

**PRACE MŁODYCH PRACOWNIKÓW NAUKI I DOKTORANTÓW  
WYDZIAŁU TECHNOLOGII ŻYWNOŚCI  
UNIwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie  
SERIA MONOGRAFIE  
TOM 3**

**POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI  
ODDZIAŁ MAŁOPOLSKI**

**WYDZIAŁ TECHNOLOGII ŻYWNOŚCI  
UNIwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie**

**WYBRANE ZAGADNIENIA NAUKI O ŻYWNOŚCI I ŻYWIENIU**

**Praca zbiorowa pod redakcją:**

**Mariusza Witczaka, Teresy Witczak**

**ISBN 978-83-946796-0-6**

## **Recenzenci Naukowi**

Dr hab. inż. Krzysztof Buksa, Dr hab. Aleksandra Duda-Chodak, Dr inż. Grzegorz Fiutak, Prof. dr hab. inż. Lesław Juszcak, Prof. dr hab. Renata Kostogrys, Dr hab. inż. Stanisław Kowalski, Dr hab. inż. Sławomir Pietrzyk, Dr inż. Marta Skoczyła-Liszka, Dr hab. inż. Mariusz Witczak, Dr inż. Teresa Witczak

## **Redakcja**

Mariusz Witczak  
Teresa Witczak

## **Redakcja techniczna i opracowanie graficzne**

Mariusz Witczak

## **Wydawca:**

Polskie Towarzystwo Technologów Żywności  
Oddział Małopolski

*© Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności  
Oddział Małopolski, Kraków 2017*

**ISBN 978-83-946796-0-6**

Za treść umieszczonych prac odpowiadają ich autorzy

**WYDZIAŁ TECHNOLOGII ŻYWNOSCI**  
**UNIwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie**

**PRACE MŁODYCH PRACOWNIKÓW NAUKI I DOKTORANTÓW**  
**TOM 3**

**SPIS TREŚCI**

Rozdział 1	<b>Wpływ hydrolizy skrobi na wydajność enzymatycznej ekstrakcji mio- i D-chiro-inozytoli z produktów gryczanych</b> <i>Dagmara Poniewska, Krzysztof Żyła</i>	5
Rozdział 2	<b>Właściwości prozdrowotne i trwałość oleju z awokado tłoczonego na zimno</b> <i>Ilona Szumna, Joanna Banaś, Kinga Korczak, Krzysztof Surówka</i>	14
Rozdział 3	<b>Prozdrowotne aspekty spożycia dyni i jej wykorzystanie w przemyśle spożywczym</b> <i>Paulina Zegartowska, Anna Korus, Katarzyna Kanownik, Katarzyna Turek, Anna Tomf-Sarna</i>	23
Rozdział 4	<b>Możliwość wykorzystania nowych polskich odmian pszenżyta ozimego do wypieku chleba</b> <i>Monika Drużkowska, Halina Gambuś, Gabriela Zięć, Florian Gambuś</i>	31
Rozdział 5	<b>Motywy wyboru i postawy konsumentów odnośnie posiłków oferowanych przez firmy cateringowe</b> <i>Katarzyna Petka, Kinga Topolska, Aleksandra Duda-Chodak</i>	46
Rozdział 6	<b>Właściwości i zastosowanie hybrydowych hydrożeli w materiałach biomedycznych</b> <i>Karolina Kijowska, Grzegorz Kowalski</i>	60
Rozdział 7	<b>Rumianek – Źródło związków o charakterze prozdrowotnym</b> <i>Piotr Jakubowski, Magdalena Małysa-Paško</i>	71
Rozdział 8	<b>Właściwości prozdrowotne kwiatów wybranych roślin zielarskich</b> <i>Angelika Kosiorowska, Anna Magdalena Ambroszczyk</i>	80

Rozdział 9	<b>Wpływ dodatku mleka sojowego na kleikowanie mieszanek budyńowych</b> <i>Paulina Korpak, Wiktor Berski</i>	92
Rozdział 10	<b>Ocena postaw oraz zachowań uczniów i studentów krakowskich uczelni wobec fałszowania żywności pochodzenia roślinnego</b> <i>Paulina Białek, Emilia Bernaś</i>	104
Rozdział 11	<b>Systematyka barwników chlorofilowych oraz ilościowe metody ich oznaczania</b> <i>Katarzyna Kanownik, Emilia Bernaś, Paulina Zegartowska</i>	123
Rozdział 12	<b>Zawartość witaminy c w wybranych w sokach jabłkowych naturalnie mętnych oraz sokach jabłkowych z dodatkiem soku z innych owoców</b> <i>Katarzyna Turek, Jacek Słupski, Małgorzata Tabaszewska, Łukasz Skoczylas, Anna Tomf-Sarna, Paulina Zegartowska</i>	138
Rozdział 13	<b>Aktywność przeciwutleniająca wybranych nalewek staropolskich z terenów podkarpacia</b> <i>Michał Stojak, Jacek Słupski, Marcin Widlak, Anna Tomf-Sarna</i>	148

## Rozdział 1

Dagmara Poniewska, Krzysztof Żyła

*Katedra Biotechnologii Żywności, Wydział Technologii Żywności,  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie*

*Kierownik katedry/promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Żyła*

### **WPŁYW HYDROLIZY SKROBI NA WYDAJNOŚĆ ENZYMATYCZNEJ EKSTRAKЦИИ MIO- I D-CHIRO-INOZYTOLI Z PRODUKTÓW GRYCZANYCH**

#### **Streszczenie**

Gryka charakteryzuje się wysoką wartością odżywczą, jak również znaczną zawartością inozytoli, zaliczanych do węglowodanów. Związek ten pełni wiele istotnych funkcji biologicznych. Występuje w postaci dziewięciu stereozomerów, z których największą część stanowi mio- oraz D-chiro-inozytol. Związki te w większości występują w postaci związanej. Mio-inozytol jako fityniany, czyli połączenia inozytolu oraz kwasu fitynowego są do substancji antyodżywczych ograniczających wchłanianie składników mineralnych oraz białka. D-chiro-inozytol występuje natomiast w połączeniu z podjednostkami galaktopiranozowymi, czyli fagipirytole. Duża zawartość inozytoli w postaci kompleksów sprawia, że konieczne staje się znalezienie efektywnego sposobu pozyskiwania tych związków w postaci wolnej. Ekstrakcja enzymatyczna z zastosowaniem fitaz (Finase P) pozwala na uzyskanie 80 % wydajności procesu dla mio-inozytolu i 50% w przypadku D-chiro-inozytolu ( $\alpha$ -galaktozydazy (ALPHA – Galactosidase)), co nie jest wartością zadowalającą. Gryka charakteryzuje się dużą zawartością skrobi, która może w istotny sposób ograniczać dostęp stosowanych enzymów do kompleksów inozytoli. W pracy sprawdzono wpływ scukrzania skrobi na wydajność enzymatycznej ekstrakcji mio- i D-chiro-inozytoli z produktów gryczanych. Wykonane badania pokazują, że zastosowanie enzymatycznej hydrolizy skrobi w przypadku mio- oraz D-chiro-inozytolu nie wpływa istotnie na ilość otrzymanego związku w postaci wolnej.

**Słowa kluczowe:** enzymatyczna hydroliza skrobi, inozytol, produkty gryczane

## **Wprowadzenie**

Inozytol to związek karbocykliczny, w którym do każdego atomu węgla w pierścieniu przyłączona jest grupa hydroksylowa. Związek ten może występować w formie dziewięciu stereoizomerów, z których w warunkach naturalnych spotykanych jest tylko pięć form (scyllo-, muco-, D-chiro-, mio- i neo-inozytol) [Al-Sound i in., 2017]. W przyrodzie w największej ilości występują mio-inozytol oraz D-chiro-inozytol, które mogą występować zarówno w formie wolnej jak i związanej. Mio-inozytol w produktach roślinnych najczęściej przyjmuje formę estrów fosforanowych inozytolu np. kwas fitynowy. Związek ten zaliczany jest do substancji antyodżywczych, ograniczających biodostępność składników mineralnych (po przez zdolność chelatowania jonów metali) i białka zawartych w produktach spożywczych [Campbell i in., 2011; Merchant i in., 2006]. Natomiast D-chiro-inozytol występuje głównie w postaci fagopiryntoli tj. D-chiro-inozytolu związanego z jednostkami galaktopiranozowymi lub jako metylowa pochodna (D-pinitol, 3-O-metylo-chiroinozytol). Inozytole w nasionach gryki, zlokalizowane są w warstwie aleuronowej oraz bielmie [Izydorczyk i in., 2014].

Inozytol to substancja niezbędna do prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmu człowieka [Lofke i in., 2008]. Mio-inozytol pełni ważną rolę w biosyntezie lipidów błonowych [Lofke i in., 2008] natomiast pochodne tego związku (fosforanów fosfatydyloinozytolu) uczestniczą w transdukcji sygnałów, czyli przekazywaniu sygnałów wewnątrzkomórkowych [Albero i in., 2002]. D-chiro-inozytol odpowiedzialny jest za odpowiedź komórek na stres osmotyczny oraz pełni rolę molekularnego sygnalizatora, informującego organizm o zbyt dużym stężeniu soli w organizmie [Ueda i in., 2005].

Inozytol to nie tylko substancja niezbędna do prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmu człowieka, ale również wykazuje właściwości prozdrowotne tj: wspomaga leczenie raka gruczołu krokowego, piersi, jelita grubego, trzustki, wątroby oraz płuc. Pomaga także w profilaktyce zachorowań na cukrzycę, zaćmę, neuropatie, nefropatie oraz zaburzenia neuropsychiatryczne [Duong in., 2017]. Wykazano, iż zwiększenie spożycia D-chiro-inozytolu, przyczynia się do obniżenia stężenia glukozy we krwi [Ueda i in., 2005].

Z uwagi na formę występowania obu stereoizomerów inozytolu, najlepszym sposobem ich izolacji wydaje się być zastosowanie ekstrakcji wspomaganiej enzymatycznie. Zdecydowana większość mio-inozytolu w nasionach gryki występuje w postaci fosforanowych kompleksów. W celu pozyskania inozytoli występujących w takich połączeniach zasadne jest wykorzystanie fitaz.

Fitazy (fosfohydrolazy heksafosforanu mio-inozytolu) to enzymy hydrolizujące wiązania pomiędzy resztami fosforanowymi, a mio-inozytolem w kwasie fitynowym do niższego fosforanu inozytolu oraz wolnego mio-inozytolu [Kapała, 2007]. Natomiast D-chiro-inozytol w nasionach gryki głównie występuje w postaci galaktozydowych pochodnych – fagopirytole. W celu degradacji tych związków wykorzystuje się  $\alpha$ -galaktozydazę (galaktohydrolaza  $\alpha$ -D-galaktozydów) (EC.3.2.1.22), enzymem katalizujący reakcję hydrolizy oligosacharydów zawierających galaktozę, galaktolipidy lub galaktoglukomannany [Prendecka i in., 2005].

Gryka (*Fagopyrum*) zaliczana jest do pseudozbóż, uprawianych głównie w południowo-zachodnich Chinach. Ziarno gryki zawiera białko, którego wartość odżywcza zbliżona jest do białka jaja kurzego. Skrobia (59-70%), zgromadzona jest w bielmie w postaci płaskich, owalnych ziarenek [Qin i in., 2010]. Duża zawartość skrobi może utrudniać ekstrakcję inozytolu, dodatkowo prowadzenie ekstrakcji inozytole w podwyższonej temperaturze powoduje, że ziarenka skrobi zaczynają kleikować (optymalna temperatura kleikowania 55-65°C), co może ograniczać dostęp enzymów do ekstrahowanych związków. Ze względu na to zasadne wydaje się wykorzystanie enzymów amylolitycznych EC 3.2.1 ( $\alpha$ -amylaza) w celu hydrolizy tego składnika do cukrów prostych.  $\alpha$ -Amylaza to enzym zaliczany do endohydrolaz, rozkładających w sposób przypadkowy wiązania  $\alpha$ -1,4-glikozydowe w cząsteczce skrobi. Produktami jej hydrolizy są oligosacharydy o przypadkowej długości łańcucha [Słomińska i Garbacik, 2002; Ito i in., 2005].

Celem doświadczenia było sprawdzenie wpływu hydrolizy skrobi na wydajność enzymatycznej ekstrakcji mio- i D-chiro-inozytolu ze śruty gryczanej.

## **Materiały i metody badań**

### ***Materiał badawczy***

Materiał roślinny stanowiły orzeszki gryki zwyczajnej (*Fagopyrum esculentum*), które były zmielone i przesiane przez sito o wielkości oczek 1,5 mm.

W pracy wykorzystano handlowe preparaty enzymatyczne:

Finase<sup>®</sup>P - preparat o aktywności 3-fitazy, o aktywności deklarowanej przez producenta 5250 PPU/g, wyprodukowany przez AB Enzymes Finlandia, w roku 2010.

ALPHA – Galactosidase – preparat o aktywności  $\alpha$ -D-galaktozydazy i Endo-1,4- $\beta$ -glukanazy, o aktywności deklarowanej przez producenta 1660 U/g, wyprodukowany przez firmę Deerland Enzyme.

MAXAMYL – preparat o aktywności  $\alpha$ -amylazy pochodzenia bakteryjnego, o aktywności deklarowanej przez producenta 200 U/g wyprodukowany przez firmę Gist-brocades.

### ***Oznaczenie inozytolu ogółem***

Naważki śruty gryczanej (150mg) poddawano hydrolizie przy użyciu 2ml 1M roztworu HCl w probówkach Durana, przez 48 godzin w temperaturze 123°C. Po ochłodzeniu próbki przygotowano dalej zgodnie z metodą Norris i Darbre (1956). pH próbek ustalono na poziomie 4,8-5,0, a następnie oznaczono zawartość inozytolu w hydrolizacie z wykorzystaniem metody HPIC.

### ***Oznaczenie inozytolu wolnego***

Próbkę (1,00g) śruty gryczanej homogenizowano ultradźwiękami i ekstrahowano 10 ml 0,04M HCl według metody Norris i Darbre (1956). pH próbek doprowadzono do 4,8-5,0, a następnie analizowano wykorzystując HPIC.

### ***Ekstrakcja mio-inozytolu i D-chiro-inozytolu***

Wspomagana enzymatycznie ekstrakcję mio-inozytolu przeprowadzono sporządzając zawiesinę śruty gryczanej (1,00 g) w 60 ml 0,4 M buforu octowego o pH 4,5, z dodatkiem odpowiedniej ilości jednego z dwóch enzymów o aktywność fitazy (dawka Finase<sup>®</sup>P – 13,125 U/g). Reakcję prowadzono w warunkach optymalnych, wyznaczonych dla danego enzymu (Finase<sup>®</sup>P - 50 °C). Ekstrakcję prowadzono w pH 4,5 przez 24 godziny.

Fagopirytole izolowano ze śruty gryczanej 50 % etanolem w stosunku 1:30 (v/v), przez 3 godziny w temperaturze 50°C. Następnie próbki odwirowano, supernatant odgrzewano do 80°C i inkubowano przez 45 minut, po czym próbki filtrowano i zagęszczano, zgodnie z procedurą Obendorfa i Horbowicza (2003). Otrzymane próbki rozpuszczano w minimalnej ilości 0,4 M buforu octowego o pH - 4,5. Próbki mieszano z 0,4 M buforem octanowym o pH 4,5 w stosunku 1:150 (v/v) i prowadzono ekstrakcję enzymatyczną z  $\alpha$ -galaktozydazą w optymalnych warunkach wyznaczonych dla tego enzymu (dawka 332 U/l, pH 4,5, temperatura 45°C, czas ekstrakcji 24 h). Po hydrolizie enzymatycznej przeprowadzono analizy HPIC.

### ***Scukrzanie skrobi w śrucie gryczanej***

W celu scukrzenia skrobi sporządzono roztwór śruty gryczanej w buforze octanowym o pH 6,0 (1:10 v/v). Następnie próbkę podgrzewano do temperatury 100°C, przez 5 minut w celu kleikowania skrobi. Przygotowaną próbkę schłodzono



do temperatury 85°C, kolejno dodano preparatu enzymatycznego MAXAMYL o aktywności  $\alpha$ -amylazy w takiej ilości aby końcowe stężenie wynosiło 0,1 %. Reakcję prowadzono przez 30 minut. Następnie w celu inaktywacji enzymów próbkę wstawiono do suszarki o temperaturze 120°C na 15 min. Kolejno próbkę odwirowano, a otrzymany supernatant wykorzystano do dalszych badań.

### **Analiza HPIC**

Otrzymane próbki zanalizowano wykorzystując wysokosprawną chromatografię jonową z detekcją elektrochemiczną (HPIC - High Performance Ion Chromatography) na kolumnie Carbo-Pack MA 1 firmy Dionex-ThermoFisher Scientific (250 mm x 4 mm, wielkość porów 7,5 $\mu$ m) sprzężonej z detektorem ED50A pracującym w trybie pulsacyjnej detekcji amperometrycznej (elektroda pracująca – Au, elektroda odniesienia – Ag/AgCl) (Tab.1). Jako eluent wykorzystano 50% roztwór NaOH. Realizacja gradientu następowała poprzez zmieszanie odpowiednich proporcji eluentów (A) 1M NaOH oraz (B) wody dejonizowanej przy zastosowaniu poniższego programu: 0 - 4 min, 8 % A, 92 % B; 4 - 15,1 min, 8 - 70 % A, 92 - 30 % B; 15,1 – 25,1 min, 70 % A, 30 % B; 25,1 – 26,3 min, 70 - 8 % A, 30 – 92 % B; 26,3 - 30 min, 8 % A, 92 % B.

**Tabela 1.** Ustawienia detektora ED50a do analizy węglowodanów techniką chromatografii jonowej za pomocą elektrody złotej.

Czas (s)	Potencjał (V)
0.00	0,05
0.40	0,05
0.41	0,75
0.60	0,75
0.61	-0,15
1.00	-0,15

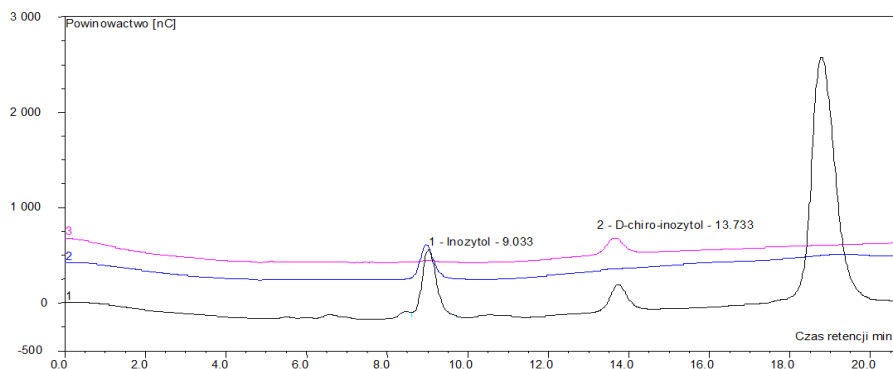
Prędkość przepływu eluentu oraz reagenta wynosił 0,4 ml/min. Rozdziały przeprowadzono w temperaturze 25 °C.

### **Analiza statystyczna**

Dane eksperymentalne poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA) celem wyznaczenia istotnych różnic pomiędzy średnimi. Istotność różnic pomiędzy średnimi wyznaczono testem Tukey'a przy  $p < 0.05$  za pomocą oprogramowania Statistica for Windows, wer. 12.5 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA). Uzyskane wyniki przedstawiono jako średnie statystyczne i odchylenia standardowe. Analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

## Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy chromatogram z oznaczenia ilość mio- i D-chiro-inozytoli w śrucie gryczanej po scukrzeniu skrobi i ekstrakcji enzymatycznej tych związków.



**Rysunek 1.** Przykładowy chromatogram oznaczenia ilość mio- i D-chiro-inozytoli w śrucie gryczanej po scukrzeniu skrobi i ekstrakcji enzymatycznej, przy zastosowaniu chromatografii jonowymiennej z detekcją konduktometryczną. (1) analizowana próbka śruty gryczanej, (2) standardowy roztwór mio-inozytoli 20 ug/ml, (3) standardowy roztwór D-chiro-inozytoli 20 ug/ml.

W badanej śrucie gryczanej stwierdzono iż zawartość mio-inozytoli całkowitego wynosiła 3,232 mg/g produktu z czego jedynie ok. 8% występuje w postaci wolnej. Natomiast poziom D-chiro-inozytoli wynosił 1,534 mg/g śruty z czego ok. 10 % występowała w postaci niezwiązanej (Tab 2.). Podobny poziom tych składników w gryce przedstawili inni autorzy [Yang, 2008; Steadman, 2001]. Otrzymane wyniki potwierdzają, iż największa ilość obu stereoizomerów inozytoli występuje w postaci związanej głównie z resztami kwasu fosforowego lub podjednostkami galaktopiranozowymi, co potwierdzają badania Steadman [2001].

**Tabela 2.** Ilość wolnego oraz całkowitego mio- i D-chiro-inozytoli w śrucie gryczanej.

	mio-inozytol [mg/g]	D-chiro- inozytol [mg/g]
<b>Wolny</b>	0,222±0,012	0,252±0,020
<b>Całkowity</b>	3,232±0,035	1,534±0,038

Ekstrakcja wspomagana enzymatycznie z wykorzystaniem preparatów enzymatycznych o aktywności fitazy spowodowała wzrost stężenia wolnego mio-inozytoli w próbkach. Ilości uwolnionego mio-inozytoli w porównaniu do całkowitej zawartości wyniosła ok. 75%. Zastosowany proces enzymatycznej hydrolizy skrobi nie

spowodował istotnych zmian w ilości otrzymanego mio-inozytolu w postaci wolnej. Proces scukrzania skrobi nie wpłynę na ilość inozytolu w postaci wolnej (Tab. 3).

**Tabela 3.** Ilość uwolnionego mio-inozytolu w czasie trwania reakcji enzymatycznej.

Sposób ekstrakcji	Czas trwania ekstrakcji enzymatycznej		
	0 h [mg/g s.m.]	4h [mg/g s.m.]	24h [mg/g s.m.]
Tradycyjna ekstrakcja	0,0087 <sup>a</sup>	2,6181 <sup>c</sup>	2,6464 <sup>c</sup>
Ekstrakcja ze scukrzaniem skrobi	0,0058 <sup>a</sup>	2,2627 <sup>b</sup>	2,7878 <sup>c</sup>

Jia i in. (2015) wykazali silną korelację pomiędzy aktywnością  $\alpha$ -galaktozydazy w kiełkujących nasionach gryki i stopniem rozkładu fagopiryntoli, co pozwala wnioskować o istotnej roli tego enzymu w procesie uwalniania D-chiro-inozytolu z połączeń z galaktopiranozą. W przypadku zastosowania ekstrakcji z użyciem  $\alpha$ -galaktozydazy zaobserwowano wzrost stężenia uwalnianego D-chiro-inozytolu w czasie reakcji. Jednak ilość otrzymanego D-chiro-inozytolu (0,6823 mg/g s.m.) jest niższa od całkowitej zawartości tego związku w śrucie gryczanej (1,534mg/g s.m.). Preparat  $\alpha$ -galaktozydazy pozwolił na częściową ekstrakcję D-chiro-inozytolu występującego w postaci fagopiryntoli, które jak podają autorzy stanowią główny sposób magazynowania tej formy inozytolu w gryce (Lin i in., 2013).

**Tabela 4.** Ilość uwolnionego D-chiro-inozytolu w czasie trwania reakcji enzymatycznej.

Sposób ekstrakcji	Czas trwania ekstrakcji enzymatycznej		
	0 h [mg/g s.m.]	5h [mg/g s.m.]	24h [mg/g s.m.]
Tradycyjna ekstrakcja	0,0021 <sup>a</sup>	0,7335 <sup>b</sup>	0,7463 <sup>b</sup>
Ekstrakcja ze scukrzaniem skrobi	0,0180 <sup>a</sup>	0,6282 <sup>b</sup>	0,6823 <sup>b</sup>

Drugim etapem badań było sprawdzenie czy enzymatyczna hydroliza skrobi wpłynie na wydajność ekstrakcji inozytoli. Zastosowanie preparatu Maxamyl nie spowodowało zmian ilości wolnego mio- oraz D-chiro-inozytolu w ekstrakcie. Otrzymane wyniki potwierdzają, że inozytole gryki nie tworzą kompleksów ze skrobią. Badania Marchala (1999) sugerują, że hydroliza skrobi może wpłynąć na poprawę

wydajności ekstrakcji, jednak nie ma to zastosowania w przypadku ekstrakcji inozytoli. Oznacza to, że skrobia nie ogranicza dostępu enzymom do kompleksów inozytoli.

### **Podsumowanie**

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że enzymatyczna hydroliza skrobi nie wpływa w istotnym stopniu na ilość uwolnionego mio- oraz D-chiro-inozytoli. Należy zatem testować inne procesy, które mogłyby w istotny sposób zwiększyć ilość ekstrahowanego mio- oraz D-chiro-inozytoli.

*Badania zostały sfinansowane z dotacji celowej na naukę przyznanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr. Rej. BM-4760/KBŻ/17.*

### **Literatura**

1. Albero M. M., Manzoli L., Faenza I., Bortul R., Billi A-M, Cocco L. Nuclear inositol lipid signaling and its potential involvement in malignant transformation. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2002, 1603, 11-17.
2. Al-Suod Ah., Ligor M., Ratiu I-A, Rafińska K., Górecki Buszewski B. A window on cyclitols: Characterization and analytics of inositols. *Phytochemistry Letters*, 2017, 20, 507-519.
3. Campbell J.A., G oheen, S.C., Donald, P. Recent trends for enhancing the diversity and quality of soybean products. In: Dora, Krezhova (Ed.), *Extraction and Analysis of Inositols and Other Carbohydrates from Soybean Plant Tissues*. E-Publishing, 2011, 281–304.
4. Duong Q. H., Clarka K. D., Lapsley K. G., Pegg R. B. Quantification of inositol phosphates in almond meal and skins by HPLC/ESI/MS. *Food Chemistry*, 2017, 229, 84-92.
5. Ito S., Kobayashi T., Horikoshi K. Enzymes in modern detergents. *Microbial Enzymes and Biotransformations*, 2005, 151-164.
6. Izydorczyk M. S., McMillan T., Bazin S., Kletke J., Dushnicky L., Dexter J. Canadian buckwheat: a unique, useful and under-utilized crop. *Canadian Journal of Plant Science*, 2014, 94, 509-524.
7. Jia C. F., Hu W.H., Chang Z., Gao H. L. Acid  $\alpha$ - galactosidase is involved in D-chiro-inositol accumulation during tartary buckwheat germination. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, 2015, 84, 53 – 58.
8. Kapała T. Perspektywy wykorzystania fitazy w gorzelnictwie. *Biotechnologia*, 2007 77, 54 – 62.

9. Lin T. H., Tan T. W., Tsai T. H., Chen C. C., Hsih T. F., Lee S. S., Liu H. H., Chen W. C., Tag C. H. D-pinitol Inhibits Prostate Cancer Metastasis through Inhibition of  $\alpha$ V $\beta$ 3 Integrin by Modulating FAK, c- Src and NF-Kb Pathways. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14, 9790-9802.
10. Lofke Ch., Ischebeck T., Konig S., Freitag S., Heilmann I. Alternative metabolic fates of phosphatidylinositol produced by phosphatidylinositol synthase isoforms in *Arabidopsis thaliana*. *Biochemical Journal*, 2008, 413, 115–124.
11. Marchal L.M., Jonkers J., Franke G. T., de Gooijer C. D., Tramper J. The effect of process conditions on the Ralpha-amylolytic hydrolysis of amylopectin potato starch: An experimental design approach. *Biotechnology and Bioengineering*, 1991, 5, 62 (3), 348-357.
12. Merchant, A., Tausz, M., Arndt, S.K., Adams, M.A. Cyclitols and carbohydrates in leaves and roots of 13 Eucalyptus species suggest contrasting physiological responses to water deficit. *Plant Cell Environ*, 2006. 29, 2017–2029.
13. Norris F.W., Darbre A., The microbiological assay of inositol with a strain of *Schizosaccharomyces pombe*. *Analyst*, 1956, 81, 394-400.
14. Obendorf R. L., Harbowicz M. Preparation of Fagopyritols and uses therefor. United States Patent Application Publication, 2003, US 2003/0130208 A1.
15. Prendecka M., Rogalski J., Szczodrak J. Enzymatyczna hydroliza mannanów roślinnych. *Biotechnologia*, 2005, 68, 61 – 78
16. Qin P., Wang Q., Shan F., Hou Z., Ren G. Nutritional composition and flavonoids content of flour from different buckwheat cultivars. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 45, 951 – 958.
17. Słomińska L., Garbacik M., Porównanie właściwości hydrolitycznych dwóch termostabilnych preparatów enzymatycznych. *Technologia Alimentaria*. 2002, 1, 21-30.
18. Steadman K.J., Burgoon M.S., Lewis B.A., Edwardson S.E., Obendorf R.L., Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions, *Journal of the Science of Food Agriculture*, 2001, 81, 1094.
19. Ueda T, Coseo M. P, Harrell T. J, Obendorf R. P A multifunctional galactinol synthase catalyzes the synthesis of fagopyritol A1 and fagopyritol B1 in buckwheat seed. *Pant Science*, 2005, 168, 681 – 690.
20. Yang N., Ren G. Determination of D-chiro-inositol in Tartary Buckwheat Rusing High Performance Liquid Chromatography with an Evaporative Light-Scattering Detector. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56, 757-760.

