdolności wiązania metali. Wiązanie metali z grupami funkcyjnymi może zachodzić wskutek wymiany jonowej, jak i kompleksowania oraz chelatowania. Poza chemisorpcją na powierzchni biosorbentu może dochodzić do adsorpcji fizycznej, reakcji utleniania i redukcji oraz mikrostrącania w wyniku reakcji jonu z błoną komórkową [Chojnacka, 2010]. Zdolności sorpcyjne są uzależnione od różnych czynników. Istotny wpływ na efektywność procesu biosorpcji z roztworów wodnych ma budowa, jak i stopień rozdrobnienia materiału, a także właściwości usuwanego jonu. Bardzo duże znaczenie w procesie mają również warunki zewnętrzne: pH, siła jonowa czy temperatura [Uluozlu i in., 2008]. Biosorpcja jonów metali ciężkich z roztworów wodnych zachodzi w dwóch fazach. Pierwszy etap polega na kontakcie roztworu zawierającego jony metalu z materiałem biologicznym oraz jego wiązaniem. Drugim etapem procesu jest desorpcja, w którym następuje uwolnienie metalu z biosorbentu oraz jego regeneracja. Proces ten pozwala na wielokrotne wykorzystanie biomasy oraz odzysk metali z zatężonych roztworów. Jako medium regenerujące stosuje się najczęściej roztwory kwasu solnego oraz azotowego(V).

Miedź jest niezbędnym pierwiastkiem dla prawidłowego funkcjonowania organizmu, który występuje głównie w tkankach zwierzęcych. Pierwiastek ten występuje w krwi ludzkiej, w mózgu i mięśniach, a jego podstawową rolę w funkcjonowaniu organizmu jest związana z występowaniem w enzymach, które biorą udział w procesach utleniania i redukcji. Bierze również udział w kreatynizacji włosów, utwardzaniu kolagenu czy syntezie melaniny. Mimo, że miedź jest jednym z potrzebnych pierwiastków w organizmie żywym, to jej nadmierna ilość powoduje wiele toksycznych i szkodliwych skutków dla żywego organizmu. Ostre zatrucie jonami Cu(II) może prowadzić do zatrucia wątroby i nerek, uszkodzenia dróg oddechowych czy kontaktowego zapalenia skóry [Ozsoy i Kumbur, 2006]. Miedź wchodzi w połączenia z różnymi białkami, w tym także z DNA i RNA. Jej nadmiar prowadzi w dłuższym okresie do zmian w wątrobie, tkance mózgowej, nerkach, i w naczyniach wieńcowych [Buczkowski i in., 2002].

Funkcję naturalnych sorbentów mogą pełnić różnego rodzaju materiały pochodzenia organicznego. Mogą to być odpady z przemysłu spożywczego. Do tej grupy odpadów należą między innymi: obierki z owoców i warzyw, pestki, łuski orzechów, kora drzewna czy wytloki poprodukcyjne. W czasie przetwarzania surowców roślinnych poza produktem podstawowym, uzyskuje się produkty uboczne oraz odpady. W grupie tych ostatnich można wyróżnić odpady magazynowe oraz odpady poprodukcyjne, które powstają w czasie przygotowywania surowców do przerobu oraz właściwego procesu technologicznego. Łączna wielkość produkcji przetworów z owoców i warzyw w Polsce na początku bieżącej dekady przekraczała 2,5 mln ton, wobec 1 ml ton w latach dziewięćdziesiątych [Nosecka, 2005]. Główną masę odpadową w czasie produkcji soków oraz napojów stanowią wytloki,

powstają w czasie wytwarzania soku surowego, a ich ilość może dochodzić nawet do 25% wykorzystywanego surowca [Fronc i Nawirska, 1994]. Co roku powstaje około 263 tys. ton wytlóków. Są one bardzo cennym odpadem, ponieważ zawierają duże ilości ligniny, celulozy oraz hemiceluloz. Wymienione składniki wykazują zdolności sorpcyjne metali ciężkich. Właściwości fizykochemiczne tego typu biomasy zależą od źródła pochodzenia, dlatego różne gatunki owoców i warzyw wykazują różną zdolność do wiązania metali ciężkich [Król i Nawirska, 2003]. Wspomniane właściwości wytlóków w ciągu ostatnich kilku lat stały się obiektem badań, nad wykorzystaniem ich do oczyszczania środowisk wodnych ze szkodliwych metali ciężkich.

Celem pracy było sprawdzenie wpływu masy wytlóków i pH roztworu na wielkość adsorpcji jonów Cu(II) oraz wykazanie możliwości usuwania tych jonów z roztworów wodnych przy pomocy wytlóków z agrestu i papryki.

Materiały i metody badań

Materiałem użytym do badań były wytloki z agrestu i papryki pozyskane z przemysłu spożywczego. Wytloki były rozdrabniane w blenderze i ręcznie przesiewane przez sito w celu uzyskania frakcji o średnicy do 0,212 mm. Tak otrzymany materiał suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ do stałej masy, a następnie umieszczano w polietylenowych pojemnikach i w eksykatorze. W ten sposób przygotowane próby wykorzystywano do analiz.

Wszystkie związki chemiczne użyte do analiz były cz.d.a. W badaniach była stosowana woda dejonizowana.

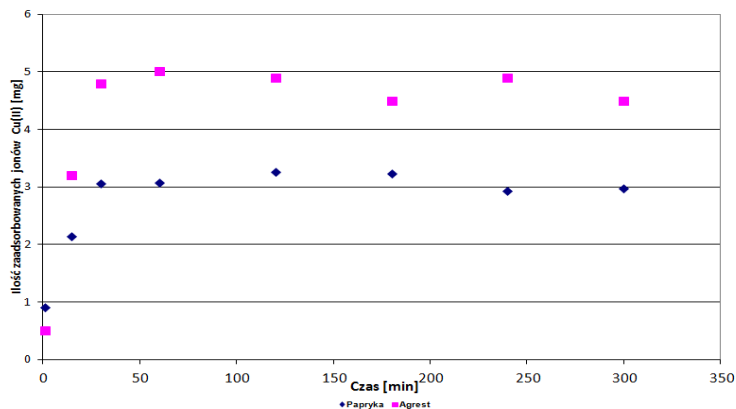
Badania adsorpcji wykonywano w kolbach stożkowych o pojemności 10 cm^3 . Do kolby wprowadzano 10 cm^3 roztworu Cu(II) o stężeniu 10 mg/dm^3 i tak ustalonych za pomocą rozcieńczonych roztworów NaOH wartościach pH, aby po adsorpcji wynosiło około 3, 4 i 5. Następnie w kolbach umieszczano naważki wytlóków z agrestu i papryki o masach od 0,025 g do 1 g. Mieszaninę wytrząsano przez 60 minut, a następnie wirowano w celu separacji faz. Roztwory znad osadu analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Wyniki i dyskusja

Wielkość adsorpcji na biomacie jest zależna od wielu czynników. Wśród nich można wymienić naważkę, stopień rozdrobnienia, pH roztworu, temperaturę czy czas prowadzenia procesu [Sag i Kutsal, 2001]. Z analizy literaturowej wynika, że wraz z większym rozdrobnieniem frakcji zwiększa się pojemność sorpcyjna biomasy. W związku z tym do pomiarów wybrano najdrobniejszą uzyskaną frakcję wytlóków o średnicy $<0,212\text{ mm}$.

W pierwszym etapie badań przeprowadzano eksperymenty mające na celu ustalenie czasu kontaktu faz, który jest potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 1. Na ich podstawie stwierdzono, że ilość zaadsorbowanego metalu bardzo szybko rośnie by po kilkunastu minutach osiągnąć wartości zbliżone do równowagowych. Proces adsorpcji osiąga stan równowagi już po 30 minutach. Po upływie tego czasu nie obserwuje się znacznych wahań w wielkości adsorpcji. Podobny charakter zmian zaobserwowano w przypadku naważek o równych masach dla wytlóków

otrzymanych z papryki. W związku z powyższym dalsze eksperymenty prowadzono przez 60 minut. Wybór dłuższego czasu prowadzenia procesu daje pewność, że otrzymane wartości są wielkościami równowagowymi.



Rysunek 1. Wpływ czasu kontaktu faz na wielkość adsorpcji jonów miedzi(II) na wyłótkach z agrestu i papryki

Szybkość adsorpcji zależy od wzajemnych oddziaływań adsorbat-adsorbent i stanu w jakim znajduje się układ. Szybkość sorpcji substancji rozpuszczonej może być wyliczona z analizy kinetyki. Do analizy można wykorzystać równanie kinetyczne pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu.

Równanie kinetyczne pseudo-pierwszego rzędu ma postać:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)$$

gdzie:

q_t – ilość zaadsorbowanych jonów metalu po czasie t [mg/g],

q_e – ilość zaadsorbowanych jonów metalu w stanie równowagi [mg/g],

k – stała szybkości reakcji [1/min].

Powyższe równanie można przekształcić do następującej postaci:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{kt}{2,303}$$

Sporządzając wykres $\ln q_t = f(t)$ na podstawie danych eksperymentalnych i otrzymując linię prostą o wysokim współczynniku korelacji można uznać, że reakcja jest pseudo-pierwszego rzędu.

Natomiast równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu łączące zależność stałej szybkości reakcji od ilości zaadsorbowanych jonów na powierzchni adsorbentu przyjmuje postać:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2$$

gdzie:

q_t – ilość zaadsorbowanych jonów metalu po czasie t [mg/g],

q_e – ilość zaadsorbowanych jonów metalu w stanie równowagi [mg/g],

k – stała szybkości reakcji [1/min].

Po przekształceniach równanie liniowa postać powyższego równania przyjmuje postać:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

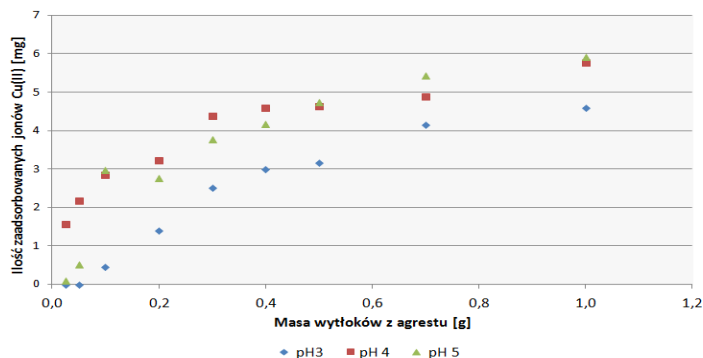
Wykres $t/q_t = f(t)$ na podstawie danych eksperymentalnych powinien dać linię prostą o nachyleniu równym $1/q_e$ i punktem przecięcia z osią współrzędnych w $1/(kq_e^2)$.

Obliczenia wykonane zgodnie z powyższymi równaniami przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości stałej szybkości reakcji i ilość zaadsorbowanych jonów metalu w stanie równowagi wyliczone na podstawie równań kinetycznych

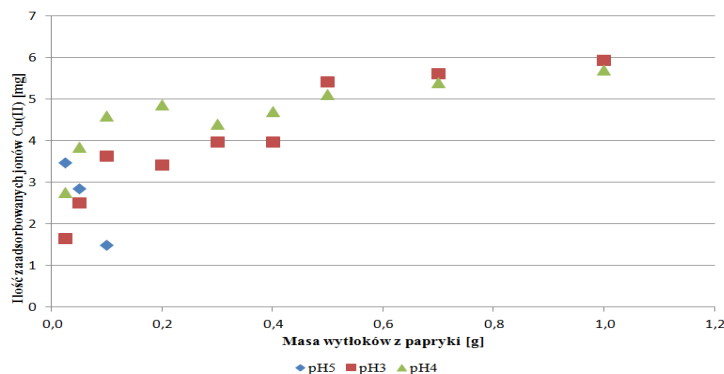
Wytłoki	równanie pseudo- pierwszego rzędu	równanie pseudo- drugiego rzędu				
	k	q_e	R^2	k	q_e	R^2
agrest	0,0066	3,555	0,994	0,0087	3,73	0,968
papryka	0,0848	4,426	0,995	0,00435	5,27	0,999

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki wydaje się, że dane doświadczalne lepiej opisuje równanie pseudo-drugiego rzędu.



Rysunek 2. Wpływ wielkości naważki na adsorpcję jonów Cu(II) w zależności od pH ($C_{Cu(II)} = \text{mg/l}$)

Sprawdzano również wpływ masy naważki wyłoków oraz pH roztworu na wielkość sorpcji jonów metalu. Kolejny na rysunku 2 i 3 przedstawiono wpływ stężenia jonów wodorowych oraz naważki na wielkość adsorpcji miedzi na wyłokach z agrestu (rys. 3) oraz z papryki (rys. 4). Wyraźnie widoczne jest, że wraz ze wzrostem masy ilość zaadsorbowanych jonów miedzi rośnie. Jednakże zmiany widoczne są najbardziej przy naważkach o niskich masach.



Rysunek 3. Wpływ masy naważki na adsorpcję jonów Cu(II) w zależności od pH ($C_{Cu(II)} = \text{mg/l}$)

Źródło: badania własne

Badania przeprowadzone przez Gałę i Sanak-Rydlęską [2010] pokazują, że istotny wpływ na wielkość sorpcji mają siła jonowa oraz stężenie jonów wodorowych. Rao i Ikramnatomias [2011] przeprowadzili proces adsorpcji jonów miedzi(II) na odpadach z agrestu pozostałych po wyciskaniu soku. Wykazali, że najbardziej efektywną adsorpcję obserwuje się przy pH 4. Otrzymane w pracy wyniki potwierdziły dane literaturowe oraz wykazały, że najwyższą adsorpcję uzyskano przy pH 4 i 5. W pracy Ozcan i in. [2005] przeprowadzono badania nad warunkami reakcji wiązania jonów miedzi przez nasiona papryki (*Capsicum annuum*). Ustalono, że najistotniejszym parametrem jest pH. To właśnie zmiana odczynu środowiska ma największy wpływ na wielkość sorpcji. Wykazano,

że sorpcja była bardzo niska przy pH kwaśnym (1-3), a powyżej pH=3 gwałtownie rosła. Jako optymalne środowisko wybrano pH = 5, a optymalny czas kontaktu ustalono 60 minut [Ozcan i in. 2005].

Dla roztworów o pH 3 adsorpcja była niższa w porównaniu z wynikami uzyskanymi w mniej kwaśnym środowisku. Przy pH 3 sorpcja jonów Cu(II) z wodnego roztworu wynosiła 30%, natomiast przy pH 4 oraz 5 około 58%. Nie przeprowadzono eksperymentów przy pH wyższym ze względu na możliwość wytrącania się wodorotlenków miedzi.

Wnioski

Równowaga badanego procesu ustalała się po około 30 minutach wytrząsania. Uzyskane dane doświadczalne lepiej opisuje równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu.

Największą zdolność do usuwania jonów miedzi(II) z wodnych roztworów wykazały suszone wytloki z papryki i agrestu przy pH 4 oraz 5. W tych warunkach sorpcja jonów miedzi obecnych w roztworze była na poziomie około 58%, podczas gdy przy pH 3 była niższa i wynosiła jedynie około 30%. Ilość zaadsorbowanych jonów w stanie równowagi była wyższa dla papryki.

Biorąc pod uwagę otrzymane rezultaty wydaje się, że wytloki z agrestu oraz papryki mogą stanowić obiecujący materiał sorpcyjny do usuwania jonów metali ze ścieków.

Literatura

Agencja Rynku Rolnego. Rynek owoców w Polsce 2014.

Bezak-Mazur E., Elementy toksykologii środowiskowej. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2001.

Buczkowski R., Kondzielski I., Szymański T., Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Wydawnictwo UMK, Toruń 2002.

Ciba J., Trojanowska J., Zołotajkin M., Mała encyklopedia pierwiastków. Wydawnictwo WNT, Warszawa 1996.

Chojnacka K., Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 2010, 36, 299-307.

Farooq U., Kozinski J., Khan M., Athar M., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 2010, 101, 5043–5053.

Fronc A., Nawirska A., Możliwość wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców. *Ochrona Środowiska*, 1994.

Gambuś F., Gorlach E., Problemy zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, pochodzenie i szkodliwość metali ciężkich. *Aura*, 2001, 6, 11 – 13.

Gala A., Sanak-Rydlowska S., Sorpcja jonów metali toksycznych z roztworów wodnych na odpadach naturalnych – przegląd literaturowy. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 2010.

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>.

- Ignatowicz K., *Rocznik Ochrony Środowiska*, 2010, 526.
- Król S., Nawirska A., Usuwanie jonów metali ciężkich na wyłokach owocowych w układach dynamicznych. *Technologia Alimentaria*, 2003, 2 (1), 21-29.
- Lameiras S., Quintelas C., Taveres T., Biosorption of Cr (VI) using a bacterial biofilm supported on granular activated carbon and on zeolite. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (4), 801–806.
- Loutseti S., Danielidis D.B., Economou-Amilli A., Katsaros C., Santas R., Santas P., The application of a micro-algal/bacterial biofilter for the detoxification of copper and cadmium metal wastes. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (7), 2099–2105.
- Łabużek S., Necklen D., Radziejewska-Lebrecht J., *Biotechnologia mikroorganizmów. Wybrane zagadnienia*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2002.
- Nosecka B., *Przetwórstwo owocowo-warzywne – informacja dla przetwórców. Seria Polska wieś w Europie, Przemysł Owocowo-Warzywny*, 2005.
- Sakkayawong N., Thiravetyan P., Nakbanpote W., Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286, 36-42.
- Ozcan A., Ozcan S. A., Tunali S., Akar T., Kiran I., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of Capsicum Annom. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B124, 200-208.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 1999.
- Ozsoy H.D., Kumbur H., Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136 (3), 911–916.
- Popuri S.R., Vijaya Y., Boddu V.M., Abburi K., Adsorptive removal of Copper and Nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (1), 194–199.
- Rao R.A.K., Ikram S., Sorption studiem of Cu(II) on gooseberry fruit (*emblica officinalis*) and its removal from electroplating wastewater. Elsevier, 2010, 277, 390-398.
- Sag Y., Kutsal T., Recent trends In the biosorption of heavy metals. A review. *Bioresource Technology*, 2001, 6, 376-385.
- Seńczuk W., *Toksykologia*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 1999.
- Uluozlu O.D., Sari A., Tuzen M., Soylak M., Biosorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 2972–2980.
- Williams C.J., Aderhold D., Edyvean R.G.J., Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research*, 1998, 32, 216 – 224.

PRZEMYSŁAW ŁUKASZ KOWALCZEWSKI¹, GRAŻYNA LEWANDOWICZ²,
AGNIESZKA MAKOWSKA¹

¹*Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego*

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

przemyslaw.kowalczewski@up.poznan.pl

²*Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności*

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

SOK ZIEMNIACZANY: TRUCIZNA CZY SKŁADNIK BIOAKTYWNY ŻYWNOŚCI?

Streszczenie

Sok z ziemniaka powstający jako jeden z produktów odpadowych w procesie produkcji skrobi ziemniaczanej zawiera w swoim składzie większość składników żywieniowych bulwy ziemniaka, za wyjątkiem błonnika i skrobi. W jego skład wchodzi związek mineralny oraz witaminy, ale również związki powszechnie uznane za toksyczne, tj. glikoalkaloidy (głównie solanina i chakonina). Obawy przed toksycznym działaniem glikoalkaloidów ograniczają możliwości zastosowania tego surowca w technologii żywności. Badania naukowe pokazują jednak, że sok ziemniaczany wykazuje właściwości przeciwutleniające, przeciwzapalne oraz cytotoksyczne w stosunku do komórek nowotworowych przewodu pokarmowego. Działanie to może być związane z występowaniem w nim solaniny i chakoniny. Aktywność przeciwzapalna i przeciwutleniająca soku ziemniaczanego może dodatkowo być zwiększona poprzez proste zabiegi technologiczne, jak filtracja membranowa czy hydroliza enzymatyczna. Aktywności te nie są tracone nawet po obróbce termicznej surowca, co umożliwia zastosowanie soku jako dodatku do produktów spożywczych wspomagających nefarmakologiczne leczenie.

Słowa kluczowe: sok z ziemniaka, żywność prozdrowotna, nieswoiste zapalenia jelit

Wprowadzenie

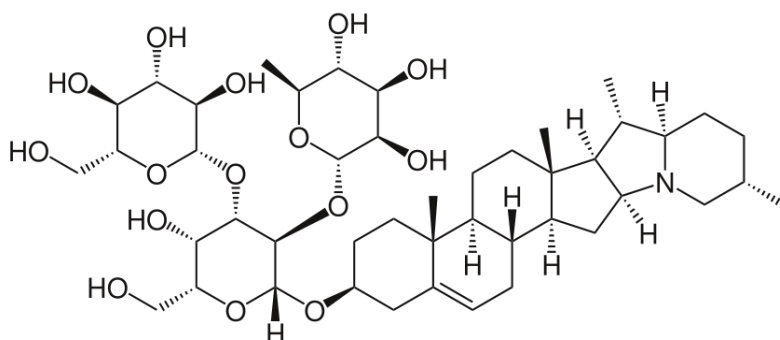
Ziemniaki (*Solanum tuberosum* L.) są jednymi z najważniejszych roślin uprawnych przeznaczonych na cele żywieniowe i spożywane codziennie przez miliony osób na całym świecie. Roślina podczas wzrostu wytwarza bulwy w systemie korzeniowym o różnych kształtach i barwach, zarówno skórki jak i miąższu [Spoonier i Salas, 2006]. Pierwsze odmiany ziemniaków znane były już 8000 lat temu, a aktualnie uprawia się około 5000 odmian tego warzywa [Lutaladio i Castaldi, 2009]. Bulwy ziemniaka zawierają około 80% wody oraz 20% suchej masy, a skład chemiczny uzależniony jest w dużej mierze od warunków uprawy, czynników środowiska, a także odmiany [Tarn i in., 2006]. Cechą charakterystyczną bulw, wspólną dla wszystkich odmian, jest wysoka zawartość skrobi, która stanowi od 60% do nawet 80% suchej masy. Ponadto ziemniaki są surowcem niskotłuszczowym (około 0,5% świeżej masy) zawierającym głównie kwas linolowy (omega-6) i linolenowy (omega-3). Są też jednocześnie bogate w witaminy oraz związki

mineralne. W ich składzie znajdziemy witaminę C, PP, B1, B2 i B6, a także żelazo, jod, wapń, chlor oraz siarkę. Warto zaznaczyć, że spożycie jednej średniej wielkości bulwy ze skórką (o masie około 150 gramów) dostarcza dzienną dawkę witaminy C, zalecaną dla osoby dorosłej (100 mg) [Tarn i in., 2006; Burlingame i in., 2009; Lewandowicz i in., 2012; Sołtys, 2013]. Sok ziemniaczany (inaczej zwany też wodą sokową) jest produktem odpadowym w przemyśle ziemniaczanym, powstającym w procesie produkcji skrobi. W swoim składzie zawiera wszystko to, co bulwy ziemniaka, z wyłączeniem skrobi, która jest produktem głównym procesu krochmalniczego, oraz błonnika. Z 1 tony ziemniaków może powstać nawet 500 kg wód sokowych, które są uciążliwym do zagospodarowania odpadem ze względu na bardzo duże zapotrzebowanie tlenu podczas procesu jego utylizacji [Nowak i Lasik, 2009].

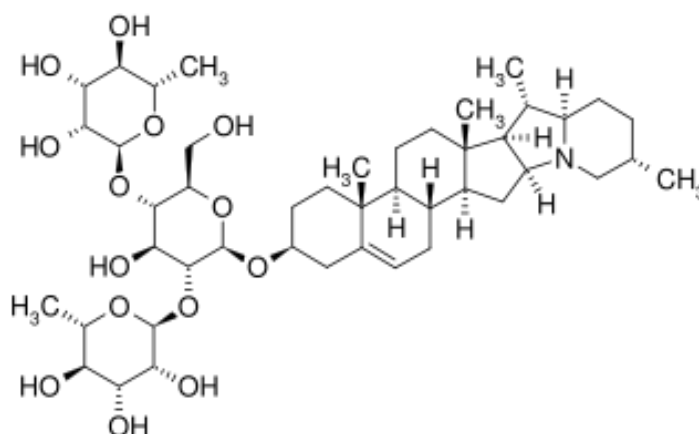
Aktualnie podstawową metodą zagospodarowania tego soku jest proces produkcji koncentratu białka ziemniaczanego metodą koagulacji kwasowo-termicznej, wykorzystywanego następnie do skarmiania zwierząt [Lubiewski i in., 2006]. Szuka się zatem nowych zastosowań dla tego produktu ubocznego.

Glikoalkaloidy występujące w soku z ziemniaka

Pomimo wysokiej wartości odżywczej ziemniaków obawy wzbudza obecność w nich glikoalkaloidów (GA), związków powszechnie uznanych za toksyczne. GA to jedne z najbardziej toksycznych związków spożywanych w diecie człowieka. Występują one naturalnie w roślinach należących do rodziny psiankowatych (*Solanaceae* Juss.). Powstają na skutek połączenia alkaloidów z jedną lub wieloma cząsteczkami cukrów. GA występują w całej roślinie, jednak największe zagrożenie wynika z obecności ich w części jadalnej, czyli bulwach, z których następnie w procesie produkcji skrobi przechodzą do soku ziemniaczanego. Prawie 95% GA ziemniaka stanowią α -solanina (rys. 1) oraz α -chakonina (rys. 2) [Milner i in., 2011]. GA sterydowe składają się z dwóch zasadniczych części: apolarnej, zwanej aglikonem, którym w przypadku ziemniaka jest solanidyna, oraz przyłączonych do niej w pozycji 3-OH reszt cukrowych tworzących część glikonową. Niewielkie różnice w budowie, a co za tym idzie zbliżone właściwości fizykochemiczne sprawiają, że w badaniach często podawana jest całkowita zawartość GA (TGA – ang. Total glycoalkaloids), bez wyróżnienia poszczególnych związków tworzących tę mieszaninę [Barceloux, 2008; Milner i in., 2011; Sołtys, 2013].



Rysunek 1. Struktura chemiczna α -solaniny



Rysunek 2. Struktura chemiczna α -chakoniny

Wysoka zawartość GA wiąże się z gorzkim smakiem bulwy. Związki te nie są niezbędne do prawidłowego wzrostu rośliny, są to metabolity wtórne, zabezpieczające roślinę przed szkodnikami oraz patogenami. Mechanizm ich syntezy jest zbliżony do szlaków syntezy chlorofilu, stąd też panuje przekonanie o wysokiej zawartości GA w bulwach zazieleniałych. Zaznaczyć jednak należy, że mimo iż są to procesy zachodzące w podobnych warunkach, nie są one ze sobą bezpośrednio połączone. Ustalono dopuszczalny limit zawartości GA w ziemniakach i wynosi on 200 mg/kg świeżych bulw ziemniaka [Barceloux, 2006; Sołtys, 2013]. Wykazano, że GA są termostabilne i nie ulegają zniszczeniu podczas zabiegów termicznych, takich jak smażenie, pieczenie, suszenie w wysokich temperaturach czy poddaniu działaniu mikrofal [Pannampalam i Mondy, 1983]. Wyniki badań toksykologicznych *in vitro* wskazują, że chakonina jest najbardziej toksycznym spośród wszystkich GA występujących w ziemniaku [Friedman i McDonald, 1997]. GA spożyte w dużych dawkach działają teratogenicznie, wykazują silne właściwości lityczne oraz inhibują działanie acetylocholinesterazy (AChE) i butyrylocholinoesterazy. W mniejszych dawkach odpowiadać mogą za wymioty, biegunkę czy bóle brzucha, ale także gorączkę czy obniżenie ciśnienia krwi. Znane są także przypadki zgonu po spożyciu zbyt dużej dawki GA [Korpan i in., 2004].