## **Rozdział 2**

Ilona Szumna, Joanna Banaś, Kinga Korczak, Krzysztof Surówka

*Katedra Chłodziwnictwa i Koncentratów Spożywczych, Wydział Technologii Żywności,  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie*

*Kierownik katedry/promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Surówka*

### **WŁAŚCIWOŚCI PROZDROWOTNE I TRWAŁOŚĆ OLEJU Z AWOKADO TŁOCZONEGO NA ZIMNO**

#### **Streszczenie**

W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania produkcją oraz zastosowaniem olejów tłoczonych na zimno. Ze względu na walory o charakterze prozdrowotnym coraz częściej sięgają po nie ludzie dbający o zdrowie, a także osoby starsze i chorujące na choroby przewlekłe. Olej z awokado tłoczony na zimno stanowi źródło antyoksydantów takich jak karotenoidy, polifenole, chlorofile, a także witamin A i E oraz zawiera różnorodne kwasy tłuszczowe, głównie jedno- i wielonienasycone. Jest on cennym surowcem z punktu widzenia żywieniowego i kosmetycznego, ale przede wszystkim zdrowotnego. W niniejszej pracy uwzględniono krótką charakterystykę oleju z awokado tłoczonego na zimno oraz wskazano na prozdrowotne aspekty jego spożywania. Przy pomocy metod spektrofotometrycznych sprawdzono podatność tego oleju na wpływ różnych temperatur oraz czy i jakie oddziaływania zachodzą pomiędzy obecnymi w nim składnikami antyoksydacyjnymi a produktami utleniania tłuszczów.

**Słowa kluczowe:** olej tłoczony na zimno, jęlczenie tłuszczów, awokado, spektrofotometria

#### **Wprowadzenie**

Współcześni konsumenci przykładają dużą wagę do zdrowego sposobu żywienia, przez co często sięgają po ekologiczne oraz prozdrowotne produkty. Skutkiem tego jest rozwój w krajach europejskich różnych gałęzi przemysłu spożywczego, w tym produkcji olejów tłoczonych na zimno.

Tłoczenie na zimno stanowi najstarszą metodę pozyskiwania olejów, które w Polsce produkowane są głównie z rzepaku, słonecznika, lnu czy orzeszków arachidowych. Coraz częściej oleje te wytwarza się również z surowców

o charakterystycznych właściwościach, takich jak np. pestki pomidora, nasiona ogórecznika, wiesiołka, czarnej porzeczki czy miąższu awokado. Oleje te są produktami bogatymi w substancje wykazujące działanie bioaktywne na organizm człowieka. Zawierają również niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe niezwykle ważne w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu. Warunki przechowywania olejów tłoczonych na zimno stanowią również ważny element wpływający na ich jakość, walory sensoryczne oraz odżywcze [Masłowski i in., 2013].

### **Charakterystyka surowca**

Awokado właściwe (smaczliwka wdzięczna) jest owocem pozyskiwanym z wiecznie zielonych drzew z rodziny wawrzynowatych *Lauraceae* [Janick i Paull, 2006]. Pochodzi z południowego Meksyku, jednak szybko rozprzestrzeniono jego uprawę na tereny Ameryki Północnej, Afryki, Azji i Europy Środkowej. Drzewa rosną do wysokości ok. 25 m, natomiast owoce osiągają masę do ok. 170 gramów i charakteryzują się gruszkowatym kształtem z grubą zewnętrzną warstwą okrywającą owoc. Miąższ awokado stanowi około 85% masy owocu, który dojrzewa 6-8 miesięcy [Wroniak i in., 2006]. Ma barwę kremowo-zielonkawą, pokrywa duże nasiono, które jest niejadalne zarówno dla zwierząt, jak i ludzi. Awokado stanowi cenne źródło aminokwasów, głównie kwasów asparaginowego i glutaminowego, które są niezbędne w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych [Kulczyński i Michałowska, 2015].

Tłuszcze występujące w miąższu zawierają kwasy tłuszczowe, głównie nienasycone z grupy omega-3 (kwas linolenowy) oraz omega-6 (kwas linolowy). Niewielką tylko część stanowią tłuszcze nasycone, co jest ważnym aspektem żywieniowym dla osób chorujących na cukrzycę, miażdżycę i choroby układu krążenia. Są często stosowane w kosmetyce w postaci maseczek odżywczych dla skóry oraz olejków nawilżających. Często wspomina się również o ich zdolności do zwalczania problemów dermatologicznych. Ponadto stanowi dobry surowiec kulinarny, często stosowany przez wegan i wegetarian jako zamiennik masła, dodatek smakowy w sushi, w napojach mlecznych (Brazylia) oraz bywa stosowany w postaci pasty guacamole (Meksyk) [Kawagishi i in., 2013].

### **Olej z awokado tłoczony na zimno**

Olej z awokado tłoczony na zimno pozwala zachować większość składników odżywczych, dzięki czemu ten sposób jest najlepszą z metod jego otrzymywania. Southwell, Harris i Swetman [1990] podali, że nawet olej wydobywany z obranych

owoców ma wyraźne zielone zabarwienie z powodu obecności chlorofilu. Werman i Neeman [1986] z kolei ustalili, że surowy olej z awokado wytwarzany przez odwirowanie zawiera 41,3 ppm chlorofilu, a uzyskany metodą ekstrakcji heksanem 69,2 ppm. Wysoka zawartość chlorofilu stwarzać może problemy ze stabilnością oleju. W procesie produkcyjnym owoce poddaje się wstępnemu myciu, częściowemu obieraniu, a następnie się je rozgniata. Proces ten zachodzi w ściśle określonych warunkach temperaturowych nie przekraczających 45-50 °C. Wykorzystując wirówkę dekantacyjną oddziela się części stałe od oleju, który zbiera się w dolnej części urządzenia. Pozostałe resztki takie jak nasiona, czy warstwa ochraniająca miąższ są wykorzystywane jako nawóz. Ostatnim etapem procesu tłoczenia na zimno jest filtracja.

Badania dotyczące otrzymania oleju z awokado koncentrują się na optymalizacji procesu ekstrakcji na potrzeby gospodarstw domowych, w których olej ten stanowi podstawowy składnik codziennej diety. Systematycznie analizuje się wpływ pH ekstraktu, dodatek soli jako czynnika hamującego procesy oksydacji, stosunek wody do miazgi oraz temperaturę, siłę nacisku i czas ekstrakcji [Bizimana i in., 1993]. Właściwy dobór tych parametrów, pozwala na uzyskanie oleju o pożądanej barwie i walorach smakowo-zapachowych. Spożycie takiego oleju jest zalecane jedynie w formie zimnej, do sałatek, deserów, oraz wszystkich dań w których nie stosuje się podniesionych temperatur, ponieważ ma on dużo niższą temperaturę dymienia niż oleje rafinowane [Costagli i in., 2015]. Charakteryzuje się zielono-brunatną barwą oraz smakiem przypominającym masło i migdały. Zawiera witaminy z grupy B, witaminy A oraz E, które są ważnym elementem każdej diety [Sabudak, 2007]. W oleju z awokado znajdują się również beta-sitosterole pełniące rolę hormonów anabolicznych. Sterole roślinne są sposobem na zwalczanie hipercholesterolemii oraz stanowią źródło przeciwutleniaczy [Scaccini i in., 1992]. Walorem prozdrowotnym tego oleju jest naturalne występowanie luteiny, która jest niezbędna w procesach prawidłowego widzenia. Często poleca się spożywanie oleju z awokado w stanach zapalnych stawów i kości. Ekstrakt z awokado ma zdolność do blokowania białek ILB1, które stanowią czynnik prozapalny w chorobach dziąseł i przyzębia. Ponadto ekstrakt ten stanowi idealny środek w leczeniu ran [Konopka i in., 2003]. Tłoczenie na zimno pozwala uzyskać w gotowym tłuszczu ok. 85% kwasów tłuszczowych nienasyconych. Stosunek zawartości kwasów omega-3 do omega-6 wynosi aż 1:13, przez co należy dostarczać do organizmu zwiększoną ilość produktów zawierających kwasy z rodziny omega -3 [Ranade i in., 2015].

Zaleca się przechowywanie tego oleju w niskiej temperaturze, bez dostępu światła i tlenu atmosferycznego. Czas jego wykorzystania po otwarciu opakowania powinien być krótki. W przechowywaniu olejów istotny jest bowiem skład kwasów



tłuszczowych. Im więcej mają one wiązań podwójnych, tym tłuszcze są mniej stabilne pod względem chemicznym i fizycznym. Podczas przechowywania oleje ulegają niekorzystnym przemianom hydrolitycznym oraz procesom utleniania, które są nieodłącznie powiązane z bezpośrednim wpływem warunków zewnętrznych takich jak: temperatura, dostęp światła czy tlenu oraz rodzaj opakowania [Lanza i Hense, 2013].

Celem badań było określenie wpływu czasu przechowywania w różnych warunkach temperaturowych oleju z awokado tłoczonego na zimno na zachodzące w nim przemiany chemiczne oraz na właściwości prozdrowotne.

### **Materiał i metody**

Materiał do badań stanowił olej z awokado tłoczony na zimno (Oleofarm, Wrocław, Polska) dostępny na lokalnym rynku. Próbkę oleju przechowywano w temperaturach:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $2 \pm 1^\circ\text{C}$ , bez dostępu światła, w oryginalnych szklanych butelkach z ciemnego szkła przez 16 tygodni. W odstępach 2-3 tygodni przeprowadzono oznaczenia liczby kwasowej (zgodnie z normą PN-EN ISO 660:2010), nadtlenkowej (PN-EN ISO 3960:2005) oraz wskaźnika TBARS [Krełowska-Kułas, 1993].

Ze względu na to, że zarówno produkty utleniania tłuszczów, jak i szereg substancji o charakterze prozdrowotnym wykazuje fluorescencję, zarejestrowano spektrofluorymetryczne widma emisyjne i synchroniczne badanych próbek przy pomocy spektrofluorymetru Varian Cary Eclipse. Źródłem promieniowania wzbudzającego była lampa ksenonowa, a szerokość szczelin monochromatorów wynosiła 5 nm. Pomiarów dokonywano w kuwecie kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm, w geometrii front-face. Wykonano widma synchroniczne w zakresie fal wzbudzenia 280÷750 nm, zmieniając wartość różnicy  $\Delta\lambda$  między długością fal wzbudzenia i emisji od 10 do 80 nm, co 10 nm [Sikorska i in., 2008].

### **Wyniki i dyskusja**

W trakcie przechowywania oleju z awokado tłoczonego na zimno zachodzi szereg reakcji, w wyniku których powstają produkty utleniania tłuszczu, co prowadzi do strat wartości odżywczych, walorów smakowych oraz jakości i właściwości prozdrowotnych [Moreno-Sanchez i in., 2009]. Badania tych procesów mogą przyczynić się do ulepszenia produktu oraz zabezpieczenia go przed szkodliwymi czynnikami zewnętrznymi. W tabeli 1 zebrano wyniki oznaczeń chemicznych wskaźników jego jakości.

**Tabela 1.** Wyniki oznaczeń wskaźników chemicznych jakości tłuszczu w czasie przechowywania oleju z awokado tłoczonego na zimno.

Czas przech. [tyg.]	Liczba kwasowa [mg/g]		Liczba nadtlenkowa [meq/kg]		TBARS [mg MDA/kg]	
	2±1°C	20±1°C	2±1°C	20±1°C	2±1°C	20±1°C
0	3,38±0,14	-	12,09±0,19	-	1,403±0,148	-
2	3,38±0,11	3,53±0,09	34,73±0,53	25,18±4,66	1,647±0,012	1,081±0,054
4	3,79±0,02	3,53±0,07	27,56±2,64	26,33±0,33	1,452±0,200	0,939±0,080
8	3,55±0,16	3,55±0,01	21,69±0,25	25,48±1,19	1,408±0,162	1,560±0,111
10	3,55±0,02	3,60±0,03	16,14±1,65	18,35±0,55	2,671±0,040	0,942±0,154
12	3,56±0,09	3,75±0,05	34,90±1,65	33,49±1,67	2,171±0,062	1,646±0,103
14	3,57±0,09	3,65±0,04	35,83±0,95	34,17±0,82	1,676±0,105	1,763±0,097
16	3,78±0,17	3,57±0,08	24,73±0,72	23,33±1,13	1,716±0,060	1,412±0,109

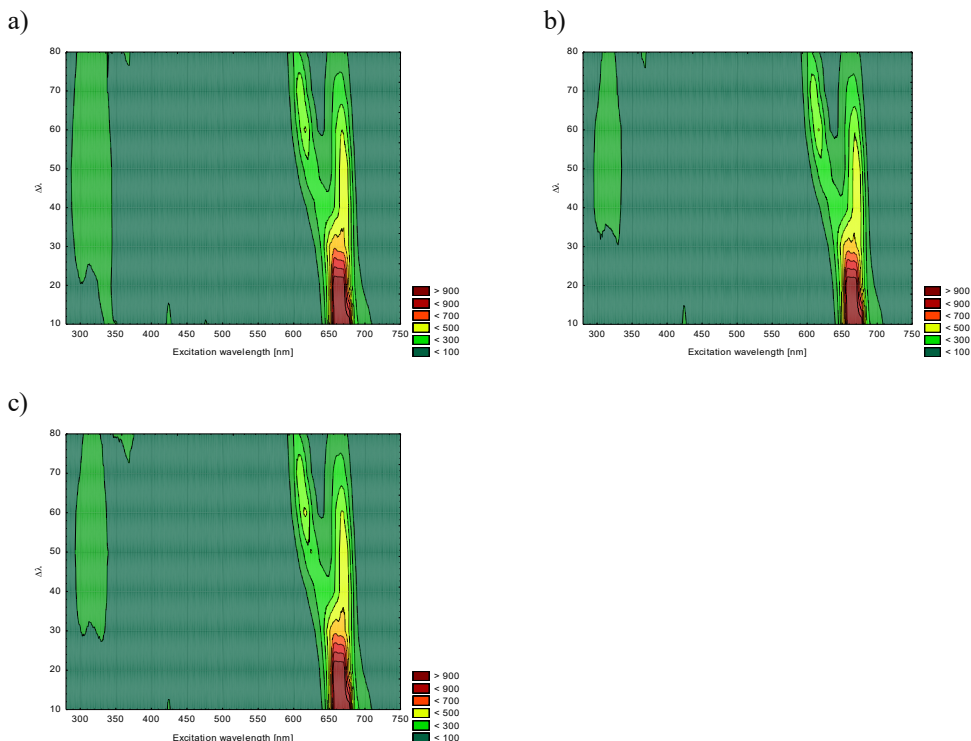
Wartość liczby kwasowej nie powinna przekroczyć 4,0 mg/g tłuszczu według Codex Alimentarius [2017]. Olej przechowywany w obu temperaturach, cechował się stosunkowo wysokimi wartościami tej liczby, jednakże nie przekraczały one wartości normatywnej. W badaniach Wroniak i Cenker [2015] oleju tłoczonego na zimno z awokado przechowywanego w temperaturze 4°C po 4 i 8 tygodniach LK nie przekraczała 1,5 mg NaOH/g. Rozbieżność ta w odniesieniu do wyników własnych badań wynikać może z rodzaju i jakości surowca, warunków jego dojrzewania, uprawy oraz sposobu produkcji oleju, co przekłada się na jego podatność na hydrolizę. Istnieje również możliwość, że badany olej zawiera substancję nie lipidowe o charakterze kwasowym, które podczas analizy reagują z wodorotlenkiem sodu podnosząc liczbę kwasową [Stec i in., 2012]. Jak widać z wyników w tabeli 1, czas i temperatura nie mają wyraźnego wpływu na wzrost liczby kwasowej. Największy zanotowany przyrost osiągnął 12% w stosunku do wartości wyjściowej.

Z kolei dopuszczalna wartość liczby nadtlenkowej w olejach tłoczonych na zimno według Codex Alimentarius [2017] wynosi 15 meq/kg. Badany olej początkowo spełniał ten warunek, jednak już po 2 tygodniach przechowywania nastąpił znaczący wzrost LN, która przez kolejne 6 tygodni, stopniowo obniżała się w 2°C, ale w 20°C utrzymywała się na stałym poziomie. Dalsze zmiany tego wskaźnika jakości tłuszczu, charakteryzują się wyraźnym obniżeniem w 10 tygodniu, a pod koniec analizowanego

okresu przechowywania nastąpił ponowy wzrost wartości liczby nadtlenkowej. Warto nadmienić, że począwszy od 2 tygodnia składowania cały czas utrzymywała się ona na poziomie przekraczającym limit wyznaczony przez Codex Alimentarius [2017]. Obserwowane fluktuacje LN mogą świadczyć o konkurencyjnej działalności pro- jak i antyoksydacyjnej składników zawartych w oleju z awokado. Większość olejów tłoczonych na zimno dostępnych na polskim rynku ma około półroczny okres przydatności do spożycia. W badaniach Konopki, Tańskiej i Rodkiewicz [2003], stwierdzono, że opakowanie oraz materiał, z którego jest ono wykonane ma bardzo istotny wpływ na liczbę nadtlenkową. Podkreślić trzeba jednakże, iż jedynie na jej podstawie, nie można uzyskać pełnej wiedzy o stopniu utlenienia oleju, gdyż powinna być ona uzupełniona o obecności produktów degradacji nadtlenków.

Zmiany wartości wskaźnika TBA w przechowywanym oleju pozwalają właśnie na określenie zawartości wtórnych produktów utleniania tłuszczów, powstających z rozpadu nadtlenków. Szybkość tych zmian i zawartość takich związków jak dialdehyd malonowy (MDA) zależy nie tylko od czasu i zastosowanej temperatury składowania, ale także od aktywności pro- i antyoksydantów [Rycielska i Słowiński, 2012]. Zaobserwowany charakter zmian wskaźnika TBA w trakcie przechowywania w 2 i 20°C charakteryzują się sporymi fluktuacjami, co potwierdza przypuszczenia wysnute w trakcie analizy wartości liczby nadtlenkowej o konkurencyjnym wpływie substancji pro- i antyoksydacyjnych obecnych i powstających w badanym oleju.

Spektrofluorymetria to metoda, która ze względu na dużą czułość, pozwala zweryfikować dane otrzymane metodami tradycyjnymi [Strasburg i Ludesher, 1995]. Analizując przebieg zmian intensywności fluorescencji wtórnych produktów utleniania tłuszczów, zaobserwowano podobne fluktuacje, jak w przypadku wartości liczby nadtlenkowej i wskaźnika TBARS. Ponadto zakres zmian intensywności był większy w przypadku oleju z awokado przechowywanego w  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Na rysunku 1 przedstawiono widma synchroniczne oleju z awokado na początku badań (a) oraz po 16 tygodniach przechowywania w  $2^\circ\text{C}$  (b) i  $20^\circ\text{C}$  (c).



**Rysunek 1.** Widma synchroniczne oleju z awokado tłoczonego na zimno na początku badań (a) oraz po 16 tygodniu przechowywania w  $2\pm 1^{\circ}\text{C}$  (b) oraz  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$  (c).

Analiza tych widm synchronicznych wykazała obecność pasm w zakresie długości fali 280-330 nm, charakterystycznych dla karotenoidów, polifenoli i tokoferoli, oraz 630-700 nm wskazujących na obecność związków zawierających pierścień porfirynewy, głównie chlorofili [Sikorska i in., 2008]. Otrzymane widma synchroniczne dla oleju awokado tłoczonego na zimno przechowywanego w różnych warunkach nieznacznie tylko różnią się od siebie. W badanych olejach stwierdzić można mniejszą fluorescencję pochodzącą od karotenoidów, polifenoli i tokoferoli. W niższej z zastosowanych temperatur zaobserwowano niewiele mniejszą fluorescencję przeciwutleniaczy, niż w wyższej.

### Podsumowanie

Oleje tłoczone na zimno stanowią ciekawą alternatywę dla olejów otrzymywanych w procesie rafinacji. Zawierają one kwasy tłuszczowe nienasycone w stosunkowo wysokim stężeniu oraz dużą ilość związków o charakterze prozdrowotnym, które jednak mogą ulec zniszczeniu, np. na drodze oddziaływań

z produktami utleniania tłuszczów. Badany olej z awokado wykazywał na samym początku największy przyrost liczby kwasowej i nadtlenkowej, a w trakcie przechowywania wystąpiły fluktuacje wartości tych wskaźników jakości oraz TBA. Mogło to być związane z obecnością związków o charakterze antyoksydacyjnym (prawdopodobnie tokoferoli) o silnym działaniu i równocześnie dużej zawartości chlorofili, które w większym stężeniu wykazują działanie prooksydacyjne. Obecność tych związków zatem potwierdzono na synchronicznych widmach spektrofluorymetrycznych.

### Literatura

1. Bizimana V., Breene W.M. Avocado Oil Extraction with Appropriate Technology for Developing Countries. University of Minnesota. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1993, 70, 821-822.
2. Codex Alimentarius. CODEX STAN 19-1981 Standard for edible oils and fats not covered by individual standards, 2017.
3. Costagli G i in. Avocado Oil Extraction Processes, Method for Cold-Pressed High-Quality Edible Oil Production Versus Traditional Production. Journal of Agricultural Engineering, 2015, 46(3), 115-122.
4. Janick J., Paull R.E. The encyclopedia of fruit & nuts. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 134-137.
5. Kawagishi K., Fukumoto F., Hatakeyama M. Liver Injury Suppressing Compounds from Avocado (*Persea americana*). Journal of Natural Sciences Research, 2013, 3, 2.
6. Konopka I., Tańska M., Rotkiewicz D. Porównanie szybkości utleniania wybranych olejów roślinnych. Bromatologia, Chemia, Toksykologia, 2003; (supl.): 343-352.
7. Krelowska-Kułas M. Badanie jakości produktów spożywczych, Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 1993, 31.
8. Kulczyński B., Gramza-Michałowska. A. Awokado. wartość żywieniowa. Przemysł Spożywczy, 2015, 69 (11), 33-35.
9. Lanza M.; Hense H. Rheological properties of rice bran (*Oryza sativa L.*) oils processing and soapstock distillation residue. Industrial Crops and Products, 2013, 46(0), 111-116.
10. Masłowski A., Andrejko D., Ślaska-Grzywna M. i in. Wpływ temperatury i czasu przechowywania na wybrane cechy jakościowe oleju rzepakowego, lnianego i lnianki. WIR Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej, 2013, 17 (1), 115-124.
11. Moreno-Sanchez C., de Pascual T.S., de Ancos B., Pilar C.M. Fatty acids, sterols, and antioxidant activity in minimally processed avocados during refrigerated storage. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2009, 57(8), 3204–3209.

12. Ranade S.S. i in. A review on *Persea Americana* Mill. (Avocado) – its fruit and oil. *International Journal of Pharm Tech Research*, 2015, 8(6), 72-77.
13. Rycielska J., Słowiński M. Próba zatopienia tłuszczu zwierzęcego olejem rzepakowym w kielbasach homogenizowanych. *Acta Agrophysica*, 2012, 19(1), 123-132.
14. Sabudak T. Fatty acid composition of seed and leaf oils of pumpkin, walnut, almond, maize, sunflower and melon. *Chemistry of Natural Compounds*, 2007, 43(4), 465–467.
15. Scaccini i in. Effect of dietary oils on lipid peroxidation and on antioxidant parameters of rat plasma and lipoprotein fractions. *Journal of lipid research*, 1992, 33, 627-633.
16. Sikorska E., Khmielinskii I. V., Sikorski M., Caponio F., Bilancia M. T., Pasqualone A., Gomes T. Fluorescence spectroscopy in monitoring of extra virgin olive oil during storage, *International Journal of Food Science and Technology*, 2008, 43 (1), 52-61.
17. Southwell, K.H., Harris, R.V., Swetman, A.A. Extraction and refining of oil obtained from dried avocado fruit using a small expeller. *Trop. Sci.*, 1990, 30, 121.
18. Stec M., Kurzeja E., Mazurek I. i in. Zmiany wartości odżywczej oleju z pestek winogron pod wpływem świeżego ziela tymianku. *Bromatologia, Chemia, Toksykologia*, 2012, XLV, 3, 1148-1152.
19. Strasburg G. M., Ludescher R. D. Theory and applications of fluorescence spectroscopy in food research. *Trends in Food Science and Technology*, 1995, 6, 69-75.
20. Werman, M.J., Neeman, I. Oxidative stability of avocado oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1986, 63 (3), 355-360.
21. Wroniak M., Cenker J. Porównanie cech sensorycznych, Fizyko-chemicznych i stabilności oksydatywnej wybranych olejów tłoczonych na zimno. *Zeszyty problemowe postępów nauk rolniczych*, 2015, 581, 123-133.
22. Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K., 2006: Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, 47(2), 46–58.

## Rozdział 3

Paulina Zegartowska, Anna Korus, Katarzyna Kanownik,  
Katarzyna Turek, Anna Tomf- Sarna

*Katedra Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów, Wydział Technologii Żywności,  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie*

*Kierownik katedry: dr hab. inż. Piotr Gębczyński, prof. UR  
Promotor: dr hab. inż. Anna Korus*

### **PROZDROWOTNE ASPEKTY SPOŻYCIA DYNI I JEJ WYKORZYSTANIE W PRZEMYŚLE SPOŻYWCZYM**

#### **Streszczenie**

W pracy omówiono aspekty dietetyczne dyni, jej prozdrowotne działanie oraz określono możliwości jej wykorzystania w przetwórstwie spożywczym. Dynia, ze względu na walory dietetyczne jest coraz częściej doceniana przez konsumentów. Jej owoce są bogate między innymi w witaminy C, B, kwas foliowy ale także, pektyny, składniki mineralne takie jak potas, fosfor, wapń, magnez czy żelazo. Istotnymi składnikami dyni są karotenoidy wykazujące działanie antykancerogenne. Dynia może być zastosowana do wielu dań i stanowić składnik zup, sosów, przekąsek oraz marynat.

**Słowa kluczowe:** dynia, wartość odżywcza, przemysł spożywczy

#### **Summary**

The paper discusses the dietary aspects of the pumpkin, its health-promoting effects and determines the possibilities of its use in food processing. Pumpkin, due to its nutritional value is increasingly appreciated by consumers. Its fruits are rich, among others, in vitamins C, B, folic acid but also pectins, minerals such as potassium, phosphorus, calcium, magnesium and iron. Essential pumpkin ingredients are carotenoids with anti-carcinogenic properties. Pumpkin can be used for many dishes and be a component of soups, sauces, snacks and marinades.

**Keywords:** pumpkin, nutritional value, food industry

## **Wprowadzenie**

Miąsz dyni jest często wykorzystywanym komponentem, zarówno do dań przeznaczonych dla dzieci, jak i dorosłych. Składniki dyni sprawiają, że działa ona kojąco na układ pokarmowy [Gliemmo i in., 2009]. W przemyśle spożywczym najczęściej wykorzystywane są odmiany dyni cechujące się intensywnie pomarańczowym miąższem, o wysokiej zawartości karotenoidów. Dynia jest bogatym źródłem witamin (C, B, kwasu foliowego), składników mineralnych takich jak potas, fosfor oraz żelazo, jednak ich poziom zależy od odmiany i czasu zbioru dyni. Zawartość karotenu w świeżej masie owoców dyni waha się od 2 do 10 mg/100 g, choć niektóre odmiany charakteryzują się dużo wyższą zawartością karotenu, która może przekraczać 22 mg/100 g [Biesiada in., 2006]. W owocach dyni występują witaminy: C (10 mg/100 g), E (1,03 - 1,06 mg/100 g) B6 (0,06 - 0,11 mg/100 g) oraz śladowe ilości tiaminy (0,05 mg/100 g), ryboflawiny (0,11 mg/ 100 g), witaminy K (1,1 µg/100 g) i folianów (0,16 -0,20 µg/100 g) [Kunachowicz i in., 2005]. W zależności od gatunku oraz odmiany, w dyni występują duże wahania w poziomie pektyn. Najwyższe ilości pektyn stwierdzono w owocach dyni olbrzymiej, oraz w odmianie Junona, należącej do gatunku dynia zwyczajna [Korzeniewska i in., 2013].

### **Właściwości przeciwutleniające oraz wartość odżywcza dyni**

Jakość oraz wartość odżywcza dyni w dużym stopniu zależy od gatunku, odmiany oraz warunków uprawy. Bardzo ważnym elementem powodzenia uprawy jest sposób nawadniania. Wynika to z faktu, że rośliny dyniowate, ze względu na wysoką plenność i wytwarzanie dużej masy nadziemnej, cechują się bardzo wysokim zapotrzebowaniem na wodę. Przez wzgląd na tę cechę ich uprawa na gruntach wyposażonych w instalacje nawadniające jest uzasadniona z punktu widzenia efektów produkcyjnych i ekonomicznych. Na jakość surowca ma także wpływ zawartość składników chemicznych, które determinują wartość odżywczą i dietetyczną dyni. Owoce dyni są źródłem witamin takich jak C, B, kwas foliowy, prowitamina A, oraz pektyn, składników mineralnych takich jak: potas, fosfor, wapń, magnez i żelazo, a także cukrów (mono- i disacharydy). Znaczącym składnikiem dyni są związki karotenoidowe. Ich charakterystyczna budowa sprawia, że posiadają wyjątkowe właściwości, dzięki którym mogą pełnić prozdrowotne funkcje w organizmach żywych. Mają silne właściwości przeciwutleniające, co oznacza, że działają neutralizująco na wolne rodniki, które uczestniczą w procesach kancerogenezy. Kolejną ważną grupą o właściwościach antyoksydacyjnych są związki polifenolowe. Są to metabolity wtórne roślin o różnorodnej strukturze, masie cząsteczkowej oraz właściwościach fizycznych,



chemicznych i biologicznych [Quideau i in., 2005]. Obecnie zidentyfikowano kilka tysięcy związków zaliczanych do naturalnych związków fenolowych tj.: kwasy hydroksybenzoesowe, hydroksycynamonowe, naftochinony, ksantony, stilbeny i flawonoidy [Sroka i in., 2005]. Liczne badania wykazały, że wpływają one na hamowanie powstawania reaktywnych form tlenu, wychwytywanie anionorodnika ponadtlenkowego oraz wygaszanie tlenu singletowego. Ponadto flawonoidy przyczyniają się do ochrony innych antyoksydantów.

Badania prowadzone przez Wojdyła i in. [2007] wykazały, że zawartość witaminy C w świeżej masie dyni przyjmowała wartości od 3,75 do 9,5 mg/100 g produktu. Natomiast badania przeprowadzone przez Danichlenko i in. [2000] oraz Niewczas i in. [2005] pozwoliły na stwierdzenie, że zawartość witaminy C była związana z poziomem suchej masy w dyni olbrzymiej. Im zawartość suchej masy była wyższa tym wyższy był poziom witaminy C. Jeśli chodzi o karotenoidy to ich suma w dyni, bezpośrednio po zbiorze, wynosiła średnio 2,84 mg/100 g. Jak podaje Deido [1992], zawartość karotenoidów ogółem w dyni zależy m. in. od odmiany. Odmiana Pyza charakteryzowała się najwyższą zawartością karotenoidów ogółem, zarówno w postaci nieutrwalonej, ale także oznaczonej po okresie przechowywania oraz w postaci mrożonki.

Po analizie wpływu przechowywania na zawartość karotenoidów stwierdzono, że sześciomiesięczny okres przechowywania świeżej dyni wpłynął na znaczny wzrost zawartości sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu [Wojdyła i in., 2007]. Potwierdziło to wnioski z badań przeprowadzonych przez Niewczas i in. [2005], którzy również obserwowali, wzrost stężenia karotenoidów ogółem podczas magazynowania dyni. Autorzy badań uzasadnili, że wzrost tych związków wynika z procesu karotenogenezy, która zachodzi w nieuszkodzonych owocach, także w przypadku przechowywania. Jeśli chodzi o utrwalanie dyni poprzez takie metody jak mrożenie, czy marynowanie to było to przyczyną strat karotenoidów, w przypadku mrożenia o 8%, z kolei marynowania aż o 20%.

### **Zawartość błonnika pokarmowego w dyni**

Liczne badania epidemiologiczne potwierdzają pozytywny wpływ błonnika na obniżenie stężenia glukozy oraz cholesterolu we krwi. Wykazano, że regularne spożycie włókna pokarmowego przyspiesza pasaż jelitowy, co może działać prewencyjnie na powstawanie nowotworów jelit. Może zapobiegać otyłości, chorobom sercowo – naczyniowym czy nowotworom układu pokarmowego [Gorecka, 2009; Śliz i in., 2016]. Kunachowicz i in. [2005] podają, że w dojrzałych owocach dyni zawartość

włókna pokarmowego wynosi 4,1 g/100 g, z kolei Patel i in. [2013] podają, że zawartość błonnika pokarmowego w dyni zwyczajnej wynosi 6 g/ 100 g.

Włókno pokarmowe jest najczęściej definiowane jako roślinne wielocukry i ligniny, które wykazują odporność na działanie enzymów trawiennych przewodu pokarmowego człowieka. Do składników włókna zalicza się substancje budulcowe roślin, takie jak: celuloza, hemiceluloza, ligniny i pektyny, żywice oraz woski [Kulczyński i in., 2016]. Dane literaturowe w temacie oceny frakcji włókna pokarmowego dyni są nieliczne. Jego właściwości oraz przydatność jest uzależniona od źródła pochodzenia i proporcji pomiędzy poszczególnymi frakcjami. Duże znaczenie ma synergizm interakcji, które zachodzą między poszczególnymi składnikami włókna pokarmowego oraz między włóknem pokarmowym a innymi substancjami takimi jak: białka, oligosacharydy, lipidy czy substancje mineralne. Włókno pokarmowe posiadające takie cechy fizykochemiczne i chemiczne jak możliwość przyspieszenia perystaltyki jelit, powodującego uczucie sytości, ograniczającego dyfuzję i wchłanianie niektórych substancji przez organizm oraz usuwanie innych, z punktu dietetycznego jest dużą zaletą. Nawirska i in. [2009], podają, że w fazie dojrzewania i starzenia się roślin wzrasta zawartość celulozy w tkankach. Dochodzi do odkładania się w ścianach komórkowych ligniny pod koniec wzrostu komórki po pełnym wykształceniu szkieletu wielocukrowego ścian. Z kolei Bartnikowska [1997] podaje, że ściany komórkowe w niedojrzałych roślinach zawierają 25% celulozy, 60% polisacharydów niecelulozowych, w przeliczeniu na suchą masę oraz nieznaczną ilość lignin. Natomiast ściany dojrzałych komórek zawierają 38% celulozy, 43% polisacharydów niecelulozowych oraz 17% lignin. Zawartość wymienionych składników pozwala na określenie stopnia dojrzałości badanych owoców.

### **Sposób obróbki i wykorzystanie dyni w przemyśle spożywczym**

Często stosowanym sposobem utrwalenia wielu warzyw i owoców jest suszenie konwekcyjne, które jednak niekorzystnie wpływa na jakość produktu końcowego [Gliemmo i in., 2009]. Niekorzystne zmiany suszonego surowca dotyczą wzrostu utleniania składników, między innymi witaminy C lub barwników, w wyniku długotrwałego działania podwyższonej temperatury oraz napowietrzania. Powoduje to również utratę aromatu, wpływa niekorzystnie na smak, denaturację białek błon komórkowych, a tym samym skurczenie się materiału. Dodatkowo, w wyniku przemieszczania się soku komórkowego podczas suszenia w kierunku powierzchni, następuje przemieszczanie się substancji rozpuszczalnych, które osadzają się na powierzchni suszonego materiału. Skutkiem tego zjawiska jest dodatkowy skurcz

materiału i jego usztywnienie. Reasumując, w wyniku wymienionych zmian spada zdolność do chłonięcia wody przez susz, czyli zdolność rehydracji [Maskan i in., 2001]. Z kolei innym rozwiązaniem jest suszenie próżniowe, gdzie kontakt produktu z powietrzem jest ograniczony. Obniżone ciśnienie pozwala skutecznie suszyć materiał w niskiej temperaturze, jednak wtedy skurcz jest stosunkowo wysoki, a konieczność stosowania próżni jest związana z generacją wysokich kosztów procesu suszenia [Nawirska i in., 2009]. Najbardziej zadawalającym sposobem suszenia surowców roślinnych jest jednak suszenie sublimacyjne, przede wszystkim ze względu na wysoką jakość uzyskiwanych produktów, możliwość długotrwałego przechowywania w temperaturze otoczenia (około 25°C), która nie powoduje utraty składników odżywczych oraz pozwala na zachowanie aromatu, barwy i konsystencji [Ciużyńska i in., 2010].

Badania wpływu liofilizacji oraz suszenia konwekcyjnego na wartość odżywczą dyni zostały przeprowadzone przez Ciużyńską i in. [2012]. Surowcem użytym do analizy była dynia odmiany Karowita pokrojona w kostkę, zamrażana w temperaturze (-70°C) przez 2 godziny i do czasu suszenia przechowywana w temperaturze -18°C przez dwa tygodnie. Sam proces suszenia konwekcyjnego autorzy prowadzili w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym przepływem powietrza w temperaturze 50°C, około 4 godziny, prędkość powietrza suszącego 1,5 m/s. Po procesie suszenia wszystkie produkty zostały szczelnie zamknięte w szklanych naczyniach i przechowywano je w temperaturze pokojowej w zaciemnionym miejscu. Badania wykazały, że wraz z podwyższeniem temperatury liofilizacji wzrosła aktywność wody w suszonej dyni, ale stwierdzono różnice w zawartości suchej substancji. Wzrosło nasycenie barwy w produkcie suszonym. Z kolei, zmiana temperatury nie wpłynęła istotnie na skurcz próbek, ale nastąpiło obniżenie porowatości. Liofilizacja spowodowała otrzymanie suszonej dyni o najlepszych cechach, najniższej aktywności wody i skurczu oraz najwyższej porowatości i nasyceniu barwy. Zauważono, że suszona metodą konwekcyjną osiągnęła najwyższą aktywność wody i skurcz oraz najniższą porowatość i nasycenie barwy.

W przemyśle spożywczym dynia wykorzystywana jest do produkcji przecierów, dań oraz soków przecierowych dla dzieci i niemowląt [Gliemmo i in., 2009; Biesiada i in., 2006]. Dżemy są jednym z najbardziej popularnych przetworów owocowych. Miąższ dyni sprawdza się w przypadku ich produkcji, ponieważ można go łączyć z innymi surowcami, co korzystnie wpływa na walory smakowe [Nawirska-Olszańska in., 2010]. Nowatorskim kierunkiem wykorzystania miąższu dyni jest użycie jego naturalnego barwnika karotenowego w postaci proszku, który jest dodawany do wielu

wyrobów cukierniczych, piekarniczych oraz do produkcji makaronów. Produkty takie cechują się intensywniejszym zabarwieniem i cieszą się coraz większą popularnością. Należy wspomnieć, że nie tylko miąższ dyni sprawdza się w przemyśle spożywczym, również nasiona dyni są wykorzystywane na coraz szerszą skalę. Stanowią smaczną przekąskę oraz dodatek do produktów piekarniczych. Z nasion dyni tłoczony jest także olej, stanowiący dodatek do wielu potraw.

Ciekawą odmianą dyni jest dynia bezłupinowa należąca do rodziny dyniowatych (*Cucurbitaceae*), stanowiąca odmianę botaniczną dyni zwyczajnej (*Cucurbita pepo* var. *Oleifera* Pietsch. lub var. *Styriach* Greb.). W XIX wieku w Styrii (Austria) w wyniku spontanicznej mutacji jednego recesywnego genu wyhodowano dynię bezłupinową [Winkler, 2009]. Mutacja doprowadziła do redukcji okrywy nasiennej do pergaminowej błonki. Na terenie Europy istnieją trzy regiony, w których z nasion dyni zwyczajnej produkuje się olej jadalny, są to: północno -wschodnia Austria, północno -wschodnia Słowenia i południowo-zachodnie Węgry [Kreft i in., 2002]. Olej pozyskiwany z nasion dyni stanowi w tych rejonach ważny dodatek do sałatek i jest tradycyjnym składnikiem diety [Kreft i in., 2007]. Dodatkowo owoce tej dyni znajdują zastosowanie w produkcji przecierów, soków, dżemów oraz napojów alkoholowych [Andjelkovic i in., 2010]. Jak podaje Pasyniuk [2009], odmiana ta wykorzystywana jest również do produkcji biopaliw. W Japonii nasiona dyni zwyczajnej zajmują pierwsze miejsce w rankingu najbardziej prozdrowotnych artykułów spożywczych [Kulaitiene i in., 2009]. Badania przeprowadzone przez Korzeniewską i in. [2013], wykazały, istotne zróżnicowanie form i odmian dyni bezłupinowej pod względem badanych cech. Zróżnicowanie pozwala na stwierdzenie, że istnieją możliwości tworzenia nowych, oryginalnych odmian. Najwyższy plon handlowy, zarówno owoców, jak i nasion uzyskano z odmiany Gleisdorfer Ölkürbis. Z kolei Budzyński i in. [2010] zauważyli, że plon nasion dyni oleistej, był uzależniony od rozstawy i liczby roślin.

### Podsumowanie

Dynia jako bogate źródło witamin, makro-, mikroelementów oraz przeciwutleniaczy i karotenoidów znajduje coraz szersze zastosowanie w technologii żywności. Nowym kierunkiem wykorzystania miąższu dyni jest użycie jego naturalnego barwnika karotenowego w postaci proszku. Dodawany jest on do wielu wyrobów cukierniczych, piekarniczych oraz do produkcji makaronów. Sprawia, że produkty cechują się intensywniejszym zabarwieniem. Również nasiona dyni są wykorzystywane na coraz szerszą skalę. Stanowią przekąskę oraz dodatek do produktów piekarniczych. Z nasion dyni tłoczony jest także olej, będący dodatkiem do wielu potraw. Przemysł

spożywczy oferuje także dynię suszoną sublimacyjną. Liczne badania wykazały, że liofilizacja powodowała otrzymanie suszonej dyni o najlepszych cechach, najniższej aktywności wody i skurczu oraz najwyższej porowatości i nasyceniu barwy.

### Literatura

1. Andjelkovic M., Camp J. V., Trawka A., Verhe R. Phenolic compounds and some quality parameters of pumpkin seed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, 112, 208-217.
2. Bartnikowska E. Włókno pokarmowe w żywieniu człowieka zdrowego i chorego. Materiały. Konferencyjne. Włókno pokarmowe skład chemiczny i biologiczne działanie. Radzików, 1997, 101-114.
3. Biesiada A., Kucharska A., Sokół-Łętowska A. Plonowanie i wartość odżywcza wybranych odmian użytkowych *Cucurbita pepo* L. oraz *Cucurbita maxima* Duch. *Folia Horticulturae Supplement*, 2006, 1, 66-69.
4. Budzyński W., Zajac T. Rośliny oleiste uprawa i zastosowanie. PWRiL 2010, Poznań.
5. Ciurzyńska A., Lenart A. Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries. *Journal of Food Engineering*, 2010, 97, 267-274.
6. Danilchenko H., Paulauskiene A., Dris R., Niskanen R. Biochemical composition and processability of pumpkin cultivars. *Acta Horticulturae*, 2000, 510, 493-497.
7. Dedio I. Dynie- rośliny nie zawsze doceniane. *Wiadomości Zielarskie*, 1992, 10, 3-4.
8. Gliemmo M.F., Latorre, M.E., Gerschenson L.N., Campos C.A. Color stability of pumpkin (*Cucurbita moschata*, Duchesneex Poiret) puree during storage at room temperature: Effect of pH, potassium sorbate, ascorbic acid and packaging material. *Food Science and Technology*, 2009, 42, 196-201.
9. Gorecka D. Błonnik pokarmowy – korzyści zdrowotne i technologiczne Błonnik pokarmowy- korzyści zdrowotne i technologiczne. *Przemysł spożywczy*, 2009, 64, 12.
10. Korzeniewska A., Marta Witek, Teresa Gałęcka, Katarzyna Niemirowicz-Szczytt. Ocena wybranych cech dyni zwyczajnej o nasionach bezłupinowych. *Polish Journal of Agronomy*, 2013, 12, 32-37.
11. Kreft I., Stibilj V., Trkov Z. Iodine and selenium contents in pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) oil and oil-cake. *European Food Research and Technology*, 2002, 215, 279-281.
12. Kreft S., Kreft M. Physicochemical and physiological basis of dichromatic color. *Naturwissenschaften*, 2007, 94, 935-939.
13. Kulaitiene J., Cerniauskiene J., Jarene E., Denilchenko H., Venskutoniene E., Kraujutiene I., Pranaitiene R., Duchovskis P., Gajewski M., Kita A. The influence of cultivars and fertilizers on vitamin E content in oil pumpkin (*Cucurbita pepo* L.)

- seeds and oil. W: Food Quality and Safety; red.: G. Krasnowska, A. Pęksa, Wyd. UP Wrocław, 2009, 65-72.
14. Kulczyński, B., Gramza-Michałowska, A., Kobus-Cisowska, J., Kmiecik, D. Działanie prozdrowotne pestek dyni. *Przemysł spożywczy*, 2016, (70) 11, 37-39.
  15. Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanowicz K. Tabele składu i wartości odżywczej żywności. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2005.
  16. Maskan M., Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*, 2001, 48, 177-182.
  17. Nawirska A., Figiel A., Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Biesiada A. Drying kinetics and quality parameters of pumpkin slices dehydrated using different methods. *Journal of Food Engineering*, 2009, 94, 14-20.
  18. Nawirska-Olszańska A., Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Biesiada A. Ocena jakości dżemów z dyni wzbogaconych pigwowcem, dereniem i truskawkami. *Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 1(68), 40-48.
  19. Niewczas J., Szweda D., Mitek M.: Zawartość wybranych składników prozdrowotnych w owocach dyni olbrzymiej (*Cucurbita maxima*). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, 2 (43), 147-155.
  20. Pasyniuk P. Olej roślinny jako alternatywne paliwo silnikowe w rolnictwie zrównoważonym – aspekt ekonomiczny. *Problemy Inż. Rolniczej*, 2009, 1, 93-104.
  21. Patel S. Pumpkin (*Cucurbita* sp.) seeds as nutraceutical: a review on status quo and scopes. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*, 2013, 6(3), 183-189.
  22. Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, Pouységu L. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 50 (3), 586-621.
  23. Sroka Z., Gamian A., Cisowski W. Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego. *Postępy Higieny i Medycyny Doświad.*, 2005, 59, 34-41.
  24. Śliż D., Zgliczyński W. S., Szeligowska J., Rostkowska O, Pinkas J. Modyfikacja zwyczajów żywieniowych w prewencji chorób cywilizacyjnych. *Postępy Nauk Medycznych*, 2016, 5, 344- 349.
  25. Winkler J. The origin and breeding of the hull-less seeded Styrian oil pumpkin varieties in Austria. *Cucurbit Genetics Cooperative Report*, 2009, 23, 101-104.
  26. Wojdyła T., Wichrowska D., Rolbiecki R., Rolbiecki S., Weltrowska- Medzińska B. Zawartość wybranych składników chemicznych w dyni makaronowej świeżej po zbiorach i po przechowywaniu oraz konserwowanej – w zależności od nawadniania i odmiany. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, 3 (52), 82 - 89.

## Rozdział 4

Monika Drużkowska<sup>1</sup>, Halina Gambuś<sup>1</sup>, Gabriela Zięć<sup>1</sup>, Florian Gambuś<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności,

<sup>2</sup>Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

Kierownik katedry/promotor: prof. dr hab. inż. Halina Gambuś

### MOŻLIWOŚĆ WYKORZYSTANIA NOWYCH POLSKICH ODMIAN PSZENŻYTA OZIMEGO DO WYPIEKU CHLEBA

#### Streszczenie

Celem pracy było zastosowanie mąki z ziarna nowych odmian pszenżyta do wypieku chlebów pszenżytnich i porównanie ich jakości z chlebem pszennym i chlebami wypieczonymi z mąki pszenżytniej odmian już rozpowszechnionych w uprawie. Materiałem do badań była mąka pochodząca z przemiału laboratoryjnego w młynie Quadrumat-Senior, ziarna pszenżyta ozimego z rodu DH 265 oraz odmian: Hewo, Janko, Krakowiak i Ugo, a także z pszenicy odmiany Tonacja uprawianej w tych samych warunkach agrotechnicznych. Materiałem badawczym były również chleby wypieczone ze wszystkich mąk metodą jednofazową, na drożdżach. Przeprowadzono analizę wartości wypiekowej badanych mąk zarówno metodami pośrednimi jak i metodą bezpośrednią tj. poprzez wypiek laboratoryjny. Ponadto w badanych mąkach oznaczono zawartość wybranych składników chemicznych metodami AOAC (2006), oraz oceniono jakość otrzymanego pieczywa, zarówno świeżego jak i podczas trzydobowego przechowywania. Stwierdzono, że najbardziej zbliżoną wartość technologiczną do mąki pszennej wykazała mąka pszenżytnia z rodu DH 265, przewyższając pod tym względem mąkę z pszenżyta odmiany Krakowiak, uznawaną dotychczas w Polsce za pierwszą odmianę pszenżyta chlebowego. Po zastosowaniu niewielkiej modyfikacji metody wypieku, chleby z ocenianych mąk nowej polskiej odmiany i rodu pszenżyta: Krakowiak oraz DH 265, dorównywały jakością chlebom pszennym z mąki pszennej odmiany Tonacja.

**Słowa kluczowe:** nowe polskie odmiany pszenżyta, wartość wypiekowa, jakość pieczywa

## **Wprowadzenie**

Pszenżyto jest nowym gatunkiem zboża, wyhodowanym przez człowieka, łączącym cechy zarówno pszenicy, jak i żyta. Połączenie zalet pszenicy z cennymi właściwościami żyta budziło zainteresowanie od ponad 100 lat. W Polsce badania dotyczące pszenżyta prowadzono już w okresie międzywojennym, a w roku 1982 prace wielu badaczy zaowocowały wpisaniem do COBORU (Centralny Ośrodek Badań Odmian Roślin Uprawnych) pierwszej polskiej odmiany tego zboża – Lasko [Wolski i Tymieniecka, 1978; Wolski i Banaszak, 1994].

Ziarno pszenżyta wielu odmian z powodzeniem można uznać za cenny surowiec piekarski. Odznacza się ono bowiem białkiem, które zawiera mniej albumin, niż pszenica i żyto, ale istotnie więcej globulin [Boros, 1990; Podolska, 2008; Achremowicz i in., 2014].

W procesie wypieku chleba duże znaczenie mają białka wysokocząsteczkowe, których ilość w ziarnie pszenżyta jest większa niż w pszenicy, czy życie [Ceglińska i in., 1999; Haber i Lewczuk, 1990]. Z badań wcześniejszych wynika, że ziarno pszenżyta charakteryzuje się na ogół mniejszą zawartością glutenu, niż pszenica [Haber, 1994; Achremowicz i in., 2014]. Gluten pszenżytni trudno się wymywa, z powodu większej zawartości pentozanów rozpuszczalnych, niż w ziarnie pszenicy. Nie tworzy on spoistej, zwężłej masy, zwykle jest mało elastyczny i łatwo ulega zrywaniu [Haber i in., 1990, Haber, 1994]. Białka pszenżytnie zawierają znacznie większe ilości lizyny, niż pszenica czy żyto, dzięki czemu białko tego zboża charakteryzuje się dużą wartością odżywczą [Boros, 1990].

W porównaniu ze zbożami chlebowymi, pszenżyto różni się znacznie właściwościami enzymatycznymi, tj. dużą aktywnością amylolityczną, większą niż w formach rodzicielskich. Zaletą tego zboża jest mniejsza aktywność proteolityczna, w porównaniu z ziarnem pszenicy [Achremowicz, 2014].

Ziarno pszenżyta charakteryzuje się dużą zawartością substancji mineralnych. Składniki takie jak azot, fosfor, wapń, magnez cynk i mangan występują w ilościach większych niż w formach rodzicielskich [Auerman i in., 1978; Biskupski i in., 1984; Haber, 1994].

Na właściwości technologiczne mąki składa się szereg cech, zapewniających uzyskanie ciasta, z którego pieczywo będzie dobrze wyrośnięte, o dużej objętości i porowatym miększu [Gambuś i in., 1994; Gambuś i in., 2000].

Z punktu widzenia technologii piekarstwa istotne są cechy uzyskiwane podczas badań farinograficznych, które wskazują na istotne różnice między ciastem pszennym,



pszenżytnim i żytnim. Pomimo dużej wodochłonności, mąka pszenżytnia wykazuje znacznie krótszy czas rozwoju i stałości ciasta, niż mąka pszenna [Biskupski i in., 1989; Haber i in., 1993]. Podczas mieszenia ciasto pszenżytnie ulega znacznemu rozmiękczeniu, cechuje je mała rozciągliwość i elastyczność, ale za to duża lepkość [Biskupski i in., 1989; Haber i in., 1993].

Pomimo wielu zalet, pszenżyto nie jest zaliczane do zbóż konsumpcyjnych, z powodu małej stabilności ważnych cech technologicznych. Jednakże coraz częściej prowadzone wspólne badania hodowców pszenżyta i technologów żywności, pozwalają na uzyskiwanie nowych odmian, nie tylko o korzystnych cechach hodowlano-uprawowych, ale jednocześnie technologicznych. Takimi odmianami wydają się być: odmiana „Krakowiak” oraz ród DH 265, dlatego też celem pracy było zastosowanie mąki z ziarna tych odmian do wypieku chlebów pszenżytnich i porównanie ich jakości z chlebem pszennym i chlebami wypieczonymi z mąki pszenżytniej odmian już rozpowszechnionych w uprawie.

### **Material i metody badań**

Materiałem do badań była mąka pochodząca z przemiału laboratoryjnego w młynie Quadrumat-Senior, ziarna pszenżyta ozimego odmian: Hewo, Janko, Krakowiak i Ugo oraz pszenicy odmiany Tonacja, a także rodu DH 265. Ziarno do przemiału pochodziło ze Stacji Doświadczalnej Hodowli Roślin w Strzelcach, czyli uprawiane było w tych samych warunkach klimatycznych i agrotechnicznych. Spośród wymienionych odmian pszenżyta na wyróżnienie zasługuje odmiana Krakowiak, która w 2001 roku została wpisana do Rejestru Odmian Oryginalnych jako pierwsza polska odmiana pszenżyta chlebowego. Ród DH 265 jest natomiast bardzo obiecującym rodem z przeznaczeniem do celów piekarskich.

Materiałem badawczym były również chleby wypieczone ze wszystkich mąk, metodą jednofazową, na drożdżach.

Analiza badanych mąk obejmowała: liczbę opadania metodą Hagberga Pertena wg ICC Standard nr 107, oznaczenie ilości glutenu mokrego metodą Standard ICC 137 w aparacie Glutomatic 2200, wartość indeksu glutenowego oznaczona w aparacie firmy Perten, a także oznaczenie wodochłonności w farinografie firmy Brabender. Ponadto w badanych mąkach metodami AOAC (2006) oznaczono zawartość: popiołu całkowitego, białka ogółem, włókna pokarmowego całkowitego oraz frakcji rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej. W badanych mąkach oznaczono także zawartość mikro- i makroelementów stosując spektrofotometr emisyjny z indukcyjnie wzbudzoną plazmą JI 238 ULTRACE firmy Jobin Yvon.