Aktywność prozdrowotna soku z ziemniaka

Doniesienia literaturowe, a także badania własne wskazują, iż sok ziemniaczany jest cennym surowcem nie tylko ze względu na wysoką wartość odżywczą, ale przede wszystkim ze względu na aktywność biologiczną wykorzystaną w terapii niektórych chorób przewodu pokarmowego. Zastosowanie lecznicze soku ziemniaczanego w medycynie ludowej sięga początku XIX wieku, kiedy to stosowano go do leczenia stanów zapalnych przewodu pokarmowego. Nie znano wówczas konkretnych jednostek chorobowych, na które sok ziemniaczany działał leczniczo. Produkt ten jest ceniony zwłaszcza w europejskiej i chińskiej medycynie ludowej [Saleem i in., 2009; Vlachoianis i in., 2010]. Dziś wiemy, że z powodzeniem może być on stosowany jako nefarmakologiczne wspomaganie leczenia m.in. wrzodziejącego zapalenia jelita grubego (łac. *colitis ulcerosa*, ang. *ulcerative colitis*) czy też choroby Leśniowskiego-Crohna (ang. *Crohn's Disease*). Obie te choroby zalicza się do grupy chorób nazywanych przewlekłymi (nieswoistymi) zapaleniami jelit (IBD – ang. *Inflammatory Bowel Disease*). O wysokiej aktywności biologicznej soku z ziemniaka decydują prawdopodobnie różnorodne substancje zawarte w niewielkich ilości (rzędu $\mu\text{g}\%$ lub $\text{mg}\%$), z których część jak np. glikoalkaloidy, w wyższych stężeniach wykazujące działanie toksyczne.

Właściwości przeciwutleniające

W ostatnich latach zainteresowanie wielu badaczy skierowane jest na oddziaływanie na organizm ludzki wolnych rodników, w szczególności zaś reaktywnych form tlenu – RFT (ang. *reactive oxygen species* – ROS). Sądzi się, że stres oksydacyjny może powodować wiele przewlekłych chorób. Wolne rodniki wykazują zdolność reagowania z białkami, tłuszczami oraz DNA. Konsekwencją tych reakcji są trwałe uszkodzenia DNA mogące przyczyniać się do chorób układu krążenia, w szczególności miażdżycy, zwyrodnienia plamki żółtej (AMD – ang. *Age-related Macular Degeneration*), zaćmy, choroby Parkinsona i Alzheimer, a także nowotworów [Kopcewicz i in., 2002]. Poszukuje się bioaktywnych składników, które zapobiegać będą negatywnym skutkom oddziaływania wolnych rodników na organizm człowieka. Postuluje się, żeby składniki te znajdowały się w żywności, a nie w sztucznych suplementach, gdyż w tej formie zachowują wyższą aktywność i są łatwiej wchłaniane w przewodzie pokarmowym. Wiele surowców roślinnych wykazuje zdolność do zmiatania wolnych rodników na skutek substancji w nich zawartych. Również w soku ziemniaczanym znajdują się przeciwutleniacze, głównie związki fenolowe, które wykazują właściwości antyoksydacyjne. Zawartość związków fenolowych w bulwie ziemniaka wynosi około 0,74 mg/g świeżej masy [Burlingame i in., 2009]. Najwięcej znajduje się ich w łupinie. Jak donoszą Al-Weshahy i Venket Rao [2009] zawartość związków fenolowych, wyrażonych jako ekwiwalent kwasu galusowego, wynosi od 1,51 do 3,32 mg/g w suszonych łupinach. Zgodnie z opublikowanymi wynikami badań świeży sok ziemniaczany wykazuje właściwości przeciwutleniające [Kowalczewski i in., 2012a]. Potencjał przeciwutleniający oznaczono dwoma metodami: z wykorzystaniem kationorodnika ABTS (wyniki wyrażono jako ekwiwalent Trolox - TEAC) oraz całkowitą zawartość związków fenolowych z użyciem odczynnika Folina-Ciocalteu (wyniki wyrażono jako ekwiwalent kwasu chlorogenowego – CAE). Wykazano, że zdolność przeciwutleniająca świeżego soku, odpowiednio

0,10 ± 0,03 TEAC [mmol/g s.m.] oraz 28,19 ± 3,21 CAE [mg/g s.m.], może zostać zwiększona poprzez zabiegi technologiczne jak kriokoncentracja oraz hydroliza enzymatyczna soku. Warto zaznaczyć, że obróbka wysokotemperaturowa w przypadku suszenia rozpyłowego również powoduje wzrost aktywności antyoksydacyjnej soku [Kowalczewski i in., 2012a; Kowalczewski i Bryła, 2012]. Sok ziemniaczany może zatem stanowić dodatek do żywności hamujący działanie wolnych rodników.

Właściwości przeciwzapalne

Łagodzenie stanów zapalnych w obrębie przewodu pokarmowego przy zastosowaniu preparatów białkowych pochodzących z soku ziemniaczanego, głównie inhibitorów proteaz stanowiących około 50% białek występujących w soku, zostało potwierdzone i opatentowane przez naukowców pod kierownictwem Ruseler-van Embden [2004]. Świeży sok ziemniaczany jest jednak produktem nietrwałym, a proces utrwalania na drodze suszenia wysokotemperaturowego denaturuje aktywne białka pozbawiając tym samym sok ziemniaczany jego właściwości przeciwzapalnych. Jednak badania opisane przez Lewandowicz i in. [2014] w zgłoszeniu patentowym wskazują, że również suszony rozpyłowo sok ziemniaczany oraz odciek po termicznej koagulacji białka wykazują działanie przeciwzapalne. Zarówno w badaniach *in vitro* na komórkach RAW264.7, w których za pomocą LPS (lipopolisacharydy z *E. coli* w dawce 5 ng/ml) indukowano stan zapalny w obecności świeżego soku z ziemniaka oraz odcieku po koagulacji białka jak i badaniach *in vivo*, w których szczurom podawano wysuszony rozpyłowo sok ziemniaczany i indukowano ostre zapalenie żołądka poprzez bezpośrednie działanie drażniące mieszaniny 0,3 mM HCl / etanol [4:6 v/v] wykazano, że sok ziemniaczany oraz preparaty z niego otrzymane wykazują działanie przeciwzapalne.

Właściwości przeciwnowotworowe

Aktywność przeciwnowotworowa niektórych glikoalkaloidów, w tym GA występujących w ziemniakach oraz soku ziemniaczanym, została potwierdzona badaniami naukowymi [Kuo i in., 2000]. Wyniki badań pokazują zdolność glikoalkaloidów do inhibicji wzrostu ludzkich komórek nowotworowych skóry, wątroby, prostaty, piersi czy jelit [Cham i Meares, 1987; Hopkins, 1995; Kuo i in., 2000]. Badania przeprowadzone przez Lewandowicz i in. [2012] wskazują, że sok ziemniaczany może być skuteczny w zwalczaniu nowotworów przewodu pokarmowego. W badaniach *in vitro* zastosowano ludzkie linie komórkowe nowotworowe pochodzące z raka żołądka (linia HsT476), jelita grubego (linia Caco-2 i HT-29) i wątroby (linia HepG2). Oznaczenia wykonano również na prawidłowych komórkach nabłonka jelita cienkiego (linia IEC-6) oraz jelita grubego (linia NCM460). Wykonane testy pokazały, że zarówno sok świeży, jak i produkty jego przetwórstwa – w tym wysokotemperaturowego – charakteryzują się potencjałem cytotoksycznym przeciwko komórkom nowotworowym. Szczególnie aktywna jest frakcja niskocząsteczkowa soku ziemniaczanego o masie cząsteczkowej poniżej 1 kDa. Dawki toksyczne dla komórek prawidłowych przewodu pokarmowego są znacznie wyższe, co pozwala sądzić, iż substancje zawarte w soku ziemniaczanym mogą zostać wykorzystane do stworzenia leku działającego specyficznie w kierunku komórek nowotworowych.

Właściwości przeciwdrobnoustrojowe

Rośliny i ich ekstrakty są powszechnie wykorzystywane we wspomaganiu leczenia wielu chorób, także związanych z infekcjami bakteryjnymi organizmu. Znane jest działanie przeciwbakteryjne czosnku czy imbiru [Arora i Kaur, 1999; Marčetić i in. 2014]. Przeprowadzono badania aktywności przeciwdrobnoustrojowej soku ziemniaczanego [Kowalczewski i in., 2014]. Do badań metodą punktowo-dyfuzyjną wykorzystano szczepy bakterii z rodzajów: *Bacteroides*, *Listeria*, *Salmonella*, *Clostridium*, *Escherichia*, *Enterococcus*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus*, *Yersinia* oraz drożdże *Candida* i *Saccharomyces*. Jako materiał badany zastosowano świeży sok ziemniaczany, liofilizat soku, susz powstały w wyniku suszenia rozpyłowego, odciek (supernatant) powstały w wyniku termicznej koagulacji białka oraz hydrolizat enzymatyczny. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń nie wykazano działania przeciwdrobnoustrojowego soku ani produktów z niego otrzymanych. Wstępne badania z zastosowaniem *Helicobacter pylori* wskazują jednak, że zarówno sok suszony sublimacyjnie jak i rozpyłowo wykazują działanie hamujące wzrost tej bakterii. Nie zaobserwowano natomiast takiego działania w przypadku pozostałych z badanych preparatów otrzymanych z soku ziemniaczanego.

Podsumowanie

Wiele doniesień naukowych wskazuje na szerokie możliwości zastosowania soku ziemniaczanego zarówno jako dodatku bioaktywnego do żywności lub składnika leków. Jak pokazują badania, dodatek soku ziemniaczanego do produktów spożywczych nie wpływa negatywnie na ich jakość i jest w pełni akceptowalny przez konsumentów, którzy niejednokrotnie oceniali produkty z dodatkiem soku ziemniaczanego jako bardziej atrakcyjne [Kowalczewski i in., 2012b; Kowalczewski i in., 2015a; Kowalczewski i in., 2015b]. Możliwe jest także zastosowanie soku ziemniaczanego jako preparatu o działaniu łagodzącym stany zapalne w obrębie przewodu pokarmowego [Lewandowicz i in., 2014].

Literatura

- Al-Weshahy A. i Venket Rao A., Isolation and Characterization of Functional Components from Peel Samples of Six Potatoes Varieties Growing in Ontario. Food Research International, 2009, 42, 1062-1066. DOI: 10.1016/j.foodres.2009.05.011.
- Arora D., Kaur J., Antimicrobial activity of spices. International Journal of Antimicrobial Agents, 1999, 12 (3), 257-262.
- Barceloux D.G., Potatoes, tomatoes and solanine toxicity. [W:] Medical toxicology of natural substances: food, fungi, medicinal herbs, toxic plants, venomous animals. Wiley, 2008, 77-83.
- Burlingame B., Mouillé B., Charrondière U.R., Nutrients, bioactive non-nutrient and anti-nutrients in potatoes. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22, 494-502.
- Cham B.E., Meares H.M., Glycoalkaloids from *Solanum sodomaeum* are effective in the treatment of skin cancers in man. Cancer Letters, 1987, 36, 111-118.

- Friedman M., McDonald G., Potato glycoalkaloids: chemistry, analysis, safety, and plant physiology. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 1997, 16, 55-132.
- Hopkins J., The glycoalkaloids: naturally of interest (but a hot potato?). *Food and Chemical Toxicology*, 1995, 33, 323-328.
- Kopcewicz J., Lewak S., Gabryś H., Reakcje roślin na abiotyczne czynniki stresowe. W: A. Kacperska, *Fizjologia roślin*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002, 612-678.
- Korpan Y.I., Nazarenko E.A., Skryshevsjaya I.V., Martelet C., Jaffrezic-Renault N., El'skaya A.V., Potato glycoalkaloids: true safety or false sense of security?. *Trends in Biotechnology*, 2004, 22 (3), 147-151.
- Kowalczewski P., Bryła A., Wpływ obróbki technologicznej na potencjał antyoksydacyjny soku ziemniaczanego. [W:] *Młodzi Naukowcy Dla Polskiej Nauki. Część VIII. Nauki Przyrodnicze*, Tom II, 2012, Creativetime, Kraków, 234–240.
- Kowalczewski P., Celka K., Białas W., Lewandowicz G., Antioxidant activity of potato juice. *ACTA Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 2012a, 11 (2), 175-181.
- Kowalczewski P., Lewandowicz G., Makowska A., Knoll I., Błaszczak W., Białas W., Kubiak P., Pasta Fortified with Potato Juice: Structure, Quality, and Consumer Acceptance. *Journal of Food Science*, 2015, 80(6), 1377-1382. DOI: 10.1111/1750-3841.12906
- Kowalczewski P., Lewandowicz G., Makowska A., Olejnik A., Obuchowski W., Charakterystyka ekstrudowanych przekąsek zbożowych zawierających sok z ziemniaka. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 2012b, 266, 319-329.
- Kowalczewski P., Sip A., Lewandowicz G., Aktywność przeciwdrobnoustrojowa soku ziemniaczanego. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2014, 2, 56-61.
- Kowalczewski P., Lewandowicz G., Krzywdzińska-Bartkowiak M., Piątek M., Baranowska H.M., Białas W., Jeziorna M., Kubiak P., Finely comminuted frankfurters fortified with potato juice – Quality and structure. *Journal of Food Engineering*, 2015b, 167, 183–188. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.05.016
- Kuo K.W., Hsu S.H., Li Y.P., Liu L.F., Chang L.C., Lin C.C., Lin C.N., Sheu H.M., Anticancer activity evaluation of the solanum glycoalkaloid solamargine. Triggering apoptosis in human hepatoma cells. *Biochemical Pharmacology*, 2000, 60, 1865-1873.
- Lewandowicz G., Kowalczewski P., Białas W., Olejnik A., Rychlik J., Rozdział frakcji soku ziemniaczanego różniących się masą cząsteczkową i charakterystyka ich aktywności biologicznej. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 2012, 266, 331-344.
- Lewandowicz G., Kowalczewski P., Olejnik A., Jodynis-Liebert J., Kujawska M., Lesiecki M., Sposób otrzymywania preparatu z soku ziemniaka oraz jego zastosowanie. *Polskie zgłoszenie patentowe nr P.406918*, 2014.
- Lubiewski Z., Śmigielska H., Lewandowicz G., Balcerek W., Charakterystyka odcieku po koagulacji białka pozyskiwanego w toku kampanii krochmalniczej. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 2006, 511, 617-626.

Lutaladio N., Castaldi L., Potato: The hidden treasure. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2009, 22(6), 491-493.

Marčetić M., Petrović S., Milenković M., Niketić M., Composition, antimicrobial and antioxidant activity of the extracts of *Eryngium palmatum* Pančić and Vis. (Apiaceae). *Central European Journal of Biology*, 2014, 9 (2), 149-155. DOI: 10.2478/s11535-013-0247-0

Milner S.E., Brunton N.P., Jones P.W., O'Brien N.M., Collins S.G., Maguire A.R., Bioactivities of Glycoalkaloids and Their Aglycones from *Solanum* Species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59, 3454–3484. DOI: 10.1021/jf200439q

Nowak J., Lasik M., Wysokotemperaturowa bioremediacja ścieków z przemysłu ziemniaczanego z wykorzystaniem mieszanej kultury bakteryjnej. *Nauka Przyroda Technologie*, 2009, 3 (4), 145.

Pannampalam R., Mondy N.I., Effect of cooking on the total glycoalkaloid content of potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1983, 31, 493-495.

Ruseler-van Embden J. G. H., vanLieshout L. M. C., Laman J.D. 2004. Methods and means for preventing or treating inflammation or pruritis. Patent US 6,723,354.

Saleem T.S.M., Chetty C.M., Ramkanth S., Alagusundaram M., Gnanaprakash K., Rajan V.S.T., Angalaparameswari S., *Solanum nigrum* Linn.- A review. *Pharmacognosy Reviews*, 2009, 3 (6), 342-345.

Sołtys D., Solanina i chakinina – główne glikoalkaloidy ziemniaka uprawnego (*Solanum tuberosum* L.). *Kosmos Problemy Nauk Biologicznych*, 2013, 298 (1), 129-138.

Spooner D.M., Salas A., Structure, biosynlematics, and genetic resources. [W:] *Handbook of potato production, improvement, and postharvest management*. Food Products Press, 2006, 1-39.

Tarn T.R., Tai G.C.C., Liu Q., Quality improvement. [W:] *Handbook of potato production, improvement, and postharvest management*. Food Products Press, 2006, 155-160.

Vlachojannis J.E., Cameron M., Chrubasik S., Medicinal use of potato-derived products: a systematic review. *Phytotherapy Research*, 2010, 24 (2), 159-162. DOI: 10.1002/ptr.2829

IWONA JASIŃSKA-KULIGOWSKA

Katedra Towaroznawstwa Żywności

Wydział Towaroznawstwa

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

iwona.jasinska-kuligowska@ue.poznan.pl

MACIEJ KULIGOWSKI

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

JAN MICHNIEWICZ

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

OCENA JAKOŚCI SENSORYCZNEJ I WYBRANYCH PARAMETRÓW FIZYCZNYCH EKSTRUDATÓW ŻYTNICH O WYSOKIEJ ZAWARTOŚCI LIGNANÓW I BŁONNIKA

Streszczenie

W pracy przedstawiono ocenę jakości sensorycznej i wybranych parametrów fizycznych wysokolignanowych ekstrudatów żytnich. W badaniach wykorzystano mąkę razową oraz produkty przemysłowego przemiału ziarna, z których skomponowano wzbogaconą mąkę żytnią (WMŻ). WMŻ charakteryzowała się wyższą zawartością lignanów – prawie 2-krotnie w stosunku do ziarna oraz ponad 4-krotnie w stosunku do mąki żytniej typ 720. Przed procesem ekstruzji materiał poddano fermentacji typowej dla produkcji chleba żytniego na zakwasie.

Ekstrudaty uzyskane z zastosowaniem fermentacji w procesie obróbki surowca, charakteryzowały się wyższym współczynnikiem ekspansji ($ER=4,25-5,5$) niż produkty uzyskane z mąki razowej niepoddanej obróbce mikrobiologicznej ($ER=3,5$). W ekstrudatach otrzymanych z zastosowaniem zakwasów i wieloetapowej fermentacji obserwowano wzrost spulchnienia i porowatości. Najwyższą liczbę punktów (4,3 i 4,4) w ocenie ogólnej uzyskały produkty fermentowane z zastosowaniem zakwasu handlowego L, zarówno wytworzone z mąki razowej jak i z WMŻ. Ilościowa analiza opisowa uzyskanych ekstrudatów potwierdziła wpływ czasu fermentacji oraz rodzaju zastosowanej mikroflory na intensywność wyróżników smaku i zapachu. Zastosowanie suchych zakwasów i dłuższy czas fermentacji wyraźnie wpłynęły na zwiększenie intensywności wyróżnika słodowego. Zaobserwowano również, że ekstrudaty otrzymane z mąki razowej charakteryzowały się większą intensywnością wyróżników: piekący, gorzki i posmak w porównaniu z ekstrudatami, które otrzymano z surowca o niższej popiołowości. Ekstrudaty uzyskane z WMŻ charakteryzowały się natomiast łagodniejszym smakiem kwaśnym, gorzkim oraz posmakiem w porównaniu z pozostałymi produktami. W ocenie pożądalności ogólnej ekstrudaty otrzymane z wysokolignanowej WMŻ uzyskały najwyższe noty.

Słowa kluczowe: ekstruzja, fermentacja, fitoestrogeny, lignany, żyto

Wprowadzenie

Dieta typu zachodniego, dla której charakterystyczne są produkty wysoko oczyszczone i przetworzone, o nadmiernej podaży energii, wiązana jest ze zwiększonym występowaniem wielu różnorodnych zaburzeń metabolicznych (otyłość, miażdżyca) oraz innych tzw. chorób cywilizacyjnych, w tym również niektórych nowotworów. Liczne badania potwierdziły, że dieta bogata w pełnoziarniste produkty zbożowe może przyczyniać się do zmniejszenia ryzyka zachorowań na różnego typu chroniczne choroby [Anderson i in., 2000; Kujala, 2000; Albertazzi i Purdie, 2002]. Spośród zbóż uprawianych w Polsce ziarno żyta zasługuje na szczególną uwagę. Obok składników takich jak arabinoksylany, fruktany czy beta-glukany, będących źródłem frakcji rozpuszczalnej błonnika pokarmowego [Michniewicz, 1995; Boskov-Hansen i in., 2003; Karppinen i in., 2003; Andersson i in., 2009], ziarno żyta zawiera również szereg składników bioaktywnych: kwasy fenolowe (np. kwas ferulowy, kawowy, kumarynowy, dwuferulowy), alkilorezorcynole, oraz lignany (matairesinol, secoisolariciresinol, pinorezinol) [Gąsiorowski, 1994; Liu, 2007; Michalska i in., 2007; Bondia-Pons i in., 2009; Smeds i in., 2009].

Lignany, należące do fitoestrogenów to związki pochodzenia roślinnego o budowie zbliżonej do estradiolu, które w organizmach ludzi mogą wykazywać słabą aktywność estrogenową. W roślinach pełnią m.in. funkcję ochronną przed działaniem wirusów i bakterii. Na organizm człowieka fitoestrogeny mogą oddziaływać wielokierunkowo, m.in. przeciwdziałać występowaniu i rozwojowi nowotworów hormonozależnych, zapobiegać osteoporozie i chorobom układu krążenia [Duncan i in., 2003; Cornwell i in., 2004; Lof i Weiderpass, 2006; Jasińska i in., 2014]. Najwyższą zawartością fitoestrogenów charakteryzują się nasiona lnu (lignany) i soi (izoflawony), jednak produkty zbożowe ze względu na znaczny udział w diecie i popularność spożycia mogą również stanowić istotne źródło tych składników [Milder i in., 2005; Peñalvo i in., 2005; Smeds i in., 2009; Landete, 2012].

Żyto, mimo jego wysokiej wartości żywieniowej, praktycznie nie występuje w Polsce na rynku produktów spożywczych, poza pieczywem razowym i mieszanym. Nie jest także popularne wśród konsumentów płatków śniadaniowych, którzy chętniej wybierają płatki owsiane i kukurydziane. Spożycie chleba żytniego jest obecnie bardzo niskie i wynosi około 5 % w stosunku do wszystkich rodzajów pieczywa konsumowanego w Polsce [Ceglińska, 2002; Piekut, 2008]. Przeciętny konsument przedkłada mąkę jasną i pieczywo z niej otrzymane nad ciemne, wysokowyciągowe produkty zbożowe. Nie jest to właściwe z punktu widzenia racjonalnego żywienia człowieka, dlatego też podjęta w pracy problematyka jakości ekstraktów wysokobłonnikowych i wysokolignanowych jest istotnym zagadnieniem i może przyczynić się w dalszej perspektywie do poszerzenia asortymentu zdrowej żywności i zmianie nawyków żywieniowych.

Celem pracy była ocena jakości sensorycznej i wybranych parametrów fizycznych wysokolignanowych i wysokobłonnikowych ekstraktów żytnich otrzymanych z surowca poddanego obróbce mikrobiologicznej - fermentacji typowej dla produkcji chleba żytniego na zakwasie.

Material i metody

W badaniach wykorzystano surowce żytnie charakteryzujące się wysoką zawartością błonnika i lignanów. Handlową razową mąkę żytnią zakupiono w lokalnych marketach. Produkty przemysłowego przemiału ziarna żyta, z których skomponowano wzbogaconą mąkę żytnią (WMŻ) otrzymano z Przedsiębiorstwa Wielobranżowego "KOMPLEXMŁYN" w Wągrowcu. WMŻ charakteryzowała się wyższą zawartością lignanów – prawie 2-krotnie w stosunku do ziarna oraz ponad 4-krotnie w stosunku do mąki żytniej typ 720. Zawierała również o około 20 % więcej pentozanów, fruktanów, β -glukanów w porównaniu do ich zawartości w ziarnie [Jasińska, 2009; Jasińska, 2011; Jasińska-Kuligowska, 2013]. Handlową mąkę żytnią i WMŻ przed procesem ekstruzji poddano fermentacji z udziałem handlowych kultur starterowych stosowanych do produkcji chleba żytniego oraz fermentacji spontanicznej. Zastosowany schemat badawczy umożliwił określenie wpływu procesów tradycyjnego prowadzenia ciasta żytniego oraz ekstruzji na cechy sensoryczne otrzymanych produktów. Fermentację z wykorzystaniem zakwasów piekarskich przeprowadzono uwzględniając zalecenia i wskazówki producentów zakwasów. Zastosowano 2 rodzaje handlowych zakwasów dedykowanych do fermentacji ciasta żytniego:

- zakwas L – według danych producenta zawierał bakterie *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus sanfranciscensis* oraz drożdże naturalnie występujące w zakwasach żytnich, temp. fermentacji 28-35°C, całkowity czas fermentacji 52h,
- zakwas B – według danych producenta zawierał bakterie *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus sanfranciscensis* oraz drożdże piekarskie, temp. fermentacji 26-30°C, całkowity czas fermentacji 23h.

Fermentacja spontaniczna (zakwas S) polegała na wytworzeniu zaczątku w wyniku samoczynnej fermentacji i otrzymaniu ciasta w wyniku 5-fazowej fermentacji (temp. fermentacji 26-33°C, całkowity czas fermentacji 14h) [Ambroziak, 1988; Gąsiorowski, 1994]. Proces ekstruzji przeprowadzono przy użyciu dwóch ekstruderów: jednoślimakowego (typ S-45 „Metalchem” Gliwice) oraz dwuślimakowego (Werner & Pfleiderer firmy Krupp). Zastosowano metodę ekstruzji dwukrotnej, która polegała na użyciu w pierwszym etapie ekstrudera dwuślimakowego (profil temperaturowy 130/170/130 °C), a następnie, po rozdrobnieniu i dowilżeniu ekstrudatu, w fazie drugiej ekstrudera jednoślimakowego (profil temperaturowy 130/175/130 °C). Wilgotność surowca poddawanego ekstruzji wynosiła 14 % i 25% odpowiednio dla ekstrudera jedno i dwuślimakowego. Porównanie metod prowadzenia ciasta przeprowadzono na mące razowej, następnie najlepszy wytypowany wariant (metoda z zakwasem L) zastosowano do WMŻ. Uzyskano następujące produkty: EMR-ekstrudaty otrzymane z mąki razowej, EFL- ekstrudaty z mąki razowej fermentowanej zakwasem L, EFB- ekstrudaty z mąki razowej fermentowanej zakwasem B, EFS- ekstrudaty z mąki razowej fermentowanej spontanicznie, EFW- ekstrudaty z WMŻ fermentowanej zakwasem L.

Ocenę parametrów fizycznych ekstrudatów wykonano na podstawie pomiaru współczynnika przyrostu objętości (expansion ratio - ER) oraz masy właściwej ekstrudatów [Guy, 2001; Mazurkiewicz i in., 2003].

Ocenę jakości sensorycznej przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch metod. W pierwszym etapie wykorzystano metodę opracowaną dla produktów ekstrudowanych

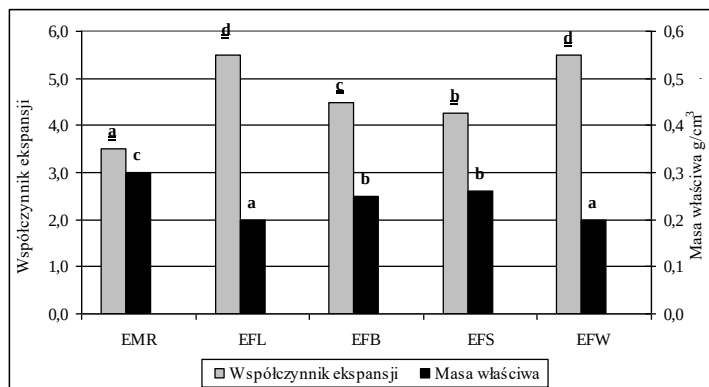
przez Seibel i Steller [Seibel i Steller, 1984]. Ocenę wykonano w skali 5-cio punktowej, w której 5 punktów oznacza bardzo dobry poziom jakości, 4 - dobry 3 – dostateczny, 2 – niedostateczny i 1 – zły, biorąc pod uwagę następujące cechy oraz ich współczynniki ważkości: kształt i wygląd – 10, spulchnienie i porowatość – 25, powierzchnia i zabarwienie – 20, kruchość i przełom – 25, przeżuwalność i konsystencja – 20. Następnie obliczono średnie dla poszczególnych cech. Ocenę ogólną podano jako sumę iloczynów średnich ocen poszczególnych cech przez ich współczynniki ważkości. Wyliczona ocena ogólna po podzieleniu przez sumę współczynników ważkości (100) określa poziom jakości ocenianego produktu. Ustalono następujące poziomy jakości produktów: A = 4,5 do 5 punktów, B = 4 do 4,4 punktów, C1 = 3,0 do 3,9 punktów, C2 = poniżej 3,0 punktów. Produkt, który uzyskał poziom C1 powinien zostać ulepszony, a przy zakwalifikowaniu do poziomu C2 wycofany z produkcji.