Wypiek laboratoryjny przeprowadzono metodą bezpośrednią. Ciasto na chleb pszenny i pszenżytni sporządzano według receptury przedstawionej w tabeli 1.

**Tabela 1.** Receptura na chleb pszenny i pszenżytni.

Surowiec	Masa [g]
mąka	1000
woda	655*
drożdże	30
sól	20

\*ilość wody dodawanej do ciasta była różna w zależności od zastosowanej mąki: 655 ml – mąka pszenna odmiany Tonacja, 654 ml – mąka pszenżytnia rodu DH265, 635 ml - mąka pszenżytnia odmiany Hewo, 615 ml - mąka pszenżytnia odmiany Janko i Ugo, 622 ml - mąka pszenżytnia odmiany Krakowiak.

Proces przygotowania ciasta chlebów pszenżytnich obejmował: mieszenie ciasta w czasie 5 minut (2 minuty przy wolnych obrotach i 3 min. przy szybkich), pierwszą fermentację ciasta (15 minut w temperaturze 35 °C), formowanie kęsów ciasta o masie 250 g, drugą fermentację (15 minut, w foremkach, w temperaturze 35 °C). Chleby wypiekano w temperaturze 230 °C przez 30 minut, w piecu Miwe Condo, typ CO 2608 (Miwe, Niemcy). Ciasto na chleb pszenny mieszono dłużej (3 minuty przy wolnych obrotach i 6 min. przy szybkich) oraz dłużej fermentowano kęsy w foremkach – 45 min.

Po wyjęciu z pieca chleby studzono przez około 2 h, następnie ważono, mierzono objętość w materiale sypkim i wykonywano organoleptyczną ocenę punktową według PN-A74108:1996 przez 15-osobowy zespół o sprawdzonej wrażliwości sensorycznej. Oceniano następujące wyróżniki jakości pieczywa: wygląd zewnętrzny, barwę i grubość skórki, elastyczność i porowatość miękiszu, smak oraz zapach. Do uzyskanej liczby punktów doliczano każdorazowo 8 punktów za wskaźniki fizykochemiczne, w celu standaryzacji oceny organoleptycznej z fizykochemiczną. Na podstawie ogólnej liczby punktów określano klasę jakości pieczywa. Wyliczano również całkowitą stratę wypiekową oraz wydajność otrzymanego pieczywa [Jakubczyk i Haber, 1989]. Chleby przechowywano przez 3 doby w woreczkach z folii polietylenowej (LDPE) i w stałych warunkach wilgotności względnej (64 %) oraz w temp. 20 °C. Zarówno w dniu wypieku, jak i każdego dnia przechowywania oznaczano: wilgotność miękiszu chleba (według AOAC 2006, metoda nr 925.10) oraz wybrane cechy mechaniczne miękiszu metodą TPA, tj. twardość, żujność, odbojność i spójność analizatorem tekstury TA. XT Plus (Stable Micro Systems, Wielka Brytania). Test polegał na dwukrotnym ściśnięciu próbki w środkowej części kromki o grubości 3 cm, trzpieniem o średnicy 20 mm, z prędkością

przesuwu 2 mm·min<sup>-1</sup>. Przerwa między przesuwami wynosiła 2 s, a stopień kompresji – 3 mm.

Wszystkie analizy wykonano co najmniej w dwóch powtórzeniach. Jednoczynnikową analizę wariancji wykonano stosując program komputerowy Statistica 10.0. Istotność różnic weryfikowano testem Duncana.

## Wyniki i ich dyskusja

Wszystkie mąki uzyskane z przemiału laboratoryjnego należy zaliczyć do mąk tzw. jasnych, ponieważ zawartość popiołu nie przekraczała w nich 0,6% (tabela 2). Zgodnie z normą PN-A-74020 można zakwalifikować je jako mąki: pszenną – typu 450, pszenżytnią z odmiany Janko – typu 500, pszenżytnią z odmiany DH 265 i Hewo – typu 550, a pszenżytnią z odmiany Krakowiak i Ugo – typu 650.

W badanych mąkach oznaczono zawartość podstawowych składników chemicznych – tabela 2. Największą zawartością białka charakteryzowała się mąka pszenna, a niewiele, ale istotnie od niej mniejszą, mąki pszenżytnie z odmian: Krakowiak i DH 265. W obu tych mąkach pszenżytnich zawartość białka nie wykazywała istotnej różnicy (tabela 2) i przekraczała wartość 11,5 %, co jest warunkiem zakwalifikowania mąki jako przydatnej na cele piekarskie [Rothkeahl, 1999].

Największą i istotnie różniącą się pomiędzy sobą zawartością białka, odznaczały się mąki pszenżytnie z odmian: Janko, Ugo i Hewo. W tych mąkach, w których oznaczono większą zawartość białka, stwierdzono mniejszą zawartość skrobi, ponieważ cechy te są zazwyczaj ujemnie ze sobą skorelowane [Jakubczyk i in., 1997].

W mąkach, w których oznaczono mniejszą zawartość białka tj. odmiany Ugo, Janko i Hewo, stwierdzono większą zawartość włókna pokarmowego, a zwłaszcza jego frakcji rozpuszczalnej – tabela 2. Mąka pszenna i mąka pszenżytnia z odmiany DH 265 charakteryzowały się najmniejszą zawartością frakcji rozpuszczalnej włókna pokarmowego. W mące pszenżytniej odmiany Krakowiak, uznanej za odmianę chlebową, oznaczono istotnie większą zawartość rozpuszczalnej frakcji włókna pokarmowego, w odniesieniu do mąki pszennej – tabela 2. Wydaje się, że ta cecha wywarła decydujący wpływ na jakość uzyskanych chlebów z mąki pszennej.

Analizując zawartość wybranych makro- i mikroelementów w badanych mąkach (tabela 3 i 4), stwierdzono istotnie większą zawartość P, K, Mg, Cu i Zn w mąkach pszenżytnich, w porównaniu z mąką pszenną. Ponieważ wszystkie zboża uprawiane były w tych samych warunkach agrotechnicznych, zaobserwowane różnice pomiędzy mąkami mogą być wynikiem większego udziału okrywy w ziarniakach pszenżyta, w porównaniu z pszenicą [Haber i in., 1993].

Tabela 2. Skład chemiczny badanych mąk.

Rodzaj mąki	Zawartość białka ogółem (N*5,7) [%]	Zawartość skrobi [%]	Zawartość włókna pokarmowego [%]		Zawartość popiołu całkowitego [%]
			Włókno nierozpuszczalne	Włókno rozpuszczalne	
m. pszenna Tonacja	13,63 e*	69,77 a	1,14 a	1,36 a	0,41 a
m. pszenżytnia DH 265	11,59 d	69,93 a	1,14 a	1,59 b	0,57 c
m. pszenżytnia Hewo	9,55 c	78,16 c	1,69 c	1,80 c	0,57 c
m. pszenżytnia Janko	7,15 a	78,42 c	1,47 b	2,72 d	0,50 b
m. pszenżytnia Krakowiak	12,01 d	73,51 b	1,49 b	1,72 bc	0,59 d
m. pszenżytnia Ugo	8,55 b	74,68 b	1,94 d	2,85 d	0,60 d

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

Tabela 3. Zawartość makroelementów w badanych mąkach.

Rodzaj mąki	Zawartość wybranych makroelementów [mg/kg]			
	P	K	Mg	Ca
m. pszenna Tonacja	922 a*	1063 a	196 a	296 b
m. pszenżytnia DH 265	1003 c	2122 c	252 c	223 a
m. pszenżytnia Hewo	964 abc	2328 d	220 b	305 b
m. pszenżytnia Janko	971 bc	1710 b	232 b	243 a
m. pszenżytnia Krakowiak	945 ab	2454 e	228 b	307 b
m. pszenżytnia Ugo	1232 d	1751 b	296 d	241 a

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

**Tabela 4.** Zawartość mikroelementów w badanych mąkach.

Rodzaj mąki	Zawartość wybranych mikroelementów [mg/kg]				
	Na	Zn	Cu	Fe	Mn
<b>m. pszenna Tonacja</b>	15,6 ab*	6,15 a	0,82 a	9,98 c	4,49 b
<b>m. pszenżytnia DH 265</b>	14,0 a	7,49 b	1,88 c	9,03 b	5,21 c
<b>m. pszenżytnia Hewo</b>	14,6 ab	9,39 c	2,46 d	9,00 b	4,36 b
<b>m. pszenżytnia Janko</b>	16,3 b	10,51 d	3,72 e	7,72 a	7,11 d
<b>m. pszenżytnia Krakowiak</b>	14,8 ab	14,8 ab	1,75 bc	9,04 b	3,29 a
<b>m. pszenżytnia Ugo</b>	15,6 ab	9,58 c	1,64 b	10,86 d	9,76 e

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

Porównanie wartości technologicznej badanych mąk pszenżytnich z mąką pszenną, wypadło niekorzystnie dla mąk pszenżytnich, zwłaszcza pod względem ilości i jakości glutenu mokrego (tabela 5).

**Tabela 5.** Ocena wartości technologicznej badanych mąk.

Rodzaj mąki	Wilgotność [%]	Liczba opadania [s]	Zawartość glutenu mokrego [%]	Gluten indeks [%]	Wodochłonność [%]
<b>m. pszenna Tonacja</b>	13,0 b*	208 e	30,9 d	91 c	62,6 d
<b>m. pszenżytnia DH 265</b>	12,7 a	105 c	21,6 b	91 c	60,9 c
<b>m. pszenżytnia Hewo</b>	12,7 a	199 e	17,8 a	29 a	57,3 ab
<b>m. pszenżytnia Janko</b>	13,0 b	77 b	nie wymywa się	nie wymywa się	56,9 a
<b>m. pszenżytnia Krakowiak</b>	12,9 b	163 d	25,4 c	50 b	57,9 b
<b>m. pszenżytnia Ugo</b>	12,6 a	62 a	nie wymywa się	nie wymywa się	56,7 a

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

Mąka pszenna odznaczała się dużą ilością (ponad 30%) bardzo dobrego glutenu (o indeksie glutenowym 91%), trudno więc porównywać mąkę pszenną z mąkami pszenżytnim, lecz mimo to mąki z odmiany Krakowiak i rodu DH 265 można uznać za zbliżone do mąki pszennej. W mące z pszenżyta „Krakowiak” oznaczono ponad 25% mokrego glutenu, ale o gorszej jakości, bowiem o indeksie glutenowym równym 50%. Natomiast w mące z rodu DH 265 oznaczono jeszcze mniejszą ilość glutenu mokrego (poniżej 22%), ale o jakości porównywalnej z mąką pszenną, bowiem o takim samym indeksie glutenowym - 91%). Wśród pozostałych mąk pszenżytnich tylko z mąki odmiany Hewo udało się wyizolować niewielką ilość (17,7%) bardzo słabego glutenu, o indeksie glutenowym 29% - tabela 5.

Podsumowując ocenę wartości technologicznej badanych mąk, za najbardziej zbliżoną do mąki pszennej, pod względem wszystkich ocenianych parametrów, należy uznać mąkę pszenżytnią z odmiany DH 265, która przewyższyła pod tym względem mąkę z pszenżyta odmiany Krakowiak, uznawaną dotychczas w Polsce za pierwszą odmianę pszenżyta chlebowego.

Z badanych mąk wypieczono chleby pszenżytnie, stosując jednofazową, bezpośrednią metodę wypieku pieczywa pszennego.

Należy jednak zaznaczyć, że ściśle przestrzeganie warunków tej metody nie pozwoliło uzyskać chlebów o zadowalającej jakości, co udało się dopiero po skróceniu czasu mieszenia ciasta. Ta modyfikacja okazała się niewystarczająca w przypadku mąki pszenżytniej z odmiany Krakowiak. W tym przypadku, ze względu na duże rozmiękczenie ciasta, należało jeszcze dodatkowo skrócić czas II fermentacji, czyli fermentację kęsów ciasta w foremkach z 45 do 15 minut, jak to sugerowano w badaniach wcześniejszych [Gambuś, 1995]. Stosując takie postępowanie uzyskano chleb o bardzo dobrej jakości. Wyniki oceny tego chleba zamieszczono w tabeli 6, razem z oceną jakości pozostałych wypieków.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 6, największą objętością charakteryzował się chleb pszenny, który uzyskał także największą ilość punktów w ocenie organoleptycznej i został przez 15-to osobowy panel oceniający, zakwalifikowany do pierwszej klasy jakości.

Niewiele mu ustępował objętością i ilością uzyskanych punktów chleb z mąki pszenżytniej rodu DH 265, który po uzyskaniu 39 punktów został zakwalifikowany również do pierwszej klasy jakości. Wprawdzie w mące pszennej z rodu DH 265 oznaczono istotnie mniejszą zawartość glutenu mokrego, ale był to gluten o porównywalnej jakości (indeksie glutenowym) z glutenem pszennym (tabela 5).

W następnej kolejności ze względu na objętość uplasowały się chleby z mąki pszenżytniej odmian: Janko i Krakowiak, przy czym, jak wynika z tabeli 7, diametralnie różniły się one jakością. Chleb z mąki pszenżytniej odmiany Krakowiak, podobnie jak pszenny, uzyskał 40 punktów i został zakwalifikowany do pierwszej klasy jakości, podczas gdy chleb z mąki pszenżytniej odmiany Janko, z powodu wielu parametrów ocenionych gorzej (rycina 1) został zakwalifikowany do klasy trzeciej.

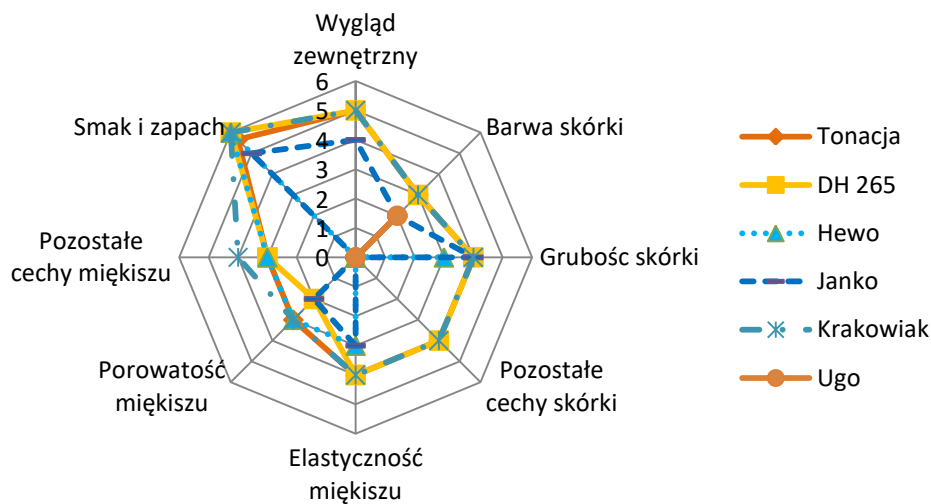
**Tabela 6.** Ocena jakości uzyskanych chlebów.

Chleb z odmiany	Masa chleba zimnego [g]	Objętość chleba [cm <sup>3</sup> ]	Objętość chleba ze 100g [cm <sup>3</sup> ]	Wydatność pieczywa [%]	Strata wypiekowa całkowita [%]	Wilgotność miększu [%]	Ocena organoleptyczna	
							suma punktów	klasa jakości
<b>Tonacja (pszenica)</b>	211 a	943 d	630 d	141,1 ab	15,6 d	43,0 e	40	I
<b>DH 265</b>	218 c	832 c	551 c	144,6 cd	12,6 b	43,1 e	39	I
<b>Hewo</b>	219 c	535 a	350 a	143,2 bc	12,4 b	41,7 c	26	III
<b>Janko</b>	218 c	626 b	404 b	140,5 ab	13,0 bc	41,0 b	28	III
<b>Krakowiak</b>	226 d	622 b	404 b	146,6 d	9,6 a	42,6 d	40	I
<b>Ugo</b>	214 ab	549 a	354 a	138,3 a	14,4 cd	40,5 a	dyskwalifikacja	

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

Niezadowolającą objętością i jakością charakteryzował się też chleb z mąki pszenżytniej odmiany Hewo, który w opinii oceniających uzyskał jeszcze mniejszą ilość punktów, niż z odmiany Janko i również został zakwalifikowany do trzeciej klasy jakości (tabela 6 i 7).

Mimo objętości porównywalnej z chlebem pszenżytnim z mąki odmiany Hewo, chleb z mąki pszenżytniej odmiany Ugo uległ zdyskwalifikowaniu za mięksiz kleisty i o nierównomiernej porowatości, (tabela 6, rycina 1).



**Rycina 1.** Wyniki punktowej oceny organoleptycznej badanego pieczywa.

Porównując ze sobą chleby o bardzo dobrej jakości tj., chleb pszenno pszenżytni z odmiany Krakowiak i rodzaju DH 265, największą wydajnością, a co za tym idzie najmniejszą stratą wypiekową, charakteryzował się chleb z odmiany pszenżyta Krakowiak. Spowodowane to mogło być większym wiązaniem wody w cieście, wynikającym z większej zawartości włókna pokarmowego w mąkach pszenżytnich, a w przypadku mąki z odmiany Krakowiak dużą ilością słabego glutenu, który dopiero w początkowej fazie wypieku zdołał zatrzymać wodę.

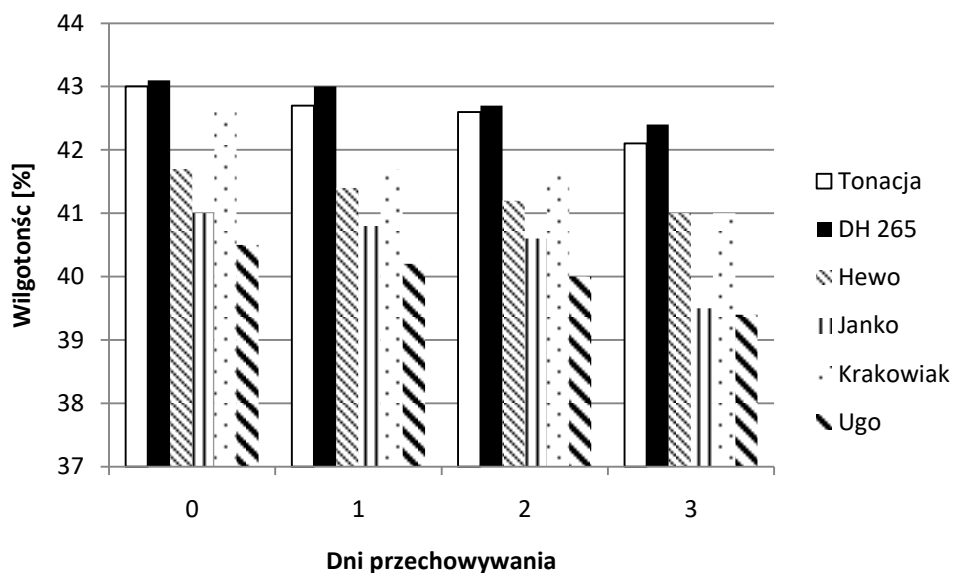
Mimo istotnych różnic w wydajności wyżej wymienionego pieczywa, chleby te niewiele różniły się wilgotnością mięksizu (tabela 6), a najmniejszą wilgotnością odznaczał się chleb z odmiany Krakowiak, co wskazywałoby na mniejszą zawartość wody wolnej w mięksizu i potwierdzałoby związanie tej wody przez gluten podczas wypieku [Gambuś, 1997].

Oceniając proces starzenia się badanych chlebów, przechowywano je w woreczkach foliowych, w temperaturze pokojowej (około 20°C), i w dniu wypieku oraz kolejnych trzech dniach przechowywania, oznaczano wilgotność ich mięksizu oraz wybrane parametry tekstury, teksturometrem TAXT2.

Jak wynika z ryciny 2 i tabeli 7, ubytek wody z mięksizu chlebów podczas przechowywania był niewielki, choć istotny. Spośród chlebów zakwalifikowanych



do pierwszej klasy jakości, najmniejszy ubytek pomiędzy dniem wypieku a trzecim dniem przechowywania, zanotowano w mięksiszu chlebów: pszennego i pszenżytniego z mąki odmiany DH 265, a dużo większy w mięksiszu chleba z pszenżyta odmiany Krakowiak.



**Rycina 2.** Zmiany wilgotności mięksiszu podczas przechowywania.

Największą twardością mięksiszu, zarówno w dniu wypieku jak i po całym okresie przechowywania, charakteryzował się chleb pszenny, a chleby pszenżytnie z mąki odmian DH 265 i Krakowiak, wykazywały większą od chleba pszennego i zbliżoną do siebie twardość mięksiszu podczas całego okresu przechowywania - tabela 8. Porównując twardość mięksiszu, badanych chlebów w trzecim dniu przechowywania, można zauważyć, że stwardniał on w podobnym stopniu: mięksisz chleba pszennego i pszenżytniego z odmiany Krakowiak około 2- krotnie, a pszenżytniego z odmiany DH 265 około 2,5 - krotnie. Na korzyść chlebów pszenżytnich można natomiast podkreślić nieco większą sprężystość mięksiszu po całym okresie przechowywania – tabela 8.

**Tabela 7.** Istotność różnic w wilgotności mięksiszu chleba podczas przechowywania.

<b>Dni przechowywania</b>	<b>Rodzaj chleba</b>	<b>Wilgotność mięksiszu [%]</b>
0*	<b>Tonacja –pszenica</b>	43,0 e**
	<b>DH 265</b>	43,1 c
	<b>Hewo</b>	41,7 c
	<b>Janko</b>	41,0 b
	<b>Krakowiak</b>	42,6 d
	<b>Ugo</b>	40,5 a
1	<b>Tonacja –pszenica</b>	42,7 c
	<b>DH 265</b>	43,0 c
	<b>Hewo</b>	41,4 b
	<b>Janko</b>	40,8 a
	<b>Krakowiak</b>	41,7 b
	<b>Ugo</b>	40,2 a
2	<b>Tonacja –pszenica</b>	42,6 d
	<b>DH 265</b>	42,7 d
	<b>Hewo</b>	41,2 c
	<b>Janko</b>	40,6 b
	<b>Krakowiak</b>	41,6 c
	<b>Ugo</b>	40,0 ab
3	<b>Tonacja –pszenica</b>	42,1 bc
	<b>DH 265</b>	42,4 c
	<b>Hewo</b>	41,0 ab
	<b>Janko</b>	39,5 a
	<b>Krakowiak</b>	41,0 b
	<b>Ugo</b>	39,4 a

\*0 –dzień wypieku, 1- pierwszy dzień przechowywania, 2- drugi dzień przechowywania, 3- trzeci dzień przechowywania, \*\*wartości oznaczone różnymi literami w obrębie poszczególnych dni różnią się istotnie przy poziomie  $\alpha=0,05$ .

**Tabela 8.** Istotność różnic w parametrach tekstury miękiszu badanych chlebów podczas przechowywania.

Dzień przechowywania	Rodzaj chleba	Twardość [N]	Sprężystość [-]	Spójność [-]	Żużność [N]	Odbojność [-]
0*	Tonacja (pszenica)	2,45 a	0,98 c	0,79 c	1,57 a	0,46 c
	DH 265	4,41 b	0,98 c	0,70 b	2,35 b	0,35 b
	Hewo	7,45 c	0,98 c	0,71 bc	5,30 c	0,42 bc
	Janko	7,06 c	0,93 b	0,53 a	2,45 b	0,23 a
	Krakowiak	4,61 b	0,97 c	0,74 bc	2,75 b	0,40 bc
	Ugo	2,45 a	0,89 a	0,61 a	1,37 a	0,19 a
1	Tonacja (pszenica)	4,22 a	0,94 c	0,55 c	2,16 ab	0,26 c
	DH 265	6,97 bc	0,96 c	0,41 b	2,65 bc	0,19 b
	Hewo	15,30 e	0,96 c	0,41 b	6,47 d	0,19 b
	Janko	9,03 d	0,91 b	0,28 a	2,75 c	0,10 a
	Krakowiak	8,04 cd	0,91 b	0,52 c	3,14 c	0,22 bc
	Ugo	5,89 ab	0,83 a	0,38 b	1,86 a	0,12 a
2	Tonacja (pszenica)	4,71 a	0,93 c	0,47 c	2,45 ab	0,20 c
	DH 265	7,95 b	0,93 c	0,37 b	3,24 ab	0,13 b
	Hewo	15,99 d	0,93 c	0,34 b	6,97 c	0,14 b
	Janko	10,69 c	0,87 b	0,25 a	2,94 ab	0,09 a
	Krakowiak	8,83 bc	0,86 a	0,39 b	3,53 b	0,14 b
	Ugo	7,06 b	0,82 a	0,27 a	2,26 a	0,09 a
3	Tonacja (pszenica)	5,10 a	0,75 a	0,36 b	2,75 a	0,15 c
	DH 265	10,99 bc	0,86 b	0,31 b	4,32 b	0,13 abc
	Hewo	19,42 d	0,91 c	0,33 b	7,75 c	0,14 bc
	Janko	12,65 cd	0,82 b	0,21 a	3,14 a	0,09 ab
	Krakowiak	10,40 bc	0,77 a	0,34 b	4,32 b	0,12 abc
	Ugo	9,61 b	0,77 a	0,25 a	2,75 a	0,08 a

\*0 –dzień wypieku, 1- pierwszy dzień przechowywania, 2- drugi dzień przechowywania, 3- trzeci dzień przechowywania, \*\*wartości oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy poziomie  $\alpha=0,05$ .

### Podsumowanie

W podsumowaniu przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że mąki z nowych polskich odmian pszenżyta: Krakowiak i DH 265, z powodzeniem nadają się do wypieku chleba, wypiekanego szybką metodą jednofazową, stosowaną do wypieku chlebów

pszennych. Należy tylko skrócić czas mieszenia ciasta, a w przypadku mąki pszenżytniej z odmiany Krakowiak trzykrotnie skrócić czas fermentacji końcowej kęsów ciasta, co jeszcze bardziej usprawni cały proces produkcji chleba. Może to stanowić istotny argument przemawiający za włączeniem mąki z tych odmian pszenżyta do powszechnego stosowania

### **Literatura**

1. Achremowicz B., Ceglińska A., Gambuś H., Haber T., Obiedziński M. Technologiczne wykorzystanie ziarna pszenżyta. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2014, 1, 113-120.
2. AOAC, 2006. *Official Methods of Analysis*, 18th Edition, Gaithersburg, Association of Analytical Chemists International.
3. Auerman L.J., Jakowlew L. W., Barinowa J.A. Issledowanje chlebo-piekarnych swojostw muki iż ziarna Triticale, *Chlebom. Kondit. Promyszl.*, 1978, 5, 18-21.
4. Biskupski A., Bogdanowicz M., Subda H. Właściwości fizyczne ziarna oraz ilość i jakość białek u jęczmienia jarego, owsa i pszenżyta. *Hod. Rośl. Klim. Nasin.*, 1984, 36 (3-4): 73.
5. Biskupski A., Maćkowiak W., Subda H., Bogdanowicz M., Ludwiczak A. Skład chemiczny i właściwości biochemiczne oraz technologiczne ziarna i mąki pszenżytniej. *Hod. Rośl. Klim. Nasin.*, 1989, 33 (1-2): 73-80.
6. Boros D. Pszenżyto w ocenie biologicznej wartości pokarmowej na tle innych zbóż. *Biuletyn IHAR*, 1990, 173/174, 27-30.
7. Ceglińska A., Haber T., Lewczuk J. Pszenżyto – nowy surowiec dla przetwórstwa spożywczego, *Postępy Nauk Rolniczych*, 1999, 2/99, 33-45.
8. Gambuś H. Zastosowanie ziarna pszenżyta w piekarstwie. *Żywność, Technologia, Jakość*, 1995, 4(5), 45-55.
9. Gambuś H. Wpływ fizyczno-chemicznych właściwości skrobi na jakość i starzenie się pieczywa (Badania naukowe). *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, ser. Rozprawy*, 1997, 226.
10. Gambuś H., Nowotna A., Korus J., Czaja G. Wpływ polepszaczy na jakość pieczywa z mąki pszenżytniej. Cz. I. Ocena wartości wypiekowej mąki oraz wybór optymalnej metody wypieku. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie* 290, *Technologia Żywności* 6, 1994, 77-86.
11. Gambuś H., Cygankiewicz A., Haber T., Nowotna A., Sabat R. Ocena wartości technologicznej pszenżyta ozimego z dwóch kolejnych lat uprawy. *Folia Univ. Agric. Stetin*, 206, *Agriculture* (82), 2000, 63-66.

12. Haber T. Charakteristik und Verwendungsmöglichkeiten der polnischen Triticale – sorten. *Gerteide Mehl u. Brot.*, 1994, 49(2):9.
13. Haber T., Dłużewski M., Lewczuk J., Leszczyński K., Sitkowski T. Wartości technologiczne ziarna i mąki pszenżyta Cz. II. Wartość wypiekowa pszenżyta. *Przemysł Spożywczy*, 1990, 44(2-3): 57.
14. Haber T., Lewczuk J. Wartość technologiczna polskich odmian pszenżyta Cz. 4. Wartość wypiekowa pszenżyta. *Przemysł Spożywczy*, 1990, 44(4-5): 108.
15. Haber T., Lewczuk J., Pachelska A. Charakterystyka nowych krajowych odmian pszenżyta. *Przeł. Zboż.-Młyn.*, 1993, 37 (8),13
16. ICC – standards 1995. Standards Methods of the International Association for Cereal Science and Technology (ICC). Printed by ICC – Wiena.
17. Jakubczyk T., Haber T., (red.) Analiza zbóż i przetworów zbożowych. Skrypty SGGW –AR Warszawa 1981.
18. Jakubczyk T., Habewska A., Dymny R. Studia nad charakterystyką fizykochemiczną skrobi pszennej w zależności od poziomu nawożenia azotowego. *Przemysł Spożywczy*, 1997, 31 (6), 234-237.
19. Podolska G. 2008. Pszenżyto na chleb. <http://www.Farmer.pl/12081>.
20. PN-A-74022. Przetwory zbożowe. Mąka pszenna, PKN, Warszawa 2003.
21. PN-A-74108:1996. Pieczywo, Metody badań, PKN, Warszawa.
22. Rothkeahl J. Ocena podstawowych cech technologicznych ziarna pszenicy ze zbiorów w 1998 roku. *Przeł. Zboż.-Młyn.*, 1999, 43, 5-10.
23. Wolski T., Banaszak Z. Charakterystyka odmian pszenżyta wyhodowanego w Hodowli Roślin „Danko”. *Zesz. Nauk. AR Szczecin*, 1994, 162, 273-276.
24. Wolski T., Tymieniecka E. Możliwości wprowadzenia pszenżyta ozimego do uprawy w Polsce, *Nowe Rolnictwo*, 1978, 1, 8-11.

## Rozdział 5

Katarzyna Petka<sup>1</sup>, Kinga Topolska<sup>2</sup>, Aleksandra Duda-Chodak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Technicznej

<sup>2</sup>Katedra Technologii Gastronomicznej i Konsumpcji

Wydział Technologii Żywności

Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

Kierownik katedry: dr hab. inż. Paweł Satora, prof. UR

Promotor: dr hab. Aleksandra Duda-Chodak

### MOTYWY WYBORU I POSTAWY KONSUMENTÓW ODNOŚNIE POSIŁKÓW OFEROWANYCH PRZEZ FIRMY CATERINGOWE

#### Streszczenie

Celem pracy była ocena motywów wyboru posiłków dietetycznych przygotowywanych przez catering dietetyczny wśród respondentów w wieku 20-25 lat w zależności od ich płci. Badania ankietowe przeprowadzono z udziałem 100 kobiet i 100 mężczyzn z terenu województwa małopolskiego. Wykorzystano w nich kwestionariusz składający się z 18 pytań. Ankietę podzielono na 4 części. W pierwszej z nich respondenci odpowiadali na pytania związane z ogólną świadomością żywieniową. Druga część zawierała opinie ankietowanych osób dotyczące tzw. „diety pudełkowej”. W kolejnej części respondenci zostali zapytani o to, czy kiedykolwiek korzystali z takiej diety, o motywy wyboru, jeśli zdecydowali się na taką formę żywienia i ograniczenia w tym zakresie, jeśli nigdy nie korzystali z takiej diety. Ostatnią częścią ankiety były oczekiwania respondentów w zakresie posiłków dietetycznych. Wykazano statystycznie istotne różnice w odpowiedziach respondentów ze względu na płeć ankietowanych osób.

**Słowa kluczowe:** catering dietetyczny, dieta pudełkowa, preferencje żywieniowe, motywy wyboru

#### Wprowadzenie

Otyłość staje się coraz poważniejszym problemem zdrowotnym i ze względu na swoje rozpowszechnienie określana jest jako epidemia dzisiejszych czasów [Wyka i in., 2012]. Ponadto, w ciągu ostatnich dziesięcioleci widoczne jest postępujące obniżanie się progu wiekowego osób o nadmiernej masie ciała. Niepokojący jest fakt,

że zwiększona częstość występowania nadwagi i otyłości jest obserwowana w populacji rozwijającej się [Przybylska i in., 2012]. Najskuteczniejszym sposobem zapobiegania i zwalczania otyłości jest właściwie dobrana dieta.

Jednak przygotowywanie dietetycznych posiłków, nawet w oparciu o gotowe jadłospisy, może wydawać się czasochłonne. Podczas ich realizacji trudności związane są nie tylko ze sferą zakupów, ale i z koniecznością spędzania większej ilości czasu w kuchni. W związku z tym, coraz większą popularność zdobywają firmy cateringowe oferujące przygotowanie posiłków według planu dietetycznego, a następnie ich dostarczenie do domu bądź miejsca pracy konsumenta.

W ostatnich latach notuje się znaczący wzrost zainteresowania usługami związanymi z cateringiem dietetycznym. Do klienta dostarczany jest kompletny zestaw posiłków, tzw. „pudełek”, na cały dzień. Mogą one być klasyczną formą zrealizowania diety o odpowiedniej wartości energetycznej, ale także z wykorzystaniem określonych surowców (dieta śródziemnomorska, Paleo). Coraz częściej spotyka się również w ofertach takich firm dietę bezglutenową czy o obniżonej zawartości laktozy [Pogoń i in., 2016]. Wybór produktów spożywczych istotnie wpływa na zdrowie i kondycję społeczeństwa. Rozpoznanie motywów wyboru konkretnej żywności może być ważnym elementem do walki z epidemią nadwagi i otyłości [Gruszczyńska i in., 2015].

Celem podjętych badań było poznanie opinii kobiet i mężczyzn – mieszkańców województwa małopolskiego, na temat posiłków przygotowywanych przez firmy cateringowe, motywów ich wyboru, ograniczeń w tym zakresie oraz oczekiwań co do posiłków dietetycznych oferowanych przez takie firmy.

### **Material i metody badań**

Badania przeprowadzono w 2016 roku wśród 200 respondentów w wieku 20-25 lat (w tym 100 kobiet i 100 mężczyzn). Wśród kobiet najczęściej respondentek było w wieku 23 lat (41%), 18% w wieku 25, 17% - 21 lat, 13% w wieku 24 lat, 7% w wieku 22 lat i 4% w wieku 20 lat. Wśród mężczyzn najczęściej (tj. 31% respondentów) miało 24 lata, 22% - 25 lat, 16% - 23 lata, 13% - 22 lata, 12% - 21 lat, a 6% stanowili 20-latkowie. Dobrowolne i anonimowe badania zostały przeprowadzone na terenie Krakowa. Zastosowano w nich kwestionariusz ankiety, który zawierał metryczkę (płeć, wiek) oraz 18 pytań typu zamkniętego, podzielonych na 4 części. W pierwszej z nich respondenci odpowiadali na pytania związane z ogólną świadomością żywieniową. Druga część zawierała opinie ankietowanych osób dotyczące tzw. „diety pudełkowej”. W kolejnej części respondenci zostali zapytani o to, czy kiedykolwiek korzystali z takiej diety, o motyw wyboru, jeśli zdecydowali się na taką formę żywienia, bądź – jeśli nigdy

nie korzystali z takiej diety – o związane z tym obawy i ograniczenia. Ostatnią częścią ankiety były oczekiwania respondentów w zakresie posiłków dietetycznych. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej ze względu na płeć ankietowanych osób, przy użyciu testu  $\chi^2$  przy poziomie istotności  $\alpha=0,05$ , z zastosowaniem programu Statistica, ver. 12.

## **Wyniki i dyskusja**

Na pytanie o to, skąd respondenci czerpią wiedzę o zasadach zdrowego żywienia, kobiety istotnie częściej niż mężczyźni (o 25%) odpowiedziały, że korzystają z wiedzy książkowej. 20% ankietowanych osób (bez względu na płeć) korzysta z informacji znalezionych w Internecie. 40% mężczyzn i tylko 5% kobiet zdobywa wiedzę żywieniową od trenera personalnego, a 21% kobiet i 17% mężczyzn - z dostępnych czasopism. Niepokojącym jest fakt, że tylko 13% kobiet i 9% mężczyzn korzysta z porad dietetyka lub lekarza odnośnie zasad prawidłowego żywienia. Może to wynikać ze znikomej dostępności wizyty u specjalisty w ramach Narodowego Funduszu Zdrowia [Pogoń i in., 2016], przy jednocześnie wysokich kosztach wizyty prywatnej. Płeć istotnie determinowała odpowiedzi ankietowanych osób ( $p<0,05$ ) na pytanie o źródło wiedzy.

Ponad 70% kobiet i 40% mężczyzn uważa za dobrze zbilansowaną dietę taką, która zapewnia im wszystkie niezbędne składniki w odpowiednich ilościach i proporcjach, przy czym aż 19% kobiet i 24% mężczyzn uważa, że dopóki nie przybierają na masie, to ich dieta jest odpowiednio zbilansowana. Natomiast 35% respondentów i 10% respondentek uważało, iż zbilansowana dieta to taka, która dostarcza im po prostu lubianych składników. Płeć okazała się czynnikiem determinującym odpowiedzi ankietowanych osób na to pytanie ( $p<0,05$ ).

Kolejne pytania dotyczyły opinii respondentów odnośnie „diety pudełkowej”, a wyniki przedstawiono w Tabeli 1. Płeć nie różnicowała istotnie ( $p<0,05$ ) odpowiedzi na pytanie o to, z czym kojarzy się „dieta pudełkowa”. Ponad 60% kobiet i 40% mężczyzn udzieliło odpowiedzi, że są to posiłki przygotowywane i przywożone w pudełkach klientowi. Jeszcze kilka lat temu w Polsce oferta firm cateringowych świadczących usługi tego typu była znikoma i trudno było znaleźć odpowiednią firmę, która przygotowałaby zestaw dopasowany indywidualnie do potrzeb klienta. Obecnie na rynku można znaleźć wiele firm świadczących takie usługi, najwięcej w większych miastach [Pogoń i in., 2016].



**Tabela 1.** Odpowiedzi ankietowanych osób na pytania dotyczące cateringu dietetycznego w zależności od płci/ Variants of respondents' answers to questions regarding to catering diet depending on the gender of the respondents.

Wariant odpowiedzi / variant of the answer	Płeć / gender			
	Kobiety / women		Mężczyźni / men	
	% ankietowanych osób / % of respondents	SD	% ankietowanych osób / % of respondents	SD
<b>Z czym kojarzy się Pani/Panu „dieta pudełkowa”</b>				
wybieram konkretne pudełko i traktuje jako miarkę	7		16	
są to posiłki przygotowywane przez firmę i dostarczane do klienta	61	24,71	41	11,58
nigdy nie słyszałam/em o czymś takim	11		17	
z jedzeniem produktów typu fast-food	21		26	
<b>Pani/Pana zdaniem taka dieta to opcja głównie dla?</b>				
celebrytów	18		14	
leniuchów	22		36	
pracoholików	26	6,83	20	9,87
oferta absolutnie dla każdego	34		30	
<b>Czy według Pani/Pana taka dieta jest skuteczna w redukcji masy ciała?</b>				
tak, bo dostaję posiłki dobrane do moich potrzeb	48		18	
to zależy od wielkości pudełka	12		32	
nie mam zdania	18	15,87	26	5,77
nie, bo tylko samodzielnie przygotowany posiłek daje gwarancję co do jego składu	22		24	

SD – odchylenie standardowe, SD – standard deviation.

W badaniu stwierdzono, iż część ankietowanych wybrałaby konkretne pudełko po to, by traktować je jako miarkę (Tab. 1.). W tym przypadku problematyczna jest jednak przede wszystkim wielkość pudełka. Co niepokojące, aż 20% kobiet i 25% mężczyzn kojarzyło dietę pudełkową z produktami typu fast-food.

**Tabela 1 cd.** Odpowiedzi ankietowanych osób na pytania dotyczące cateringu dietetycznego w zależności od płci/ Variants of respondents' answers to questions regarding to catering diet depending on the gender of the respondents.

Wariant odpowiedzi / variant of the answer	Płeć / gender			
	Kobiety / women		Mężczyźni / men	
	% ankietowanych osób / % of respondents	SD	% ankietowanych osób / % of respondents	SD
<b>Z czym kojarzy się Pani/Panu „dieta pudełkowa”</b>				
<b>Czy Pani/Pana zdaniem, stosując „dietę pudełkową”, można sobie pozwolić na dodatkowe posiłki?</b>				
tak, o ile są to drobne przekąski (np. jabłko)	24		36	
tak, ale w ilości nie większej niż objętość pudełka	16	10,20	17	12,59
tak, jeśli czuję duży głód	12		16	
nie, muszę jeść tylko to, co jest w pudełku	36		28	
nie mam zdania	12		3	
<b>Czy Pani/Pana zdaniem przed zakupem zestawu posiłków wizyta u firmowego dietetyka jest konieczna?</b>				
tak, żeby ustalił mi odpowiednią dietę (pod kątem wartości energetycznej i składu)	13		22	
nie, bo to ja decyduję o tym, jaką dietę redukcyjną wybiorę (aby osiągnąć założoną utratę masy ciała)	48	18,18	54	17,93
nie, bo nie wierzę, że posiłki będą dobrane indywidualnie do moich potrzeb, więc to strata czasu	39		24	

SD – odchylenie standardowe, SD – standard deviation.

Na pytanie o głównych odbiorców „diety pudełkowej”, 34% ankietowanych kobiet i 30% ankietowanych mężczyzn uważało, że jest to dieta absolutnie dla każdego (Tab. 1). Respondenci częściej niż respondentki (o 14%) twierdzili, że jest to opcja głównie dla osób leniwych. Kobiety częściej niż mężczyźni sądziły, że taka dieta to opcja idealna dla pracoholików (o 6%) czy dla celebrytów (o 7%). Również w tym przypadku, płeć istotnie różnicowała odpowiedzi respondentów na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ .

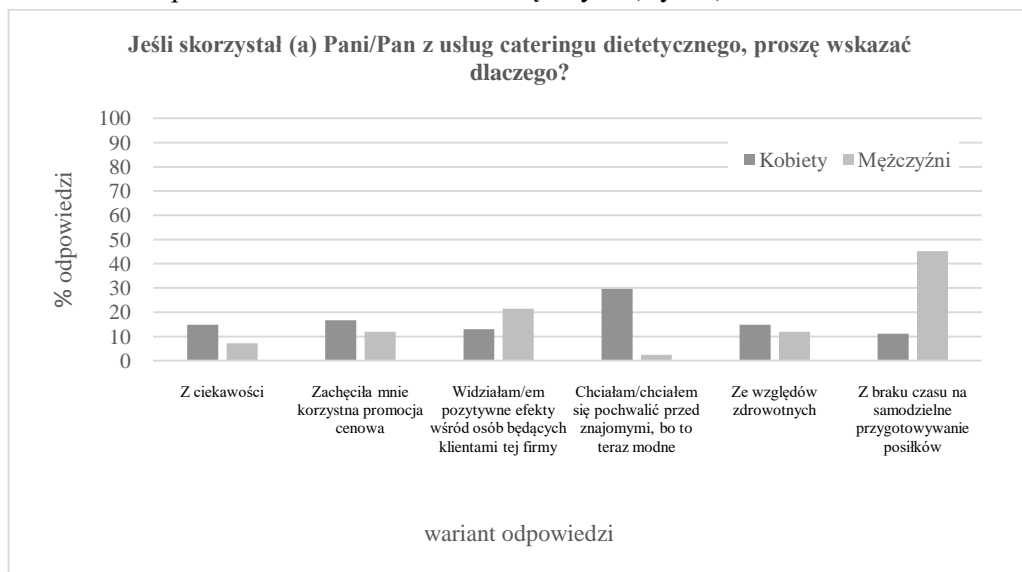
Na pytanie o skuteczność redukcji masy ciała z wykorzystaniem „diety pudełkowej” (Tab. 1) respondentki istotnie częściej (o 30%) niż mężczyźni odpowiadały, że jest ona skuteczna dzięki indywidualnemu dopasowaniu diety, w związku z tym catering dietetyczny może być skutecznym narzędziem w redukcji nadmiernej masy ciała [Pogoń i in., 2016]. Mężczyźni zdecydowanie częściej (o 20%) niż kobiety uzależniali skuteczność takiej diety od wielkości pudełka. Jednak niemal 1/5 kobiet i mężczyzn nie wierzyła w ogóle w skuteczność takiej diety – według nich tylko posiłki przygotowane samodzielnie w domu dają gwarancję co do ich składu. Może być to związane z ograniczoną informacją, którą znajdziemy na takich pudełkach, gdyż nieliczni z oferentów tych produktów deklarują na opakowaniu ich wartość odżywczą czy też pełny skład surowcowy, jaki został wykorzystany do produkcji posiłku [Pogoń i in., 2016]. Na poziomie istotności  $\alpha=0,05$  płeć była czynnikiem determinującym odpowiedzi ankietowanych osób na to pytanie.

Podczas stosowania „diety pudełkowej” aż 37% mężczyzn i 23% kobiet nie widziało problemu w spożywaniu dodatkowych przekąsek między posiłkami (np. owoc, warzywo), ale także bez wahania 16% respondentów i o 5% mniej respondentek sięgnęłoby po dodatkowy posiłek w sytuacji dużego głodu (Tab. 1). Według badań CBOS większość ankietowanych Polaków (z 943) pozwala sobie na podjadanie między posiłkami – są to głównie słodkie bądź słone przekąski (chrupki, chipsy) [Centrum Badania Opinii Społecznej, 2014]. Kobiety zdecydowanie częściej niż mężczyźni (o 8%) trzymałyby się zasad, że należy jeść tylko to, co otrzymały w pudełku. Płeć istotnie różnicowała odpowiedzi ankietowanych osób ( $p<0,05$ ).

Konieczność wizyty u dietetyka przed zakupem zestawu posiłków zadeklarowało 13% kobiet i 22% mężczyzn (Tab. 1). Najwięcej ankietowanych – odpowiednio 54% mężczyzn i 48% kobiet - uważało, że nie istnieje taka konieczność. Byli przekonani, że mając różne warianty diety do wyboru, każdy sam potrafi wybrać satysfakcjonujący zestaw. Kobiety zdecydowanie częściej (o 15%) aniżeli mężczyźni nie widziały sensu takiej wizyty, gdyż nie wierzą, że posiłki będą indywidualnie dopasowane do ich potrzeb. Biorąc pod uwagę fakt braku profesjonalnej pomocy w postaci wybrania diety o odpowiedniej wartości energetycznej, jej stosowanie może nie przynieść oczekiwanych korzystnych skutków. Skorzystanie z porady dietetyka jest bowiem bardzo istotnym elementem w wyborze diety, szczególnie u osób z nadmierną masą ciała [Pogoń i in., 2016]. Nie wykazano różnic w odpowiedziach respondentów w zależności od ich płci ( $p<0,05$ ).

Kolejną częścią ankiety było zapytanie respondentów o to, czy kiedykolwiek skorzystali z oferty firm cateringowych. W przypadku odpowiedzi twierdzącej osoby

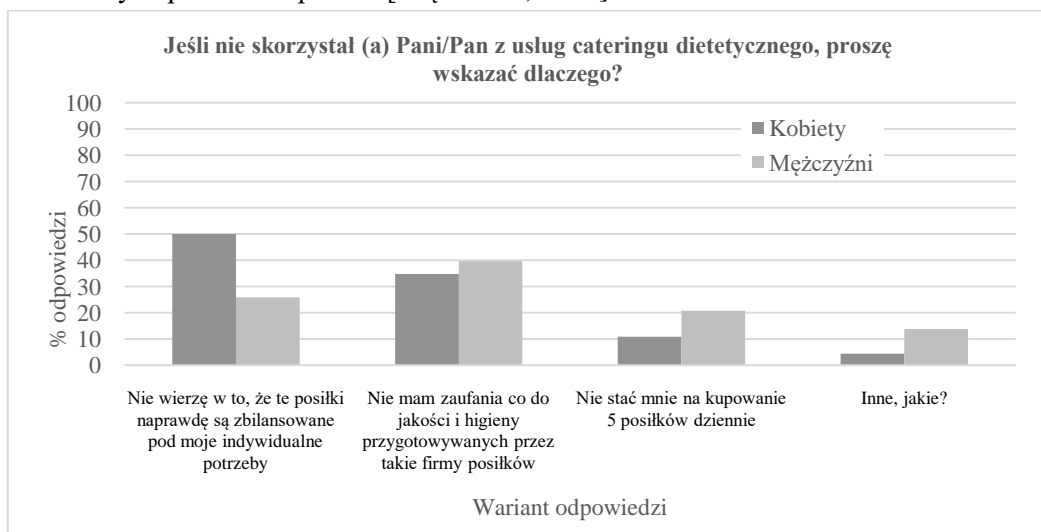
ankietowane były pytanie o motywy wyboru (Rys. 1), a jeśli nie, to o przyczyny takiego stanu rzeczy (Rys. 2). W obu przypadkach płeć respondentów istotnie różnicowała odpowiedzi na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ . Okazało się, iż z oferty firm cateringowych skorzystało 55% kobiet oraz 42% badanych mężczyzn. Kobiety zdecydowanie częściej aniżeli mężczyźni (o 8%) decydowały się na taką dietę, ponieważ chciały pochwalić się przed znajomymi (Rys. 1). Jest to zgodne z trendem, gdzie „dieta pudełkowa” staje się coraz bardziej popularna i nie jest przeznaczona tylko i wyłącznie dla celebrytów. Wśród mężczyzn zdecydowanie częściej niż wśród ankietowanych kobiet (o 34%) decydowały względy praktyczne tj. brak czasu na samodzielne przygotowywanie posiłków. Mężczyzn, o 8% więcej niż kobiet, przekonywał też fakt widocznych efektów u swoich znajomych. Kiedy bowiem widać efekty stosowania takiej diety u innych, zaczyna się wierzyć, że kiedy i my spróbujemy, to osiągniemy zamierzony cel (np. zredukowanie nadmiernej masy ciała). Względę zdrowotne jako powód do skorzystania z takiej diety deklarowało odpowiednio 15% kobiet i 7% mężczyzn (Rys. 1).



**Rysunek 1.** Procentowy udział odpowiedzi respondentów na pytanie o to, dlaczego skorzystali z oferty cateringowej, w zależności od płci ankietowanych osób/ Percentage of respondents to the question of why benefited from the catering offer, depending on the gender of respondents answers to.

Z kolei na pytanie o to, dlaczego osoby ankietowane nigdy nie skorzystały z oferty takiej firmy, połowa respondentek i 26% mężczyzn odpowiedziało, iż nie wierzą oni, że takie posiłki będą indywidualnie dostosowane do ich potrzeb (Rys. 2). Tutaj po raz kolejny należałoby się odnieść do konieczności wizyty u zawodowego dietetyka

i związanych z nią korzyści [Pogoń i in., 2016]. Mężczyźni częściej aniżeli kobiety (o 10%) odpowiadali, że nie stać ich na zakup takich posiłków. Ponadto, aż 40% respondentów i 35% respondentek zadeklarowało, że nie mają zaufania co do jakości i higieny przygotowywanych w ten sposób posiłków. W przypadku współczesnych konsumentów jakość w istotny sposób wpływa na dokonywany wybór, dlatego też dbałość o jakość na najwyższym poziomie jest gwarancją coraz większej liczby stałych klientów i prowadzi do dynamicznego rozwoju firmy oraz osiągnięcia zamierzonego zysku [Nieżurawska, 2001]. Z uwagi na duże zróżnicowanie oferowanych produktów i/lub usług coraz trudniejsze jest jednak ustanowienie jednolitych standardów jakościowych. Jakość usługi jest bowiem kształtowana także pod wpływem własnych, wypracowanych doświadczeń konsumentów oraz ich oczekiwań w tym zakresie [Czarniecka-Skubina, 2001]. Wielu konsumentów oczekuje wręcz, aby dostosować dane usługi do ich indywidualnych potrzeb i wymogów. A przecież jakość, szczególnie w usługach gastronomicznych, jest ściśle związana ze zdrowiem oraz bezpieczeństwem serwowanych posiłków i potraw [Grębowiec, 2010].



**Rysunek 2.** Procentowy udział odpowiedzi respondentów na pytanie, dlaczego nie korzystali z oferty firmy cateringowej, w zależności od płci ankieterowanych osób/ Percentage of respondents in response to the question why they did not use the catering company's offer, depending on the gender of the respondent.

Kolejne pytania odnosiły się do opinii respondentów odnośnie firm cateringowych przygotowujących całodienne zestawy posiłków. Pytania oraz odpowiedzi zestawiono w tabeli 2. Wykazano istotnie zróżnicowanie większości

odpowiedzi ankietowanych osób ze względu na płeć ( $p < 0,05$ ). Na pytanie o to, czy firmy cateringowe są potrzebne zdecydowana większość respondentów (60% niezależnie od płci), odpowiedziała twierdząco (Tab. 2.). Brak celowości w istnieniu takich przedsiębiorstw wskazało tylko 12% kobiet i 4% mężczyzn. W związku ze zmianą trybu życia, życiem w stresie i pośpiechu takie firmy mogą znacząco ułatwić codzienne funkcjonowanie. Możemy nie tylko wybrać kompletny zestaw 5 posiłków, ale są różnego rodzaju pakiety np. II śniadanie, obiad i podwieczorek, które możemy zamówić prosto do pracy i nie myśleć o tym, by samodzielnie takie posiłki przygotować [Pogoń i in., 2016; Anonim, 2017]. W tym przypadku płeć nie różnicowała istotnie odpowiedzi ankietowanych osób ( $p < 0,05$ ).

Jakość jest jednym z istotnych czynników w sektorze usług – odgrywa ona kluczową rolę w utrzymaniu przewagi konkurencji. Coraz bardziej w rywalizacji „niecenowej” liczy się jakość produktu czy usługi [Nowak i in., 2013]. Większość respondentów (21% kobiet i 48% mężczyzn) uważała, że certyfikat ISO 22000 to tylko „chwyt marketingowy” (Tab. 2). Nadal w większości przypadków respondenci na pierwszym miejscu będą stawiać smak potraw [Sajdakowska i Szymborska, 2013]. Zdaniem Nowaka i innych [2013], następnym ważnym czynnikiem determinującym skorzystanie z usługi jest cena, a dopiero w dalszej kolejności certyfikaty świadczące o jakości czy bezpieczeństwie żywności. Tymczasem należy zwracać uwagę na jakość posiłków, ponieważ jest ona istotnym elementem w zachowaniu zdrowia człowieka. Ponadto, sam konsument może dokonać jedynie indywidualnej, subiektywnej oceny takich parametrów jak: cena, wartość odżywcza, zapach, smak czy wygląd. Natomiast obiektywną ocenę wykonują organy kontrolujące instytucje państwowych, a wyniki tych ocen stanowią rzetelną informację o stanie i jakości żywności i żywienia [Malinowska, 2012].

Na pytanie o przedział cenowy, w którym ankietowani byliby zainteresowani zakupem takiego zestawu posiłków, kobiety zdecydowanie częściej aniżeli mężczyźni (o 29%) deklarowały chęć zakupu zestawu między 50 a 65 zł (Rys. 2). Ernest Engels sformułował tezę, że wraz ze wzrostem dochodów rośnie ogólny poziom spożycia żywności – co za tym idzie zwiększają się wydatki na zakup dóbr i usług konsumpcyjnych. Zależność ta traktowana jest jako miara poziomu życia [Bywalec, 2010]. Zapewnienie żywności jest niezbędnym elementem życia codziennego i pozwala na prawidłowe funkcjonowanie. Z drugiej też strony pochłanianie ono całkiem pokaźną część budżetu gospodarstw domowych [Cyran, 2014]. Według badań Głównego Urzędu Statystycznego, w 2015 r. średni wydatek na żywność stanowił 56% dochodu przeciętnego gospodarstwa domowego [Rozkrut, 2017]. Poziom dochodów znacząco

wpływa na wybór produktów żywnościowych – determinuje on uwzględnienie cen produktów jako jednego z najważniejszych motywów wyboru asortymentu przez konsumenta [Kieźel, 2010]. Płeć była czynnikiem determinującym odpowiedź respondentów na pytanie o koszt zestawów ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.** Opinie respondentów dotyczące firm cateringowych i posiłków przez nie przygotowywanych/ Respondents' opinions concerning the catering companies and food prepared by them.