Próbki poddano również ocenie z zastosowaniem ilościowej analizy opisowej (QDA – Quantitative Descriptive Analysis), określanej również jako metoda profilowania sensorycznego. Wyróżniki do oceny smaku i zapachu zostały wybrane spośród określonych wytypowanych przez panel składający się z ekspertów specjalizujących się w technologii i przetwórstwie zbóż (Zakład Technologii Zbóż, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu UP w Poznaniu) oraz w oparciu o Basic Flavor Discriptive Language [Stampanoni i in., 1998] i prace badawcze [Bredie i in., 1998; Heiniö i in., 2003a; Heiniö i in., 2003b; Hansen i Schieberle, 2005; Katina i in., 2006; Barylko-Pikielna, 2007]. Intensywność wyróżników zaznaczano na niestrukturowanej, graficznej skali liniowej (10-centymetrowej) z odpowiednimi określeniami brzegowymi (niewyczuwalny-bardzo intensywny). Określono również ogólną pożądalność ekstrudatów (niepożądany-bardzo pożądaný). Ocena została przeprowadzona przez panel sensoryczny składający się z 10 przeszkolonych osób. Analizy wykonano w dwóch niezależnych sesjach. Wyniki indywidualne przekształcono na dane liczbowe, następnie obliczono średnie dla poszczególnych wyróżników i sporządzono wykresy biegunowe (profilogramy).

Analizę statystyczną przeprowadzano z wykorzystaniem programu Microsoft Excel 2003 oraz Statistica 8.0 StatSoft. Obliczenia przeprowadzano dla przedziału ufności 0,995.

Wyniki i dyskusja

Ekstrudaty otrzymane z surowca fermentowanego z zastosowaniem zakwasów charakteryzowały się wyższymi wartościami współczynnika przyrostu objętości niż produkt nie poddany obróbce mikrobiologicznej (Rys.1.). Najwyższy stopień ekspansji uzyskano dla ekstrudatów otrzymanych przy użyciu zakwasu L (EFL – 5,5, EFW – 5,5). Na wartość stopnia ekspansji największy wpływ wywierał czas fermentacji, który w przypadku zakwasu L był najdłuższy. Masa właściwa wytworzonych ekstrudatów była odwrotnie proporcjonalna do wartości współczynnika przyrostu objętości, co wiązało się z większym stopniem porowatości i objętości produktów. Podobne zależności tych dwóch parametrów obserwowali Rzedzicki i Zarzycki [Rzedzicki i Zarzycki, 2005a] w ekstrudatach otrzymanych z razówki owsianej i kaszki kukurydzianej oraz Sobota i Rzedziecki [Sobota i Rzedziecki, 2004] dla ekstrudatów otrzymanych z mieszanek kaszki kukurydzianej i otrąb pszennych.



Rysunek 1. Wartości współczynnika przyrostu objętości i masy właściwej dla otrzymanych ekstrudatów

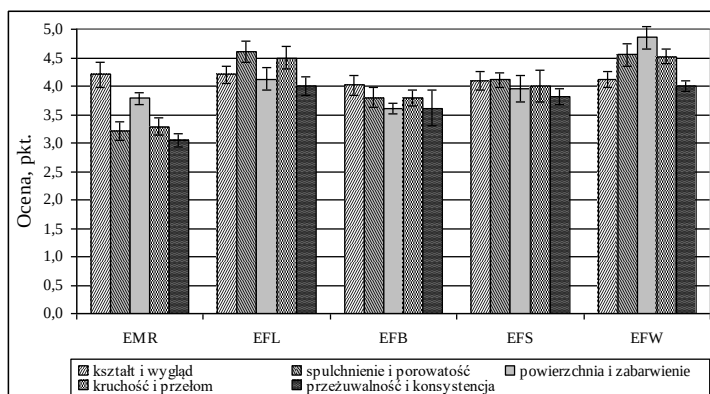
Wartości średnie opisane tymi samymi literami dla poszczególnych oznaczanych parametrów nie różnią się istotnie statystycznie na poziomie $\alpha=0,05$.

Współczynnik przyrostu objętości jest istotnym parametrem wpływającym na pożądalność ekstrudatów. Produkty charakteryzujące się wysokim ER uzyskały wyższe wartości w ocenie ogólnej (Rys 5.).

Zapach nieprzetworzonego ziarna żyta jest łagodny. Charakterystyczny zapach określany jako żytni powstaje w trakcie przetwarzania żyta z zastosowaniem różnorodnych technik. Procesy wykorzystujące wysoką temperaturę są niezbędne do kształtowania profilu zapachowego i otrzymywania różnorodnych produktów żytnich. Kielkowanie ziarna, wypiek chleba na zakwasie, ekstruzja stosowane są w celu modyfikacji tekstury, zapachu i smaku produktów żytnich [Bredie i in., 1998; Heiniö i in., 2003a]. Fermentacja mlekowa jest jednym ze sposobów podniesienia wartości odżywczej zbóż, poprawia teksturę, smak i aromat oraz wydłuża świeżość produktów [Hansen i Schieberle, 2005; Katina i in., 2005]. Wyróżnikami smaku charakterystycznymi dla chleba żytniego w ocenie konsumentów były: żytni, intensywny, kwaśny i gorzki, przy czym obserwowano wyraźne różnice w ocenie smaku miękiszki i skórki [Heiniö i in., 2003]. Ekstrudaty otrzymane z ziarna zbóż posiadają łagodny smak i zapach, znacznie mniej intensywny niż produkty uzyskiwane z zastosowaniem tradycyjnej metody obróbki takiej jak wypiek. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki prób kształtowania smaku i aromatu ekstrudatów żytnich otrzymanych z surowca o wysokiej zawartości błonnika i lignanów poprzez zastosowanie fermentacji mlekowej przed procesem ekstruzji.

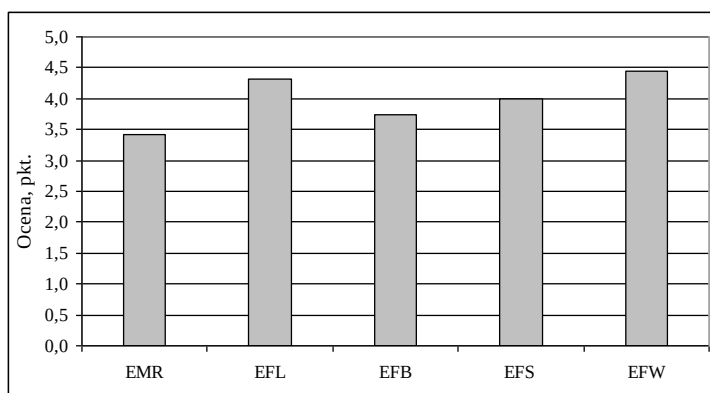
Ocena sensoryczna metodą według Seibel i Steller produktów otrzymanych w wyniku fermentacji, typowych dla wytwarzania żytniego ciasta chlebowego, poddanych ekstruzji metodą nawrotkową wykazała, że najniższe noty, dla wszystkich ocenianych wyróżników otrzymały ekstrudaty uzyskane przy użyciu zakwasu B (Rys.2.). W ekstrudatach otrzymanych z zastosowaniem zakwasów i wieloetapowej fermentacji obserwowano wzrost spulchnienia i porowatości, natomiast kształt i wygląd wszystkich ekstrudatów został oceniony na zbliżonym poziomie 4,0-4,2. Powierzchnię i zabarwienie najwyżej oceniano dla ekstrudatów otrzymanych z WMŻ (EFW). Najbardziej zbliżone oceny (poza wyróżnikiem powierzchnia i zabarwienie) otrzymały ekstrudaty EFL i EFW (fermentowane

z zastosowaniem tego samego zakwasu – L). Kruchość i przełom kształtowała się w tych próbach na poziomie 4,5, natomiast przeżywalność i konsystencja wynosiła 4,0.



Rysunek 2. Ocena sensoryczna wytworzonych ekstrudatów

Najwyższą liczbę punktów w ocenie ogólnej (4,3 i 4,4) uzyskały produkty fermentowane z zastosowaniem zakwasu L, zarówno wytworzone z mąki razowej jak i z WMŻ (Rys.3.). Kwalifikują się one do poziomu jakości B, obejmującego produkty o dobrej jakości. Ekstrudaty otrzymane z surowca bez obróbki mikrobiologicznej oraz przy użyciu zakwasu B uzyskały liczbę punktów (3,4 i 3,7 odpowiednio) zaliczającą je do grupy produktów, które wymagają ulepszenia (poziom C1).

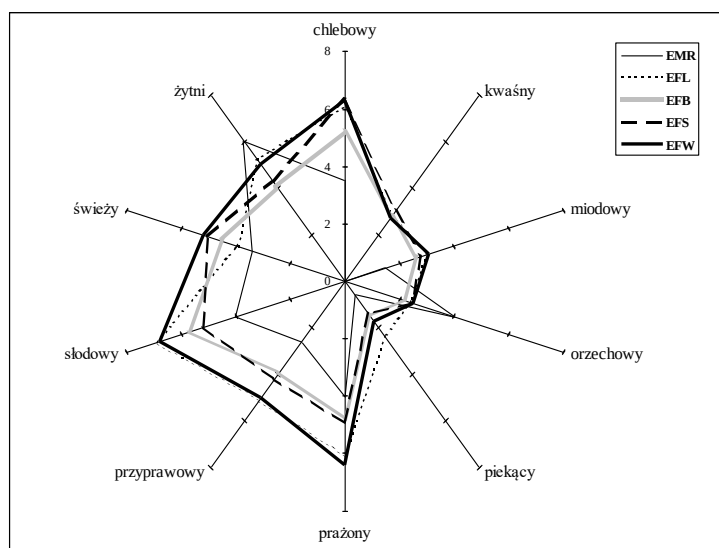


Rysunek 3. Ogólna ocena sensoryczna wytworzonych ekstrudatów

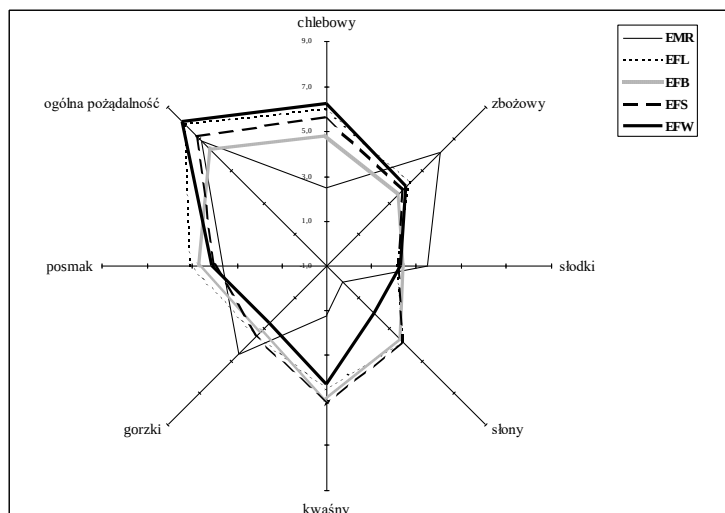
Profilogramy uzyskane w wyniku ilościowej analizy opisowej przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Ocena wykonana przez dziesięcioosobowy zespół przeszkolonych osób wykazała, że ekstrudaty otrzymane z suchych zakwasów charakteryzowały się mniej intensywnym smakiem kwaśnym oraz łagodniejszym zapachem w porównaniu z próbą uzyskaną ze świeżego zakwasu (fermentacja spontaniczna). Zastosowanie suchych zakwasów wyraźnie wpłynęło na zwiększenie intensywności wyróżnika słodowego. Brand [za Kirchhoff, 2000] przytacza podobne wyniki odnośnie profilu zapachowego żytniego

chleba otrzymanego z dodatkiem świeżych lub suszonych zakwasów. W cytowanej pracy najwyższe noty w przypadku użycia zakwasów suszonych uzyskano dla wyróżników słodowego i masłowego, natomiast chleb ze świeżych zakwasów wyróżniał się intensywnym zapachem kwaśnym (octowym) [Brandt, 2007].

Ekstrudaty poddane fermentacji (EFL, EFB, EFS, EFW) w porównaniu z ekstrudatami otrzymanymi z surowca nie poddanego obróbce mikrobiologicznej (EMR) miały intensywniejszy zapach chlebowy, miodowy, piekący, prażony, przyprawowy, słodowy i świeży. W ekstrudatach uzyskanych bez etapu fermentacji dominował zapach żytni i orzechowy, nie odnotowano zapachu kwaśnego. W ocenie smaku ekstrudaty z mąki fermentowanej otrzymały najwyższe noty dla nuty chlebowej oraz dla wyróżników kwaśny i słony, w porównaniu z ekstrudatami EMR cechowały się również wyższym posmakiem. Posmak, nazywany również smakiem następczym, jest definiowany jako wrażenie smakowe pojawiające się po przełknięciu lub usunięciu produktu z jamy ustnej, wyodrębnione z powodu różnicy wrażeń odbieranych w czasie, gdy produkt znajduje się w jamie ustnej [Katina i in., 2006; Baryłko-Pikielna i Matuszewska, 2009]. Heiniö i inó[Heiniö i in. 2003a] dla ekstrudatów poddanych fermentacji uzyskali wartość wyróżnika zapachu: kwaśny ponad 3-krotnie wyższą niż w ekstrudatach otrzymanych z surowej mąki żytniej. Intensywność posmaku była również wyższa w próbach poddanych fermentacji.



Rysunek 4. Wykres biegunowy wyróżników zapachu ekstrudatów



Rysunek 5. Wykres biegunowy wyróżników smaku ekstrudatów

Proces fermentacji wpłynął znacząco na intensywność poszczególnych wyróżników zapachu. Wydłużony czas fermentacji przyczynia się do intensywniejszej proteolizy i zwiększonej produkcji aminokwasów, które mogą stanowić prekursorzy aldehydów Streckera odpowiedzialnych za słodową nutę [Cayot, 2007]. Ekstrudaty, których czas fermentacji był najdłuższy (EFL) charakteryzowały się najwyższą intensywnością zapachu słodowego. Wydłużenie czasu fermentacji, przy wytwarzaniu chleba pszennego, wzmacniało także całkowity zapach oraz wyróżniki: ostry-piekący, pieczony i posmak [Katina i in., 2006]. Według badań przeprowadzonych przez tych autorów największy wpływ na kształtowanie zapachu chleba na zakwasie miała zawartość substancji mineralnych. Wyższa popiołowość związana była z intensyfikacją wyróżników: ostry-piekący, pieczony i posmak oraz ze zmniejszeniem intensywności wyróżnika świeży [Katina i in., 2006]. W prezentowanych wynikach badań zaobserwowano podobną zależność. Ekstrudaty EFL wytworzone z mąki razowej o wysokiej popiołowości (1,71% s.m.) charakteryzowały się większą intensywnością wyróżników: piekący (dla zapachu) oraz gorzki i posmak (dla smaku), w porównaniu z ekstrudatami EFW. Ekstrudaty EFW otrzymano z surowca o niższej zawartości składników mineralnych (0,98 s.m.). Na intensywność wyróżnika zapachu prażony, który uzyskał najwyższe noty w ekstrudatach wytworzonych z zastosowaniem zakwasu L mogła natomiast wpłynąć temperatura fermentacji, która w tej metodzie była najwyższa. Wzrost temperatury fermentacji uwydatniał również zapach prażony w zakwasach fermentowanych z *Lactobacillus brevis* [Katina i in., 2006]. Niskie wartości wyróżnika prażonych ekstrudatów EFB mogą wynikać z obecności w zakwasie drożdży piekarskich, które wykazują duże zapotrzebowanie na aminokwasy, a tym samym koncentracja prekursorów zapachu mogła być niższa w porównaniu do pozostałych prób [Katina i in., 2006]. Profil zapachowy ekstrudatów EFW był najbardziej zbliżony do ekstrudatów EFL, z wyjątkiem wyróżników piekący i świeży. Ekstrudaty wytworzone z WMŻ charakteryzowały się łagodniejszym smakiem gorzkim, kwaśnym oraz posmakiem w porównaniu z pozostałymi produktami. Intensywność wyróżnika zapachu chlebowy oraz

ogólna pożądalność produktu były najwyższe dla ekstrudatów EFW i EFL. Najniżej oceniono ekstrudaty wytworzone z zastosowaniem zakwasu B (EFB).

Przeprowadzona ocena sensoryczna wykazała, że możliwe jest otrzymanie produktu o dobrej jakości sensorycznej z produktów przemiału ziarna żyta o wysokiej zawartości błonnika pokarmowego i lignanów przy zastosowaniu fermentacji wieloetapowej oraz ekstruzji metodą dwukrotną.

Wnioski

1. Połączone procesy fermentacji i ekstruzji umożliwiają otrzymanie z produktów przemiału ziarna żyta ekstrudatów o wysokiej jakości sensorycznej.
2. Proces fermentacji mlekowej przed ekstruzją wpłynął na poprawę takich cech jakościowych ekstrudatów jak: współczynnik ekspansji, kruchość i przełom, spulchnienie i porowatość.
3. Czas fermentacji oraz rodzaj zastosowanej mikroflory warunkują kształtowanie w ekstrudatach wyróżników takich jak prażony, słodowy, chlebowy, charakterystycznych dla pieczywa.
4. Wysoka zawartość błonnika i lignanów nie wpłynęła niekorzystnie na cechy sensoryczne otrzymanych ekstrudatów żytnich.

Literatura

Albertazzi P., Purdie D.W., The nature and utility of the phytoestrogens - a review of the evidence. *Maturitas*, 2002, 42, 173-185.

Ambroziak Z., *Piekarstwo i ciastkarstwo*, Wydanie I, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1988.

Anderson J.W., Hanna T.J., Peng X., Kryscio R.J., Whole grain foods and heart disease risk. *Journal of the American College of Nutrition*, 2000, 19, 291-299.

Andersson R., Fransson G., Tietjen M., Åman P., Content and molecular-weight distribution of dietary fiber components in whole-grain rye flour and bread. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57, 2004-2008.

Barylko-Pikielna N., *Sensoryczna analiza żywności*. W: Barylko-Pikielna N. i Gawęcki J. (red.), *Zmysły a jakość żywności i żywienia*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, 2007, 143-167.

Barylko-Pikielna N., Matuszewska I., *Sensoryczne badania żywności*, Wydanie I, Wydawnictwo Naukowe Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, Kraków, 2009.

Bondia-Pons I., Aura A-M., Vuorela S., Kolehmainen M., Mykkänen H., Poutanen K., Rye phenolics in nutrition and health. *Journal of Cereal Science*, 2009, 49, 323-336.

Boskov-Hansen H., Rasmussen C.V., Bach Knudsen K.E., Hansen A., Effects of genotype and harvest year on contents and composition of dietary fibre in rye (*Secale cereale* L) grain. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2003, 83, 76-85.

- Brandt M.J., Sourdough products for convenient use in baking. *Food Microbiology*, 2007, 24, 161-164.
- Bredie W.L.P., Hassell G.M., Guy R.C.E., Mottram D.S., Aroma characteristics of extruded wheat flour and wheat starch containing added cysteine and reducing sugars. *Journal of Cereal Science*, 1997, 25, 57-63.
- Cayot N., Sensory quality of traditional foods. *Food Chemistry*, 2007, 101, 154-162.
- Ceglińska A., Zbożopochodne produkty u progu XXI wieku. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 2002, 5, 19-22.
- Cornwell T., Cohick W., Raskin I., Dietary phytoestrogens and health. *Phytochemistry*, 2004, 65, 995-1016.
- Duncan A.M., Phipps W.R., Kurzer M.S., Phyto-estrogens. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology and Metabolism*, 2003, 17, 253-271.
- Gąsiorowski H., Żyto chemia i technologia, Wydanie I, Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 1994.
- Guy R., Extrusion cooking: Technologies and applications, Wydanie I, Woodhead Publishing, Cambridge, 2001.
- Hansen A., Schieberle P., Generation of aroma compounds during sourdough fermentation: applied and fundamental aspects. *Trends in Food Science & Technology*, 2005, 16, 85-94.
- Heiniö R.-L., Katina K., Wilhelmson A., Myllymäki O., Rajamäki T., Latva-Kala K., Liukkonen K.-H., Poutanen K., Relationship between sensory perception and flavour-active volatile compounds of germinated, sourdough fermented and native rye following the extrusion process. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 2003a, 36, 533-545.
- Heiniö R.-L., Liukkonen K.-H., Katina K., Myllymäki O., Poutanen K., Milling fractionation of rye produces different sensory profiles of both flour and bread. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 2003b, 36, 577-583.
- Jasińska I., Waszkowiak K., Makowska A., Michniewicz J., Fitoestrogeny. W: Czapski J. i Górecka D. (red.), *Żywność prozdrowotna: składniki i technologia*. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, 2014, 150-164.
- Jasińska I., Badania nad wykorzystaniem produktów przemiału ziarna żyta do wytwarzania wyrobów o zwiększonej zawartości składników prozdrowotnych. Praca doktorska, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, 2011.
- Jasińska I., Kołodziejczyk P., Michniewicz J., Charakterystyka i wykorzystanie produktów przemiału ziarna żyta o zwiększonej zawartości wybranych składników prozdrowotnych do produkcji ekstrudatów. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 2009, 1, 16-22.
- Jasińska-Kuligowska I., Kuligowski M., Kołodziejczyk P., Michniewicz J., Wpływ procesów fermentacyjnych, ekstruzji i wypieku na zawartość fruktanów w produktach żytnich. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 5 (90), 129-141.

- Karppinen S., Myllymäki O., Forssell P., Poutanen K. Fructan content of rye and rye products. *Cereal Chemistry*, 2003, 80, 168-171.
- Katina K., Arendt E., Liukkonen K.-H., Autio K., Flander L., Poutanen K., Potential of sourdough for healthier cereal products. *Trends in Food Science & Technology*, 2005, 16, 104-112.
- Katina K., Heiniö R.-L., Autio K., Poutanen K., Optimization of sourdough process for improved sensory profile and texture of wheat bread. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 2006, 39, 1189-1202.
- Kirchhoff, E.K., Charakterisierung von Schlüsselaromastoffen in Roggenbrot-Untersuchungen zum Einfluss des Herstellungsverfahrens und der Teigrezeptur. Doctoral Thesis, Faculty of Chemistry, Technical University, Munich 2000.
- Kujala T., Rye: nutrition, health and functionality, Wydanie I, Nordic Rye Research Group, Helsinki, 2000.
- Landete J.M., Plant and mammalian lignans: A review of source, intake, metabolism, intestinal bacteria and health. *Food Research International*, 2012, 46, 410-424.
- Liu R.H., Whole grain phytochemicals and health. *Journal of Cereal Science*, 2007, 46, 207-219.
- Lof M., Weiderpass E., Epidemiologic evidence suggests that dietary phytoestrogen intake is associated with reduced risk of breast, endometrial, and prostate cancers. *Nutrition Research*, 2006, 26, 609-619.
- Mazurkiewicz J., Gustaw W., Mleko S., Achremowicz B., Tekstura ekstrudatów o podwyższonej zawartości surowców owsianych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, 4 (37), 86-96.
- Michalska A., Ceglińska A., Zieliński H., Bioactive compounds in rye flours with different extraction rates. *European Food Research and Technology*, 2007, 225, 545-551.
- Michniewicz J., Pentozany w technologii zbóż. *Roczniki AR w Poznaniu*, 1955, 261, 70.
- Milder I.E.J., Arts I.C.W., van de Putte B., Venema D.P., Hollman P.C.H., Lignan contents of Dutch plant foods: a database including lariciresinol, pinoresinol, secoisolariciresinol and matairesinol. *British Journal of Nutrition*, 2005, 93, 393-402.
- Peñalvo J.L., Haajanen K.M., Botting N., Adlercreutz H., Quantification of lignans in food using isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53, 9342-9347.
- Piekut M., Konsumpcja pieczywa w polskich gospodarstwach domowych. *Przegląd Piekarsko Cukierniczy*, 2008, 7, 16-18.
- Rzedzicki Z., Zarzycki P., Badania procesu ekstruzji mieszanin z udziałem lędwianu i razówki owsianej. *Acta Agrophysica*, 2005, 6 (2), 515-528.

Seibel W., Steller K., Qualitätsbeurteilung von getreideextrudaten nach einem 5-punkteschema. Getreide, Mehl und Brot, 1984, 12, 375-379.

Smeds A.I., Jauhiainen L., Tuomola E., Peltonen-Sainio P., Characterization of Variation in the Lignan Content and Composition of Winter Rye, Spring Wheat, and Spring Oat. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57, 5837-5842.

Sobota A., Rzedzicki Z., Badania nad technologią ekstruzji dwuślimakowej ekstrudatów z udziałem otrąb pszennych. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E Agricultura, 2004, 59 (1), 303-313.

Stampanoni Ch.R., Ujednolicenie słownictwa sensorycznego, definicje wyróżników smakowości. Przemysł Spożywczy, 1998, 4, 36-39.

MAGDALENA BIESIADECKA

Zakład Genetyki

Pozawydziałowy Zamiejscowy Instytut Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych

Uniwersytet Rzeszowski

biesiadeckamagdalen@gmail.com

BARBARA DRYGAŚ

Katedra Technologii Bioenergetycznych

Wydział Biologiczno – Rolniczy

Uniwersytet Rzeszowski

barbara.drygas.ur@gmail.com

ZMIANA SZYBKOŚCI PRZYROSTU BIOMASY I ANALIZA ZAWARTOŚCI BIAŁKA W WYBRANYCH SZCZEPACH SUCHYCH DROŻDŻY PIWNYCH

Streszczenie

Saccharomyces cerevisiae oraz *Saccharomyces pastorianus (calsbergensis)* to gatunki drożdży wykorzystywanych w procesach górnej i dolnej fermentacji do koncernowego i rzemieślniczego warzenia piwa. Podczas procesu fermentacji z cukrów prostych powstaje alkohol oraz dwutlenek węgla, na skutek specyficznego rozdysponowania przez drożdże zasobów (efekt Crabtree). Mimo że proces fermentacji dla drożdży jest niekorzystny energetycznie w porównaniu z oddychaniem tlenowym, jego efektywność jest od lat sprawdzana i testowana na potrzeby przemysłu spirytusowego, winiarskiego i piwowarskiego.

Celem pracy była analiza ilościowa białka zawartego w 24 szczepach zliofilizowanych drożdży oraz porównanie z profilem białkowym drożdży laboratoryjnych dostępnym w literaturze. Zanalizowano również maksymalne tempo wzrostu dla kolekcji drożdży w różnych stężeniach glukozy.

Słowa kluczowe: drożdże, białko, efekt Crabtree, maksymalne tempo wzrostu

Wprowadzenie

Drożdże są przedstawicielami królestwa *Fungi* z klasy *Saccharomycetes* powszechnie znajdującymi zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Ze względu na możliwość produkcji alkoholu etylowego, wykorzystywane są w przemyśle spożywczym (np. drożdże piekarnicze), szczególnie zaś fermentacyjnym (drożdże winiarskie, gorzelnicze, piwowarskie) oraz w przemyśle farmaceutycznym. Mieszaniny alkoholi są również stosowane do napędzania pojazdów silnikowych (biopaliwa). Ze względu na możliwość namnożenia bogatej w białko, minerały i witaminy z grupy B biomasy w krótkim czasie, wyciąg z drożdży oraz produkty metabolizmu znalazły zastosowanie w produkcji kosmetyków.

Najczęściej wykorzystywanymi gatunkami w produkcji znanego od tysięcy lat piwa (Mezopotamia 4000 l.p.n.e.) są *Saccharomyces cerevisiae*, wśród których znajdują się

szczepu górnej fermentacji "ale" i dolnej fermentacji "lager" oraz *Saccharomyces pastorianus (calsbergensis)*, drożdże dolnej fermentacji używane wyłącznie przy warzeniu piwa typu "lager" [Vogel, 2008; Mark, 2011]. Gatunki te różnią się zakresem optymalnej temperatury w której prowadzą fermentację brzezki. Drożdże "ale" preferują temperatury wyższe (15-20°C), natomiast "lager" niższe (4-10°C). Różny jest także zasadniczy czas pierwszej fermentacji, okres leżakowania, profil smakowy oraz procent nagazowania piwa. Przyczyn w różnicach w sposobie fermentacji oraz preferencji drożdży upatruje się w stopniu agregacji komórek, pochodzeniu danych szczepów oraz możliwościach metabolicznych fermentacji różnych cukrów [Vogel, 2008].