Wariant odpowiedzi / variant of the answer	Płeć / gender			
	Kobiety / women		Mężczyźni / men	
	% ankietowanych osób / % of respondents	SD	% ankietowanych osób / % of respondents	SD
<b>Czy Pani/Pana zdaniem takie firmy są potrzebne?</b>				
Tak	62		60	
Nie	12	25,79	4	28,10
Nie mam zdania	26		36	
<b>Czy Pani/Pana zdaniem, warunkiem wyboru firmy jest posiadanie przez nią certyfikatu ISO 22000 (zarządzanie bezpieczeństwem żywności)?</b>				
Tak, bo to gwarantuje jakość i bezpieczeństwo posiłków	26		18	
Nie, bo certyfikaty to tylko chwyt marketingowy	22	5,29	48	17,78
Jest mi to obojętne, byleby cena była korzystna	32		28	
Nie, wystarczy wdrożony system HACCP	20		6	
<b>Ile maksymalnie Pani/Pana zdaniem powinien kosztować całodzienny zestaw 5 posiłków?</b>				
20-30 zł	3		15	
35-45 zł	21		42	
50-65 zł	54	20,16	25	14,56
70-85 zł	14		15	
100-150 zł	8		3	

SD – odchylenie standardowe, SD – standard deviation.

Największe obawy wśród ankietowanych budziła możliwość, iż posiłki przygotowywane przez firmę cateringową po prostu nie będą smaczne (odpowiednio 54% kobiet i 48% mężczyzn wybrało tę odpowiedź) (Tab. 3).

**Tabela 3.** Opinie respondentów dotyczące posiłków przygotowywanych przez firmy cateringowe / Respondents' opinions concerning the food prepared by catering companies.

<b>Co budzi w Pani/Panu największe obawy co do posiłków oferowanych przez firmy cateringowe?</b>				
Porcje będą bardzo małe (będę odczuwać głód)	8		34	
Nie poradzę sobie logistycznie z przewożeniem „pudełek” przez cały dzień	32		4	
Potrawy nie będą smaczne	56	23,62	42	12,59
Potrawy nie będą higienicznie przyrządzone	2		4	
Potrawy będą zrobione z surowców o niewłaściwej jakości	2		16	
<b>Jakie powinny być posiłki oferowane przez firmy cateringowe?</b>				
Jak najbardziej zbliżone do kuchni domowej (głównie kuchnia polska)	4		24	
Jak najbardziej różnorodne (kuchnie świata)	46		36	
Jak najbardziej wyszukane (ze składnikami, których na co dzień nie używam – egzotyczne owoce, kiełki itp.)	38	20,17	12	10,00
Nie ma to dla mnie znaczenia, byleby były smaczne	12		28	
<b>Jaki byłby preferowany przez Panią/Pana kolor opakowania?</b>				
Biały	32		24	
Czarny	54		48	
Jak najbardziej kolorowy	12	23,01	4	18,00
Bez znaczenia	2		24	

SD – odchylenie standardowe, SD – standard deviation.

Respondentki znacząco częściej aniżeli mężczyźni (o 28%) obawiały się, że problemem nie do pokonania będzie logistyka przewożenia „pudełek”. Tymczasem większość firm cateringowych oferuje dowóz takich posiłków nie tylko pod drzwi naszego domu, ale także pod wskazane miejsce – np. do pracy [Pogoń i in., 2016]. Natomiast 34% mężczyzn obawiało się, że porcje posiłków będą zbyt małe i będą odczuwać głód (Tab. 3). Tutaj należałoby skorzystać z możliwości wizyty u dietetyka, gdyż dobrze dobrana forma diety powinna być dostosowana do indywidualnych potrzeb klienta. Obawy o niewłaściwą jakość surowców, z których przygotowywane są posiłki



zadeklarowało 18% mężczyzn i tylko 2% kobiet. W tym aspekcie warto wspomnieć, iż zgodnie z prawem żywnościowym za przestrzeganie zasad systemu HACCP, GHP, GMP i GCP odpowiada właściciel firmy cateringowej. Płeć istotnie determinowała odpowiedzi ankietowanych osób ( $p < 0,05$ ) na pytanie dotyczące obaw.

Pytając respondentów o oczekiwania co do posiłków oferowanych przez firmy cateringowe, większość z nich chciałaby, aby były one jak najbardziej różnorodne, z uwzględnieniem kuchni świata oraz składników, których zazwyczaj nie używają na co dzień (Tab. 3). Tymczasem mężczyźni zdecydowanie chętniej niż kobiety (o 20%) oczekiwali od posiłków przygotowywanych przez firmę zewnętrzną formy posiłków zbliżonej do kuchni domowej. Również w przypadku tego pytania płeć respondentów istotnie determinowała ich odpowiedzi ( $p < 0,05$ ).

Według 52% ankietowanych kobiet i 48% mężczyzn najbardziej pożądanym kolorem opakowania, w którym znajduje się posiłek jest czarny. Może być to związane z iluzją optyczną zwaną Iluzją Delboeuf'a, w której autor zaobserwował, że to samo ciemne koło umieszczone w jasnych kołach o różnej wielkości odbierane jest w inny sposób – na skutek kontrastu zdaje się być mniejsze [Wansink i Ittersum, 2006]. Dowiedziono bowiem, że jeśli talerz będzie w kontrastowym kolorze w stosunku do dania, to optycznie będzie na nim więcej potrawy (o 20%) [Wansink i Ittersum, 2006]. A skoro wydaje się, że porcja jest większa, bardziej zaspokaja to poczucie sytości konsumenta. W tym przypadku płeć ankietowanych osób nie determinowała w sposób istotny ich odpowiedzi na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wnioski

1. Wykazano istotne zróżnicowanie w ocenie oraz motywach wyboru posiłków dietetycznych oferowanych przez catering dietetyczny w zależności od płci respondentów.
2. Ankietowane kobiety znacząco częściej (o 25%) aniżeli mężczyźni uważały za zbilansowaną dietę taką, która dostarcza wszystkich niezbędnych składników w odpowiednich ilościach i proporcjach.
3. Respondentki zdecydowanie częściej niż respondenci były przekonane o skuteczności „diety pudełkowej” w redukcji masy ciała. Za niepokojący należy uznać fakt dopuszczania przez respondentów możliwości spożywania drobnych przekąsek między dostarczonymi posiłkami, przy czym znacząco więcej osób skusiłoby się na takie przekąski tylko podczas uczucia dużego głodu.
4. Największe obawy u osób ankietowanych budziło to, że potrawy przygotowane przez firmę cateringową nie będą smaczne.

5. U mężczyzn głównym motywem wyboru posiłków dietetycznych oferowanych przez firmy cateringowe był brak czasu na ich samodzielne przygotowanie, natomiast u kobiet – moda i chęć pochwalenia się przed znajomymi.

### **Literatura**

1. Bywalec Cz. Konsumpcja a rozwój gospodarczy i społeczny, Wyd. C.H. Beck, Warszawa 2010, 76-92.
2. Cyran K. Dochód jako czynnik różnicujący zachowania konsumentów na rynku żywności (na przykładzie mieszkańców województwa podkarpackiego), Nierówności społeczne a wzrost gospodarczy. Journal of Agrobusiness and Rural Development, 2014, 38, 366-375.
3. Czarniecka – Skubina E. Jakość usługi gastronomicznej w aspekcie żywieniowym, technologicznym i higienicznym. ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 2006, 1(46).
4. Grębowiec M. Czynniki warunkujące jakość oraz ich wpływ na podejmowanie decyzji nabywczych na rynku gastronomicznym. Zeszyty Naukowe SGGW w Warszawie. Ekonomika i Organizacja Gospodarki Żywnościowej, 2010, 80, 117-130.
5. Gruszczynska M., Bąk-Sosnowska M., Plinta R. Zachowania zdrowotne jako istotny element aktywności życiowej człowieka. Stosunek Polaków do własnego zdrowia. Hygeia Public Health, 2015, 50(4), 558-565.
6. Kieźel E. Konsument i jego zachowania na rynku europejskim, PWE, Warszawa, 2010, 18-34.
7. Komunikat z Badań Centrum Badań Opinii Społecznej. 2014. Warszawa nr 115/2014, 3-27.
8. Malinowska E. Jakość i bezpieczeństwo żywności i żywienia w świetle badań jednostek nadzoru, Zarządzanie i Finanse, 2012, 10, 3, 2, 71—83.
9. Nieżurawska M. Jakość żywności a preferencje konsumentów. Przemysł Spożywczy, 2001, 12, 32-35.
10. Nowak M., Trziszka T., Otto J. Pozycja jakości posiłków wśród czynników kształtujących preferencje nabywców usług gastronomicznych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2013, 15-24.
11. Pogoń K., Muszyńska M., Pogoń P. Ocena możliwości zastosowania cateringu dietetycznego w celu edukacji żywieniowej pacjentów otyłych, Wybrane problemy profilaktyki i dietoterapii chorób przewlekłych, Publikacje Polskiego Towarzystwa Dietetyki, Warszawa 2016, 75-83.

12. Przybylska D., Kurowska M., Przybylski P. Otyłość i nadwaga w populacji rozwojowej. *Hygeia Public Health*, 2012, 28-35.
13. Rozkrut D. (red.). *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*. Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa, 2017, 304-311, 382.
14. Sajdakowska M., Szymborska M. Jakość żywności i kierunki jej podwyższania w opinii konsumentów na przykładzie jogurtów. *Handel Wewnętrzny*, 2013, 116-127.
15. Wansink B., Van Ittersum K. Plate size and colour suggest ability: the Defboeuf illusions bias on serving and eating behavior. *Journal of Consumer Research*, 2006, 215-228.
16. Wyka J., Grochowska-Niedowrok E., Malczyk E., Misiarz M., Hołyńska K. Wiedza żywieniowa rodziców oraz występowanie nadwagi i otyłości wśród dzieci w wieku szkolnym. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 2012, 680-684.

### Summary

The aim of the study was to evaluate the motives of choosing diet meals prepared by diet catering among respondents aged 20-25 and their dependence on the gender. The questionnaire survey was conducted with the participation of 100 women and 100 men from the area of the Małopolska voivodeship. A questionnaire consisting of 18 questions was used in them. The survey was divided into 4 parts. In the first of them respondents answered questions related to general food awareness. The second part contained opinions of the surveyed people regarding the: "box diet". In the next part, the respondents were asked if they had ever used such a diet, about motives of choice if they decided on such a form of nutrition and barriers in this respect, if they never used such a diet. The final part of the questionnaire was the respondent's expectations regarding dietary meals. There were statistically significant differences in the respondents' answers due to the gender of the surveyed people.

**Key words:** dietetic catering, box diet, dietary preferences, selection motives

## Rozdział 6

Karolina Kijowska, Grzegorz Kowalski

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

*Kierownik katedry: prof. dr hab. inż. Mirosław Grzesik  
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Anna Ptaszek / dr inż. Grzegorz Kowalski*

### **WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE HYBRYDOWYCH HYDROŻELI W MATERIAŁACH BIOMEDYCZNYCH**

#### **Streszczenie**

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie na innowacyjne materiały hydrożelowe, które znajdują zastosowanie biomedyczne tj. hydrożelowe opatrunki, kontrolowane systemy dostarczania leków, czy matryce do immobilizowania enzymów. Spełnianie określonej roli przez dany materiał jest zależne od właściwości fizykochemicznych i molekularnych uzyskanych na drodze doboru kompozytów i parametrów syntezy. Szeroka gama syntetycznych polimerów oraz biopolimerów stwarza ogromne możliwości w tworzeniu różnorodnych materiałów. Obecnie popularne stają się hydrożele utworzone na bazie syntetycznego polimeru w połączeniu z biokompozytem. Pozwala to na stworzenie materiału o właściwościach umożliwiających biomedyczne zastosowanie. W niniejszej pracy dokonano przeglądu kluczowych właściwości hydrożeli pod kątem możliwości zastosowania ich w materiałach biomedycznych oraz charakterystyki przykładowych biokompozytów stosowanych do tworzenia hybrydowych hydrożeli o pożądanym właściwościach.

**Słowa kluczowe:** hydrożel, biokompozyt, biomedyczne zastosowanie, pektyna, alginiany

#### **Wprowadzenie**

Hydrożele stanowią grupę związków o trójwymiarowej strukturze, utworzonej przez sieć polimerową pochodzenia naturalnego, syntetycznego lub mieszanego, które charakteryzują się zdolnością do chłonięcia dużych ilości wody często przekraczającą tysiąckrotnie ich masę [Thavasyappan i in., 2017]. Pojęcie hydrożeli jest szeroko rozumiane z uwagi na różnorodność komponentów i metod otrzymywania tego rodzaju

materiałów. Projektując materiał hydrożelowy należy przeanalizować funkcje jakie będzie spełniał poprzez uzyskiwanie konkretnych właściwości. Obecnie wiele prac naukowych z zakresu hydrożeli poświęconych jest tworzeniu materiałów hydrożelowych na bazie polimeru syntetycznego z biokompozytem tj. hydrokoloidem. Tak zhybrydowane strukturalnie i funkcyjnie materiały uzyskują atrakcyjne z punktu widzenia zastosowania biomedycznego właściwości. Syntetyczne polimery takie jak poli (kwas akrylowy), poli (glikol etylenowy) czy poli (alkohol winylowy) stanowią dobry materiał do tworzenia kompozytu hydrożelowego z uwagi na dobrą i stosunkowo łatwą przetwarzalność oraz stabilność. Hydrożele utworzone z tych polimerów charakteryzują się trwałością oraz długim procesem degradacji. W obecnych czasach „wizerunek ekologiczny” materiałów polimerowych zyskał wysokopozycjonowane znaczenie z uwagi na ciągle rosnące światowe zużycie syntetycznych polimerów [Floriańczyk i in., 2009]. Z tego względu doskonałymi kandydatami wydają się być hydrożele na bazie biopolimeru, charakteryzujące się biodegradowalnością i biokompatybilnością. Szczególnie atrakcyjnym materiałem do tworzenia tego typu materiałów jest pektyna, z uwagi na to, że jest pozyskiwana głównie ze skórek owoców cytrusowych stanowiących materiał odpadowy. Jednak problem stanowią pewne ograniczenia biopolimerów tj. niska wytrzymałość mechaniczna, mniejsza powtarzalność niż w przypadku polimerów syntetycznych, wysoka podatność na degradację w zmiennych warunkach [Rezvanian i in., 2017]. Łącząc przetwarzalność i wysoką wodochłonność polimerów syntetycznych oraz wrażliwość na zmiany środowiska przy korzystnym profilu ekologicznym można uzyskać szeroką pulę hybrydowych materiałów hydrożelowych.

Hydrożele wykazują hydrofilność i biokompatybilność, dlatego są doskonałymi kandydatami w zastosowaniach biomedycznych. Kluczową rolę przy projektowaniu takich materiałów odgrywa odpowiedni dobór komponentów oraz parametrów syntezy. Jednak podstawową cechą umożliwiającą zastosowanie hydrożeli jest zdolność chłonięcia, zatrzymywania i w sposób kontrolowany uwalniania wody z matrycy hydrożelowej [Kowalski i in., 2017].

Zdolność chłonięcia tak dużych ilości wody przez hydrożele jest wynikiem struktury przestrzennej oraz charakteru chemicznego polimerów tworzących matrycę. Mechanizm chłonięcia wody jest zapoczątkowany przez uwadnianie hydrofilowych grup łańcucha kserożelu. W miarę solwatacji polarnych grup łańcuch polimerowy przyjmuje kolejne porcje wody rozszerzając swoją strukturę aż do uwodnienia wszystkich dostępnych grup hydrofilowych wiążąc w ten sposób tzw. wodę pierwotną. W następstwie hydrofobowe fragmenty łańcucha polimerowego pod wpływem działania sił elektrostatycznych odpychają się co skutkuje zwiększeniem wielkości porów

i przyjęciu kolejnej porcji wody wtórnej. Napędem procesu chłonięcia wody przez hydrożel jest ciśnienie osmotyczne, które zależy od stężenia substancji nielotnej w roztworze i może być regulowane poprzez odpowiednie stężenie polimerów [Hoffman, 2012].

### **Kontrolowane systemy dostarczania**

W organizmie ludzkim panują bardzo zróżnicowane warunki, z tego względu utrzymywanie homeostazy jest złożonym procesem. Spełnienie założonych funkcji przez dane układy w organizmie wiążą się z zachodzącymi procesami wymagającymi często specyficznych warunków. Przykładem takiego układu jest układ pokarmowy, który w zależności od miejsca utrzymuje skrajne wartości pH w zakresie od 1 do 8. W przypadku niektórych leków preferowanym miejscem dostarczenia leku jest okrężnica z uwagi na panujące w niej środowisko bliskie obojętnemu, mniejszą aktywność enzymów proteolitycznych i większą wchłaniania. Z tego względu dostarczenie substancji biologicznie czynnej do jelita grubego poprzez podanie doustne, wymaga przejścia nośnika przez górny odcinek układu pokarmowego z zachowaniem stabilności bez uwalniania substancji aktywnej [Jung i in., 2013].

Szczególnie duży potencjał w zastosowaniach biomedycznych wykazują hydrożele wrażliwe na stymulację czyli ulegające przemianom fazowym w odpowiedzi na zmiany warunków środowiska w tym przypadku zmiany wartości pH. W zależności od charakteru grup funkcyjnych obecnych w łańcuchu polimerowym, hydrożel może wykazywać tendencję do zmiany konformacji w roztworze o niskich bądź wysokich wartościach pH. Z uwagi na to wyróżniamy makrocząsteczki o charakterze polikwasowym lub polianionowym. Makrocząsteczka o charakterze polikwasowym na skutek oddziaływań wodorowych pomiędzy niezdisocjowanymi grupami karboksylowymi w łańcuchu ulega agregacji i wytrąceniu w środowisku o niskich wartościach pH. W związku z czym nie zachodzi uwalnianie substancji z wnętrza porów. Inaczej polimer ten zachowuje się w środowisku o wysokich wartościach pH. Grupy karboksylowe obecne w łańcuchu polimerowym ulegają jonizacji i odpychają się w efekcie czego dochodzi do rozluźnienia łańcucha. W przypadku makrocząsteczek będących polizasadami reakcja na zmianę pH jest odwrotna. Polimer rozpuszcza się w środowisku o niskich wartościach pH na skutek jonizacji czwartorzędowych grup amoniowych, natomiast w środowisku zasadowym polimer wytrąca się z roztworu.

Pektyna wykazuje wysoki potencjał w zastosowaniu jako matryca do kontrolowanego uwalniania z uwagi na prawie całkowitą degradację przez bakterie aktywne w okrężnicy. Zastawanie pektyny będzie skutkowało efektywniejszym

uwalnianiem substancji biologicznie czynnej. Ponadto pektyna jako anionowo naładowany polisacharyd roślinny cechuje się nietoksycznością i biokompatybilnością [Jung i in., 2013].

### **Hydrożelowe opatrunki**

Rana będąca przerwaniem ciągłości tkanki stanowi złożone środowisko, w którym zachodzą zjawiska fizyczne i chemiczne wymagające zapewnienia określonych warunków w celu bezpiecznego i komfortowego przebiegu gojenia. Konstruując materiał stanowiący opatrunek na uszkodzoną skórę konieczna jest znajomość procesu gojenia, który składa się z trzech następujących po sobie etapów.: oczyszczanie, proliferacja oraz remodeling. W pierwszym etapie idealny opatrunek powinien absorbować wysięk rany przy jednoczesnym zapobieganiu wysuszeniu uszkodzonej tkanki. Z tego względu materiały hydrożelowe zawierające w swojej strukturze 60-90% płynu zabezpieczają ranę przed nadmiernym wysuszeniem oraz są w stanie absorbować wysięk rany poprzez rozszerzanie usieciowanych łańcuchów. Oprócz tego woda która odparowuje z opatrunku jest zastępowana przez wysięk z rany [Karpiński i in., 2015]. Duże znaczenie ma również transport tlenu możliwy dzięki obecności wody w matrycy. Dzięki temu rana jest zabezpieczona przed zakażeniem mikrobiologicznym i rozwojem mikroflory beztlenowej przy jednoczesnym odizolowaniu od środowiska zewnętrznego. Opatrunki hydrożelowe mają przewagę nad konwencjonalnymi typu plaster czy gaza, z uwagi na łatwość usuwania czy wymiany. Gładka przezroczysta powierzchnia opatrunku hydrożelowego nie powoduje uszkodzenia nowo odbudowanej tkanki co w przypadku plastrów może mieć miejsce. Przy projektowaniu materiałów hydrożelowych stosowanych w innowacyjnych opatrunkach istotną rolę odgrywa dodatek środka sieciującego, dzięki któremu możliwe jest regulowanie wielkością porów, co z kolei wpływa na ilość wchłoniętej wody oraz wytrzymałość mechaniczną. Brak dodatku środka sieciującego bądź zbyt małe stężenie może powodować niską stabilność hydrożelu [Rezvanian i in., 2017].

### **Immobilizacja enzymów**

Wiele procesów technologicznych wymaga stosowania katalizatorów. Jeżeli chodzi o przemysł spożywczy drastyczne warunki wymagane do prowadzeniu różnych reakcji zastępowane są stosowaniem enzymów, które w obecnych czasach stają się coraz tańsze i zdecydowanie bardziej przyjazne dla środowiska. Jednak kłopotliwe może być oczyszczanie produktu z enzymów bądź wtórne wykorzystanie enzymów. Z tego względu

prowadzone są prace badawcze nad unieruchomieniem enzymów [Dai i in., 2017]. Proces immobilizacji często powoduje poprawę właściwości katalitycznych enzymu oraz większą stabilność rozumianą jako odporność na czynniki tj. pH, temperaturę czy obecność inhibitorów. Uzyskanie takich właściwości jest możliwe dzięki odpowiedniemu doborowi nośnika. Matryce mające wysoko porowatą strukturę umożliwiają swobodny transport substratów i produktów w miejscu zachodzącej reakcji enzymatycznej nie wywołując oporów dyfuzyjnych. Dobór odpowiedniego nośnika w dużej mierze zależy od konkretnego katalizatora, który będzie unieruchomiony w matrycy oraz od metody immobilizacji.

Hydrozele stanowią szeroką gamę matryc do immobilizacji. Mogą być zbudowane z polimerów syntetycznych tj. polianilina, poliakrylamid lub biopolimerów tj. chitozany, pektyny czy alginiany. Biopolimery charakteryzują się wysokim powinowactwem do białek, a co za tym idzie brakiem negatywnego oddziaływania na właściwości katalityczne enzymu, natomiast polimery syntetyczne oprócz obecności wielu reaktywnych grup funkcyjnych mogących tworzyć trwałe połączenia z enzymem cechują się wysoką stabilnością mechaniczną. Tak jak w przypadku biomedycznych zastosowań w procesach immobilizacji enzymów na nośnikach hydrożelowych wykorzystuje się hybrydowe matryce hydrożelowe łącząc polimery o charakterze chemicznym z biokompozytem. Takie połączenie pozwala na otrzymanie układu o najkorzystniejszych właściwościach dla danego zastosowania. Przykładem takiego kompozytu jest połączenie kwasu poliakrylowego z chitozaniem do immobilizacji izomerazy glukozyowej zaprezentowane w badaniach Xu i współautorów [Zdarta, 2017]. Hydrozele są doskonałymi matrycami do immobilizacji enzymów, ponieważ są zdolne do zatrzymywania dużych ilości rozpuszczalnika. Przy projektowaniu matryc hydrożelowych służących do immobilizacji duże znaczenie ma dobór nośnika o pożądanych cechach tj. wysoka stabilność chemiczna i mechaniczna, nietoksyczność, wysoki współczynnik dyfuzji zarówno dla substratów jak i produktów.

Z uwagi na potencjał w zastosowaniach biomedycznych poniżej omówiono dwa biopolimery o jonowej strukturze wykorzystywane do tworzenia hydrożelowych matryc hybrydowych.

### **Alginiany**

Alginiany należą do grupy polisacharydów pozyskiwanych z alg morskich głównie z brunatnic - Phaeophyceae. Makrocząsteczki alginianu są zbudowane z reszt kwasów  $\beta$ -D-mannuronowego i  $\alpha$ -L-guluronowego połączonych wiązaniem glikozydowym. Obecność alginianu w glonach pełni funkcje strukturotwórczą oraz



z uwagi na silną hydrofilowość i zdolność wiązania wody zapobiega ich wysychaniu. Alginiany są więc liniowym kopolimerem, którego budowa (rozmieszczenie poszczególnych sekwencji monomeru) zależy od pochodzenia glonu i warunków wzrostu [Kępska i Olejnik, 2014]. Alginiany mają zdolność do tworzenia żeli. Charakterystyka otrzymanych żeli zależy od stosunek reszt kwasów  $\beta$ -D-mannuronowego do  $\alpha$ -L-guluronowego w łańcuchu polisacharydu. Jeżeli w łańcuchu polimerowym jest przewaga kwasu mannuronowego, to powstały żel cechuje się bardziej elastyczną i miękką strukturą. W przypadku przewagi reszt kwasu guluronowego żel jest bardziej sztywny [Wyrębska i in., 2014]. W celu wytworzenia matrycy hydrożelowej o określonej strukturze stosuje się różne metody sieciowania alginianów. Sieciowanie jonowe generuje trójwymiarową sieć, w wyniku oddziaływań grup karbonylowych ugrupowań guluronianowych z wielowartościowymi kationami. Matryca hydrożelowa powstała w wyniku takiego sieciowania przyjmuje charakterystyczną strukturę zwaną „eggs-box”. Matryca taka charakteryzuje się ograniczoną stabilnością zwłaszcza w warunkach fizjologicznych, ponieważ może dochodzić do wymiany jonów wielowartościowych na jony jednowartościowe np. jony sodu obecne w osoczu co doprowadzi do rozpadu matrycy [Aguero i in., 2017]. Natomiast sieciowanie chemiczne zapewnia sieci silniejsze, charakteryzujące się większą stabilnością. W tym celu stosuje się dwufunkcyjne środki sieciujące np. aldehyd glutarowy czy glikol etylenowy, które wiążą się z łańcuchem polimerowym poprzez kowalencyjne wiązania dając trwałe matryce hydrożelowe.

Podatność na degradację polimerów alginianowych podczas wymiany jonów wapnia na jony sodu w środowisku fizjologicznym znajduje zastosowanie w tworzeniu opatrunków hydrożelowych [Ruvinov i Cohen, 2016]. Podczas gojenia rany obecność jonów wapnia uwalnianych na powierzchni rany wspomaga proces krzepnięcia.

Możliwe jest również połączenie metod sieciowania chemicznego i fizycznego czego dokonał Yang i in. w pracy opisanej w 2013r. Wykonali oni dwuetapowe sieciowanie alginianu poprzez polimeryzację rodnikową alginianu z monomerem akrylowym z dodatkiem środka sieciującego, a w następnej kolejności przeprowadzili sieciowanie fizyczne zanurzając utworzony hydrożel akrylowy w roztworze wielowartościowych kationów. Tak utworzone matryce hydrożelowe charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i dużą wodochłonnością dzięki czemu stanowią atrakcyjny materiał w zastosowaniach biomedycznych.

Alginiany należą do atrakcyjnych materiałów w zastosowaniach biomedycznych również z uwagi na ich charakter chemiczny. Alginiany w swojej budowie chemicznej zawierają liczne grupy karboksylowe, co czyni je wrażliwe na zmiany pH. Jest to wysoce

pożądana właściwość w zastosowaniu takich materiałów jako matryce do dostarczania substancji aktywnych dojelitowo. Punkt izoelektryczny alginianu wynosi 3,4. Oznacza to, że hydrożel alginianowy w roztworach o pH niższym od 3,4 nie będzie się rozpuszczał, natomiast w roztworach o wyższych wartościach pH, polimer będzie ulegał jonizacji w związku z czym będzie uwalniana substancja zawarta w porach matrycy hydrożelowej [Aguero i in., 2017].

Istotną właściwością kontrolowanych systemów dostarczania leków jest mukoadhezyjność. Bioadhezja jest określana jako stan łączenia się powierzchniowych warstw dwóch różnych materiałów (z czego jeden o charakterze biologicznym), natomiast pojęcie mukoadhezyjności określa bardziej specyficzny rodzaj oddziaływań pomiędzy polimerem mukoadhezyjnym a błoną śluzową w której skład wchodzi mucyna będąca glikoproteiną. To właśnie pomiędzy mucyną a siecią polimerową dochodzi do połączenia w wyniku tworzenia się wiązań mechanicznych, fizycznych oraz chemicznych [Płaczek i Sznitowska, 2009]. Dlatego właściwość adhezyjna polimeru zależy od obecności grup chemicznych umożliwiających interakcje z powierzchnią śluzu. W przypadku alginianów obecność wolnych grup karboksylowych i hydroksylowych decyduje o adhezyjności tego polimeru. W środowisku fizjologicznym wytwarzają się wiązania wodorowe między grupami hydroksylowymi glikoprotein mucyny. Duża gęstość rozmieszczenia ładunku w polimerze zapewnia interakcje wielopunktowe co w globalnym ujęciu świadczy o dobrej mukoadhezyjności hydrożeli alginianowych [Płaczek i Sznitowska, 2009].

## **Pektyny**

Pektyna należy do grupy heterogenicznych polisacharydów o niejednorodnej budowie. Jest pozyskiwana z owoców obecnie głównie z wyłoków jabłkowych bądź skórek owoców cytrusowych, oprócz tego zawarta jest również w porzeczkach, aroniach i in. Swoją obecnością w owocach spełnia funkcje strukturotwórcze.

Pektyna jest polielektrolitem o dużej różnorodności strukturalnej. Jednostką tworzącą ten polimer są reszty kwasu  $\alpha$ -D-galakturonowego połączone wiązaniami 1,4-O-glikozydowymi, który może zawierać znaczne ilości różnych monosacharydów tj. L-ramnozy, D-arabinozy, D-galaktozy. Z uwagi na niejednorodną budowę w łańcuchu polimerowym pektyny wyróżnione są różne frakcje tj. homogalakturonan, ramnogalakturonan I, ramnogalakturonan II oraz ksylogalakturonan. Klasyfikacja na frakcje wynika z różnic w budowie i wielkości cząsteczek, stopnia rozgałęzienia łańcuchów a także składu cukrów wbudowanych w cząsteczkę oraz stopniu metylacji i acetylacji.

Homogalakturnon jak makromolekułą o liniowej strukturze. Jest zbudowany z reszt kwasu  $\alpha$ -D-galakturnonowego połączonych wiązaniami 1,4-O-glikozydowymi. Każda cząsteczka może być tworzona przez maksymalnie 200 jednostek kwasu galakturnonowego, który przy szóstym atomie węgla zawiera grupę karboksylową mogącą ulegać estryfikacji metanolem, natomiast obecność tlenu przy trzecim bądź drugim atomie węgla w cząsteczce umożliwia modyfikację poprzez acetylację. Frakcja ta może stanowić do 65 % pektyny [Ridley i in., 2001].

Frakcja ramnogalakturnonu I stanowi rozgałęzioną makrocząsteczkę zbudowaną z  $\alpha$ -D-galakturnopiranozylo – (1,2)- $\alpha$ -L-ramnopiranoza zbudowana z reszty kwasu D-galakturnonowego i L-ramnozy połączone wiązaniami 1,4-O-glikozydowymi. W tej frakcji zauważalne są rozgałęzienia łańcucha poprzez przyłączanie do jednostek ramnozowych jednostek oligosacharydowych. Tak jak w homogalakturnonie, tak i w tej frakcji jednostki kwasu D-galakturnonowego mogą ulegać metylacji i acetylacji.

Ramnogalakturnon II jest również rozgałęzioną frakcją, w której łańcuch główny zbudowany jest z kilkunastu reszt kwasu  $\alpha$ -D-galakturnonowego do którego podstawione są oligosacharydy (o określonej strukturze). Połączenia te zachodzą przy drugim i trzecim atomem węgla. Ksylogalakturnon zbudowany jest z reszt kwasu  $\alpha$ -D-galakturnonowego połączonych wiązaniem  $\alpha$ -1,4-glikozydowym, w którym w położeniu C3 podstawione są monomery  $\beta$ -D-ksylozy [Pinkowska i Złocińska, 2014].

### Właściwości pektyny

Podstawową właściwością pektyn jest zdolność do tworzenia żeli. Jednak z uwagi na znaczące zróżnicowanie strukturalne i związana z tym możliwość modyfikacji typu estryfikacja czy acetylacja mechanizm tworzenia żeli przez pektyny jest różny. Ze względu na ilość zmetylowanych grup karboksylowych w makrocząsteczce polimeru wyróżnia się pektyny wysoko i niskoestryfikowane. Pektyny wysokoestryfikowane to pektyny zawierające ponad 50% zmetylowanych grup karboksylowych. Takie biopolimery tworzą żele fizyczne w roztworach o wartościach pH poniżej 3,5 oraz w obecności sacharozy w stężeniu powyżej 55% (w/v). Obecność takiego dodatku cukru zmniejsza aktywność wodną co powoduje zmniejszenie oddziaływań łańcuchów polimeru z rozpuszczalnikiem na korzyść interakcji międzyłańcuchowych. Dodatkowo niska wartość pH środowiska powoduje powstawanie wiązań wodorowych pomiędzy niedysocjowanymi grupami karboksylowymi [Chan in., 2017].

Natomiast mechanizm żelowania pektyny niskoestryfikowanej przebiega w inny sposób. Do wytworzenia sieci żelowej niezbędna jest obecność jonów dwuwartościowych. Tak jak w przypadku alginianów, pomiędzy grupami

karboksylowymi a kationami wapnia dochodzi do powstania mostków czyli wiązań jonowych, dzięki którym tworzy się struktura typu „eggs -box”, z tą różnicą, że proces żelowania zachodzi dwuetapowo. W pierwszym etapie dochodzi do dimeryzacji dwóch makrocząsteczek, a następnie dochodzi do ich agregacji. Połączenie zachodzi pomiędzy jonami wapnia a nieestryfikowanymi fragmentami homogalakturnanu [Chan i in., 2017].

W porównaniu do alginianowych, żele pektynowe charakteryzują się większą odpornością na działanie środowiska żołądkowego oraz mniejszą wrażliwością na środki chemiczne, co wiąże się z mniej skutecznym niż w przypadku alginianów sieciowaniu środkami chemicznymi.

Żele pektynowe, podobnie jak alginianowe, są wykorzystywane jako materiały biomedyczne w zastosowaniach takich jak kontrolowane systemy dostarczania leków, dzięki właściwością takim jak mukoadhezyjność, wysoka wodochłonność, biokompatybilność. Ponadto warto wspomnieć, że pektyna wykazuje potencjalne zastosowania w leczeniu nowotworów. Okazuje się, że galaktany zawarte w pektynie są rozpoznawane przez galektynę 3 (Gal-3) – białko uczestniczące w kilku stadiach progresji nowotworów i przerzutów. Dzięki temu zmodyfikowanie pektyny oraz zamknięcie w matrycy hydrożelowej leków cytotoksycznych może powodować hamowanie przerzutów nowotworów [Mumarin i in., 2012].

### **Podsumowanie**

W obecnych czasach coraz większe znaczenie przemysłowe zyskują biomateriały z uwagi na ich atrakcyjny profil ekologiczny. Biopolimery tj. pektyny czy alginiany, wykazują wysoce pożądane właściwości do których należą: wysoka wodochłonność, biokompatybilność, mukoadhezyjność, wrażliwość na bodźce (na zmianę wartości pH czy temperaturę) czy biodegradowalność, które zostały omówione w powyższej treści. Jednak w zastosowaniu biomedycznym najbardziej pożądane właściwości uzyskują hybrydowe matryce hydrożelowe łączące syntetyczne polimery z naturalnymi biopolimerami. Takie połączenia pozwalają na uzyskanie materiałów o większej wytrzymałości mechanicznej i stabilności. Kluczowym aspektem przy projektowaniu tego typu materiałów jest odpowiedni dobór komponentów przy zastosowaniu odpowiednich proporcji. Dzięki tak dużej różnorodności materiałów i metod otrzymywania można skutecznie regulować parametry takie jak wielkość porów w strukturze, postać materiału czy wytrzymałość mechaniczną i chemiczną.

## Literatura

1. Agüero L., Zaldivar – Silva D., Pena L., Dias M.L. Alginate microparticles as oral colon drug delivery device: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168.
2. Chan S.Y., Coo W.S., Young D.J., Loh X.J. 2017 Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 161.
3. Dai H., Ou S., Liu Z., Huang H. Pineapple peel carboxymethyl cellulose/polyvinylalcohol/mesoporous silica SBA-15 hydrogel composites for papain immobilization. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 160.
4. Fernandez Degiorgi C., Pizarro R.A., Smolko E.E., Lora S., Carenza M., Florianczyk, Z., Dębowski, M., Chwojnowska, E., Łokaj, K., Ostrowska, J. *Polimery*, 2009, 10, 613 – 616.
5. Hoffman, A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Advances Drug Delivery Reviews*, 2012, 64, 18 – 23.
6. Jung J., Arnold R.D., Wicker L. Pectin and charge modified pectin hydrogel beads as a colon-targeted drug delivery carrier. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 104.
7. Karpiński R., Górniak, B., Maksymiuk, J. Biomedyczne zastosowania polimerów – materiały opatrunkowe. *Nowoczesne trendy w medycynie*, 2015, 18- 33.
8. Kępska D., Olejnik Ł. Algi - przyszłość z morza . *CHEMIK*, 2014, 68, 11, 967–972.
9. Kowalski, G., Kijowska, K., Łukasiewicz, M., Witezak, T., Grzesik, M. Synthesis of Hydrogels Based on High-Methoxyl Pectin Modified with Different Crosslinking Agent. 44th International Conference of SSCHE, 2014.
10. Munarin F., Tanzi M.C., Petrini P. Advances in biomedical applications of pectin gels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 51.
11. Neufeld L., Bianco –Peled H. Pectin–chitosan physical hydrogels as potential drug delivery vehicles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101.
12. Pińkowska, H., Złocińska, A. Pektyny – występowanie, budowa chemiczna i właściwości, 2014, 68, 683 – 700.
13. Płaczek M., Sznitowska M. Zjawisko mukoadhezji i jego znaczenia w aplikacji leku. *Polim. Med.*, 2009, 39, 2, 49-64.
14. Rezvanian M., Ahmad N., Amid M.C.I. Optimization, characterization, and in vitro assessment of alginate-pectin ionic cross-linked hydrogel film for wound dressing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97.
15. Ridley L., Malcolm A, O' Neill, Mohnen D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*, 2001, 57.

16. Ruvinov, E., Cohen, S. Alginate biomaterial for the treatment of myocardial infarction: Progress, translational strategies, and clinical outlook: From ocean algae to patient bedside. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 96.
17. Thambi T., Li Y., Lee D.S. Injectable hydrogels for sustained release of therapeutic agents. *Journal of Controlled Release*, 2017, 267.
18. Thavasyappan T., Yi Li, Doo Sung Lee. Injectable hydrogels for sustained release of therapeutic agents. *Journal of Controlled Release*, 2017, 267.
19. Wyłębska, Ł., Szuster, L., Stawska, H. Synteza i aplikacja nowych pochodnych wybranych polisacharydów. *Technologia i Jakość Wyrobów*, 2014, 59.
20. Zdarta, J.Ł. Immobilizacja enzymów na wybranych nośnikach organicznych i nieorganicznych. Praca doktorska, Politechnika Poznańska 2017.

## Rozdział 7

Piotr Jakubowski, Magdalena Małysa-Paśko

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

*Kierownik katedry: prof. dr hab. inż. Halina Gambuś*

*Promotor: dr hab. inż. Marcin Łukasiewicz*

### **RUMIANEK – ŹRÓDŁO ZWIĄZKÓW O CHARAKTERZE PROZDROWOTNYM**

#### **Streszczenie**

Rumianek (*Matricaria* L.) jest to rodzaj roślin należący do rodziny astrowatych (*Asteraceae*). Obecnie można go spotkać jako składnik herbat oraz dodatek do produktów farmaceutycznych w formie ekstraktu. Jest rośliną, zawierającą dużą ilość biologicznie aktywnych składników: polifenoli, terpenoidów, olejków eterycznych. Rumianek jest rośliną używaną od wieków w celach zdrowotnych, stosowany w leczeniu wielu schorzeń związanych z anoreksją lub bezsennością. Mamy do czynienia z coraz większą liczbą doniesień na temat dobroczynnych właściwości wielu związków, które w dużych ilościach można spotkać w rumianku. W pracy przedstawiono informacje związane ze związkami obecnymi w rumianku, w szczególności apigeniną i  $\alpha$ -bisabololem, ich budową, znaczeniem oraz rolę jaką mogą odgrywać bądź już odgrywają w diecie ludzkiej.

**Słowa kluczowe:** rumianek, apigenina,  $\alpha$ -bisabolol, flawonoidy

#### **Wprowadzenie**

Starzejące się społeczeństwo staje się coraz bardziej podatne na różnego rodzaju choroby, w dużej mierze związane z zaburzeniami wynikającymi ze stylu życia oraz wieku. Zmiany metabolizmu i fizjologii towarzyszące starzeniu przyczyniają się do powstawania wielu chorób takich jak zapalenia stawów, cukrzyca, bezsenność, otyłość, choroby prostaty, choroba Alzheimera, a nawet rak. Rośliny mogą być istotną alternatywą w leczeniu i przeciwdziałaniu tym zaburzeniom. Ich skuteczność, obfitość występowania oraz minimalne efekty uboczne mogą mieć znaczący wpływ na życie człowieka [Srivastava i Gupta, 2015].

Fitoterapia była stosowana w medycynie od kilku tysięcy lat. Obecnie taka praktyka jest zaliczana do komplementarnej i alternatywnej medycyny (CAM) [Srivastava i Gupta, 2015]. Narodowy Instytut Zdrowia w Stanach Zjednoczonych zdefiniował CAM jako grupę różnorodnych systemów opieki medycznej i opieki zdrowotnej oraz produkty, które nie są uważane za część medycyny konwencjonalnej [Ventola, 2010].

### Rumianek

Jego najbardziej znane gatunki to rumianek niemiecki (*Matricaria chamomilla*) i rumianek rzymski (*Chamaemelum nobile*). Jest rośliną szeroko rozpowszechnioną na całym świecie, uprawianą w Niemczech, Rosji, Francji, na Węgrzech. Można go spotkać również w Indiach, krajach północnej Afryki, obu Ameryk czy też Nowej Zelandii i Australii [Srivastava i Gupta, 2015].



**Rysunek 1.** Rumianek (*Matricaria chamomilla*) [Ghizlane i Aziz, 2016].

Rumianek (rys. 1) jest rośliną jednoroczną o wrzecionowatych korzeniach płasko penetrujących glebę. Rozgałęziona łodyga jest prosta i rośnie do wysokości 10-80 cm. Główki kwiatowe o średnicy 10-30 mm są umieszczone osobno [Ghizlane i Aziz, 2016].

Ze względu na swoje szerokie właściwości lecznicze rumianek nazywany jest „lekarzem roślin”. Obecnie w krajach Europy Zachodniej bardzo popularne jest spożywanie go w formie herbaty. Według pewnych szacunków przyjmuje się,

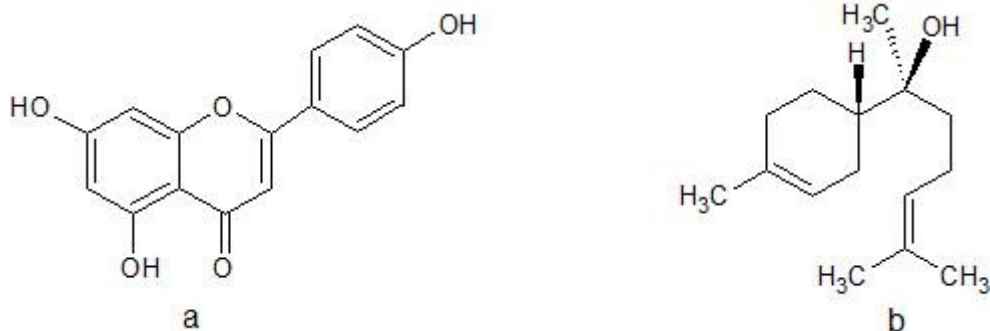


że na całym świecie spożywa się ponad milion kubków herbaty rumiankowej dziennie [Srivastava i Gupta, 2015; Raal i in., 2012].

Głównymi składnikami aktywnymi obecnymi w roślinie są flawonoidy (apigenina i jej pochodne), składniki olejków eterycznych, głównie chamazulen, farnezen,  $\alpha$ -bisabolol, dicykloetery, kumaryny (herniarin, umbelliferon, izoskopoletyna, skopoletyna, eskuletyna, fraksyna) [Petrulová-Poracká i in., 2013].

Stwierdzono, że związki aktywne obecne w rumianku mają właściwości przeciwlękowe i zdolność do wiązania się z receptorami neuroprzekaźnika kwasu  $\gamma$ -aminomasłowego (GABA). Ekstrakty z tej rośliny wpływają na uwalnianie histaminy, dlatego poleca się je w stosowaniu przeciwko stresowi i alergiom [Parsaeimehr i in., 2014]. Herbata rumiankowa stosowana jest do łagodzenia skurczów i stanów zapalnych przewodu pokarmowego, owrzodzeń oraz zaburzeń miesiączkowania itp. Ponadto jest używana, jako łagodny środek nasenny, w szczególności dla dzieci. Herbata rumiankowa spożywana z posiłkami może się przyczyniać do zapobiegania progresowi hiperglikemii i cukrzycy [Raal i in., 2012].

Olejki eteryczne wyekstrahowane z rumianku w testach *in vitro* wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową w stosunku do niektórych gatunków bakterii, grzybów i wirusów [McKay i Blumberg, 2006].



**Rysunek 2.** Wzory strukturalne a) apigeniny, b)  $\alpha$ -bisabololu [opracowanie własne].

### Bisabolol

(-)- $\alpha$ -bisabolol [1-metylo-4(1,5-dimetylo-1-hydroksyheks-4(5)-enylo)-cykloheksen] (rys. 2) jest nienasyconym monocyklicznym alkoholem seskwiterpenowym otrzymywanym z ekstraktów kilku roślin jak *Chamomille recutita*, *Achillea millefolium* L. i innych, które są szeroko stosowane w przemyśle kosmetycznym [Pedro i in., 2009]. Z powodu niskiej toksyczności Agencja Żywności i Leków zakwalifikowała  $\alpha$ -bisabolol do związków „ogólnie uważanych za bezpieczne” (GRAS), co spowodowało zwiększenie

jego zastosowania, jako aktywnego składnika w produktach komercyjnych. Corpas-López i in. (2016) wykazali, że wielokrotne podawanie  $\alpha$ -bisabololu (ogólnoustrojowe i miejscowe) nie wykazało żadnych objawów toksyczności u zdrowych i zakażonych chomików [Teixeira i in., 2017]. Z tych też względów zarówno olejek rumiankowy jak i bisabolol były i są szeroko stosowane jako składniki preparatów dermatologicznych i kosmetycznych takich jak pianki i żele do golenia, balsamy do rąk i ciała, dezodoranty, szminki, produkty do opalania i po opalaniu, produkty pielęgnacyjne dla osób starszych i niemowląt oraz kremy przeznaczone dla sportowców [Gomes-Carneiro i in., 2005].

Wiele badań donosi, że  $(-)\alpha$ -bisabolol ma działanie przeciwniektymiczne, przeciwzapalne, cytotoksyczne, wykazuje aktywność antycholinoesterazową, wspomaga absorpcję leków przez skórę. Jednak większość tych efektów biologicznych wynika z jego aktywności antyoksydacyjnej [Sampaio i in., 2016].

$\alpha$ -bisabolol wykazuje zadziwiająco skuteczną i silny efekt cytotoksyczny na złośliwe linie komórek glejaka występującego u ludzi i szczurów (linie U87 i T67) bez toksycznego wpływu na normalne komórki glejowe. Ponieważ glejak jest jednym z nowotworów przeciwko, któremu dotychczas stosowane leki nie mają udokumentowanego nietoksycznego działania (stosowana obecnie karmustyna może powodować niepożądane efekty), wyniki uzyskane z wykorzystaniem  $\alpha$ -bisabololu, takie jak brak toksyczności u zwierząt oraz szybkiej jego akumulacji w mózgu, sprawiają, że zastosowanie tej substancji może być bardzo obiecujące w leczeniu tego nowotworu [Cavalieri i in., 2004].

Komórki przewodu żołądkowo-jelitowego posiadają system obrony przeciwutleniającej zdolny do zapobiegania toksyczności wywołanej działaniem reaktywnych form tlenu. Mechanizm ten obejmuje działanie enzymów i związków zdolnych do zmiatania wolnych rodników (ROS). Zalicza się do nich dysmutazę ponadtlenkową (SOD), peroksydazę glutationową (GSH-px), katalazę (Cat) oraz system tzw. „porywaczy” (ROS), czyli tiole, witaminy C, E, karotenoidy, metioninę, taurynę. Podawanie absolutnego etanolu myszom powoduje ostrą odpowiedź zapalną (podobną do tej występującej przy wrzodach żołądka), co wywołuje łańcuch reakcji wraz z odpowiedzią wspomnianego układu odpornościowego. W wyniku tych reakcji dochodzi do uwolnienia ogromnych ilości wolnych rodników przeciwko, którym system obronny nie jest w stanie skutecznie odpowiedzieć. Wykazano, że  $\alpha$ -bisabolol posiada działanie gastroprotektoryjne przeciwko wrzodom wywołanym działaniem etanolu oraz indometacyną u myszy. Był on w stanie zmniejszyć liczbę urazów związanych z podawaniem absolutnego etanolu i powstawaniem substancji reaktywnych z kwasem

tiobarbiturowym, zwiększając aktywność SOD i zmniejszając napływ komórek zapalnych w błonie śluzowej żołądka. Tym samym był on w stanie zmniejszyć stres oksydacyjny i zapalny związany ze zmianami wywołanymi przez podawanie etanolu [Rocha i in., 2011].

$\alpha$ -bisabolol ma również działanie zapobiegające uszkodzeniom niedokrwiennie-reperfuzyjnym (I/R) nerek. Jest to złożony proces patofizjologiczny występujący przy zatrzymaniu akcji serca i przywróceniu jego aktywności, przeszczepie nerek, heminefrectomii, chirurgii naczyniowej. Proces ten jest często przyczyną obumierania komórek nerkowych, problemów, dysfunkcji lub odrzucenia przeszczepu nerki. Mechanizmy będące podstawą uszkodzeń I/R są wieloczynnikowe i współzależne, obejmujące niedotlenienie, stres oksydacyjny i reakcje zapalne. I/R często powoduje niekorzystne zmiany w diurezie, osmolalności moczu, ilości kreatyniny w osoczu, mocznika, kwasu moczowego, przyczynia się do białkomoczu, mikroalbuminurii. Leczenie przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych z zastosowaniem  $\alpha$ -bisabololu poprawiało wszystkie wspomniane parametry. Badania histologiczne wykazały, że bisabolol łagodzi zmiany morfologiczne powodowane przez I/R, zmniejsza przekrwienie naczyń i obecność wewnątrzkomórkowych złogów białka. Dodatkowo bisabolol był w stanie zmniejszyć zmiany obserwowane w poziomie TBARS (substancje reagujące z kwasem tiobarbiturowym) i GSH (glutation) w tkankach nerek. W testach *in vitro*  $\alpha$ -bisabolol był zdolny do częściowej ochrony linii komórkowej LLC-MK<sub>2</sub> przed uszkodzeniem komórek indukowanym przez I/R [Sampaio i in., 2016].

Bisabolol stosowany w modelach eksperymentalnych wykazywał działanie przeciwzapalne w leczeniu obrzęku ucha oraz efekt antynocyceptywny (zmniejszający uczucie bólu) po nałożeniu na łapę i rogówkę myszy. Badania te sugerują, że bisabolol może stać się nowatorskim środkiem farmakologicznym w praktyce klinicznej leczenia bólu rogówkowego [Teixeira i in., 2017].

### Apigenina

4',5,7- trihydroksyflawon jest naturalnym związkim należącym do klasy flawonoidów i powszechnie określanym apigeniną. W tym związku (rys. 2) grupy hydroksylowe znajdują się w pozycjach C-5 i C-7 w pierścieniu A oraz pozycji C-4 pierścienia B. Apigenina jest związkim obficie występującym w wielu owocach i warzywach. Głównymi źródłami apigeniny są pietruszka, rumianek, seler, szpinak, karczochy i oregano. Suszona pietruszka zawiera 45  $\mu\text{g/g}$  apigeniny. Innym źródłem o wysokiej zawartości apigeniny jest rumianek (3-5  $\mu\text{g/g}$  suszonej rośliny). Ponadto

z roślin wyizolowano wiele glikozydowych pochodnych apigeniny (np. apigetryna) oraz jej dimerów jak amentoflawon (3',8''-biapigenina) [Sung i in., 2016].

W ostatnich latach apigenina „cieszy się” dużym zainteresowaniem, jako związek o korzystnych właściwościach prozdrowotnych, co wynika z jej bardzo niskiej toksyczności i zróżnicowanego efektu działania na komórki rakowe w porównaniu z innymi strukturalnie pokrewnymi flawonoidami. Liczne badania potwierdzają, że apigenina odznacza się właściwościami przeciwutleniającymi, przeciwzapalnymi, przeciwnowotworowymi, antymutagennymi, antyprogresyjnymi, antyproliferacyjnymi [Patel i in., 2007]. Apigenina wykazuje również działanie przeciwłukowe, uspokajające i przeciwdepresyjne [Zhao i in., 2013].

Ostatnie doniesienia informują, że apigenina może mieć duże znaczenie w leczeniu choroby Alzheimera. Do cech patologicznych tej choroby zaliczamy zwyrodnienia synaps, powstawanie blaszek amyloidowych i splotów neurofibrylarnych, które ostatecznie prowadzą do dysfunkcji i utraty neuronów. Głównymi składnikami blaszek amyloidowych jest peptyd amyloidu- $\beta$  ( $A\beta$ ). Akumulacja tego amyloidu, która może wynikać z nadprodukcji lub wadliwego klirensu (oczyszczanie osocza), uważana jest za główną przyczynę rozwoju choroby Alzheimera. W badaniach przeprowadzonych na myszach, którym wstrzyknięto do kory mózgowej  $A\beta_{25-35}$ , zauważono, że apigenina łagodziła ubytki w pamięci oraz tworzyła ochronę nerwowo-naczyniową poprzez zmniejszanie uszkodzeń oksydacyjnych, polepszała transmisję neuronów cholinergicznym i zachowanie integralności bariery krew-mózg [Zhao i in., 2013].

Dieta bogata w apigeninę ma działanie hamujące na deacetylazy histonowe (HDAC), które mogą powodować dysregulację homeostazy acetylacji histonów, co z kolei jest bodźcem do rozwoju wielu chorób, w tym raka prostaty. W modelowych warunkach *in vivo* i *in vitro* wykazano, że apigenina działa jak inhibitor deacetylaz histonowych (HDACis), przy czym w odróżnieniu od nich odznacza się efektem plejotropowym (wywołuje kilka efektów) [Ganai, 2017]. Działanie przeciwnowotworowe apigeniny zaobserwowano nie tylko w przypadku raka prostaty ale również, raka wątroby, trzustki, piersi, skóry, płuc, jelita grubego, kości, tarczycy, mózgu. W wielu przypadkach nowotworów działanie apigeniny opiera się na indukowaniu apoptozy komórek [Shukla i Gupta, 2010].