Badania nad drożdżami zapoczątkował, uznany za "ojca mikrobiologii", Ludwik Pasteur, który w 1876r. opublikował wyniki swoich badań w pracy "*Etudes sur la Bière*" czyli "studia nad piwem", dając tym podwaliny nie tylko dla przemysłu spirytusowego ale i dla całej mikrobiologii [Pasteur, 1876]. Obecnie w dalszym ciągu prowadzi się wiele eksperymentów na drożdżach. Mają one na celu m. in. poznanie uniwersalnych praw rządzących genetyką (gdzie drożdże pełnią funkcję organizmów modelowych), z kolei badania nad skomplikowanym metabolizmem drożdży pozwalają na wprowadzenie technicznych udoskonaleń i poprawę produkcji alkoholu lub przyrostu biomasy drożdżowej [Nelis i De Leenheer, 1991; Botstein i in., 1997], w zależności od tego, który produkt jest pożądanym.

Proces fermentacji bazuje na zdolności metabolicznej drożdży do konwersji cukrów prostych do etanolu oraz dwutlenku węgla, przy czym najwyższą efektywność procesu uzyskuje się w warunkach beztlenowych oraz przy wysokim początkowym stężeniu cukru. Proces ten jest energetycznie mniej korzystny dla komórki w stosunku do oddychania tlenowego, podczas którego generowanych jest więcej cząsteczek ATP, jednak w warunkach beztlenowych jest sposobem na odtworzenie ATP (fosforylację ADP), gdzie produkty rozkładu cukrów (glikolizy) pełnią równoczesną rolę donorów i akceptorów wodoru, a efektem procesu jest w przypadku drożdży etanol i dwutlenek węgla (dla porównania, dla bakterii np. *Lactobacillus lactis* jest to kwas mlekowy) [De Deken, 1966; Schlegel, 2005]. Interesujący z punktu widzenia browarników oraz producentów drożdży jest efekt Crabtree, który polega na przeprowadzaniu przez drożdże fermentacji mimo obecności tlenu, powyżej granicznego stężenia glukozy rzędu dziesiętnych procent zależnie od szczepu [Pfeiffer i Morley, 2014]. Korzystne skutki tego efektu obserwują między innymi producenci piwa, ponieważ przez drożdże wykorzystywane są niemal całe dostępne zasoby cukru do produkcji etanolu, nie zaś do produkcji biomasy drożdżowej, na której zależy z kolei producentom drożdży.

Zależność przyrostu biomasy i efektywność fermentacji jest wypadkową kilku czynników, takich jak jakościowa oraz ilościowa zawartość cukrów, mikroelementów oraz aminokwasów w pożywce, temperatura i pH. Najważniejszym czynnikiem jest jednak informacja genetyczna zapisana w DNA oraz profil białkowy [Arroyo-Lopez i in., 2009; Borowiak, 2009; Liebermeister, 2014]. Białka stanowiące wysoki udział w suchej masie drożdży, nawet do 50%, są bardzo zróżnicowane, dlatego proteom odzwierciedla fizjologię, strukturę oraz zdolność metaboliczną komórek drożdżowych. Wśród najważniejszych grup białek opisanych na mapach profilu białkowego są między innymi proteiny związane z ekspresją informacji genetycznej (translacją, transkrypcją), procesami fałdowania

strukturalnych białek oraz metabolizmem, w tym biosyntezą czy energetyką komórki [Liebermeister, 2014].

Badania opisane w dostępnej literaturze wskazują na znaczące dysproporcje w produkcji różnych białek w zależności od warunków środowiska. Porównywany profil białek uczestniczących w przetwarzaniu informacji genetycznej na szczepie laboratoryjnym *Saccharomyces cerevisiae*, hodowany w YPD (Yeast extract Peptone Dextrose) z 2% glukozą wykazuje zwiększoną ekspresję genów białek rybosomalnych (np. RLP19B) oraz polimerazy RNA w porównaniu do hodowli w minimalnym medium. U drożdży hodowanych w podłożu uboższym zaobserwowano natomiast podwyższone stężenie białek syntezy tRNA [Liebermeister, 2014]. Wśród białek metabolizmu w pożywce wzbogaconej wyższy udział mają proteiny związane z glikolizą (gen PYK), jak np. kinaza pirogronianowa, czyli jeden z ważniejszych enzymów uczestniczących w oddychaniu komórkowym oraz fermentacji glukozy. Wyższe stężenie dekarboksylazy pirogronianowej dla hodowli w podłożu wzbogaconym wskazuje na ukierunkowanie metabolizmu na drogę fermentacji, czego bezpośrednim potwierdzeniem jest zmniejszona ilość białek związanych z fosforylacją oksydacyjną (oddychaniem tlenowym), której wysokie stężenie obserwuje się z kolei dla próby z medium ubogim w glukozę. Dodatkowo, znacznie wyższy stosunek białek syntezy tłuszczów i steroli oraz enzymów metabolizmu aminokwasów w przypadku hodowli w medium ubogim świadczy o dużej plastyczności metabolizmu zależnie od warunków środowiska [Liebermeister, 2014].

Celem pracy było oszacowanie zmiany szybkości przyrostu biomasy (wyznaczenie maksymalnego tempa wzrostu) w zależności od stężenia użytego cukru oraz analiza określenie ilości białka w 24 szczepach suchych drożdży piwnych.

Material i metody

W pracy wykonano pomiary ilości białka dla 24 szczepów drożdży *Saccharomyces cerevisiae* komercyjnie wykorzystywanych oraz zestawiono procentową zawartość białka z tempem przyrostu biomasy w czasie dla różnych stężeń glukozy.

Wykorzystano 24 szczepy komercyjnych drożdży piwnych sześciu różnych firm działających na rynku browarniczym: Lallemand, Fermentis, Mauribrew, Gozdawa, Mangrove Jack's, Brewferm oznaczonych w tabeli nr 1 małymi literami od a do f (uporządkowanie losowe). Celem pracy jest zobrazowanie problemu, w związku z tym nazwy szczepów zastąpiono cyframi od 1 do 24.

Tabela 1. Szczepy drożdży piwnych wykorzystane w analizach

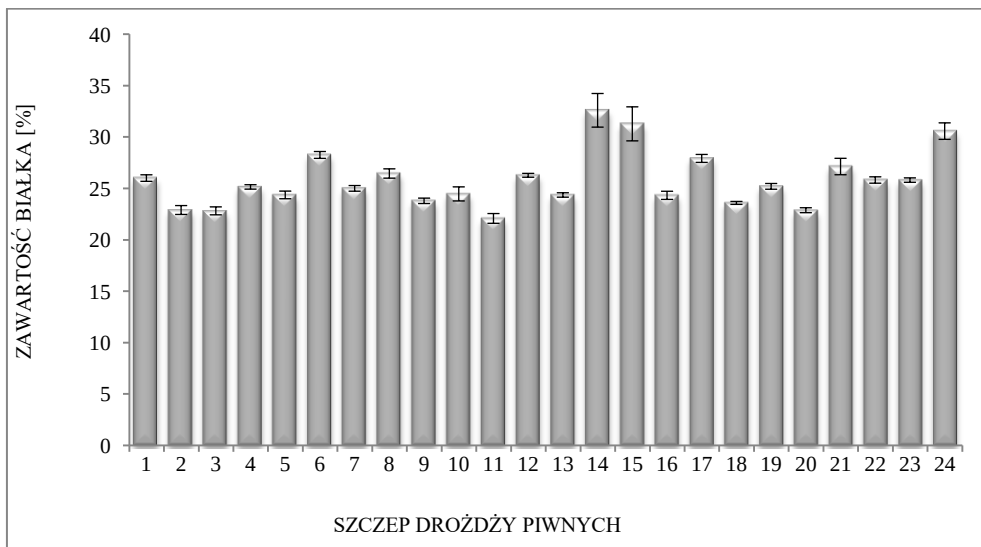
nr szczepu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
firma	A	a	a	b	B	b	b	b	b	b	c	C
ale(A) lager(L)	A	A	A	L	A	A	A	L	A	A	A	A
nr szczepu	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
firma	C	d	d	d	D	d	d	e	e	f	f	f
ale(A) lager(L)	A	A	A	L	A	A	A	L	A	A	L	A

Suchą masę drożdży (0,1g - dla każdego pomiaru) poddano analizie elementarnej w analizatorze CHN w celu określenia zawartości azotu. Metoda polega na oznaczeniu zawartości azotu na detektorze termoprzewodnościowym po uprzedniej redukcji tlenków azotu i wymieszaniu z helem. Uzyskane wyniki przeliczono na zawartość białka. Analizy wykonano w trzech niezależnych powtórzeniach a wyniki uśredniono.

Pomiar maksymalnego tempa wzrostu (*maximum growth rate*, MGR) wykonano dla 36-godzinnej kultury drożdży prowadzonej w YPD (*Yeast extract Peptone Dextrose*) - pożywce zawierającej ekstrakt drożdżowy, pepton, glukozę 2-4%. Kultura założona była w 3ml YPD z 0,05g drożdży suchych pobranych z komercyjnie dostępnych saszetek, rozcieńczenie pomiarowe drożdży stanowiło 2 μ l w 150 μ l medium. Pomiaru wykonywano na czytniku mikropłytek Thermoscientific, wykorzystując płytki 96-dołkowe wypełnione YPD z 2% oraz 4% glukozą. Pomiar prowadzono przy długości fali $\lambda=600\text{nm}$, inkubacji w 30°C oraz przy ciągłym mieszaniu przez minutę przy 600rpm. Zestawiano dane przyrostu gęstości optycznej w czasie, uwzględniając próbę ślepą (wartość OD medium). Punkty pomiarowe do dalszej analizy wybrano z zakresu 0,2 do 0,5 dla każdego szczepu oraz logarytmowano dziesiętnie. Następnie obliczono R^2 oraz MGR (którą wyznacza B, czyli tangens α nachylenia kąta). Pomiaru oraz obliczenia przyrostu gęstości drożdży w czasie prowadzone były w trzech niezależnych powtórzeniach, uzyskane wyniki maksymalnego tempa wzrostu uśredniono.

Wyniki i dyskusja

Zawartość białka w suchych drożdżach piwnych mieści się w zakresie 21-34% zależnie od analizowanego szczepu. Procentową zawartość białka w badanych szczepach drożdży piwnych gatunku *Saccharomyces cerevisiae* zestawiono graficznie na rysunku 1.



Rysunek 1. Uśredniona zawartość białka w suchych drożdżach piwnych

Błędy standardowe średnich to: maksymalny 1,656% dla szczepu 15, minimalny 0,143% dla szczepu 18. Pozostałe wartości standardowego błędu średniej znajdują się w powyższym przedziale.

Przeprowadzono test istotności średniej, gdzie:

H_0 - średnia ilości białka dla badanych szczepów jest różna od średniej z wszystkich pomiarów dla całej grupy badanej.

$$H_1 \neq H_0 \text{ dla } \alpha=0,1 \text{ (90\%), } P(|Z| \geq Z\alpha) = \alpha$$

$$Z = \frac{\bar{x} - \mu}{\delta} \times \sqrt{n}$$

gdzie:

$\bar{X}$ - średnia ze wszystkich pomiarów dla wszystkich szczepów (25,151 % białka)

$\bar{x}$ - średnia każdego szczepu

δ - odchylenie standardowe

n - liczba pomiarów ($n=3$)

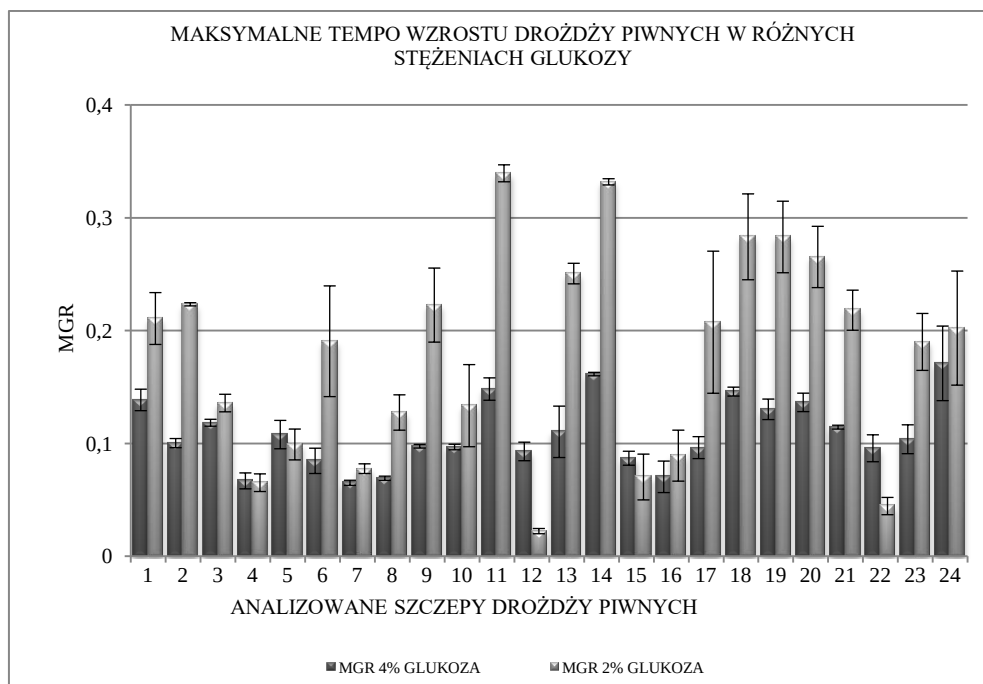
$Z\alpha=1,64$

Wynikiem testu istotności średniej dla $\alpha=0,1$ potwierdzono hipotezę zerową, której założeniem były odmienne ilości białka dla różnych szczepów. Różnice pomiędzy procentową zawartością białka w różnych szczepach drożdży suchych potwierdzono statystycznie.

Rozkład zawartości białka dla analizowanych szczepów drożdży suchych (dla puli 72 pomiarów przed uśrednieniem dla każdego szczepu) wskazuje, że 25-26% masy białkowej występuje najliczniej, adekwatnie 16-17 razy. Odpowiednio niższą częstość odnotowano dla 24% oraz 27% białka (9 - 10 pomiarów), natomiast najniższą frekwencję wykazano dla 33% oraz 22% masy proteinowej (odpowiednio po 2 punkty pomiarowe). Rozkład częstości białka miał kształt krzywej dzwonowej (rozkład Gaussa), natomiast mediana pomiarów procentowych białka równa jest 25.

Wysokie stężenia białka nie są charakterystyczne dla typu prowadzonej przez drożdże fermentacji ("ale"/"lager"), ponieważ odnotowane zostały zarówno dla szczepów górnej jak i dolnej fermentacji.

Uśrednione wyniki maksymalnego tempa wzrostu przedstawiono na rys. 2, dodatkowo uwzględniając błędy standardowe średniej dla każdego szczepu osobno. Zaobserwowano niższy rozrzut średnich MGR dla glukozy 4% (MGR średnie dla wszystkich szczepów w 4% glukozie to 0,113%, mediana 0,111) oraz duże zróżnicowanie przyrostu biomasy w czasie dla glukozy 2% (MGR średnie dla wszystkich szczepów w 2% glukozie 0,182, mediana 0,179). Dla YPD z 2% glukozą błąd ten mieścił się w zakresie od 0,0014 (szczep 2) do 0,0629 (szczep 17). Dla YPD z 4% glukozą błąd standardowy średniej mieścił się w przedziale od 0,0156 (szczep 14) do 0,0331 (szczep 24).



Rysunek 2. Maksymalne tempo wzrostu (MGR) dla 24 szczepów drożdży piwnych w YPD z 2% i 4% glukozy

Wykonano również test istotności średniej w którym:

H_0 -uśrednione maksymalne tempo wzrostu (dla każdego szczepu) w YPD i 2% glukozie nie różni się od maksymalnego tempa wzrostu w YPD 4% glukozy.

H_1 - maksymalne tempo wzrostu różni się dla stężeń glukozy w YPD.

$$H_1 \neq H_0, \alpha=0,01 \text{ (99\%)}, P(|Z| \geq Z\alpha) = \alpha, Z = \frac{\bar{x} - \bar{X}}{\delta} \times \sqrt{n}$$

gdzie:

$\bar{x}_{(1...n)}$ - średnie MGR szczepu w 2% glukozie

$\bar{X}_{(1...n)}$ - średnie MGR szczepu w 4% glukozie

n- liczba pomiarów (n=3)

$Z\alpha=2,56$

Tabela 2. Dane oraz obliczenia do testu istotności średniej dla maksymalnego tempa wzrostu w 2% i 4% glukozie

Szczep	X (YPD 2%)	X (YPD4%)	δ (2%)	$Z=(x-X)/\delta \times \sqrt{n}$
1	0,2108	0,1386	0,0325	3,8448
2	0,2234	0,1004	0,0020	104,3143
3	0,1359	0,1184	0,0110	2,7437
4	0,0652	0,0669	0,0111	-0,2510
5	0,0992	0,1079	0,0194	-0,7826
6	0,1906	0,0846	0,0694	2,6462
7	0,0777	0,0652	0,0061	3,5720
8	0,1275	0,0692	0,0221	4,5624
9	0,2227	0,0976	0,0464	4,6678
10	0,1336	0,0969	0,0515	1,2340
11	0,3395	0,1483	0,0106	31,1513
12	0,0223	0,0930	0,0033	-36,9706
13	0,2507	0,1104	0,0129	18,8286
14	0,3320	0,1616	0,0039	75,6198
15	0,0703	0,0870	0,0287	-1,0044
16	0,0893	0,0705	0,0392	0,8304
17	0,2076	0,0964	0,1091	1,7655
18	0,2832	0,1461	0,0659	3,6049
19	0,2831	0,1303	0,0549	4,8166
20	0,2654	0,1365	0,0471	4,7456
21	0,2182	0,1145	0,0308	5,8320
22	0,0445	0,0958	0,0133	-6,6911
23	0,1901	0,1038	0,0437	3,4178
24	0,2024	0,1711	0,0876	0,6184

Dane z tabeli 2, przy podanym poziomie istotności $\alpha=0,01$ (99%), nie potwierdzają jednoznacznie założeń hipotezy zerowej. Można stwierdzić jednak występowanie statystycznie istotnych różnic dla kilkunastu szczepów pomiędzy tempem wzrostu w glukozie o stężeniu 2% i 4%. Zarówno zawartość białka jak i tempo wzrostu drożdży nie jest zależne od prowadzonego typu fermentacji "ale" czy lager". Analiza korelacji ilości białka i maksymalnego tempa wzrostu przy YPD 2% i 4% glukozy dla wszystkich analizowanych szczepów, nie wykazała zależności ($R^2 = 0,050$). Przeanalizowane dane

sugerują, iż możliwa jest ilościowa dysproporcja białek, jak w przypadku pracy Liebermeister'a [2014], w której zobrażowano profil białkowy drożdży dla podłoża bogatszego YPD oraz uboższego – SD (podłoże minimalne z aminokwasami, glukozą oraz źródłem azotu). Prawdopodobnie w eksperymencie obserwowano wydajniejszą produkcję białek związanych z procesem fermentacji oraz hamowaniem innych procesów metabolicznych, co tłumaczyłoby wolny wzrost na podłożu zasobnym w glukozę. Pomiar maksymalnego tempa wzrostu wskazuje na różnice w rozdysponowaniu zasobów, ujawnia się efekt Crabtree dla obu stężeń cukru, ale w przypadku 4% glukozy zostaje znacząco obniżone tempo wzrostu, co prawdopodobnie wynika z prowadzenia przez drożdże innej strategii metabolicznej skierowanej głównie na produkcję etanolu a nie przyrost biomasy. Badania profilu białkowego drożdży mogą istotnie zmienić obecny stan wiedzy na temat plastyczności metabolicznej drożdży piwnych, dlatego eksperymenty będą kontynuowane z wykorzystaniem nowych metod analitycznych, które umożliwią nie tylko poznanie ilościowej zawartości białka w komórkach, ale i jego składu jakościowego. Poznanie pełnego profilu białkowego dla różnych faz wzrostu stężeń wyjściowych cukrów i innych surowców jest szansą na pełne zrozumienie metabolizmu drożdży i wykorzystanie wiedzy w przemyśle.

Wnioski

Przeprowadzone badania na wybranych 24 szczepach suchych drożdży piwnych gatunku *Saccharomyces cerevisiae* wskazują na:

1. Istotne statystycznie różnice w procentowej zawartości białka w poszczególnych szczepach.
2. Różnice w maksymalnym tempie wzrostu tych szczepów w obrębie tego samego stężenia glukozy i w różnych stężeniach cukru.
3. Brak korelacji pomiędzy tempem przyrostu biomasy a procentową zawartością białka w komórce.

Podziękowania dla Piotra Kowalskiego ze sklepu "ALE PIWO" za udostępnienie badanego materiału.

Literatura

Arroyo-López F. N., Orlic S., Querol A., Barrio E., Effects of temperature, pH and sugar contentration on the growth parameters of *Saccharomyces cerevisiae*, *S. kurdiazevii* and their interspecific hybrid. International Journal of Food Microbiology, 2009, 131(2-3), 120-127.

Borowiak D., Komputerowo wspomagane sterowanie eksperymentem biotechnologicznym. Pomiary Automatyka Robotyka, 2009, 2, 12-15.

Botstein D., Chervitz S. A., Cherry J. M., Yeast as a Model Organisms. Science, 1997, 277 (5330), 1259-1260.

De Deken R. H., The Crabtree Effect: A Regulatory System in Yeast. Microbiology, 1966, 44, 149-156.

Liebermeister W., Noorb E., Flamholz A., David D., Bernhardt J., Milo R., Visual account of protein investment in cellular functions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111 (23), 8488-8493.

Mark J. J., Beer in the ancient world, 2011 (<http://www.ancient.eu/article/223/>).

Nelis J. H., De Leenheer A. P., Microbial sources of carotenoid pigments used in foods and feeds. *Journal of Applied Bacteriology*, 1991, 70 (3), 181-274.

Pasteur L., *Études sur la Bière*, Masson Et Editeur. Paris. Libraires de L'Académie de médecine, Tom 5, 1876.

Pfeiffer T., Morley A., An evolutionary perspective on the Crabtree effect. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 2014, 1 (17), 1-6.

Schlegel H. G., *Mikrobiologia ogólna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.

Vogel W., *Piwo warzone w domu*, Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa, 2008.

MICHAŁ PIĄTEK¹, ŁUKASZ MASEWICZ²,
MIROŚŁAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK¹, KATARZYNA PERS²,
HANNA MARIA BARANOWSKA²

¹*Instytut Technologii Mięsa*

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

piatek@up.poznan.pl

²*Katedra Fizyki i Biofizyki*

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,

ANALIZA JAKOŚCI PASZTETÓW MIĘSNYCH Z UDZIAŁEM SUSZONYCH SKWAREK WIEPRZOWYCH

Streszczenie

Wykorzystanie surowców ubocznych powstających w trakcie procesów produkcyjnych w przemyśle spożywczym jest nowym wyzwaniem. Podjęto próbę wykorzystania suszonych skwarek wieprzowych jako dodatkowego źródła białka w produktach typu wędlina podrobowa. W pracy przedstawiono wyniki badań wieprzowych wędlin podrobowych o zwiększonej zawartości białka. Zastosowano 5%, 10% i 15% wymianę mięsa na suszone skwarki wieprzowe. Analizowano podstawowy skład chemiczny, parametry tekstury, barwę oraz parametry charakteryzujące wiązanie wody w tych produktach. Stwierdzono, że wykorzystanie suszonych skwarek wieprzowych jako zamiennika części mięsa w wyrobach podrobowych podwyższa zawartość białka i nie zmienia zawartości tłuszczu. Skwarki wieprzowe zmieniają parametry tekstury. Jest to związane z ograniczeniem ilości wody niezwiązanej w układzie. Badania na poziomie molekularnym wykazały, że suszone skwarki wieprzowe pełnią rolę absorbenta wody. Wskazują na to wyniki pomiarów czasów relaksacji.

Słowa kluczowe: aktywność wody, czasy relaksacji, suszone skwarki wieprzowe, tekstura, wędliny podrobowe

Wprowadzenie

Produkty mięsne odgrywają ważną rolę w diecie. Są głównym źródłem białka zwierzęcego. Zawartość tego zależy od gatunku i stopnia odtuszczenia zwierzęcia. W mięsie wieprzowym najbardziej wyraźny jest związek między zawartością białka i tłuszczu. Mięso tłuste charakteryzuje się najmniejszą zawartością białka. Do produkcji wędlin podrobowych wieprzowych wykorzystuje się mięso o dużej zawartości tłuszczu oraz niskiej zawartości białka. Oczekiwania konsumenckie obecnie koncentrują się wokół żywności poprawiającej status zdrowotny. W produktach mięsnych, które spełniają takie wymogi często stosuje się dodatek błonników [Baranowska i in., 2007; Rezler i in., 2007] jako zamienników recepturowych części tłuszczu zwierzęcego. Innym zabiegiem jest zamiana części tłuszczu zwierzęcego na utwardzony tłuszcz roślinny [Baranowska, 2009; Baranowska, 2011]. Jak

wykazały badania, produkty takie, pomimo redukcji ilości tłuszczu zwierzęcego, nie charakteryzują się wzrostem zawartości białka. Podjęto próbę zmiany receptury produktów podrobowych wprowadzając zamiennik mięsa, który spowoduje wzrost zawartości białka w produkcie. Jako substytut części mięsa wieprzowego wykorzystano produkt uboczny powstający w procesie wytopu smalcu wieprzowego jakim są skwarki wieprzowe.

Celem pracy była analiza wpływu wymiany części mięsa w składzie surowcowym wędliny podrobowej typu pasztet na białko w postaci suszonych skwarek wieprzowych.

Material i metody

Material badawczy

Materiał badawczy stanowiły wędliny wieprzowe podrobowe typu pasztetowa, w których część mięsa wymieniano na białko w postaci suszonych skwarek wieprzowych. Próbą odniesienia były wyroby o tradycyjnej recepturze (K). W wariantach I, II oraz III wymieniono odpowiednio 5%, 10% i 15% mięsa. W tabeli 1 przedstawiono skład recepturowy poszczególnych wariantów doświadczenia.

Tabela 1. Skład recepturowy pasztetów

	Warianty			
	K (g/100g)	I (g/100g)	II (g/100g)	III(g/100g)
Mięso	39,02	37,07	35,12	33,17
Bulion	26,60	26,60	26,60	26,60
Tłuszcz	17,74	17,74	17,74	17,74
Wątroba	14,19	14,19	14,19	14,19
Skwarki	0,00	1,95	3,90	5,85
Przyprawy	2,45	2,45	2,45	2,45

Pasztety wyprodukowano z mięsa wieprzowego klasy IIA i IIB oraz tłuszczu drobnego wieprzowego. Składniki te poddawano obróbce termicznej gotując w wodzie do miękkości. Przygotowany surowiec został wstępnie rozdrobniony w wilku przy użyciu siatki o średnicy 3mm. Następnie wszystkie składniki recepturowe oprócz wątroby umieszczano w misie kutra i kutrowano do uzyskania homogennej masy. Jako ostatni składnik dodawano wątrobę wieprzową w postaci uprzednio wykutrowanej masy. Kontynuowano rozdrabnianie do uzyskania jednolitej masy. Tak przygotowany farsz nadziewano w osłonki barierowe i parzono do uzyskania w centrum geometrycznym batonu 85°C. Pasztety przechowywano w warunkach chłodniczych do następnego dnia. Po tym czasie prowadzono badania. W gotowych pasztetach oznaczono zawartość białka metodą Kjeldahla [PN 75/A-04018], zawartość tłuszczu metodą Soxhlet'a [PN ISO 1444 2000], ogólną zawartość wody metodą suszenia [PN ISO 1442 2000], oraz barwę w systemie CIELab (L*a*b*). Wszystkie oznaczenia wykonano w dziewięciu powtórzeniach, obliczono wartości średnie i odchylenia standardowe od wartości średniej.

Metodyka analizy tekstury

Oznaczanie tekstury wyrobów mięsnych przeprowadzono stosując analizator tekstury Stable Micro Systems wraz z oprogramowaniem komputerowym. Do oceny smarowności użyto przystawkę typu: HDP/SR tej samej firmy. Przystawka składa się z dwóch elementów, naczynia do którego nakłada się badaną substancję i trzpienia pomiarowego w kształcie stożka. Trzpień pracuje zagłębiając się w badane medium z prędkością $1,67\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Z otrzymanego wykresu siła-czas obliczane są 4 parametry charakteryzujące teksturę: siła penetracji (N), praca penetracji (N·s), adhezja (N), praca adhezji (N·s) [Bourne, 1982]. Wszystkie pomiary przeprowadzono w 15 powtórzeniach. Obliczano wartości średnie i odchylenie standardowe od wartości średniej.

Metodyka pomiarów czasów relaksacji

Pomiary czasów relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru MSL30 pracującego przy częstotliwości 30 MHz, (WLELECTRONICS, Poznań, Polska). Do pomiarów czasów relaksacji T_1 zastosowano sekwencję impulsów odwrócenia i odrostu (π – τ – $\pi/2$) [Fukushima i Roeder, 1981; Mitchell i in., 2014]. Odległości między impulsami (τ) zmieniano od 2 ms do 2400 ms. Czas repetycji wynosił 15 s. Zbierano 32 sygnały zaniku swobodnej precesji (FID). Z każdego sygnału FID zbierano 100 punktów. Obliczenia wartości czasu relaksacji spin-sieć wykonano za pomocą programu CracSpin [Węglarz i Harańczyk, 2000].

Czasowe zmiany aktualnej wartości amplitudy sygnału FID w zastosowanej sekwencji impulsów opisuje formuła:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right) \quad (1)$$

gdzie: $M_z(\tau)$ jest chwilową wartością magnetyzacji, M_0 jest wartością równowagową magnetyzacji, τ jest odległością między impulsami, T_1 jest czasem relaksacji spin-sieć.

We wszystkich analizowanych układach stwierdzono jednoeksponencjalny odrost magnetyzacji co oznacza, że układ relaksuje z jednym czasem relaksacji spin-sieć T_1 .

Pomiary czasów relaksacji spin-spin T_2 wykonano przy użyciu ciągu ech spinowych Cara-Purcella-Meibooma-Gilla ($\pi/2$ –TE/2–(π)_n) [Carr i Purcell, 1954; Meiboom i Gill, 1958; Mitchell i in., 2014]. Odległość między impulsami π (TE) wynosiła 2ms. Czas repetycji wynosił 15 s. Liczba ech spinowych (n) wynosiła 50. Zastosowano 5 akumulacji sygnałów.

Do obliczeń wartości czasów relaksacji spin-spin wykorzystano dopasowanie wartości amplitud ech spinowych do formuły [Baranowska, 2011]:

$$M_{x,y}(TE) = \sum_{i=1}^n p_i e^{\frac{-TE}{T_{2i}}} \quad (2)$$

gdzie: $M_{x,y}(TE)$ jest amplitudą echa, M_0 jest równowagową amplitudą, TE jest odległością między impulsami π , p_i jest frakcją protonów relaksujących z czasem spin-spin T_{2i} .

Dla wszystkich analizowanych układów stwierdzono obecność dwóch frakcji protonów zatem $p_1 + p_2 = 1$. Pomiary prowadzono w kontrolowanej temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$

Metodyka pomiarów równowagowej aktywności wody

Pomiary aktywności wody wykonano przy użyciu analizatora dyfuzji i aktywności wody ADA-7 (CORABID, Poznań, Polska), z systemem automatycznej rejestracji przebiegów czasowych ewakuacji wody z badanych produktów [Stangierski i in., 2012]. Przed pomiarem stabilizowano temperaturę z dokładnością do $\pm 0,1^\circ\text{C}$ do wartości 20°C . Przed pomiarem każdej próby komorę osuszano do aktywności wody a_w równej 0,06, a czas trwania pomiaru ustalono na 600s. Pomiary prowadzono w kontrolowanej temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$

Pomiary czasów relaksacji i równowagowej aktywności wody wykonano w 3 powtórzeniach. Obliczono wartości średnie i odchylenia standardowe od wartości średniej dla zmierzonych parametrów.

Wyniki i dyskusja

W badanych pasztetach analizowano wpływ wymiany mięsa na suszone skwarki wieprzowe w oparciu o podstawowe parametry charakteryzujące produkt mięsny. W tabeli 2 zestawiono określone doświadczalnie zawartości białka, tłuszczu oraz ogólnej zawartości wody.

Tabela 2. Zawartość białka, tłuszczu i ogólnej zawartości wody w badanych pasztetach

	Wariant			
	K (g/100g)	I (g/100g)	II (g/100g)	III (g/100g)
Białko	14,48 ± 1,21*	15,96 ± 1,14	16,57 ± 1,11	18,20 ± 1,26
Tłuszcz	24,44 ± 0,98	25,37 ± 1,81	25,10 ± 1,54	24,73 ± 1,78
Woda	59,10 ± 1,15	55,70 ± 1,27	55,57 ± 1,08	53,97 ± 1,15

* - wartości średnie ± odchylenie standardowe od wartości średniej

Jak można zauważyć, wykorzystanie suszonych skwarek wieprzowych jako zamiennika białka w pasztetach spowodowało znaczący wzrost jego zawartości. Jednocześnie można zauważyć, że zawartość tłuszczu nie zmieniała się istotnie. Zanotowano obniżenie zawartości wody ogólnej.

Przeprowadzono również analizę wpływu zawartości skwarek na barwę gotowego produktu. Wyniki tych pomiarów zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry określających barwę pasztetów z dodatkiem skwarek wieprzowych zmierzone w systemie CIELab (L*a*b*)

	Warianty			
	K	I	II	III
L*	65,30 ± 1,12*	65,70 ± 1,23	66,02 ± 1,11	65,62 ± 1,15
a*	0,95 ± 0,22	1,56 ± 0,15	1,62 ± 0,14	1,78 ± 0,15
b*	14,26 ± 0,58	15,54 ± 0,78	15,85 ± 0,80	16,03 ± 0,91
ΔE		1,14	1,06	1,96

* - wartości średnie ± odchylenie standardowe od wartości średniej

Pomiar barwy pasztetów z dodatkiem suszonych skwarek wieprzowych wskazuje, że dodatek suszonych skwarek nie wpływa na jasność pasztetów (wartości współrzędnej L). Obserwuje się jedynie wzrost współrzędnej b, wraz ze wzrostem zawartości skwarek wieprzowych. Jednak wzrost udziału barwy żółtej nie jest znaczący. Korzystając ze standardowego wzoru pozwalającego wyznaczyć różnicę barw ΔE dwóch różnych obiektów:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (3)$$

stwierdzono, że zmianę barwy może zauważyć jedynie doświadczony i wykwalifikowany obserwator.

Przeanalizowano wpływ częściowej wymiany mięsa na preparat z suszonych skwarek na właściwości mechaniczne badanych wędlin pasztetowych.

Parametry tekstury badanych pasztetów zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry tekstury pasztetów z dodatkiem skwarek wieprzowych jako substytutu części mięsa

	Wariant			
	K	I	II	III
siła penetracji (N)	212 ± 21*	237 ± 34	323 ± 31	262 ± 50
praca penetracji (J)	173 ± 43	194 ± 39	289 ± 45	243 ± 63
siła przylegania (N)	-67 ± 2	-93 ± 7	-95 ± 4	-78 ± 13
praca przylegania (J)	-2,3 ± 0,4	-4,6 ± 0,7	-4,7 ± 0,5	-2,2 ± 0,3

* - wartości średnie ± odchylenie standardowe od wartości średniej

Zanotowano istotny wpływ zawartości suszonych skwarek na twardość badanych pasztetów. Na skutek wprowadzenia do wędlin suszonych skwarek wieprzowych wzrosła istotnie ich twardość. Największymi wartościami siły i pracy cięcia charakteryzowały się pasztety, w których wymieniono 10% mięsa. Podobne rezultaty uzyskano w odniesieniu do siły i pracy przylegania.

Jak pokazano w tabeli 2 dodatek suszonych skwarek wieprzowych zmienia nie tylko zawartość białka w badanym produkcie ale jest też czynnikiem zmieniającym zawartość wody wyznaczoną standardowymi metodami.

W celu wyjaśnienia uzyskanych rezultatów przeprowadzono pomiary mające na celu charakterystykę wiązania wody w pasztetach.

Relaksacja spin-sieć charakteryzuje się określonym czasem relaksacji oznaczonym T_1 , i opisuje przekazanie do otoczenia zwanego siecią energii zaabsorbowanej przez układ spinów. W niskich polach dla układów biologicznych takich jak mięśnie, tkanki, żele wynosi on około kilkuset milisekund. Układ zawierający więcej wody relaksuje z dłuższym czasem T_1 .

Relaksacja spin-spin opisana jest przez czas oznaczony T_2 i poza układem czystej wody, zawsze jest krótszy niż czas relaksacji spin-sieć. Wynika to stąd, że relaksacja spin-spin opisuje przekazanie wcześniej zaabsorbowanej energii do układu sąsiednich spinów. W wyróżnionych wcześniej układach czas ten mierzony w niskich polach wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset milisekund. Układy charakteryzujące się dużą ruchliwością molekuł opisane są dłuższymi czasami relaksacji spin-spin. W przypadku, gdy molekuły są mniej mobilne obserwuje się skrócenie tego czasu relaksacji.

Wartości T_1 odzwierciedlają względną zawartość wody wolnej w stosunku do wody związanej, natomiast wartości T_2 opisują dynamikę molekuł obu frakcji wody. Wartości T_{21} - krótka składowa opisują relaksację spinowo-spinową frakcji wody związanej natomiast wartości T_{22} dotyczą relaksacji spinowo-spinowej frakcji wody niezwiązanej ze składnikami zwaną często wodą wolną.

Stan wody w produktach spożywczych opisuje się makroskopowym parametrem zwanym „aktywnością wody”. Aktywność wody jest definiowana jako prężność pary wodnej w produkcie (p) w stosunku do prężności pary wodnej nad produktem w tej samej temperaturze i ciśnieniu (p_0) [Lewicki, 2004]:

$$a_w = \left(\frac{p}{p_0} \right)_{p,T} \quad (4)$$

Jest to często stosowany parametr określający między innymi trwałość produktów spożywczych. Przyjmuje się, że wartość a_w mniejsza niż 0,6 gwarantuje, że produkt będzie trwały. Wartość ta charakteryzuje produkt o niskiej aktywności wody, przy której zahamowany jest rozwój większości drobnoustrojów.

W tabeli 5 zestawiono wyniki badań metodą niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego oraz wartości równowagowej aktywności wody.

Tabela 5. Wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 i obu składowych czasu relaksacji spin-spin T_2 oraz aktywność wody w badanych wędlinach podrobowych

	Wariant			
	K	I	II	III
T_1 (ms)	$229 \pm 2^*$	227 ± 3	221 ± 1	209 ± 5
T_{21} (ms)	$29,7 \pm 3,8$	$29,0 \pm 4,1$	$25,6 \pm 2,7$	$25,5 \pm 3,8$
T_{22} (ms)	$98,3 \pm 4,1$	$95,2 \pm 3,8$	$85,9 \pm 5,1$	$82,8 \pm 2,6$
a_w	$0,8346 \pm 0,010$	$0,8770 \pm 0,013$	$0,8830 \pm 0,012$	$0,8817 \pm 0,015$

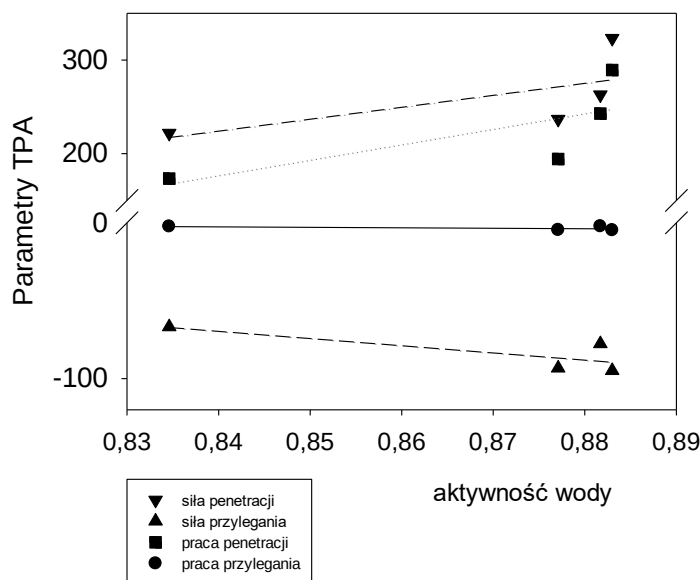
* - wartości średnie $\pm$ odchylenie standardowe od wartości średniej

W wędlinach, w których nie wymieniono części mięsa na suszone skwarki wieprzowe notuje się największe wartości wszystkich molekularnych parametrów określających wiązanie wody w wyrobie. Można zatem wnioskować, że zmiana ogólnej zawartości wody

oraz zmiany parametrów tekstury są związane z wprowadzeniem do układu czynnika wiążącego wodę.

Podjęto próbę skorelowania parametrów opisujących właściwości makroskopowe badanych pasztetów z ich właściwościami analizowanymi na poziomie molekularnym.

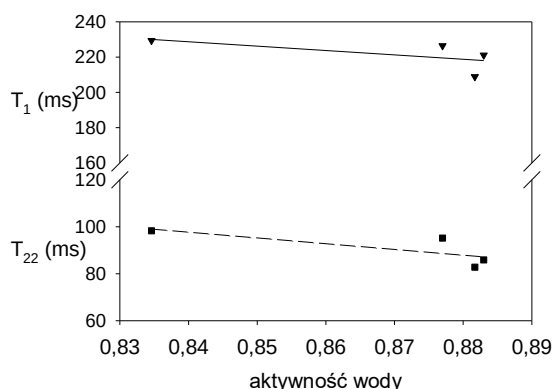
Na rysunku 1 przedstawiono zmiany parametrów tekstury na skutek zmian aktywności wody.



Rysunek 1. Zależność parametrów tekstury wędlin podrobowych od wartości aktywności wody

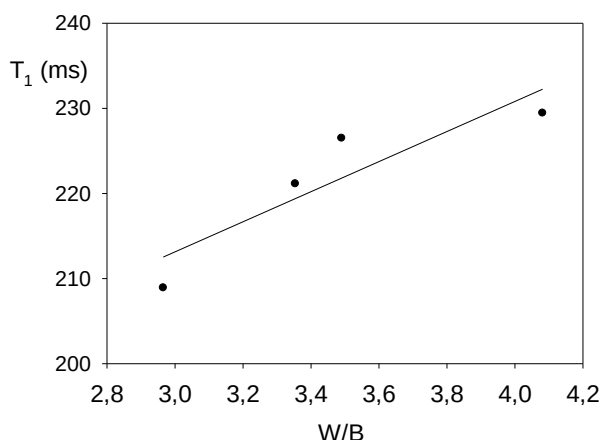
Wraz ze wzrostem wartości aktywności wody obserwuje się spadek wartości parametrów opisujących przyleganie. Siła i praca penetracji są parametrami, które wzrastają wraz ze wzrostem aktywności wody.

Aktywność wody determinuje również wartości długiej składowej czasu relaksacji spin-spin T_{22} , co przedstawiono na rysunku 2. Wraz ze wzrostem aktywności wody obserwuje się spadek wartości obu parametrów relaksacyjnych związanych z zawartością wody niezwiązanej w układzie. Podobne rezultaty obserwowano analizując zależność długiej składowej czasu relaksacji spin-spin T_{22} w pasztetach drobiowych [Piątek i in., 2014]. Wynik ten wyjaśnia wzrost twardości pasztetów zawierających suszone skwarki wieprzowe. Wyniki podstawowego składu chemicznego pasztetów wyprodukowanych z częściową wymianą mięsa wieprzowego na suszone skwarki wieprzowe wykazała, że wraz ze wzrostem ilości dodanych skwarek malała ilość wody ogólnej (Tab. 2). Jest to spowodowane wzrostem zawartości wody związanej.



Rysunek 2. Zależność czasu relaksacji spin-sieć T_1 i długiej składowej czasu relaksacji spin-spin T_{22} od aktywności wody w badanych pasztetach

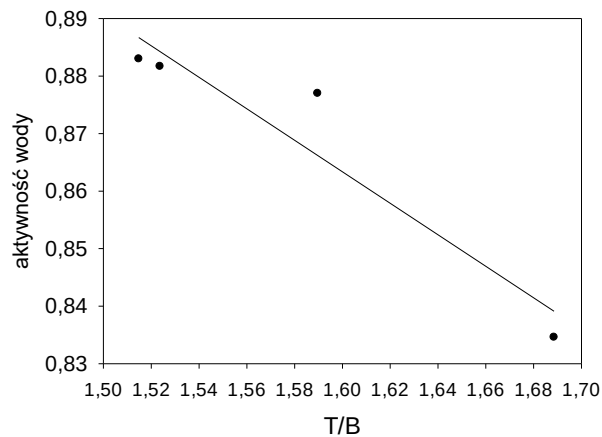
Na rysunku 3 przedstawiono zmiany wartości czasu relaksacji spin-sieć T_1 , które odzwierciedlają ilość wody związanej w układzie w stosunku do ilości wody niezwiązanej, w zależności od stosunku zawartości wody w stosunku do zawartości białka (W/B). Stwierdzono liniową zależność zmiany czasu relaksacji wraz ze zmianą stosunku W/B, parametru charakteryzującego jakość wyrobów mięsnych [Makała i in., 2006].



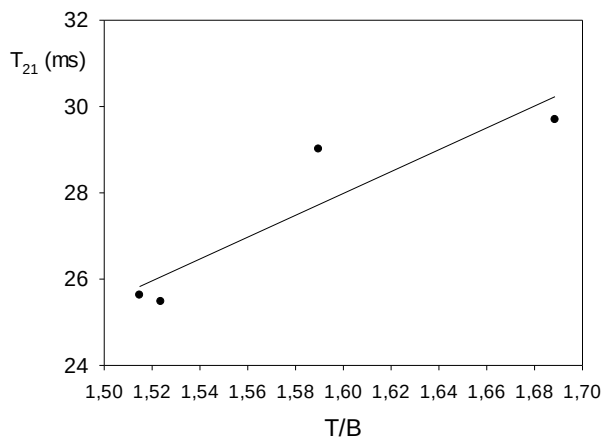
Rysunek 3. Zależność czasu relaksacji spin-sieć T_1 od zawartości wody w stosunku do zawartości białka w badanych pasztetach

Podobne zależności charakteryzujące właściwości wędlin podrobowych obserwowano w produktach zawierających tłuszcz roślinny i błonnik [Baranowska, 2009]. Zależności pomiędzy parametrami charakteryzującymi molekularne właściwości wody a wyróżnikami makroskopowymi świadczą o tym, że wprowadzenie do wędlin podrobowych suszonych skwarek wieprzowych determinuje wiązanie wody w układzie. O roli skwarek jako substancji wiążącej wodę świadczą także zależności zmiany aktywności wody i krótkiej

składowej czasów relaksacji spin-spin T_{21} w zależności od stosunku zawartości tłuszczu do białka (T/B), co przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rysunek 4. Zmiany aktywności wody w zależności od zawartości tłuszczu w stosunku do zawartości białka w wędlinach podrobowych



Rysunek 5. Zmiany wartości krótkiej składowej czasu relaksacji spin-spin T_{21} w zależności od zawartości tłuszczu w stosunku do zawartości białka w wędlinach podrobowych

Wraz ze wzrostem ilości białka w wędlinie maleje mobilność molekuł frakcji wody związanej.

Przeprowadzone badania wykazały, że wykorzystanie suszonych skwarek wieprzowych jako zamiennika części mięsa w wędlinach podrobowych może być stosowane w produkcji takich wyrobów. Zaobserwowane zmiany parametrów tekstury powodują pogorszenia jakości pasztetów. Nieznaczne zmiany barwy nie są zauważalne w stopniu dyskwalifikującym analizowane wędliny.

Wnioski

1. Wykorzystanie suszonych skwarek wieprzowych jako zamiennika części mięsa w wyrobach podrobowych podwyższa zawartość białka i nie zmienia zawartości tłuszczu.
2. Skwarki wieprzowe wprowadzone do pasztetów zmieniają parametry tekstury. Jest to związane z ograniczeniem ilości wody niezwiązanej w układzie.
3. Badania na poziomie molekularnym wykazały, że suszone skwarki wieprzowe pełnią rolę czynnika wiązania wody. Ograniczają ilość wody niezwiązanej. Przejawia się to spadkiem wartości czasu relaksacji T_1 i czasu relaksacji T_{22} .
4. Wprowadzenie suszonych skwarek wieprzowych do wyrobów mięsnych może poprawić ich trwałość pomimo obserwowanego wzrostu wartości aktywności wody.
5. Uzyskane rezultaty wskazują, że aktywność wody, która w produktach mięsnych jest z reguły duża, nie powinna być jedynym parametrem charakteryzującym trwałość wyrobu.

Literatura

Baranowska H.M., Piotrowska E., Rezler R., Dolata W., Analysis of the properties of meat batter with fat replaced of wheat and oat fiber. *Nauka, Przyroda, Technologie*, 2 (1), #37, 2007.

Baranowska H.M., Water binding in poultry pates containing plant fats. *Fleischwirtschaft International*, 2009, 24, 86-88.

Baranowska H.M., Water molecular properties in forcemeats and finely ground sausages containing plant fat *Food Biophysics*, 2011, 6, 133–137.

Bourne M.C., *Food Texture and Viscosity*. Academic Press, New York 1982.

Carr H., Purcell E., Effects of diffusion on free precession in NMR experiments. *Physics Review*, 1954, 94, 630-638.

Fukushima, E., Roeder, S.B.W., *Experimental pulse NMR. A nuts and bolts approach*. Addison-Wesley Publishing Company, London. 1981.

Lewicki P.P., Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 2004, 61 (4), 483-495.

Makała H., Olkiewicz M., Moch P., Characteristics of sensory quality of bologna-type sausage from polish and italian markets. *ActaScientorumPolonorum, TechnologiaAlimentaria*, 2006, 5 (2), 107-116.

Meiboom S., Gill D., Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 1958, 29 668–691.

Mitchell J., Gladden L.F., Chandrasekera T.C., Fordham E.J., Low-field permanent magnets for industrial process and quality control. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2014, 76 1–60.

Piątek M., Baranowska H.M., Masewicz Ł., Krzywdzińska-Bartkowiak M., The influence of iron supplementation on water binding stability in beef and pork pates. Proc. XII International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science, Cesena (Italy) 2014, s 104.

PN 75/A-04018 Produkty rolno-spożywcze. Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla i przeliczenie na białko.

PN ISO 1442 2000 Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości wody.

PN ISO 1444 2000 Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu.

Rezler R., Baranowska H.M., Piotrowska E., Dolata W., Wheat fibre preparation WF 400 LC as a factor affecting the rheological properties of batter used for frankfurter-type sausages manufactured under industrial conditions. Polish Journal of Food and Nutrition Science, 57(3): 289-294, 2007.

Stangierski J., Rezler R., Baranowska H.M., Poliszko S., Effect of enzymatic modification on chicken surimi Czech Journal of Food Science, 2012, 30, 404-411.

Węglarz W.P., Harańczyk H., Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function In the time domain: The program CracSpin. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33, 1909-1920.

KATARZYNA PERS¹, MICHAŁ PIĄTEK²,
MIROŚŁAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK²,
ŁUKASZ MASEWICZ¹, HANNA MARIA BARANOWSKA¹

¹*Katedra Fizyki i Biofizyki*

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,

²*Instytut Technologii Mięsa*

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,

katarzynapers000421@gmail.com

WPLYW DODATKU SUSZONYCH SKWAREK WIEPRZOWYCH NA PARAMETRY TEKSTURY I WIĄZANIE WODY W WĘDLINACH

Streszczenie

Wyroby mięsne wieprzowe są źródłem białka w diecie człowieka. Podjęto badania nad zmodyfikowaniem tradycyjnej receptury wędlin drobno rozdrobnionych wzbogacając je o dodatkowy składnik białkowy. Wykorzystano do tego suszone skwarki wieprzowe stanowiące produkt uboczny przy wytapianiu smalcu. W pracy oceniono modelowe wędliny drobno rozdrobnione wyprodukowane ze zróżnicowaną wymianą mięsa wieprzowego na białko w postaci suszonych skwarek wieprzowych. Materiał badawczy stanowiły wędliny, w których 2,5%, 5% lub 7,5% mięsa wieprzowego wymieniono na skwarki. Analizowano podstawowy skład chemiczny, teksturę oraz parametry charakteryzujące wiązanie wody. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że wymiana części mięsa wieprzowego na skwarki powoduje wzrost zawartości białka. Stwierdzono wzrost twardości i spoistości wędlin przy wymianie przekraczającej 5%. Badania na poziomie molekularnym wskazują, że skwarki wieprzowe mogą pełnić rolę czynnika wiążącego wodę wolną. Świadczą o tym wyniki pomiarów czasu relaksacji spin-sieć T_1 . Uzyskane rezultaty wskazują na możliwość wykorzystania metody niskopoleowego NMR jako uzupełnienie tradycyjnych metod analizy wiązania i stanu wody.

Słowa kluczowe: aktywność wody, czasy relaksacji, suszone skwarki wieprzowe, tekstura, wędliny drobno rozdrobnione

Wprowadzenie

Wędliny drobno rozdrobnione są asortymentem chętnie wybieranym przez konsumentów. Przemysł spożywczy powinien wyjść naprzeciw tym upodobaniom. Sprostać takim wymaganiom mogą produkty mięsne zawierające zmodyfikowaną recepturę. Żywność funkcjonalna to takie produkty, które poprawiają status zdrowotny konsumenta [Arhiera, 2006]. W produktach mięsnych, które spełniają takie wymogi często stosuje się dodatek błonników jako zamienników recepturowych części tłuszczu [Fernandez-Gines i in., 2005]. Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się również produkty, które dostarczają zwiększonej ilości białka. Zastosowanie wszelkich zmian w tradycyjnych recepturach wykorzystywanych

przy produkcji wędlin drobno rozdrobnionych wymaga szczegółowej analiz zmian głównych składników produktu i ich wzajemnych interakcji. Istotnym parametrem kształtującym jakość produktu końcowego jest dobre związanie wody. Zarówno dodatek tłuszczu jak i błonnika może znacząco zmienić ten wyróżnik [Baranowska, 2011]. Metodą, która pozwala na jakościową i ilościową ocenę stanu dynamicznego wody w układzie a zatem również ocenę stanu związania wody z innymi składnikami jest metoda niskopolewego magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [Bertram i in., 2005]. Aktywność wody jest również istotnym wyróżnikiem pozwalającym na przewidywanie jakości i trwałości produktów mięsnych [Lewicki, 2004].

Celem podjętych badań była ocena modelowych wędlin drobno rozdrobnionych, w których część mięsa wymieniono na białko. Recepturowym zamiennikiem były suszone skwarki wieprzowe. Analizę prowadzono na poziomie molekularnym a uzyskane rezultaty porównano z tradycyjnie stosowanymi wyróżnikami charakteryzującymi wędliny.

Material i metody

Material badawczy

Material badawczy stanowiły wędliny drobno rozdrobnione, w których 2,5% (W1), 5% (W2) lub 7,5% (W3) mięsa wymieniano na suszone skwarki wieprzowe. Wariant kontrolny (K) stanowiła wędlina bez wymiany mięsa na białko. Skład recepturowy badanych wędlin zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład recepturowy wędlin drobno rozdrobnionych

	Wariant			
	K (g/100g)	W1 (g/100g)	W2 (g/100g)	W3 (g/100g)
Mięso	52,88	51,56	50,24	48,92
Tłuszcz	22,66	22,66	22,66	22,66
Woda	22,66	22,66	22,66	22,66
Skwarki	0,00	1,32	2,64	3,96
Przyprawy	1,80	1,80	1,80	1,80

Produkcja wędlin

Mięso wieprzowe klasy III 24 godziny przed rozpoczęciem procesu produkcyjnego było poddane procesowi peklowania poprzez wymieszanie z mieszaniną peklującą składającą się w 99,6% z soli kuchennej pozostałą część stanowił azotan - III. Tak przygotowany surowiec został wstępnie rozdrobniony w wilku przy użyciu siatki o średnicy 3 mm. W kolejnym etapie mięso wraz z wodą w postaci lodu, przyprawami oraz dodatkiem skwarek rozdrabniano na kutrze misowym do momentu uzyskania homogennej masy i związania składników płynnych. W ostatnim etapie kutrowania dodano tłuszcz wieprzowy i kontynuowano proces rozdrabniania do uzyskania homogennej masy. Uzyskany w ten sposób farsz miał temperaturę końcową poniżej 12°C. Farsz nadziewano do osłonek naturalnych o średnicy 26 - 28 mm i formowano batony. Następnie wędliny trafiły do komory wędzarniczo - parzelniczej gdzie były obsuszane w temperaturze 35°C przez

30 minut. Po procesie suszenia następowało wędzenie przez 20 minut dymem o temperaturze 40°C oraz parzenie do uzyskania w centrum geometrycznym batonu 71°C. Tak wyprodukowane wędliny studzono pod natryskiem zimnej wody aż temperatura spadła poniżej 20°C i przechowywano w warunkach chłodniczych do następnego dnia.

Oznaczenie podstawowego składu chemicznego

Wykonano pomiary składu chemicznego gotowych wyrobów. Zawartość wody określono metodą suszenia [PN ISO 1442:2000]. Zawartość tłuszczu określano przy użyciu metody Soxhlet'a [PN ISO 1444:2000]. Do oznaczenia zawartości białka ogólnego wykorzystano metodę Kjeldahla [PN-75/A-04018]. Dodatkowo, oznaczono wyciek cieplny w badanych wędlinach. Ilość wycieku cieplnego oznaczono w procentach, na podstawie ilości wydzielonego roztworu wodnego i tłuszczu [Kijowski i Niewiarowicz, 1978]. Wszystkie oznaczenia wykonano w dziewięciu powtórzeniach, obliczono wartości średnie i odchylenia od wartości średniej.

Pomiary tekstury

Analizę profilu tekstury (test TPA) modelowych wędlin drobno rozdrobnionych wykonywano za pomocą teksturometru TA.XT.plus wyposażonego w przystawkę P/10 oraz stolik przedmiotowy HDP/90. Wykorzystano metodą dwukrotnego ściskania [Bourne, 1982]. Próby o średnicy $2,54 \cdot 10^{-2}$ m oraz wysokości $2 \cdot 10^{-2}$ m poddawano podwójnemu ściskaniu do 50% ich pierwotnej wysokości. Prędkość ruchu głowicy stosowana w teście TPA wynosiła $5 \cdot 10^{-2}$ m min⁻¹. Z ogólnego wykresu zależności między siłą a odkształceniem podczas dwukrotnego ściskania prób określano następujące parametry tekstury według Bourne'a [Bourne, 1982]: twardość, elastyczność, spoistość i adhezynność.

Pomiar siły cięcia wykonywano wykorzystując nóż Warnera-Bratzlera. Badaniom poddawano próby o średnicy $2,54 \cdot 10^{-2}$ m oraz o wysokości $5 \cdot 10^{-2}$ m. Prędkość przesuwu głowicy urządzenia wynosiła 0,5 m min⁻¹. Z zarejestrowanej wartości sił podczas cięcia odczytywano dwa parametry: maksymalną siłę cięcia (N) oraz pracę cięcia, jako pole powierzchni pod krzywą (J). Wszystkie pomiary przeprowadzono w 15 powtórzeniach. Obliczano wartości średnie i odchylenie standardowe od wartości średniej.

Pomiary czasów relaksacji metodą niskopolewego NMR

Pomiary czasów relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru MSL30 pracującego przy częstotliwości 30 MHz, (WLELECTRONICS, Poznań, Polska). Do pomiarów czasów relaksacji T_1 zastosowano sekwencję impulsów odwrócenia i odrostu (π - τ - $\pi/2$) [Fukushima i Roeder, 1981; Mitchell i in., 2014]. Odległości między impulsami (τ) zmieniano od 2 ms do 2400 ms. Czas repetycji wynosił 15 s. Zbierano 32 sygnały zaniku swobodnej precesji (FID). Z każdego sygnału FID zbierano 100 punktów. Obliczenia wartości czasu relaksacji spin-sieć wykonano za pomocą programu CracSpin [Węglarz i Harańczyk, 2000]. Czasowe zmiany aktualnej wartości amplitudy sygnału FID w zastosowanej sekwencji impulsów opisuje formuła:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right) \quad (1)$$

gdzie: $M_z(\tau)$ jest chwilową wartością magnetyzacji, M_0 jest wartością równowagową magnetyzacji, τ jest odległością między impulsami, T_1 jest czasem relaksacji spin-sieć.

We wszystkich analizowanych układach stwierdzono jednoeksponencjalny odrost magnetyzacji co oznacza, że układ relaksuje z jednym czasem relaksacji spin-sieć T_1 .

Pomiary czasów relaksacji spin-spin T_2 wykonano przy użyciu ciągu ech spinowych Cara-Purcella-Meibooma-Gilla ($\pi/2-TE/2-(\pi)_n$) [Carr i Purcell, 1954; Meiboom i Gill, 1958; Mitchell i in., 2014]. Odległość między impulsami π (TE) wynosiła 2 ms. Czas repetycji wynosił 15 s. Liczba ech spinowych (n) wynosiła 50. Zastosowano 5 akumulacji sygnałów.

Pomiary wykonano w kontrolowanej temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Do obliczeń wartości czasów relaksacji spin-spin wykorzystano dopasowanie wartości amplitud ech spinowych do formuły: [Baranowska, 2011].

$$M_{x,y}(TE) = \sum_{i=1}^n p_i e^{\frac{-TE}{T_{2i}}} \quad (2)$$

gdzie: $M_{x,y}(TE)$ jest amplitudą echa, M_0 jest równowagową amplitudą, TE jest odległością między impulsami π , p_i jest frakcją protonów relaksujących z czasem spin-spin T_{2i} .

Dla wszystkich analizowanych układów stwierdzono obecność dwóch frakcji protonów zatem $p_1 + p_2 = 1$.

Pomiary aktywności wody

Pomiary aktywności wody wykonano przy użyciu analizatora dyfuzji i aktywności wody ADA-7 (CORABID, Poznań, Polska), z systemem automatycznej rejestracji przebiegów czasowych ewakuacji wody z badanych produktów [Stangierski i in., 2012]. Przed pomiarem stabilizowano temperaturę z dokładnością do $\pm 0,1^\circ\text{C}$ do wartości 20°C . Przed pomiarem każdej próby komorę osuszano do aktywności wody a_w równej 0,06. Czas trwania pomiaru ustalono na 600 s.

Pomiary czasów relaksacji i równowagowej aktywności wody wykonano w 3 powtórzeniach. Obliczono wartości średnie i odchylenia standardowe od wartości średniej dla zmierzonych parametrów.

Pomiary wykonano w kontrolowanej temperaturze $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Wyniki i dyskusja

Wykorzystanie skwarek wieprzowych jako substytutu białka w wyrobach mięsnych powoduje zmiany ich parametrów. W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczeń składu podstawowego badanych wędlin oraz wyciek cieplny.

Tabela 2. Skład podstawowy i wyciek ciepły w wędlinach drobno rozdrobnionych z dodatkiem skwarek wieprzowych

wariant	białko (g/100g)	tłuszcz (g/100g)	woda (g/100g)	wyciek ciepły (g/100g)
K	12,41 ± 0,12*	20,52 ± 1,14	63,52 ± 2,12	4,38 ± 0,38
W1	13,55 ± 0,05	19,74 ± 1,54	63,68 ± 1,89	3,22 ± 0,41
W2	13,87 ± 0,10	21,61 ± 1,51	61,08 ± 2,20	2,44 ± 0,51
W3	15,15 ± 0,08	20,14 ± 1,85	61,32 ± 1,99	4,39 ± 0,38

*wartości średnie ± SD

Uzyskane rezultaty wskazują, że obecność skwarek obniża nieznacznie zawartość całkowitą wody w wędlinach. Zawartość tłuszczu we wszystkich wariantach nie zmienia się znacząco. Wraz ze wzrostem wymiany części mięsa na skwarki wzrasta ilość białka.

Wyniki pomiarów tekstury badanych wędlin zestawiono w tabeli 3.

Przeprowadzone badania wskazują, że największa 7,5% zamiana części mięsa na białko w postaci suszonych skwarek zwiększyła twardość badanych wędlin. Również spoistość wędlin tego wariantu wykazuje wyższe wartości niż pozostałe warianty. Badania adhezyjności wykonane dla badanych wędlin są obarczone znacznym (od 29% do 63%) błędem mimo znaczącej liczby powtórzeń. Spoistość wszystkich wędlin, w granicach błędu pomiarowego, nie zmieniała się.

Tabela 3. Parametry określające właściwości mechaniczne badanych wędlin

wariant	twardość (N)	elastyczność	spoistość	adhezyjność (g·s)
K	50,3 ± 0,4*	0,83 ± 0,04	0,54 ± 0,07	- 84 ± 25
W1	49,2 ± 3,2	0,81 ± 0,02	0,48 ± 0,08	- 74 ± 32
W2	53,0 ± 3,2	0,80 ± 0,02	0,52 ± 0,04	-120 ± 55
W3	58,6 ± 4,9	0,82 ± 0,03	0,57 ± 0,06	-182 ± 115

*wartości średnie ± SD

Na podstawie wyników analizy składu podstawowego wędlin obliczono dwa parametry charakteryzujące ich jakość [Makala i in., 2006], które przedstawiono w tabeli 4. Na podstawie stosunku zawartości wody do zawartości białka (W/B) oraz stosunku zawartości tłuszczu do zawartości białka (T/B) określa się jakość mięsa. Obecnie coraz częściej stosuje się te wyróżniki do analizy jakości wyrobów mięsnych.

Tabela 4. Jakościowe wyróżniki określające jakość wędlin: W/B stosunek zawartości wody do zawartości białka, T/B stosunek zawartości tłuszczu do zawartości białka

	Wariant			
	K	W1	W2	W3
W/B	5,12 ± 0,02*	4,72 ± 0,06	4,40 ± 0,02	4,05 ± 0,02
T/B	1,65 ± 0,04	1,46 ± 0,04	1,56 ± 0,08	1,35 ± 0,05

*wartości średnie ± SD

Dodanie suszonych skwarek obniża wartość parametru W/B. Stosunek zawartości tłuszczu do białka we wszystkich wędlinach o zmienionej recepturze jest mniejszy niż w wędlinie kontrolnej. Skwarki, którymi zastąpiono 5% mięsa w wędlinach spowodowały najmniejszy, w porównaniu do kontroli spadek wartości tego parametru.

Powyższe wyniki wskazują, że analiza wpływu dodatku suszonych skwarek wieprzowych jako zamiennika części mięsa w wędlinach drobno rozdrobnionych powinna być poszerzona o określenie wartości parametrów charakteryzujących wiązanie wody w takich układach. Parametry te mają charakter molekularny i opisują dynamiczne właściwości cząsteczek wody W tabeli 5 zestawiono wyniki pomiarów równowagowej aktywności wody w wędlinach oraz wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 i obu składowych czasów relaksacji spin-spin.

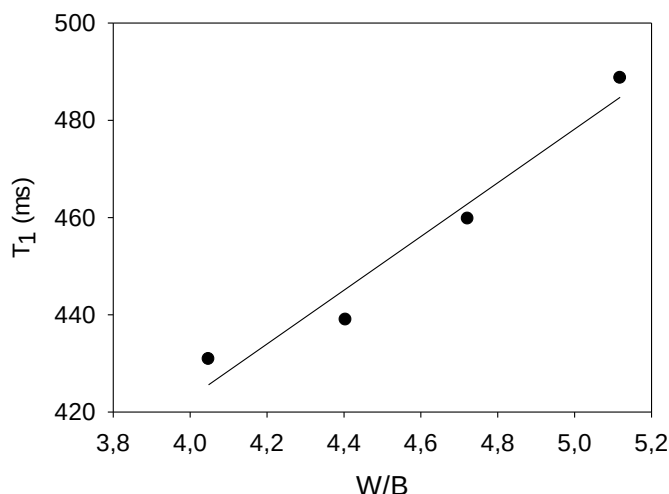
Tabela 5. Parametry określające wiązanie wody w badanych wędlinach: a_w – równowagowa aktywność wody, T_1 – czas relaksacji spin-sieć, T_{21} krótka składowa czasu relaksacji spin-spin, T_{22} – długa składowa czasu relaksacji spin-spin

wariant	a_w	T_1 [ms]	T_{21} [ms]	T_{22} [ms]
K	$0,8905 \pm 0,10^*$	489 ± 4	$32,3 \pm 0,8$	$95,3 \pm 0,25$
W1	$0,9126 \pm 0,11$	460 ± 2	$34,0 \pm 0,5$	$93,7 \pm 2,0$
W2	$0,8791 \pm 0,09$	435 ± 2	$35,6 \pm 0,2$	$96,8 \pm 5,1$
W3	$0,9027 \pm 0,10$	431 ± 1	$33,1 \pm 0,4$	$94,3 \pm 3,2$

*wartości średnie $\pm$ SD

Analiza stanu dynamicznego wody w badanych wędlinach wskazuje, że dodatek suszonych skwarek wieprzowych ogranicza ilość wody wolnej w stosunku do ilości wody związanej. Świadczy o tym istotny spadek wartości czasu relaksacji spin-sieć T_1 . Bezpośrednie pomiary pozostałych, zarówno makroskopowych jak i molekularnych parametrów określających jakościowo wiązanie wody nie wykazują zależności pomiędzy tymi parametrami a ilością wprowadzonych skwarek.

Czas relaksacji spin-sieć T_1 odzwierciedla ilościowo wzajemne proporcje pomiędzy ilością wody związanej w stosunku do ilości wody wolnej [Piątek i in., 2013]. W badanych wędlinach stwierdzono liniową zależność pomiędzy stosunkiem zawartości wody do zawartości białka a czasem relaksacji spin-sieć T_1 (rys. 1.).

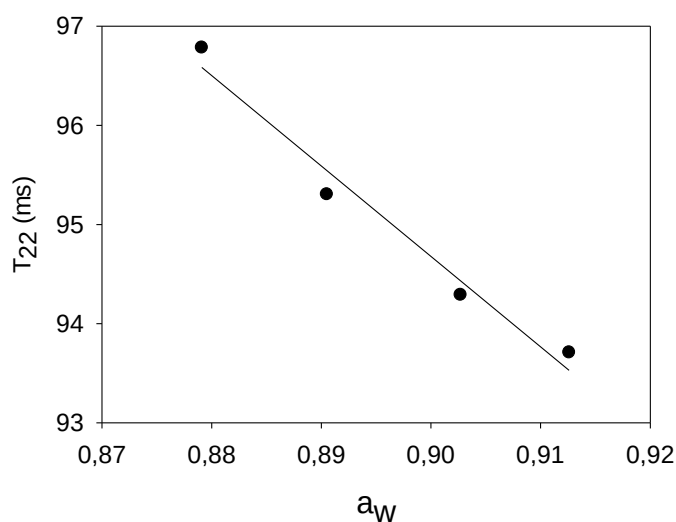


Rysunek 1. Zależność wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 od stosunku zawartości wody do zawartości białka w wędlinach drobno rozdrobnionych zawierających suszone skwarki wieprzowe jako substytut części mięsa (współczynnik korelacji R^2 wynosi 0,9539).

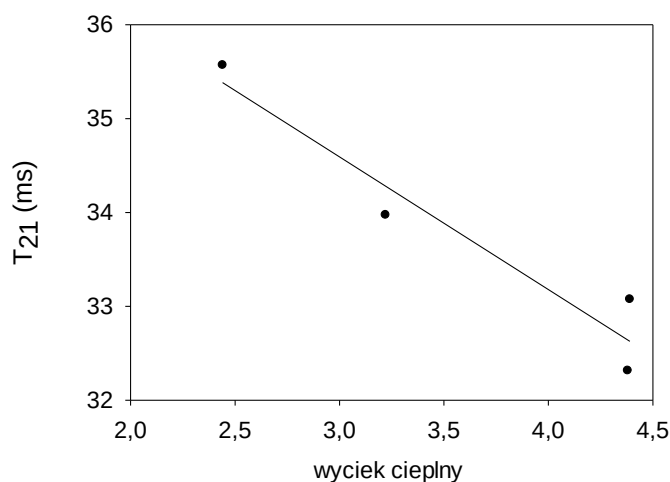
Stwierdzono liniową zależność zmiany czasów relaksacji spin-sieć od zawartości wody w stosunku do zawartości białka. Wraz ze wzrostem zawartości białka w układzie następuje częściowe wiązanie wody. Oznacza to, że dodatkowym, pożądanym efektem zamiany części mięsa na białko w postaci suszonych skwarek wieprzowych jest ograniczenie ilości wody wolnej.

Czas relaksacji spin-spin T_2 odzwierciedla ruchliwość molekuł wody w układzie. Obecność dwóch składowych czasów relaksacji spin-spin T_2 oznacza, że dynamika molekularna frakcji wody wolnej i frakcji wody związanej są zdecydowanie różne [Stadnik i in., 2008; Piątek i in., 2013]. Długa składowa czasu relaksacji T_{22} opisuje frakcje wody niezwiązanej ze składnikami matrycy białkowej w wędlinie. O mobilności molekuł wody związanej z matrycą biopolimerową w układzie świadczą wartości krótkiej składowej T_{21} . Stwierdzono, że wraz ze wzrostem równowagowej wartości aktywności wody w wędlinach maleją wartości długiej składowej czasów relaksacji spin-spin. Przedstawiono to na rysunku 2.

Wynik taki sugeruje, że molekularne właściwości wody w produktach mięsnych można wykorzystać do prognozowania właściwości mikrobiologicznych wędlin. Podobne rezultaty uzyskano wcześniej analizując stan wody w pastach wieprzowych i wołowych [Piątek i in., 2014]. Stwierdzono również korelacje pomiędzy krótką składową czasu relaksacji spin-spin T_{21} a ilością wycieku cieplnego, co przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 2. Zależność zmian wartości długiej składowej czasów relaksacji spin-spin T_{22} w zależności od równowagowej aktywności wody w badanych wędlinach (współczynnik korelacji R^2 wynosi 0,9723).



Rysunek 3. Zależność krótkiej składowej czasu relaksacji spin-spin T_{21} w zależności od wartości wycieku cieplnego w wędlinach drobno rozdrobnionych (R^2 wynosi 0,9259)

Obie składowe czasu relaksacji spin-spin T_2 odzwierciedlają dynamikę molekularną wody w badanym układzie biologicznym. Zaobserwowane zmiany tych parametrów relaksacyjnych w zależności od równowagowej aktywności wody czy wartości wycieku cieplnego wskazują na możliwości wykorzystania metod molekularnych do prognozowania jakości produktów spożywczych.

Wnioski

1. Wprowadzenie do wędlin drobno rozdrobnionych suszonych skwarek wieprzowych jako zamiennika części mięsa wpływa na wzrost zawartości białka w produkcie. Wymiana taka nie zmienia zawartości tłuszczu.
2. Analiza tekstury wykazała wzrost twardości i spoistości wędlin. Jednak, zanotowano te zmiany przy wymianie mięsa na suszone skwarki przekraczającej 5%
3. Suszone skwarki wieprzowe dodatkowo mogą pełnić rolę czynnika wiążącego wodę wolną. Świadczą o tym wyniki pomiarów czasu relaksacji spin-sieć T_1 .
4. Badania prowadzone metodą niskopoleowego magnetycznego rezonansu jądrowego mogą być wykorzystane do prognozowania stanu wiązania wody w gotowym produkcie. Mogą być wykorzystane jako uzupełnienie tradycyjnych metod analizy wiązania i stanu wody.

Literatura

Arhiara K., Strategies for designing novel functional meat products. *Meat Science*, 2006, 74, 219-229.

Baranowska H.M., Water molecular properties in forcemeats and finely ground sausages containing plant fat. *Food Biophysics*, 2011, 6, 133–137.

Bertram H.C., Aaslyng M.D., Andersen H.J., Elucidation of the relationship between cooking temperature, water distribution and sensory attributes of pork – a combined NMR and sensory study. *Meat Science*, 2005, 70, 75-81.

Bourne M.C., *Food Texture and Viscosity*. Academic Press, New York 1982.

Carr H., Purcell E., Effects of diffusion on free precession in NMR experiments. *Physics Review*, 1954, 94, 630-638.

Fernandez-Gives J.M., Fernandez-Lopez J., Sayas-Barbera E., Perez-Alvarez J.A., Meat products as functional foods: a review. *Journal of Food Science*, 2006, 71, R66-R71.

Fukushima, E., Roader, S.B.W., *Experimental pulse NMR. A nuts and bolts approach*. Addison-Wesley Publishing Company, London. 1981.

Kijowski J., Niewiarowicz A., Emulsifying properties of proteins and meat from broiler breast muscles as affected by their initial pH values. *Journal of Food Technology*, 1978, 13, 451-459.

Lewicki P.P., Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 2004, 61 (4), 483-495.

Makala H., Olkiewicz M., Moch P., Characteristics of sensory quality of bologna-type sausage from polish and italian markets. *Acta Scientorum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 2006, 5 (2), 107-116.

Meiboom S., Gill D., Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 1958, 29, 668–691.

Mitchell J., Gladden L.F., Chandrasekera T.C., Fordham E.J., Low-field permanent magnets for industrial process and quality control. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2014, 76, 1–60.

Piatek M., Baranowska H.M., Krzywdzińska-Bartkowiak M. Microstructure and water molecular dynamics in meat after thawing. *Fleischwirtschaft*, 2013, 93, 100-104.

Piątek M., Baranowska H.M., Masewicz Ł., Krzywdzińska-Bartkowiak M., The influence of iron supplementation on water binding stability in beef and pork pates. *Proc. XII International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science, Cesena (Italy) 2014*, 104.

PN 75/A-04018 Produkty rolno-spożywcze. Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla i przeliczenie na białko.

PN ISO 1442 2000 Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości wody.

PN ISO 1444 2000 Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu.

Stadnik J., Dolatowski Z.J., Baranowska H.M., Effect of ultrasound treatment on water holding properties and microstructure of beef (m. semimembranosus) during ageing. *LWT Food Science and Technology*, 2008, 41, 2151-2158.

Stangierski J., Rezler R., Baranowska H.M., Poliszko S., Effect of enzymatic modification on chicken surimi *Czech Journal of Food Science*, 2012, 30, 404-411.

Węglarz W.P., Harańczyk H., Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function In the time domain: The program CracSpin. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33, 1909-1920.

MIROŚŁAWA KRZYWDZINSKA-BARTKOWIAK¹, MICHAŁ PIĄTEK¹,
RYSZARD REZLER², DOMINIKA OLEJNICZAK¹, KATARZYNA PERS²,
ŁUKASZ MASEWICZ²

¹*Instytut Technologii Mięsa
Wydział Nauk o Żywności i Żywienia
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,*

²*Katedra Fizyki i Biofizyki
Wydział Nauk o Żywności i Żywienia
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,
mkb@up.poznan.pl*

WPLYW SUBSTYTUCJI MIĘSA SUSZONYMI SKWARKAMI WIEPRZOWYMI NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE I ZDOLNOŚĆ WIĄZANIA WODY FARSZÓW MIĘSNYCH DO PRODUKCJI PASZTETÓW

Streszczenie

W prezentowanej pracy zamieszczono wyniki badań farszów wędlin podrobowych, w których część mięsa zamieniono na białko w postaci suszonych skwarek wieprzowych. Analizowano 3 różne warianty farszów, w których zamieniono 5%, 10% i 15% mięsa na białko. Badania podstawowego składu chemicznego farszów wykazały, że wraz ze wzrostem ilości wprowadzonych skwarek wzrastała zawartość białka w farszu. Stwierdzono spadek ogólnej zawartości wody. Nie zanotowano zmian w ilości tłuszczu we wszystkich wariantach. Na podstawie wyników pomiarów reometrycznych stwierdzono wzrost właściwości plastycznych farszów wyprodukowanych z dodatkiem skwarek wieprzowych. Wyniki badań stanu dynamicznego wody w farszach ujawniły istotną właściwość suszonych skwarek wieprzowych. Wykazują one znaczącą zdolność wiązania wody.

Słowa kluczowe: aktywność wody, czasy relaksacji, reologia, suszone skwarki wieprzowe, wędliny podrobowe

Wprowadzenie

W ostatnich latach, oczekiwania konsumentów odnośnie spożywanej żywności uległy znacznej zmianie. Wzrost świadomości żywieniowej społeczeństwa oraz zmiana stylu życia spowodowała wzrost wymagań dla współczesnych produktów spożywczych. Poszukuje się nowych produktów, spełniających zdrowotne i żywieniowe oczekiwania konsumentów [Szymański, 2006]. Wzrost popytu na żywność wykazującą ukierunkowany, korzystny wpływ na zdrowie spowodował rozwój rynku tzw. żywności funkcjonalnej [Grajeta, 2004]. Funkcje zdrowotne produktów funkcjonalnych są wynikiem obecności substancji bioaktywnych o udowodnionym korzystnym działaniu na organizm człowieka, takie jak: błonnik, witaminy, składniki mineralne, bakterie fermentacji mlekowej i inne [Kolarzyk i Pach, 2012].

Produkty drobno rozdrobnione typu pasztet należą do grupy wyrobów podrobowych, które cieszą się w Polsce dużym zainteresowaniem konsumentów. Najczęściej są one spożywane na zimno. Produkowane są z podrobów, mięsa i tłuszczu, które są uprzednio parzone, gotowane lub duszone oraz różnych surowców uzupełniających niemięsnych (np. izolatów białka sojowego, błonnika, skrobi) i przypraw. Podczas wstępnej obróbki termicznej następuje denaturacja białek (także miofibrylarnych), co powoduje, że ich rola emulgująca i wiążąca podczas procesu kutrowania jest mniejsza niż jak np. podczas produkcji kiełbas parzonych. Jednak proces ten ma istotne znaczenie dla uzyskania pożądanej jakości końcowej gotowego wyrobu. Do surowców mięsno-tłuszczowych w czasie kutrowania dodawany jest bulion, zgodnie z ilością określoną w recepturze. Funkcję emulgatora pełnią białka sojowe, emulgatory lub przez inne związki wspomagające emulgowanie składników farszu mięsnego. Ich funkcja polega na umożliwianiu otoczenia kuleczek tłuszczu warstwą białkową na granicy faz: mięso-rosół-tłuszcz, czego efektem jest wytworzenie emulsji i jej stabilizacja [Pisula i Pospiech, 2011].

Wszystkie składniki są rozdrobnione lub zhomogenizowane, wymieszane, uformowane i poddane procesowi parzenia [Słowiński i Mroczek, 2000; Kordowska-Wiater i Łukasiewicz, 2005; PN-A-82007:1996].

Zarówno wyprodukowane farsze jak i wytworzone z nich wyroby podrobowe powinny spełniać wymagania odpowiednich norm. Dotyczą one przede wszystkim składu chemicznego, właściwości sensorycznych, a co najważniejsze powinny spełniać wymagania mikrobiologiczne dotyczące bezpieczeństwa zdrowotnego. Niektóre etapy produkcji pasztetów takie jak: rozdrabnianie czy mieszanie farszu mogą sprzyjać rozwojowi drobnoustrojów, który zostaje ograniczony w wyniku obróbki cieplnej tj. w końcowym etapie produkcji [Żakowska i Stobińska, 2000; Makala i Tyszkiewicz, 2011]. Jakość produktów mięsnych uzależniona jest głównie od jakości użytego surowca mięsnego. W Polsce, najczęściej wykorzystywanym surowcem do produkcji przetworów mięsnych jest wieprzowina. Cechy jakościowe mięsa wieprzowego determinowane są przez szereg czynników przyżyciowych i poubojowych, takich jak wiek, rasa, typ użytkowy, płeć, rodzaj spożywanej paszy, podatność na stres, warunki transportu i magazynowania, traktowanie zwierząt przed ubojem, metody oszłamiania, właściwe przeprowadzenie wychładzania i wiele innych. Wiek i rasa zwierząt mają wpływ na średnicę i proporcje włókien mięśniowych, wodochłonność i marmurkowatość mięsa, oddziałujące bezpośrednio na wyróżniki jakości przetworów mięsnych, takie jak np.: soczystość, kruchość czy smakowitość [Palka i in., 2010]. Na kształtowanie cech jakościowych takich jak smak, zapach, konsystencja, trwałość, tekstura, skład chemiczny, a także kaloryczność wpływa również rodzaj oraz ilość dodanych surowców tłuszczowych [Makala i Kern-Jędrychowski, 2007].

W produkcji wyrobów drobnorozdrobnionych procesy rozdrabniania oraz kutrowania mają szczególne znaczenie. Wpływają one na uzyskanie odpowiednich właściwości przez produkt finalny. Rozdrabnianie powoduje zwiększenie powierzchni surowców i skraca czas niektórych czynności technologicznych, a także powoduje wzrost plastyczności surowca, co ułatwia późniejsze formowanie [Olszewski, 2007].

Technologiczny efekt procesu kutrowania determinowany jest przez czynniki surowcowe, technologiczne oraz związane z parametrami technicznymi kutra [Wajdzik,

2014]. Wysoki stopień rozdrobnienia oraz dyspersji wszystkich składników receptury, uzyskany w wyniku procesu kutrowania, pozwala uzyskać produkt charakteryzujący się znaczną homogennością, a także wydajnością produkcyjną. Na stabilność uzyskanej emulsji farszowej wpływają głównie białka tkankowe, a także rodzaj zastosowanych emulgatorów [Pyrzcz i in., 1996]. Uzyskanie stabilnej oraz homogennej masy farszu podczas procesu produkcyjnego jest uzależnione od: jakości zastosowanego surowca, rodzaju dodatków funkcjonalnych, procesu kutrowania oraz warunków obróbki cieplnej [Pyrzcz i in., 2011].

Jednym z dodatków technologicznych w procesie kutrowania farszów jest woda, która ma duże znaczenie w tworzeniu ich struktury. Powoduje ona nawodnienie i rozpuszczenie uwolnionych białek włókien mięśniowych, oraz współtworzy wraz z rozpuszczonymi w niej niskocząsteczkowymi związkami fazę rozpraszającą. Ułatwia termohydroлизę skleroprotein. Ponadto podnosi soczystość i pożądaną smakową, oraz wpływa na wydajność produkcyjną wędlin [Dolata, 1988; Klettner, 1985]. Niedobór wody w farszu daje objawy niedokutrowania i niedostatecznej soczystości. Z kolei nadmiar wody dodanej w czasie kutrowania wywołuje spadek kohezji, tj. spójności między micelami białka kutrowanego farszu [Dolata, 1988]. Badania Dolaty (1988) wykazały, że dla każdego rodzaju farszu mięsnego o określonym składzie surowcowym istnieje optymalny dodatek wody, który jest wynikiem zdolności farszu do wiązania wody i przy którym możliwe jest uzyskanie produktu o wysokiej jakości. Dodanie wody technologicznej w ilości przewyższającej optimum skutkuje pogorszeniem cech jakościowych finalnego wyrobu.

Tłuszcz jest kolejnym ważnym składnikiem zestawu surowcowego i wnosi do produktu cechy pożądanej tekstury, smakowitości i soczystości. Wzrost zawartości tłuszczu w farszach powoduje zmniejszenie ich kleistości, z racji obniżenia udziału białka [Dolata, 2001]. Mięso oraz jego przetwory są ważnym źródłem białka, egzogennych aminokwasów, tłuszczu, związków mineralnych, witamin a także innych składników odżywczych [Biesalski, 2005; Tril i in., 2013]. Najważniejszą właściwością technologiczną białek jest zdolność żelowania. Żelowanie polega na tworzeniu uporządkowanej, przestrzennej struktury cząsteczek polimerów, zdolnej do zatrzymywania rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonych albo wypełniaczy [Uchman, 2001; Sikorski, 2002]. Producenci coraz częściej wykorzystują w procesie technologicznym różnorodne dodatki białkowe posiadające właściwości funkcjonalne kształtujące jakość produktu gotowego. Najlepszym tego przykładem są hydrolizaty białkowe, które stosuje się ze względu na ich właściwości emulgujące, zdolność do żelowania, wiązania wody, tłuszczu i związków aromatycznych a także do stabilizowania i formowania piany [Banach i in., 2010]. W przemyśle mięsnym stosuje się m.in. preparaty białkowe z pszenicy, soi oraz serwatki [Pisula i Florowski, 2008]. Coraz częściej poszukuje się innych źródeł białka mających korzystne właściwości funkcjonalne.

Celem podjętych badań był określenie wpływu częściowej wymiany mięsa w farszu pasztetu na białko w postaci suszonych skwarek wieprzowych na właściwości reologiczne i zdolność wiązania wody.

Material i metody

Materia badawczy

Materiałem badawczym były farsze podrobowej wędliny wieprzowej. W tradycyjnym składzie recepturowym zastosowano częściową wymianę mięsa na suszone skwarki wieprzowe. Poszczególne warianty zawierały 5% wymiany (wariant A), 10% wymiany (wariant B) oraz 15% wymiany (wariant C). Farsz, w którym nie wymieniono części mięsa na skwarki stanowił wariant kontrolny (wariant K). Skład recepturowy poszczególnych wariantów farszów pasztetowych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład recepturowy farszów pasztetów wieprzowych

Składniki farszów	Warianty			
	K (%)	A (%)	B (%)	C (%)
Mięso	39,02	37,07	35,12	33,17
Tłuszcz	17,74	17,74	17,74	17,74
Wątroba	14,19	14,19	14,19	14,19
Bulion	26,60	26,60	26,60	26,60
Przyprawy	2,45	2,45	2,45	2,45
Skwarki	0,00	1,95	3,90	5,85

Produkcja farszów

Składniki podstawowe farszów stanowiły: mięso wieprzowe klas IIA i IIB oraz tłuszcz drobny wieprzowy. Składniki te poddawano obróbce termicznej gotując w wodzie do miękkości. Przygotowany surowiec został wstępnie rozdrobniony w wilku przy użyciu siatki o średnicy 3mm. Następnie wszystkie składniki recepturowe oprócz wątroby umieszczano w misie kutra i kutrowano do uzyskania homogennej masy. Jako ostatni składnik dodawano wątrobę wieprzową w postaci wykutrowanej masy. Kontynuowano rozdrabnianie do uzyskania jednolitej masy. Gotowy farsz z każdego wariantu poddano badaniom. Badania prowadzono w trzech seriach.

Oznaczenie chemicznego składu podstawowego

W farszach oznaczono zawartość białka metodą Kjeldahla [PN 75/A-04018], zawartość tłuszczu metodą Soxhlet'a [PN ISO 1444 2000], oraz ogólną zawartość wody metodą suszenia [PN ISO 1442 2000]. Dla każdej serii pomiarowej wykonano oznaczenia w 5 powtórzeniach. Wyniki przedstawiono jako wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym.

Wykonanie preparatów histologicznych

Z wyprodukowanych farszów mięsnych wykonano preparaty histologiczne. Z prób farszów sporządzono bloczki o wymiarach 10x10x10mm, które zamrażano w ciekłym azocie. Następnie bloczki przenoszono do kriostatu i ścinano na skrawki o grubości 10µm. Skrawki nakładano na nabiałczone szkiełka podstawowe i suszono w temperaturze

pokojuowej około 30 minut, po czym preparaty barwiono czerwienią oleistą w celu wykazania dyspersji tłuszczu [Kłosowska i in., 1999].

Metodyka pomiarów reologicznych

Właściwości mechaniczno-reologiczne farszów badano metodą DMA [Rezler i Poliszko, 2010]. Relaksacyjne makroparametry opisujące sprężystość farszów pasztetowych, przedstawione w pracy są rezultatem pomiarów wykonanych za pomocą analizatora reologicznego DMWT, COBRABID (COBRABiD-Poznań, Polska, 2011).

Zastosowano system pomiarowy stożek-płytką. Badania właściwości mechaniczno-reologicznych farszów przeprowadzono w temperaturze $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Wyznaczano takie parametry reologiczne badanej próbki jak: moduł sprężystości (G'), tangens kąta strat ($\text{tg}\delta$) i lepkość dynamiczną (η). Przy tym, G' jest związany z tą częścią potencjalnej energii odkształceń, która jest zachowywana w trakcie periodycznych deformacji zaś $\text{tg}\delta$ jest miarą tarcia wewnętrznego i określa względną ilość energii rozpraszanej w materiale do energii akumulowanej w ciągu jednego cyklu odkształceń. Częstość drgań własnych układu wynosiła 1Hz. Analiza parametrów mechaniczno-reologicznych została wykonana w liniowym zakresie właściwości lepko-sprężystych każdej z próbek.

Wartości wyróżników reologicznych stanowią średnią arytmetyczną wyników z pięciu powtórzeń pomiarów. Jako błąd pomiarowy podano wartość odchylenia standardowego.

Metodyka pomiarów równowagowej aktywności wody

Pomiary aktywności wody wykonano przy użyciu analizatora dyfuzji i aktywności wody ADA-7 (CORABID, Poznań, Polska), z systemem automatycznej rejestracji przebiegów czasowych ewakuacji wody z badanych produktów [Stangierski i in., 2012]. Przed pomiarem stabilizowano temperaturę z dokładności do $\pm 0,1^\circ\text{C}$ do wartości 20°C . Przed pomiarem każdej próby komorę osuszano do aktywności wody a_w równej 0,06, a czas trwania pomiaru ustalono na 550s.

Pomiary prowadzono w kontrolowanej temperaturze $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Metodyka pomiarów czasów relaksacji

Pomiary czasów relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru MSL30 pracującego przy częstotliwości 30 MHz, (WLELECTRONICS, Poznań, Polska). Do pomiarów czasów relaksacji T_1 zastosowano sekwencję impulsów odwrócenia i odrostu ($\pi-\tau-\pi/2$) [Fukushima i Roeder, 1981; Mitchell i in., 2014]. Odległości między impulsami (τ) zmieniano od 3 ms do 3000 ms. Czas repetycji wynosił 15 s. Zbierano 32 sygnały zaniku swobodnej precesji (FID). Z każdego sygnału FID zbierano 110 punktów. Obliczenia wartości czasu relaksacji spin-sieć wykonano za pomocą programu CracSpin [Węglarz i Harańczyk, 2000].

Czasowe zmiany aktualnej wartości amplitudy sygnału FID w zastosowanej sekwencji impulsów opisuje formuła:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right) \quad (1)$$

gdzie: $M_z(\tau)$ jest chwilową wartością magnetyzacji, M_0 jest wartością równowagową magnetyzacji, τ jest odległością między impulsami, T_1 jest czasem relaksacji spin-sieć.

We wszystkich analizowanych układach stwierdzono monoeksponencjalny odrost magnetyzacji.

Do pomiarów czasów relaksacji spin-spin T_2 wykorzystano ciąg ech spinowych Cara-Purcella-Meibooma-Gilla ($\pi/2 - \tau/2 - (\pi)_n$) [Carr i Purcell, 1954; Meiboom i Gill, 1958; Mitchell i in., 2014]. Odległość między impulsami $\pi(\tau)$ wynosiła 3ms. Czas repetycji wynosił 15 s. Liczba ech spinowych (n) wynosiła 100. Zastosowano 5 akumulacji sygnałów.

Do obliczeń wartości czasów relaksacji spin-spin wykorzystano dopasowanie wartości amplitud ech spinowych do formuły [Baranowska, 2011]:

$$M_{x,y}(TE) = \sum_{i=1}^n p_i e^{\frac{\tau}{T_{2i}}} \quad (2)$$

gdzie: $M_{x,y}(\tau)$ jest amplitudą echa, M_0 jest równowagową amplitudą, τ jest odległością między impulsami π , p_i jest frakcją protonów relaksujących z czasem spin-spin T_{2i} .

Dla wszystkich analizowanych układów stwierdzono obecność dwóch frakcji protonów zatem $p_1 + p_2 = 1$.

Pomiary prowadzono w kontrolowanej temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$

Wyniki i dyskusja

Wyniki oznaczeń podstawowego składu chemicznego w farszach pasztetowych zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Podstawowy skład chemiczny farszów z wymianą części mięsa na białko w postaci suszonych skwarek wieprzowych

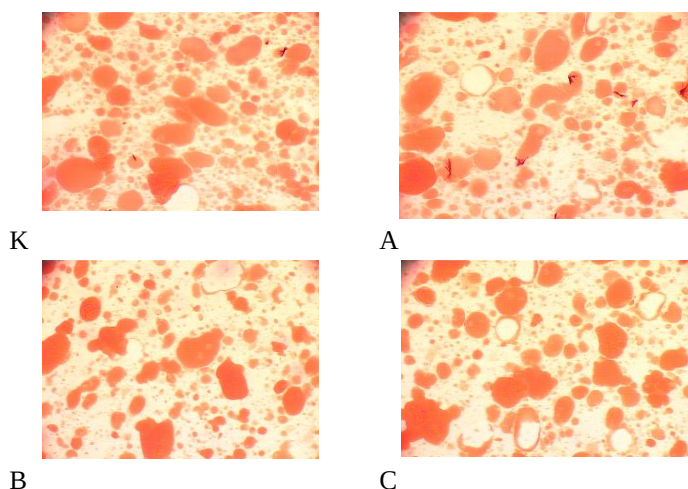
	Wariant			
	K (%)	A (%)	B (%)	C (%)
Białko	14,81 ± 1,58*	15,73 ± 1,21	16,64 ± 1,40	17,97 ± 1,64
Woda	58,77 ± 1,33	55,45 ± 1,78	55,60 ± 1,22	54,36 ± 1,85
Tłuszcz	25,31 ± 0,98	25,79 ± 1,27	24,86 ± 1,68	24,09 ± 1,32

* - wartości średnie ± SD

Przeprowadzone analizy pokazały, że w farszach o zmienionej recepturze wzrosła, w porównaniu do farszu kontrolnego, zawartość białka. Wynik jest oczekiwany, ponieważ hipoteza badawcza zakładała wyprodukowanie wyrobu o podwyższonej zawartości białka. Wzrost zawartości białka jest proporcjonalny do wzrostu zawartości suszonych skwarek.

Stwierdzono, że ogólna zawartość wody w farszach zawierających skwarki wieprzowe, jest mniejsza niż w farszu kontrolnym. Wzrost ogólnej zawartości wody nie jest skorelowany z ilością zamienionego na białko mięsa. Analiza podstawowego składu chemicznego wykazała, że dodatek skwarek wieprzowych nie spowodował wzrostu zawartości tłuszczu w farszach.

Na rysunku 1 przedstawiono wybrane obrazy dyspersji tłuszczowej dla każdego wariantu farszu.

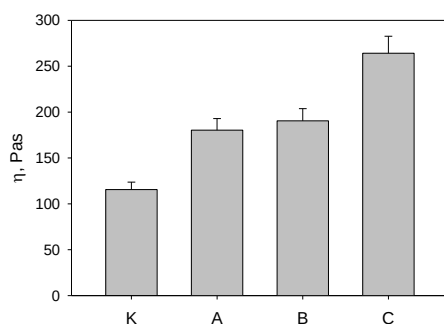


Rysunek 1. Mikrostruktura farszów (x200) z zamianą białka tkanki mięśniowej w składzie surowcowym na białko w postaci suszonych skwarek (oznaczenia pod zdjęciami odpowiadają wariantom)

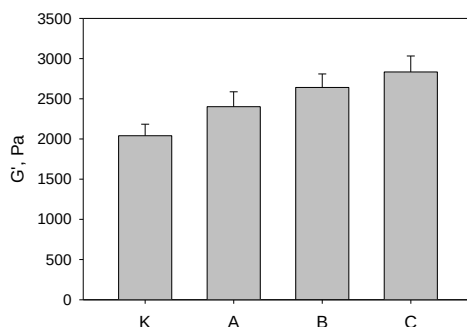
Na przedstawionych obrazach można stwierdzić, że dyspersje tłuszczowe dla wszystkich wariantów farszów nie różnią się istotnie. Wynik ten potwierdza, że dodanie do farszu wędliny pasztetowej suszonych skwarek wieprzowych nie zwiększa zawartości tłuszczu.

Na podstawie badań reologicznych wyznaczono parametry opisujące lepko-sprężyste właściwości badanych farszów.

Poniżej przedstawione są wartości lepkości dynamicznej (Rys.2), oraz modułu sprężystości G' (Rys.3) dla farszów wędlin podrobowych o różnym stopniu wymiany mięsa suszonymi skwarkami wieprzowymi.

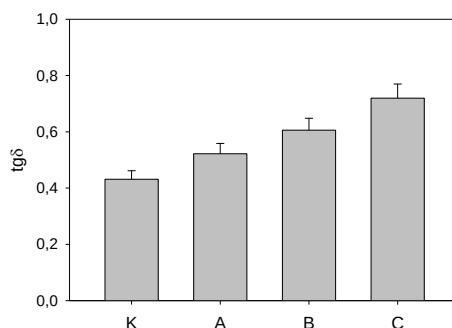


Rysunek 2. Lepkość dynamiczna farszów wędlin podrobowych o różnym stopniu wymiany mięsa skwarkami wieprzowymi



Rysunek 3. Moduł sprężystości G' farszów wędlin podrobowych o różnym stopniu wymiany mięsa skwarkami wieprzowymi

Wymiana mięsa na suszone skwarki wieprzowe ma znaczący udział w kształtowaniu właściwości mechaniczno-reologicznych analizowanych farszów. Przyczynia się do wzrostu wartości zarówno lepkości dynamicznej (Rys.2) jak i modułu sprężystości G' (Rys.3). Taka zmiana wartości parametrów mechaniczno-reologicznych jest efektem powstania bardziej zwartych struktur przestrzennych dyspersji wszystkich składników surowcowych farszów. Jest to skutkiem mniejszego udziału wody recepturowej biorącej udział w procesie emulgacji tłuszczu [Kang i in., 2014] bowiem część jej jest absorbowana przez preparat białkowy. Mimo, że zastosowany zamiennik białkowy (skwarki wieprzowe) ma wpływ na właściwości mechaniczno-reologiczne analizowanych farszów to jego udział ma charakter dyssypatywny (Rys.4). Skutkiem tego, reakcja na dynamiczne oddziaływania mechaniczne farszów z wymienionym mięsem jest charakterystyczna dla ciał odznaczających się właściwościami lepko-plastycznymi.



Rysunek 4. Tangens kata strat farszów wędlin podrobowych o różnym stopniu wymiany mięsa skwarkami wieprzowymi

Analizę zdolności wiązania wody w farszach wędlin podrobowych przeprowadzono na podstawie badań aktywności wody oraz czasów relaksacji. Aktywność wody jest najczęściej stosowana jako parametr określający trwałość produktów spożywczych [Konieczny i in., 2004]. Można również zastosować pomiary tego parametru do określenia zdolności wiązania wody [Stangierski i in., 2012; Stangierski i in., 2013]. W tabeli 3 przedstawiono wartości aktywności wody w badanych farszach. Wszystkie wartości tego parametru są mniejsze niż 0,9. Ma to związek ze specyfiką badanego materiału. Do produkcji wędlin podrobowych wykorzystuje się mięso poddane obróbce termicznej. Jest to surowiec, w którym wszystkie białka są już zdenaturowane. Jednym z efektów tego procesu jest usunięcie wody wolnej. Stwierdzono, że farsze zawierające zamiennik części mięsa charakteryzują się większymi niż farsz kontrolny wartościami aktywności wody.

Tabela 3. Wartości aktywności wody a_w i czasów relaksacji spin-sieć T_1 i obu składowych czasu relaksacji spin-spin T_2 w badanych farszach wędlin podrobowych

	Wariant			
	K	A	B	C
a_w	0,8664±0,017*	0,8705±0,025	0,8858±0,026	0,8948± 0,034
T_1 (ms)	294 ± 4	258 ± 6	244 ± 6	216 ± 4
T_{21} (ms)	27,2 ± 4,1	33,0 ± 3,5	27,0 ± 4,2	28,0 ± 2,7
T_{22} (ms)	92,4 ± 5,2	92,9 ± 1,7	84,6 ± 4,5	83,3 ± 4,5

* - wartości średnie ± SD

Kolejnymi parametrami opisującymi stan dynamiczny wody w układzie są czasy relaksacji. Wartości T_1 odzwierciedlają względną zawartość wody wolnej w stosunku do wody związanej. Im większe są wartości tego czasu relaksacji tym więcej wody w układzie to frakcja wody wolnej. Natomiast wartości T_2 opisują dynamikę molekularną obu frakcji wody. Wartości T_{21} - krótka składowa opisują relaksację spin-spin frakcji wody związanej z matrycą białkową. Wartości T_{22} charakteryzują relaksację spin-spin frakcji wody niezwiązanej ze składnikami farszu zwaną często wodą wolną. Wzrost mobilności molekuł wody w poszczególnych frakcjach przejawia się wzrostem wartości odpowiedniej składowej czasu relaksacji.

W badanych farszach obserwuje się monotoniczny spadek wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 wraz ze wzrostem zawartości suszonych skwarek wieprzowych. Wynik ten wyjaśnia zaobserwowane zmiany ogólnej zawartości wody określone metodą suszenia. Suszone skwarki wieprzowe zastosowane jako zamiennik części mięsa w wyrobach podrobowych wykazują zdolności wiązania wody. Potwierdza to spadek wartości dłuższej składowej czasu relaksacji spin-spin T_{22} w farszach o wymianie mięsa przekraczającej 5%. Krótka składowa czasów relaksacji spin-spin T_{21} charakteryzująca dynamikę molekuł wody związanej nie zmienia się istotnie we wszystkich badanych farszach.

Wnioski

1. W farszach wędlin podrobowych dodatek suszonych skwarek wieprzowych jako zamiennika części mięsa jest czynnikiem powodującym wzrost zawartości białka w układzie. Skwarki wieprzowe dodane do farszu nawet w ilości 15% nie zmieniają zawartości tłuszczu w farszu.
2. Farsze wędlin podrobowych modyfikowane skwarkami wieprzowymi w porównaniu do produktu niemodyfikowanego odznaczają się wzrostem właściwości plastycznych.
3. Przeprowadzone badania nad zdolnością wiązania wody w farszach ujawniły dodatkowe, istotne technologicznie właściwości suszonych skwarek wieprzowych. Ten dodatek może w wyrobach mięsnych pełnić rolę dodatku regulującego ich wodochłonność.

Literatura

- Banach M., Makara A., Kowalski M., Otrzymywanie hydrolizatów białkowych i suszonych protein. Czasopismo Techniczne. Chemia, 2010, 10, 19-29.
- Baranowska H.M., Water molecular properties in forcemeats and finely ground sausages containing plant fat Food Biophysics, 2011, 6, 133–137.
- Biesalski H.K., Meat as a component of a healthy diet – are there any risks or benefits if meat is avoided in the diet? Meat Science, 2005, 70, 509-524.
- Carr H., Purcell E., Effects of diffusion on free precession in NMR experiments. Physics Review, 1954, 94, 630-638.
- Dolata W., Wpływ dodatku wody na optymalny czas kutrowania oraz jakość farszów i wędlin parzonych drobnorozdrobnionych. Gospodarka Mięsna, 1988, 3, 26-29.
- Dolata W., Wpływ warunków kutrowania surowców mięsnych i tłuszczowych na jakość farszów i wędlin. Mięso i Wędliny, 2001, 3, 26-30.
- Fukushima, E., Roder, S.B.W., Experimental pulse NMR. A nuts and bolts approach. Addison-Wesley Publishing Company, London. 1981.
- Grajeta H., Żywność funkcjonalna w profilaktyce chorób układu krążenia. Advances in Clinical and Experimental Medicine, 2004, 13 (3), 503-510.

Kang Z.L., Zou Y.F., Xu X.L., Zhu C.Z., Wang P., Zhou G.H., Effect of a beating process, as a means of reducing salt content in Chinese-style meatballs (kung-wan): A physico-chemical and textural study. *Meat science*, 2014, 96(1), 147-152.

Klettner P., Zerkleinerungstechnik bei Brühwurst. *Fleischwirtschaft*, 1985, 1, 22-30.

Kłosowska D., Lewandowska M., Puchajda H., Zmiany histopatologiczne w mięśniu piersiowym powierzchniowym (m. pectoralis superficialis), w mięśniu dwugłowym uda (m. biceps femoris) indyczek z różnych grup genetycznych. *Zeszyty Naukowe Przeglądu Hodowlanego*, 1999, 45, 73-81.

Kolarzyk E., Pach D., Różne oblicza żywności spożywanej przez współczesnego człowieka. *Przegląd lekarski. Prace pogładowe*, 2012, 69, 8, 492-497.

Konieczny P., Kowalski R., Pyrcz J., Wybrane wyróżniki jakościowe suszonych produktów przekąskowych z mięsa wołowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, 3 (40), 32–39.

Kordowska-Wiater M., Łukasiewicz B., Wpływ sposobu pakowania na jako mikrobiologiczną pasztetów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, 2 (43), 84 – 94.

Makała H., Tyszkiewicz S., Charakterystyka jakości sensorycznej i stanu mikrobiologicznego rynkowych pasztetów mięsnych. *Acta Agrophysica*, 2011, 18 (2), 321-334.

Makała H., Kern-Jędrychowski J., Rola surowca tłuszczowego w modelowych przetworach mięsnych w kształtowaniu tekstury i jakości sensorycznej. *Roczniki Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego*, 2007, XLV/2, 95-106.

Meiboom S., Gill D., Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 1958, 29 668–691.

Mitchell J., Gladden L.F., Chandrasekera T.C., Fordham E.J., Low-field permanent magnets for industrial process and quality control. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2014, 76 1–60.

Olszewski A., *Technologia przetwórstwa mięsa. Część 1, rozdział 10. Wydanie 2, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007.*

Palka K., Migdał W., Wojtysiak D., Natonek-Wiśniewska M., Dudkiewicz A., Muzyczka K., Wantuch M., Bauerek E., Wpływ wieku i rasy świń na właściwości modelowych farszów mięsnych i kiełbas. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 1 (68), 80-92.

Pisula A., Florowski T., Jakość mięsa a celowość stosowania dodatków funkcjonalnych w przetwórstwie. *Dodatki a współczesne przetwórstwo mięsne. Wyd. Polska Izba Dodatków do Żywności, Konin, ss. 9-26, 2008.*

Pisula A., Pospiech E., *Mięso- podstawy nauki i technologii. SSGW, Warszawa, 2011.*

PN 75/A-04018. Produkty rolno-spożywcze. Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla i przeliczenie na białko.

PN ISO 1442 2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości wody.

PN ISO 1444 2000. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu.

PN-A-82007:1996. Przetwory mięsne. Wędliny.

Pyrz J., Duda Z., Balcerzak K., Zwada W., Technologiczna przydatność livexu białego w produkcji kutrowanych wyrobów podrobowych. *Gospodarka Mięсна*, 1996, 8, 44-49.

Pyrz J., Pietrończyk K., Danyluk B., Kowalski R., Bilka A., Wpływ wybranych emulgatorów oraz rodzaju obróbki termicznej na stabilność frakcji lipidowej wędlin podrobowych typu „pasztetowa”. *Nauka Przyroda Technologie*, 2011, 5, 3.

Rezler R., Poliszko S., Temperature dependence of starch gel rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24 (6-7), 570-577.

Sikorski Z., *Chemia Żywności*. WNT Warszawa 2002.

Słowiński M., Mroczek J., Sprzedaż mięsa i jego przetworów. Polska norma na wyroby gotowe z mięsa i podrobów. *Mięso i Wędliny*, 2000, 8, 51-52.

Stangierski J., Rezler R., Baranowska H.M., Poliszko S., Effect of enzymatic modification on chicken surimi *Czech Journal of Food Science*, 2012, 30, 404-411.

Stangierski J., Rezler R., Baranowska H.M., Poliszko S., Effect of enzymatic modification on frozen chicken surimi. *Czech Journal of Food Science*, 2013, 31, 203-210.

Szymański P., Opracowywanie nowych przetworów mięsnych z uwzględnieniem poprawy ich zdrowotności. *Roczniki Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego*, 2006, 44, 2, 93-103.

Tril U., Salejda A. M., Krasnowska G., Zastosowanie hydrolizatów z białek jaj w produkcji modelowych przetworów mięsnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 2 (87), 61-72.

Uchman W., *Substancje dodatkowe w przetwórstwie mięsa*. Wyd. AR w Poznaniu, 2001, 7-17.

Wajdzik J., Rola procesu kutrowania w tworzeniu struktury farszów wędlinowych. *Ogólnopolski Informator Masarski*, 2014, 3, 64-72.

Węglarz W.P., Harańczyk H., Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function In the time domain: The program CracSpin. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33, 1909-1920.

Żakowska Z., Stobińska H., *Mikrobiologia i higiena w przemyśle spożywczym*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.

RYSZARD REZLER

Katedra Fizyki i Biofizyki

Wydział Nauk o Żywności i Żywienia

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

rezler@up.poznan.pl

MIROŚŁAWA KRZYWDZIŃSKA-BARTKOWIAK, MICHAŁ PIĄTEK,

AGNIESZKA CEGIEL

Instytut Technologii Mięsa

Wydział Nauk o Żywności i Żywienia

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH FARSZÓW I WĘDLIN DROBNOROZDROBNIONYCH WYPRODUKOWANYCH Z UDZIAŁEM SUSZONYCH SKWAREK WIEPRZOWYCH

Streszczenie

W pracy badano wpływ temperatury na właściwości reologiczne modelowych farszów mięsnych ze zróżnicowanym stopniem wymiany mięsa suszonymi skwarkami wieprzowymi. Wykorzystując technikę DMA określono temperaturowe zmiany wartości podstawowych parametrów charakteryzujących te właściwości. Stwierdzono, że zmniejszenie udziału mięsa w zestawie surowcowym farszów oraz wprowadzenie w to miejsce białka w postaci suszonych skwarek wieprzowych, powoduje spadek efektywnej koncentracji białka odpowiedzialnego za formowanie usieciowanych przestrzennych matryc utrzymujących emulsję wodno-tłuszczową. Utworzone przy mniejszym udziale białka, farsze i wędliny charakteryzują się luźniejszą, mniej zwartą strukturą. Znajduje to swoje odbicie w wartościach parametrów reologicznych (sprężystość i lepkość).

Słowa kluczowe: DMA, farsz kutrowany, suszone skwarki wieprzowe

Wprowadzenie

Produkcja wędlin kutrowanych sprowadza się do uzyskania właściwego stopnia rozdrobnienia i równomiernej dyspersji wszystkich składników surowcowych [Cofrades i in., 2013]. Podczas kutrowania w poddawanych temu procesowi surowcach zachodzą istotne zmiany. Tworzy się nowy układ fizyczny, przyczyniający się do zmian wyjściowych parametrów strukturalnych wszystkich kutrowanych składników. Prowadzi to głównie do zmian właściwości białek mięsa oraz surowca tłuszczowego. W wyniku kutrowania farsz tworzy układ dyspersyjny złożony z dwóch faz, tj. hydrokoloidalnej fazy ciągłej (w skład, której wchodzi wodny, koloidalny roztwór białek mięśniowych i tkanki łącznej oraz emulsje utworzone z tłuszczu i białek rozpuszczalnych w wodzie lub roztworach soli) oraz z fazy rozproszonej, którą stanowią nierozpuszczalne elementy tkanki mięśniowej i tłuszczowej [Almeida i in., 2014; Jin i in., 2016]. Niezwykle złożona struktura wewnętrzna farszu jest

jeszcze potęgowana wszelkiego rodzaju dodatkami funkcjonalnymi, mającymi polepszyć jakość produktu końcowego [Pietrasik i Duda, 2000; Fernandez-Lopez i in., 2004].

W procesie wytwarzania drobnorozdrobnionych produktów mięsnych duże znaczenie mają właściwości białek mięśniowych powodujące wzajemne oddziaływanie w układzie woda-białko (zdolność wiązania wody) oraz asocjację białek z tłuszczem (zdolność utrzymywania tłuszczu), a także agregację białek (zdolność do żelowania). Uzyskanie stabilnego układu dyspersyjnego mięsno-wodno-tłuszczowego zależy nie tylko od wyżej wspomnianych właściwości białek mięśniowych, lecz również od zawartości wody, tłuszczu, soli, dodatku białek niemięsnych oraz czynników mechanicznych i termicznych. Uzyskany w wyniku kutrowania układ w zależności od składu surowcowego i zastosowanych dodatków może odznaczać się szeroką skalą właściwości fizycznych począwszy od lepkich cieczy, poprzez plastyczne, lepkosprężyste a skończywszy na sprężystych [Verma i in., 2012; Barbieri i in., 2013]. Z technologicznego punktu widzenia mechaniczno-reologiczne właściwości surowców i półproduktów odgrywają ważną rolę w kształtowaniu tekstury oraz jakości wędlin. Większość kutrowanych wyrobów mięsnych w trakcie procesu technologicznego poddawana jest również obróbce termicznej. Skutkiem ogrzewania są zmiany parametrów, opisujących właściwości makroskopowe badanych farszów. Są one odzwierciedleniem zmian konformacyjnych zachodzących na różnych szczeblach organizacji molekularnej składników [Tornberg, 2005]. Z przeglądu publikacji wynika, że wiele uwagi poświęca się badaniu zależności pomiędzy strukturą produktów wytworzonych z mięsa przy udziale różnych dodatków funkcjonalnych i ich stanem uwarunkowanym zawartością wody i ogrzewaniem, a właściwościami fizycznymi produktów żywnościowych, w tym także wyrobów mięsnych [Brondum i in., 2000; Hanne i in., 2001]. Mimo coraz powszechniej stosowanych technik reometrycznych [Valdez i in., 2006], niewiele jest prac poświęconych zależnościom między zmianami w strukturze molekularnej, a wielkościami opisującymi mechaniczne właściwości polidispersyjnych układów o złożonej strukturze wewnętrznej, jakimi są produkty mięsne.

Rezultaty wieloletnich badań nad właściwościami mechaniczno-reologicznymi surowców mięsnych poddawanych zróżnicowanej obróbce technologicznej oraz produktów uzyskanych w ich wyniku, pozwalają na stwierdzenie, że reometria oscylacyjna z rozszerzeniem do techniki dynamiczno-mechanicznej analizy (DMA) jest jedną z najbardziej uniwersalnych i obiektywnych metod, jakie można zastosować w badaniach tego typu układów [Rezler i in., 2006; Rezler i in., 2007; Felisberto i in., 2015]. Stwarza, bowiem możliwości oznaczeń wartości współczynników sprężystości, współczynników tarcia wewnętrznego (lepkości) i innych parametrów mechaniczno-reologicznych przy dowolnych częstościach oddziaływań nieniszczących utworzonej struktury układu. Umożliwia określenie związku między zmianami zachodzącymi w strukturze molekularnej surowca mięsnego, interakcji między dodatkami funkcjonalnymi a składnikami mięsa i ich wpływu na właściwości makroskopowe. Tym samym stwarza możliwość ilościowej analizy struktury układów makromolekularnych zawierających mięso i inne dodatki niemięsne na różnych szczeblach organizacji i różnych etapach ewolucji tej struktury.

Niniejsza praca miała na celu zbadanie wpływu wymiany mięsa suszonymi skwarkami wieprzowymi na formowanie się struktury nadmolekularnej farszów oraz

określenia wpływu zmian tej struktury na właściwości mechaniczno-reologiczne badanych produktów na przykładzie farszów kielbas drobno rozdrobnionych.

Material i metody

Materiał badawczy stanowiły farsze drobnorozdrobnione wyprodukowane zgodnie ze składem surowcowym przedstawionym w tabeli 1.

Tabela 1. Skład podstawowy farszów kielbasy drobno rozdrobnionej

Skład podstawowy	Wariant			
	K (g/100g)	I (g/100g)	II (g/100g)	III(g/100g)
Mięso	52,88	51,56	50,24	48,92
Tłuszcz	22,66	22,66	22,66	22,66
woda	22,66	22,66	22,66	22,66
skwarki	0	1,32	2,64	3,96
Przyprawy	1,8	1,8	1,8	1,8

Mięso wieprzowe kl. III 24 godziny przed rozpoczęciem procesu produkcyjnego było poddane procesowi peklowania poprzez wymieszanie z mieszaniną peklującą składającą się w 99,6% z soli kuchennej. Pozostałą część stanowił azotyn sodu. Tak przygotowany surowiec został wstępnie rozdrobniony w wilku przy użyciu siatki o średnicy 3mm. W kolejnym etapie mięso wraz z wodą w postaci lodu, przyprawami oraz dodatkiem skwarek rozdrabniano w kutrze misowym do momentu uzyskania homogennej masy i związania składników płynnych przez uwolnione białka mięsa. W ostatnim etapie kutrowania dodano tłuszcz wieprzowy i kontynuowano proces rozdrabniania do uzyskania homogennej masy. Uzyskany w ten sposób farsz miał temperaturę końcową poniżej 12°C.

Modyfikowane próby farszów wędliny drobno rozdrobnionej uzyskano poprzez wymianę mięsa w składzie surowcowym w ilości 2,5% (wariant I), 5% (wariant II) i 7,5% (wariant III) skwarkami wieprzowymi (Tab.1).

Oznaczanie składu podstawowego

- oznaczanie zawartości wody ogólnej metodą suszarkową [PN-73/A-82110],
- oznaczanie zawartości tłuszczu metodą Soxhleta [PN-73/A-82111],
- oznaczanie zawartości białka ogólnego w tkance mięśniowej metodą Kjejdahla [PN-75/A-04018].

Pomiar właściwości reologicznych

Właściwości mechaniczno-reologiczne farszów badano metodą DMA [Rezler i Poliszko, 2010]. Relaksacyjne makroparametry opisujące sprężystość farszów mięsnych, przedstawione w pracy są rezultatem pomiarów wykonanych za pomocą analizatora reologicznego DMWT, COBRABID (COBRABiD-Poznań, Polska, 2011).

Zastosowano system pomiarowy stożek-płytką. Badania właściwości mechaniczno-reologicznych farszów mięsnych oraz wyrobów finalnych przeprowadzono

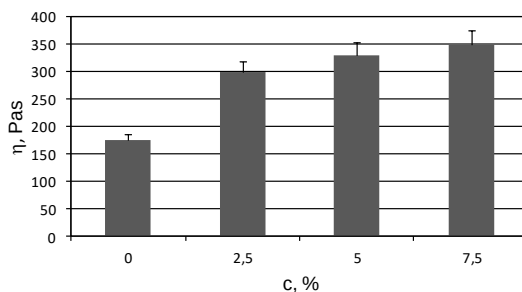
w temperaturze 24°C. Badania właściwości mechaniczno-reologicznych farszów mięsnych w trakcie ogrzewania przeprowadzono w zakresie temperatur: 24-85°C. Próbkę były ogrzewane z szybkością 2,0°C/min.

Wyznaczano takie parametry reologiczne badanej próbki jak: moduł sprężystości (G'), tangens kąta strat ($\tan\delta$) i lepkość dynamiczną (η). Przy tym, G' jest związana z tą częścią potencjalnej energii odkształceń, która jest zachowywana w trakcie periodycznych deformacji zaś $\tan\delta$ jest miarą tarcia wewnętrznego i określa względną ilość energii rozpraszanej w materiale do energii akumulowanej w ciągu jednego cyklu odkształceń. Częstość drgań własnych układu wynosiła 1Hz. Analiza parametrów mechaniczno-reologicznych została wykonana w liniowym zakresie właściwości lepko-sprężystych każdej z próbek.

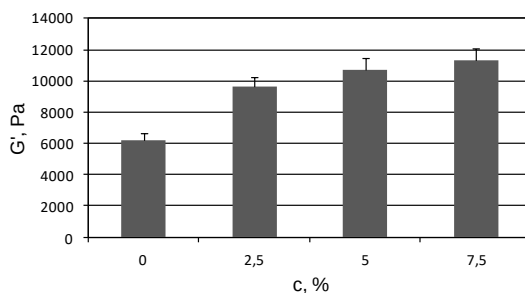
Wartości wyróżników reologicznych stanowią średnią arytmetyczną wyników pięciu powtórzeń pomiarów. Jako błąd pomiarowy podano wartość odchylenia standardowego.

Wyniki i dyskusja

Poniżej przedstawione są wartości lepkości dynamicznej (Rys.1), oraz modułu sprężystości G' (Rys.2) dla farszów o różnym stopniu wymiany mięsa suszonymi skwarkami wieprzowymi.



Rysunek 1. Lepkość dynamiczna farszów o różnym stopniu wymiany mięsa skwarkami wieprzowymi

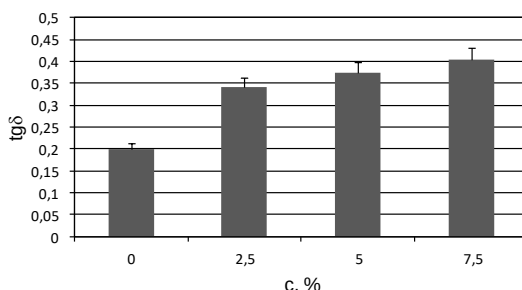


Rysunek 2. Moduł sprężystości G' farszów o różnym stopniu wymiany mięsa skwarkami wieprzowymi

Wymiana mięsa na suszone skwarki wieprzowe ma znaczący udział w kształtowaniu właściwości mechaniczno-reologicznych analizowanych farszów. Przyczynia się do wzrostu wartości zarówno lepkości dynamicznej (Rys.1) jak i modułu sprężystości G' (Rys.2). Taka zmiana wartości parametrów mechaniczno-reologicznych jest efektem powstania bardziej zwartych struktur przestrzennych dyspersji wszystkich składników surowcowych farszów. Jest to skutkiem mniejszego udziału wody recepturowej biorącej udział w procesie emulgacji tłuszczu [Kang i in., 20014; Chen i in., 2015] bowiem część jej jest absorbowana przez preparat białkowy.

Zastosowany zamiennik białkowy (skwarki wieprzowe) nie ma wpływu na właściwości sprężyste analizowanych farszów. Ma decydujący udział w rozpraszaniu energii mechanicznej (Rys.3).

Skutkiem tego, reakcja na dynamiczne oddziaływania mechaniczne farszów z wymienionym mięsem jest charakterystyczna dla ciał odznaczających się właściwościami lepko-plastycznymi.

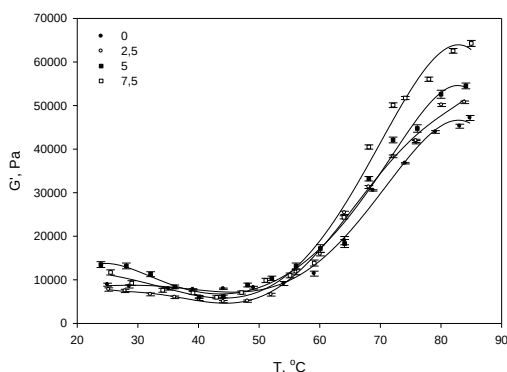


Rysunek 3. Tangens kąta strat farszów o różnym stopniu wymiany mięsa skwarkami wieprzowymi

Z fizycznego punktu widzenia farsz mięsny stanowi złożony przestrzennie, dwufazowy (hydrokoloidalna faza ciągła oraz faza rozproszona) układ dyspersyjny. O strukturze przestrzennej powstałej w wyniku kutrowania hydrokoloidalnej fazy ciągłej i fazy rozproszonej decyduje przede wszystkim otoczka, którą wokół cząsteczek tłuszczu tworzą białka rozpuszczalne. Są to głównie białka miofibrylarne uwolnione ze struktury włókien mięśniowych. Białka te w kutrowanym farszu tworzą przestrzenne matryce, utrzymujące emulsję wodno-tłuszczową [Bruno i Moresi, 2004].

Ogrzewanie ma jedynie na celu utrwalenie powstałego układu [Hamm, 1975].

Na rysunku (Rys.4) przedstawione są moduły sprężystości (G') modelowych farszów kielbasianych: kontrolnego i farszów z mięsem wymienionym na skwarki wieprzowe. Zostały one oznaczone w uwarunkowaniu od temperatury.



Rysunek 4. Temperaturowe zależności modułu sprężystości (G') modelowych farszów mięsnych, kontrolnego i z wymienionym mięsem na skwarki wieprzowe

W całym przedziale wymiany mięsa (2,5-7,5%) wraz ze wzrostem temperatury, wartości modułów sprężystości (G') kształtują się powyżej wartości dla farszu niepoddanego modyfikacji. Niezależnie od poziomu wymiany mięsa, przebiegi temperaturowych zmian wspomnianego parametru, wykazują różną intensywność oraz charakter zmian. Zastosowana obróbka termiczna umożliwia wyróżnienie trzech obszarów zmian wartości modułu sprężystości G' pod wpływem temperatury. Odznaczają się one różnym przebiegiem, odnośnie, co do wartości, jak i charakteru zmian. Pierwszy od 20 do ok. 40 $^{\circ}\text{C}$, drugi od 40 do 55 $^{\circ}\text{C}$ i trzeci $>55^{\circ}\text{C}$. Największą dynamikę zmian wartości modułu sprężystości (G') oznaczono dla początkowego (20÷40 $^{\circ}\text{C}$) i końcowego przedziału temperatury (55÷85 $^{\circ}\text{C}$). Świadczy to o różnej intensywności zachodzących procesów fizyko-chemicznych, mających wpływ na właściwości reologiczne farszów w trakcie ogrzewania.

W przedziale temperatur od 20 do około 40 $^{\circ}\text{C}$ zaobserwować można wyraźną dyspersję wartości modułu sprężystości (G'). Ma to miejsce zarówno w układzie kontrolnym jak i w układach modyfikowanych. Wspomniany obszar dyspersji modułu sprężystości (G') jest związany prawdopodobnie z przejściem fazowym tłuszczu (Zhang i in., 2004; Marcotte i in., 2008) (Rys.4). Upłynianie tłuszczu powoduje zwiększenie płynności hydrokoloidalnej fazy ciągłej farszów i sprzyja uwolnieniu dotychczas dyspergowanej w nim wody.

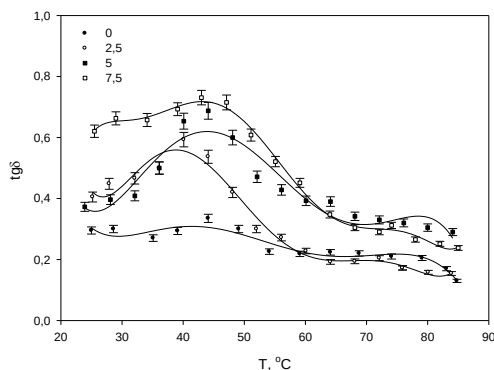
Zastąpienie części mięsa skwarkami wieprzowymi w zestawie surowcowym receptury modelowych farszów kielbasianych przy zachowaniu stałego poziomu wody ogólnej i tłuszczu prowadzi do powstania mniej skoncentrowanej i mniej zwartej fazy ciągłej emulsji hydrokoloidalno-tłuszczowej. Ma to bezpośredni wpływ na zmiany efektywnej koncentracji białka odpowiedzialnego za formowanie usieciowanych przestrzennych matryc. Wynika to z tego, że białka stanowiące skład skwarek wieprzowych zastosowanych jako zamiennik mięsa były wcześniej zdenaturowane. Tym samym nie biorą udziału w kształtowaniu właściwości sprężystych analizowanych farszów. Świadczą o tym wartości modułu sprężystości (Rys.4) kształtujące się na poziomie: 7000Pa (układy modyfikowane) i 8000Pa (układ kontrolny).

Dalsze ogrzewanie, w przedziale temperatury 40÷55 $^{\circ}\text{C}$ powoduje nieodwracalne zmiany w strukturze hydrokoloidu. W początkowym zakresie analizowanego przedziału

temperatury ($40\div 55^{\circ}\text{C}$) zachodzą zjawiska związane z żelowaniem uprzednio zdenaturowanych białek mięśniowych. Są one lokalizowane w przedziale temperatury ok. $50\div 55^{\circ}\text{C}$ [Boyer i in., 1996; He i Sebranek, 1996]. Łańcuchy polipeptydowe białek ulegają rozwinięciu. Taka zmiana konformacji sprzyja strukturalizacji fazy hydrokoloidalnej (powyżej 55°C), jak również asocjacji zaabsorbowanej przez zamiennik białkowy (suszone skwarki wieprzowe) wody, która może wiązać się z dotychczas niedostępnymi grupami hydrofilowymi łańcuchów polipeptydowych.

W efekcie prowadzi to do intensywniejszych zmian konformacyjnych w fazie ciągłej, wzrostu gęstości sieci białkowej a tym samym wcześniejszej strukturalizacji farszu. Przejawia się to zarówno większym przyrostem wartości modułu sprężystości (Rys.4) badanych układów powyżej temperatury denaturacji składników białkowych farszu (powyżej 55°C) jak i zmniejszeniem zdolności do dyssypacji energii (Rys.5). Przy tym wartości modułu sprężystości (G') w układach, w których zmniejszono zawartość tkanki mięśniowej i równocześnie część jej zastąpiono skwarkami wieprzowymi, są wyższe niż w układzie kontrolnym.

Z kolei mniejszy udział skondensowanych składników farszu będący skutkiem wymiany części mięsa suszonymi skwarkami wieprzowymi znajduje swoje odzwierciedlenie w wyraźnym wzroście wartości strat energii mechanicznej $\text{tg}\delta$ (Rys.5). Dzieje się tak, ponieważ zastosowany zamiennik białkowy nie wykazuje właściwości sprężystych a jego udział ma charakter „wypełniacza” rozpraszającego energię. Przejawem tego są znacznie większe wartości strat energii mechanicznej w układach, w których dokonano wymiany mięsa.

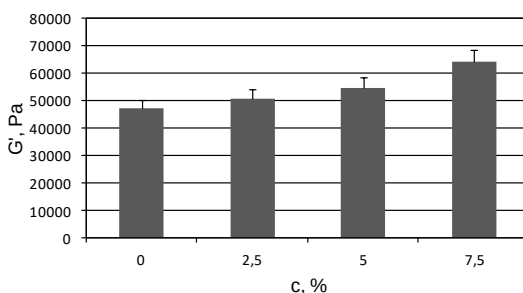


Rysunek 5. Temperaturowe zależności tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$ modelowych farszów mięsnych, kontrolnego i z wymienionym mięsem na skwarki wieprzowe

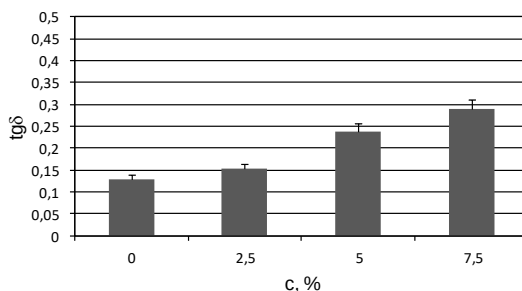
Na tym etapie badań można stwierdzić, że o właściwościach reologicznych a tym samym o teksturze badanych farszów mięsnych decydują stan fizyczny i udział fazy ciągłej, a w mniejszym stopniu udział i parametry strukturalne rozproszonej fazy fragmentów tkanki mięśniowej. Potwierdzeniem tego są właściwości mechaniczno-reologiczne produktów uzyskanych w wyniku obróbki termicznej.

Produkty finalne modyfikowane skwarkami wieprzowymi w porównaniu do produktów niemodyfikowanych odznaczają się wzrostem właściwości plastycznych,

a tym samym mniejszą sprężystością. Świadczą o tym rosnące wartości modułu sprężystości (Rys.6) przy równoczesnym wzroście strat energii mechanicznej (Rys.7).



Rysunek 6. Moduły sprężystości (G') modelowych kielbas: kontrolnej i z wymienionym mięsem na skwarki wieprzowe



Rysunek 7. Tangens kąta strat $tg\delta$ modelowych kielbas: kontrolnej i z wymienionym mięsem na skwarki wieprzowe

Wnioski

O właściwościach mechaniczno-reologicznych farszów mięsnych decydują stan termodynamiczny i udział fazy ciągłej, a w mniejszym stopniu udział i parametry strukturalne rozproszonej fazy fragmentów tkanki mięśniowej.

Zachodzące w wyższych temperaturach (powyżej 55°C) procesy strukturalizacji (żelowania) uprzednio zdenaturowanych składników białkowych, przejawiają się głównie wzrostem wartości G' i spadkiem $tg\delta$, co świadczy o zwiększającej się sprężystości i malejącej plastyczności farszów poddanych obróbce termicznej.

Zmniejszenie udziału mięsa w farszach prowadzi do rozluźnienia ich struktury. Znajduje to swoje odbicie w poziomie wartości podstawowych parametrów reologicznych.

Porównanie wartości modułów sprężystości produktów finalnych, ochłodzonych do temperatury pokojowej z farszami, które nie były poddane obróbce termicznej wykazuje wielokrotny wzrost ich wartości.

Produkty finalne modyfikowane skwarkami wieprzowymi w porównaniu do produktów niemodyfikowanych odznaczają się wzrostem właściwości plastycznych.

Literatura

- Almeida C.M., Wagner R., Mascarin L.G., Zepka L.Q., Campagnol P.C.B., Production of Low- Fat Emulsified Cooked Sausages Using Amorphous Cellulose Gel. *Journal of Food Quality*, 2014, 37 (6), 437-443.
- Barbieri G., Bergamaschi M., Barbieri G., Franceschini M., Survey of the chemical, physical, and sensory characteristics of currently produced mortadella bologna. *Meat science*, 2013, 94 (3), 336-340.
- Boyer C., Joandel S., Roussilhes V., Culioli J., Ouali A., Heat-induced gelation of myofibrillar proteins and myosin from fast- and slow-twitch rabbit muscles. *Journal of Food Science*, 1996, 61, 6, 1138-1142.
- Brondum J., Munck L., Henckel P., Karlsson A., Tornberg E., Prediction of water-holding capacity and composition of porcine meat with comparative spectroscopy. Part 1. *Meat Science*, 2000, 55, 177-185.
- Bruno M., Moresi M., Viscoelastic properties of Bologna sausages by dynamic methods. *Journal of Food Engineering*, 2004, 63(3), 291-298.
- Chen L., Wang P., Kang Z.L., Li K., Xie C., Sun J.X., Xu X.L., Effect of soybean oil emulsified and unemulsified with chicken plasma protein on the physicochemical properties of frankfurters. *CyTA-Journal of Food*, 2015, 13 (3), 445-455.
- Cofrades S., Antoniou I., Solas M.T., Herrero A.M., Jiménez-Colmenero F., Preparation and impact of multiple (water-in-oil-in-water) emulsions in meat systems. *Food chemistry*, 2013, 141 (1), 338-346.
- Felisberto M.H.F., Galvao M.T.E.L., Picone C.S.F., Cunha R.L., Pollonio M.A.R., Effect of prebiotic ingredients on the rheological properties and microstructure of reduced-sodium and low-fat meat emulsions. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 60 (1), 148-155.
- Fernandez-Lopez J., Fernández-Gines J.M., Aleson-Carbonell L., Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends in Food Science and Technology*, 2004, 15 (3-4), 176-185.
- Hamm R., On the rheology of minced meat. *Journal of Texture Studies*, 1975, 6, 281-296.
- Hanne C.B., Henrik J., Anders H., Comparative study of low-field NMR relaxation measurements and two traditional methods in the determination of water holding capacity of pork. *Meat Science*, 2001, 57, 125-132.
- He Y., Sebranek J.G., Functional protein in lean finely textured tissue from beef and pork. *Journal of Food Science*, 1996, 61 (6), 1155-1159.
- Jin S.K., Ha S.R., Hur S.J., Choi J.S., Effect of the Ratio of Raw Material Components on the Physico-chemical Characteristics of Emulsion-type Pork Sausages. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 2016, 29 (2), 263-270.

- Kang Z.L., Zou Y.F., Xu X.L., Zhu C.Z., Wang P., Zhou G.H., Effect of a beating process, as a means of reducing salt content in Chinese-style meatballs (kung-wan): A physico-chemical and textural study. *Meat science*, 2014, 96 (1), 147-152.
- Marcotte M., Taherian A.R., Karimi Y., Thermophysical properties of processed meat and poultry products. *Journal of Food Engineering*, 2008, 88 (3), 315-322.
- Pietrasik Z., Duda Z., Effect of fat content and soy protein/carrageenan mix on the quality characteristics of comminuted, scalded sausages. *Meat Science*, 2000, 56 (2), 181-188.
- PN-73/A-82110, Meat and meat products. The determination of water content. Reference method, Polish Committee for Standardization, Warszawa, Poland.
- PN-73/A-82111, Meat and meat products. The determination of fat content, Polish Committee for Standardization, Warszawa, Poland.
- PN-75/A-04018, Food and agricultural products. Protein determination by the Kjeldahl method and conversion to protein content, Polish Committee for Standardization, Warszawa, Poland.
- Rezler R., Baranowska H.M., Poliszko S., Dolata W., Piotrowska E., Effect of the replacement of meat by the CC400 protein preparation and fat by wheat fibre on rheological properties of meat fillings. *Acta Agrophysica*, 2006, 7 (1), 197-208.
- Rezler R., Poliszko S., Temperature dependence of starch gel rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24 (6-7), 570-577.
- Rezler R., The effect of the plant fat Akoroma OM on the mechanical properties of finely comminuted sausage batters. *Acta Agrophysica*, 2007, 9 (1), 209-219.
- Tornberg E., Effects of heat on meat proteins-Implications on structure and quality of meat products. *Meat science*, 2005, 70 (3), 493-508.
- Valdez M.A., Acedo-Carrillo J.I., Rosas-Durazo A., Lizardi J., Rinaudo M., Goycoolea F.M., Small-deformation rheology of mesquite gum stabilized oil in water emulsions. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64 (2), 205-211.
- Verma A.K., Sharma B.D., Banerjee R., Quality characteristics of low-fat chicken nuggets: effect of common salt replacement and added bottle gourd (*Lagenaria siceraria* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2012, 92 (9), 1848-1854.
- Zhang L., Lyng J.G., Brunton N., Morgan D., McKenna, B., Dielectric and thermophysical properties of meat batters over a temperature range of 5-85 C. *Meat Science*, 2004, 68 (2), 173-184.

SPONSORZY – PAKIET ZŁOTY



Unilever



Zeelandia

SPONSORZY – PAKIET SREBRNY



SPONSORZY – PAKIET BRĄZOWY

Colian™



ISBN 978-83-7160-836-0



9 788371 608360