Podobnie jak bisabolol, apigenina ma działanie kardioprotekcyjne zapobiegające uszkodzeniom niedokrwienno-reperfuzyjnym (I/R). Podawanie apigeniny spowodowało poprawę w odzyskiwaniu aktywności serca po wystąpieniu niedokrwienia tegoż mięśnia, zmniejszała ryzyko wystąpienia zawału sercowego, zmniejszała aktywność izoenzymu kinazy kreatynowej i dehydrogenazy mleczanowej w przepływie wieńcowym [Ali i in.,

2017]. Stwierdzono, że apigenina może chronić śródbłonek naczyniowy poprzez zwiększanie poziomu tlenu azotu w aorcie oraz bezpośrednią redukcję ciśnienia krwi, w wyniku hamowania aktywności enzymów wiążących angiotensynę u szczurów z nadciśnieniem [Zhou i in., 2017].

Niektóre badania wykazały, że apigenina działa ochronie na wątrobę. Może hamować działanie związków uszkadzających wątrobę takich jak acetaminofen (paracetamol), furan, N-nitrozodietylloaminę. Warto jednak zauważyć, że podawanie myszom typu Swiss apigeniny w dawce 100 mg/kg masy ciała, powodowało wzrost aminotransferazy alaninowej w surowicy, aminotransferazy asparaginianowej i fosfatazy alkalicznej, co prowadziło do uszkodzenia wątroby. Wg autorów hepatotoksyczność apigeniny może wynikać ze wzmocnienia stresu oksydacyjnego [Zhou i in., 2017].

Wpływ apigeniny na metabolizm kości wykazał pozytywny efekt w leczeniu mysiej osteoporozy. Powodowała ona zwiększenie zawartości minerałów i gęstości kości, poprzez aktywację osteoblastów i hamowanie osteoklastów, co wywoływało pozytywny wpływ na obrót kostny. W badaniach przeprowadzonych na myszach apigenina opóźniała i zmniejszała nasilenie zapalenia stawów, poprzez wytwarzanie metaloproteinaz macierzy, redukcję dojrzewania komórek dendrycznych. Jednak mechanizmy te są rzadko wyjaśniane przez autorów [Zhou i in., 2017].

### **Podsumowanie**

W ostatnich latach wiele badań skupia się na rumianku, jako materiale badawczym. Wynika to z jego właściwości prozdrowotnych, które są powiązane z obecnością w tej roślinie wielu substancji o charakterze antyoksydacyjnym, takich jak apigenina czy  $\alpha$ -bisabolol. Ogromnym atutem tych związków jest ich nietoksyczność, co może stać się istotnym aspektem w przyszłym leczeniu wielu chorób i schorzeń.

Wciąż wiele mechanizmów działania tychże związków nie jest do końca wyjaśnionych. Nie ma informacji o tym czy pozytywne aspekty ekstraktu z rumianku wynikają tylko z obecności w nim  $\alpha$ -bisabololu i apigeniny, czy też innych związków? Czy może dochodzić do synergizmu  $\alpha$ -bisabololu i apigeniny, które odznaczają się bardzo podobnymi właściwościami? Czy fortyfikacja żywności w te związki może wpłynąć na jej jakość prozdrowotną? W jaki sposób ekstrakt „rumiankowy” wpłynie na właściwości fizyczno-chemiczne żywności? Przeprowadzenie kolejnych badań może dać wiele odpowiedzi na znaczenie i szersze zastosowanie rumianku w wielu gałęziach przemysłu w tym również spożywczego.

## Literatura

1. Ali F., Rahul, Naz F., Jyoti S., Siddique Y.H. Health functionality of apigenin: a review. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20 (6), 1197-1238.
2. Cavalieri E., Mariotto S., Fabrizi C., Carcereri de Prati A., Gottardo R., Leone S., Berra L.V., Lauro G.M., Ciampa A.R., Suzuki H. a-bisabolol, a nontoxic natural compound, strongly induces apoptosis in glioma cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2004, 315, 589-594.
3. Corpas-López V., Merino-Espinosa G., López-Viota L., Gijón-Robles P., Morillas-Mancilla M., López-Viota J., Díaz-Sáez V., Morillas-Márquez F., Moll M.C.N., Martín-Sánchez J. Topical treatment of *Leishmania tropica* infection using (-)- $\alpha$ -bisabolol ointment in a hamster model: effectiveness and safety assessment. *Journal of Natural Products*, 2016, 79 (9), 2403-2407.
4. Ganai S.A. Plant-derived flavone apigenin: the small-molecule with promising activity against therapeutically resistant prostate cancer. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 2017, 85, 47-56.
5. Ghizlane H., Aziz B. Pharmacological properties of some medicinal plants, its components and using fields, in: *Fruits, Vegetables, and Herbs Bioactive Foods in Health Promotion* (ed. R.R. Watson, V.R. Preedy). Academic Press, London 2016, 48-56.
6. Gomes-Carneiro M.R., Dias D.M.M., De-Oliveira A.C.A.X., Paumgarten F.J.R. Evaluation of mutagenic and antimutagenic activities of  $\alpha$ -bisabolol in the *Salmonella*/microsome assay. *Mutation Research*, 2005, 585, 105-112.
7. McKay D.L., Blumberg J.B. A review of the bioactivity and potential health benefits of chamomile tea (*Matricaria recutita* L.). *Phytotherapy Research*, 2006, 20, 519-530.
8. Parsaeimehr A., Chen Y.F., Sargsyan E. Bioactive molecules of herbal extracts with anti-infective and wound healing properties, in: *Microbiology for Surgical Infections Diagnosis, Prognosis and Treatment* (ed. K. Kon, M. Rai). Academic Press, London 2014, 205-220.
9. Patel D., Shukla S., Gupta S. Apigenin and cancer chemoprevention: progress, potential and promise (review). *International Journal of Oncology*, 2007, 30, 233-245.
10. Pedro A.S., Detoni C., Ferreira D., Cabral-Albuquerque E., Sarmento B. Validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of (-)- $\alpha$ -bisabolol from particulate systems. *Biomedical Chromatography*, 2009, 23, 966-972.

11. Petrulová-Poracká V., Repčák M., Vilková M., Imrich J. Coumarins of *Matricaria chamomilla* L.: aglycones and glycosides. *Food Chemistry*, 2013, 141, 54-59.
12. Raal A., Orav A., Püssa T., Valner C., Malmiste B., Arak E. Content of essential oil, terpenoids and polyphenols in commercial chamomile (*Chamomilla recutita* L. Rauschert) teas from different countries. *Food Chemistry*, 2012, 131, 632-638.
13. Rocha N.F.M., de Oliveira G.V., de Araújo, Rios E.R.V., Carvalho A.M.R., Vasconcelos L.F., Macêdo D.S., Soraes P.M.G., de Sousa D.P., de Sousa F.C.F. (–)- $\alpha$ -bisabolol-induced gastroprotection is associated with reduction in lipid peroxidation, superoxide dismutase activity and neutrophil migration. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011, 44, 455-461.
14. Sampaio T.L., de Menezes R.R.P.P.B., da Costa M.F.B., Meneses G.C., Arrieta M.C.V., Filho A.J.M.C., de Morais G.B., Libório A.B., Alves R.S., Evangelista J.S.A.M., Martins A.M.C. Nephroprotective effects of (–)- $\alpha$ -bisabolol against ischemic-reperfusion acute kidney injury. *Phytomedicine*, 2016, 23, 1843-1852.
15. Shukla S., Gupta S. Apigenin: a promising molecule for cancer prevention. *Pharmaceutical Research*, 2010, 27 (6), 962-978.
16. Srivastava J.K., Gupta S. Chamomile: a herbal agent for treatment of diseases of the elderly, in: *Foods And Dietary Supplements In The Prevention And Treatment Of Disease In Older Adults* (ed. R.R. Watson). Academic Press, London 2015, 171-183.
17. Sung B., Chung H.Y., Kim N.D. Role of apigenin in cancer prevention via the induction of apoptosis and autophagy. *Journal of Cancer Prevention*, 2016, 21 (4), 216-226.
18. Teixeira G.F.D., Vieira-Neto A.E., da Costa F.N., e Silva A.R.A., Campos A.R. Antinociceptive effect of (–)- $\alpha$ -bisabolol in nanocapsules. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 2017, 91, 946-950.
19. Ventola C. L. Current issues regarding complementary and alternative medicine (CAM) in the United States Part 1: The widespread use of CAM and the need for better-informed health care professionals to provide patient counseling. *Pharmacy and Therapeutics*, 2010, 35 (8), 461-468.
20. Zhao L., Wang J.L., Liu R., Li X.X., Li J.F., Zhang L. Neuroprotective, anti – amyloidogenic and neurotrophic effects of apigenin in an Alzheimer’s disease mouse model. *Molecules*, 2013, 18, 9946-9965.
21. Zhou X., Wang F., Zhou R., Song X., Xie M. Apigenin: a current review on its beneficial biological activities. *Journal of Food Biochemistry*, 2017, 4 (41), e12376.

## Rozdział 8

Angelika Kosiorowska<sup>1</sup>, Anna Magdalena Ambroszczyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydział Technologii Żywności,  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

<sup>2</sup>Katedra Roślin Warzywnych i Zielarskich, Wydział Biotechnologii i Ogrodnictwa,  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

<sup>1</sup>Kierownik katedry: prof. dr hab. Teresa Fortuna

<sup>2</sup>Kierownik katedry: prof. dr hab. inż. Edward Kunicki

### WŁAŚCIWOŚCI PROZDROWOTNE KWIATÓW WYBRANYCH ROŚLIN ZIELARSKICH

#### Streszczenie

Celem pracy było określenie właściwości prozdrowotnych kwiatów wybranych roślin zielarskich. Materiał badawczy stanowiły kwiaty takich roślin zielarskich jak: bazylija pospolita (*Ocimum basilicum* L.), lawenda wąskolistna (*Lavendula angustifolia* L.), lebidka pospolita (*Origanum vulgare* L.), mięta pieprzowa (*Mentha piperita* L.), tymianek pospolity (*Thymus vulgaris* L.) oraz śláz dziki (*Malva sylvestris* L.). W powyższych kwiatach analizowano zawartość związków polifenolowych, ich aktywność przeciwutleniającą oraz zawartość antocyjanów. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że rośliny przyprawowe z rodziny *Lamiaceae* wykazywały wysoką aktywność przeciwutleniającą oraz charakteryzowały się wysoką zawartością polifenoli. Ponadto porównując otrzymane wyniki z dostępną literaturą stwierdzono, że kwiaty mięty i tymianku zawierały więcej polifenoli i charakteryzowały się większą aktywnością przeciwutleniającą niż inne organy roślinne (np. liście). Tak więc kwiaty badanych roślin mogą stanowić alternatywę dla powszechnie spożywanych surowców zielarskich.

**Słowa kluczowe:** kwiaty jadalne, polifenole, aktywność przeciwutleniająca, antocyjany

#### Wprowadzenie

Kwiaty jadalne znane i wykorzystywane są w kuchniach wielu narodów od tysięcy lat. Pierwsze wzmianki na ich temat odnajdujemy w księgach pochodzących z Bliskiego Wschodu (140 r. p.n.e.), gdzie wykorzystywano przede wszystkim kwiaty



róży i drzewa pomarańczowego. Kwiaty jadalne od wieków są integralną częścią żywienia człowieka. W starożytnym Rzymie oraz Grecji wiele gatunków kwiatów wykorzystywanych było jako wzmacniacze smaku słodkich i pikantnych dań. Dodatkowo w starożytnym Rzymie używano płatków róż (*Rosa* spp.) jako dodatków podczas przyrządzania różnego rodzaju przecierów oraz omletów. W średniowiecznej Francji kwiaty nagietka ogrodowego (*Calendula officinalis*) stosowane były jako składnik wielu sałatek, a także jako barwnik spożywczy, podobnie jak kwiatostany szafranu (*Crocus* spp.). W Europie Środkowej do tej pory powszechną potrawą są smażone kwiatostany bzu czarnego (*Sambucus nigra*), a także kwiaty mniszka lekarskiego (*Taraxacum officinale*) gotowanego z cukrem. W Polsce do najbardziej powszechnych należą kwiaty rumianku pospolitego (*Matricaria chamomilla*) oraz lipy (*Tilia* spp.). Rumianek pospolity wykorzystywany jest przede wszystkim jako środek uspokajający, natomiast kwiaty lipy stosuje się powszechnie w leczeniu przeziębień. Poza tym kwiaty hibiskusa (*Hibiscus* L.) są popularnym dodatkiem do herbat owocowych, gdyż nadają one kwaskowaty smak, a także wyrazisty aromat. Obecnie asortyment kwiatów jadalnych obejmuje około kilkadziesiąt gatunków, które różnią się między sobą kształtem, barwą, smakiem, a dodawane do potraw wzbogacają je wyjątkowymi walorami smakowymi, zapachowymi, dekoracyjnymi, a także właściwościami prozdrowotnymi [Mlcek i Rop, 2011; Rop i in., 2012; Wałęjko, 2015; Pires i in., 2018].

Źródłem kwiatów jadalnych mogą być kwiatostany zarówno roślin owocowych, warzywnych, jak i ozdobnych. W Tabeli 1. przedstawiono rośliny ozdobne, które są źródłem najczęściej wykorzystywanych kwiatów jadalnych. Ponadto, w niektórych częściach świata (Europa, Ameryka Północna) wykorzystuje się także kwiaty roślin przyprawowych oraz roślin leczniczych, takich jak: ogórecznik lekarski (*Borago officinalis*), fiołek trójbarwny (*Viola tricolor*), prawoślaz ogrodowy (*Althea officinalis*), stokrotka ogrodowa (*Bellis perennis*), ślaz dziki (*Malva sylvestris*), mniszek lekarski (*Taraxacum officinale*), lawenda wąskolistna (*Lavendula angustifolia*) i wiele innych gatunków roślin [Mlcek i Rop, 2011].

Kwiaty jadalne zazwyczaj spożywane są w całości. Jednak w niektórych przypadkach konsumowane są tylko niektóre ich części, np. płatki tulipana (*Tulipa* spp.), chryzantemy (*Chrysanthemum* spp.), róży (*Rosa* spp.) lub pąki kwiatowe stokrotki (*Bellis perennis*) i nasturcji ogrodowej (*Tropaeolum majus*), które stosowane są także jako substytut dużo droższych kaparów. W przypadku dyni (*Cucurbita* spp.) spożywane są natomiast kwiaty wraz z małymi i nierozwiniętymi owocami [Mlcek i Rop, 2011].

**Tabela 1.** Barwa i smak kwiatów roślin ozdobnych.

Nazwa łacińska	Nazwa polska	Kolor kwiatów	Smak
<i>Agastache foeniculum</i>	Kłosowiec fenkułowy	fioletowy, pomarańczowy, różowy	słodki, anyżowy
<i>Begonia tuberhybrida</i>	Begonia bulwiasta	różnorodne, zależne od odmiany	lekko cytrusowy
<i>Calendula officinalis</i>	Nagietek lekarski	Pomarańczowy	lekko kwaśny i cierpki
<i>Chrysanthemum</i> spp.	Chryzantemy	różnorodne, zależne od odmiany	lekko gorzki do gorzkiego
<i>Dianthus</i> spp.	Goździki	różnorodne, zależne od odmiany	lekko gorzki
<i>Hemerocallis</i>	Lilowce	różnorodne, zależne od odmiany	słodki i kwiatowy
<i>Rosa</i> spp.	Róże	różnorodne, zależne od odmiany	słodki i aromatyczny
<i>Syringa vulgaris</i>	Lilak pospolity	fioletowy lub biały	kwiatowy
<i>Tagetes patula</i>	Aksamitka rozpierzchła	Pomarańczowy	gorzkawy
<i>Trapaeolum majus</i>	Nasturcja większa	różnorodne, zależne od odmiany	ostry, podobny do rzeżuchy
<i>Tulipa</i> spp	Tulipany	różnorodne, zależne od odmiany	słodki, podobny do groszku
<i>Viola x wittrockiana</i>	Fiołek ogrodowy	różnorodne, zależne od odmiany	słodki

Źródło: [Mlcek i Rop, 2011].

Głównym składnikiem kwiatów jest woda, stanowiąca powyżej 80%. Pozostałe składniki odżywcze (białka, tłuszcze, węglowodany, błonnik, witaminy, składniki mineralne) stanowią niewielką część, która nie różni się w sposób istotny od zawartości tych składników w innych organach roślinnych, takich jak np. liście rośliny. W kwiatach można wyróżnić 3 komponenty, które odgrywają rolę w żywieniu człowieka. Pierwszym z nich jest pyłek kwiatowy. Pomimo tego, że jego zawartość w kwiatach jest niewielka jest on bogatym źródłem białka, aminokwasów, węglowodanów, nienasyconych tłuszczów, karetonoidów oraz flawonoidów. Drugim komponentem jest nektar kwiatowy, który zawiera cukry (fruktozy, glukozy i sacharozy), aminokwasy (głównie prolinę), kwasy

organiczne, terpeny oraz związki fenolowe. Ostatnią grupę stanowią płatki oraz inne części kwiatów, które oprócz wyżej wymienionych związków, mogą być również bogatym źródłem witamin, składników mineralnych oraz przeciwutleniaczy (do których należą przede wszystkim związki o charakterze polifenoli: flawonoidy, izoflawony, antocyjany, katechiny) [Grzeszczuk i Kawecka, 2010; Mlcek i Rop, 2011; Wałęjko, 2015; Skrajda, 2017].

W ostatnich latach obserwuje się wzrastające zainteresowanie występowaniem związków przeciwutleniających, które obecne są przede wszystkim w surowcach i produktach roślinnych oraz ich wpływem na fizjologię człowieka. Do ważnych aspektów zdrowotnych należy utrzymanie w organizmie równowagi pomiędzy substancjami utleniającymi a przeciwutleniaczami. W wyniku zaburzenia tej równowagi dochodzi do tzw. stresu oksydacyjnego. Powstające w nadmiarze wolne rodniki przyczyniają się do utleniania tłuszczów, białek, DNA, przez co mogą przyczyniać się do uszkodzeń tkanek. Dodatkowo tworzące się reaktywne formy tlenu sprzyjają rozwojowi tzw. chorób cywilizacyjnych lub chorób dietozależnych, do których należą m.in.: miażdżyca, niedokrwienność serca, nadciśnienie tętnicze, choroby układu nerwowego, nowotwory oraz zaburzenia układu immunologicznego. Dlatego też, ważne jest, aby wraz z pożywieniem dostarczać organizmowi odpowiednią ilość przeciwutleniaczy, czyli związków chemicznych, które mają zdolność neutralizacji wolnych rodników występujących w organizmie w nadmiarze. [Wojtanowska-Rzytki i in., 2009].

Celem niniejszej pracy było określenie właściwości prozdrowotnych kwiatów wybranych roślin zielarskich.

## Material i metody

Materiał badawczy stanowiły kwiaty wybranych roślin zielarskich: z rodziny *Lamiaceae* - bazylika pospolita (*Ocimum basilicum* L.), lebidka pospolita (*Origanum vulgare* L.), tymianek pospolity (*Thymus vulgaris* L.), mięta pieprzowa (*Mentha piperita* L.), lawenda wąskolistna (*Lavandula angustifolia* L.) oraz z rodziny *Malvaceae* - śláz dziki (*Malva sylvestris* L.) zebrane w ostatnich dniach sierpnia 2016 roku. Miejsce zbioru stanowiła Kolekcja Roślin Zielarskich znajdująca się przy Wydziale Biotechnologii i Ogrodnictwa Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie. Zebrany materiał po wstępnym przebraniu i umyciu, został zamrożony w temp.  $-18^{\circ}\text{C}$ , a w grudniu tego samego roku poddany analizom laboratoryjnym.

W celu oznaczenia związków fenolowych zastosowano metodę Folina-Ciocalteu (F-C), według Slinkard i Singleton [1977], wykorzystując jako wzorzec kwas galusowy.

Podstawą metody jest odwracalna reakcja redukcji przez polifenole w środowisku alkalicznym molibdenu(VI) do molibdenu(V) zawartego w odczynniku Folina-Ciocalteau (F-C). W wyniku reakcji powstaje niebieski kompleks, który wykazuje maksimum absorpcji przy długości fali  $\lambda = 745-750$  nm. Intensywność absorpcji przy tej długości fali jest proporcjonalna do stężenia fenoli w próbce. Polifenole ekstrahowano kilkakrotnie z materiału roślinnego za pomocą 80% metanolu, a następnie próbki przesączono. Do otrzymanego przesączu dodano odczynnik Folina-Ciocalteau oraz węglan sodu. Po 30 minutach inkubacji zmierzono absorbancję otrzymanych roztworów przy długości fali  $\lambda = 750$  nm przy użyciu spektrofotometru Helios Beta firmy Thermo Electron Corporation (USA) używając jako próby odczynnikowej metanolu. Zawartość polifenoli ogółem wyrażono w mg kwasu galusowego/g ś. m.

Aktywność przeciwutleniającą wybranych kwiatów roślin zielarskich oznaczono z zastosowaniem syntetycznego wolnego rodnika DPPH<sup>o</sup> (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyl) według zmodyfikowanej metody Branda-Williamsa i in. [1995]. Metoda oparta jest na redukcji rodnika DPPH<sup>o</sup> przez przeciwutleniacze zawarte w materiale roślinnym. Roztwór rodnika zmienia zabarwienie z fioletowego na żółte, a spadek absorbancji w czasie jest mierzony w spektrofotometrze UV-VIS. W metodzie tej ilość pozostałego po redukcji przez przeciwutleniacze rodnika DPPH jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości przeciwutleniaczy w materiale roślinnym. Materiał badawczy po ekstrakcji za pomocą 96% etanolu przesączono. Do otrzymanego przesączu dodano alkoholowy roztwór DPPH<sup>o</sup> i po 30 minutach inkubacji dokonano pomiaru absorbancji przy długości fali  $\lambda = 517$  nm przy użyciu spektrofotometru Helios Beta firmy Thermo Electron Corporation (USA), wobec etanolu jako próby odczynnikowej. Równolegle wykonano próbę kontrolną, w której zamiast badanej próbki dodano etanol. Aktywność przeciwutleniającą obliczono na podstawie wzoru:

$$AA [\%] = (\text{Abs}_{\text{kontrolna}} - \text{Abs}_{\text{próbki}}) / \text{Abs}_{\text{kontrolna}} * 100\%$$

i wyrażono jako procent zdolności do hamowania rodnika DPPH<sup>o</sup> przez związek o działaniu przeciwutleniającym.

Oznaczenie antocyjanów w badanym materiale wykonano zgodnie z AOAC Official Method 2005.02. Antocyjany ekstrahowano kilkakrotnie za pomocą 80% metanolu zakwaszonego do pH = 2, a następnie próbki przesączono. Otrzymany przesącz rozcieńczono odpowiednimi buforami o pH = 1 i pH = 4,5. Zasada oznaczenia polega na pomiarze różnicy absorbancji roztworów w pH = 1 i w pH = 4,5. Antocyjany przy pH = 1 występują w postaci kationu flawyliowego (czerwony), a przy pH = 4,5 przekształcają się

w formę pseudozasady (bezbarwna). Absorbancję mierzono przy długości fali = 520 nm za pomocą spektrofotometru Helios Beta firmy Thermo Electron Corporation (USA), używając jako próby odczynnikowej odpowiednich buforów. W celu wyeliminowania błędów wywołanych zawyżeniem wartości absorbancji dla antocyjanów substancjami barwnymi nie mającymi struktury antocyjanów dokonano także pomiaru absorbancji przy długości fali = 700 nm. Zawartość antocyjanów obliczono na podstawie wzoru:

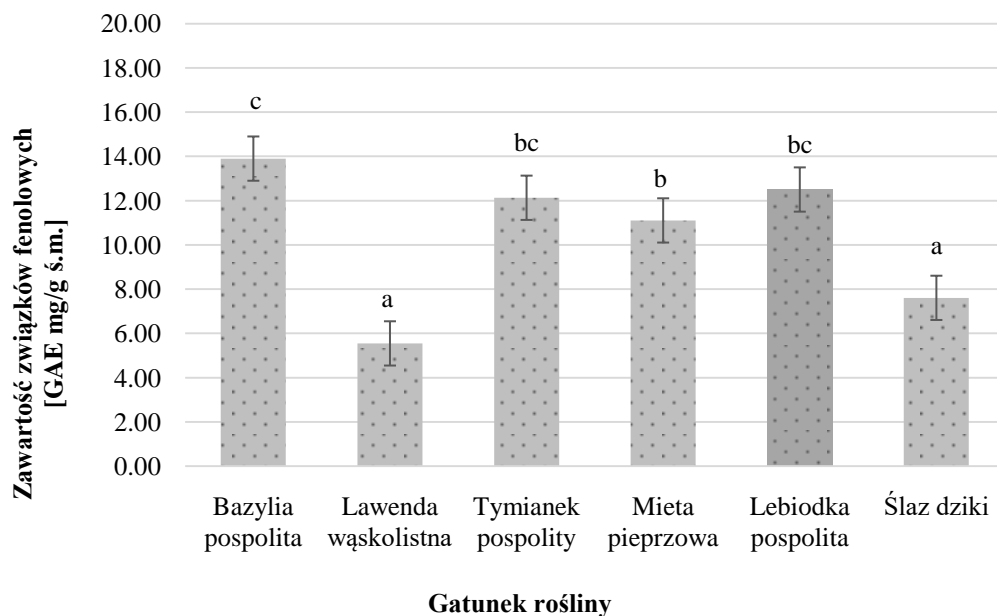
$$A = (\text{Abs}_{520 \text{ nm pH1}} - \text{Abs}_{700 \text{ nm pH1}}) - (\text{Abs}_{520 \text{ nm pH4,5}} - \text{Abs}_{700 \text{ nm pH4,5}})$$

i wyrażono w mg pelargonidyny-3-glukozydu/g ś. m.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki zostały poddane analizie statystycznej z wykorzystaniem programu Statistica 12.0 StatSoft. Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji, a następnie przy użyciu testu Tukey'a na poziomie istotności  $\alpha=0,05$  wyznaczono wartość najmniejszej istotnej różnicy. Dodatkowo obliczono współczynnik korelacji Pearsona na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ . Wszystkie analizy wykonano w 3 powtórzeniach.

## Wyniki i dyskusja

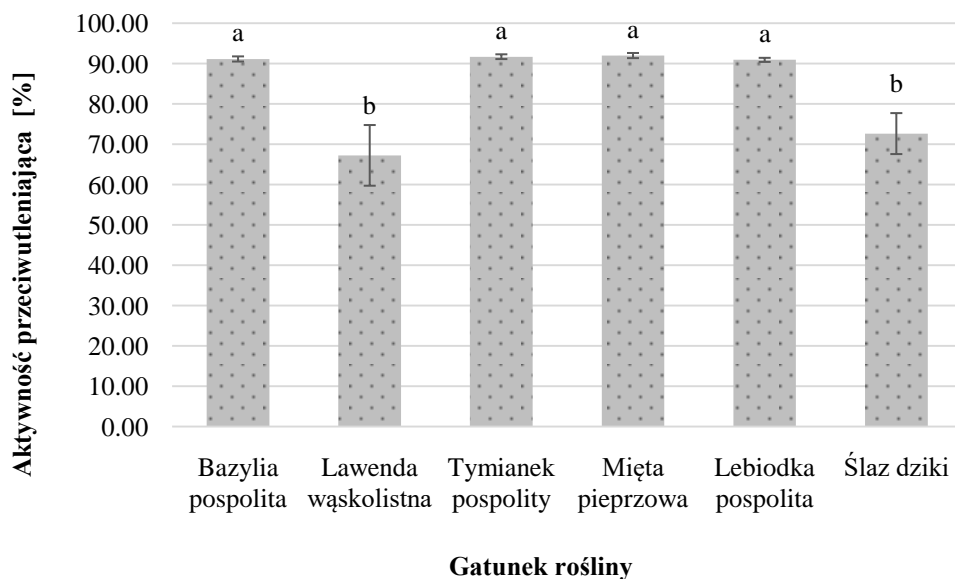
Na rycinie 1 przedstawiono zawartość związków fenolowych w badanych kwiatach roślin zielarskich (bazylija pospolita, lawenda wąskolistna, lebiodka pospolita, mięta pieprzowa, tymianek właściwy, śláz dziki). Zawartość polifenoli mieściła się w granicach 5,54-13,90 mg/g ś. m.. Najwyższą zawartością związków fenolowych charakteryzowały się kwiaty bazylii, lebiodki i tymianku – odpowiednio 13,90 mg/g ś. m., 12,50 mg/g ś. m. i 12,13 mg/g ś. m. (brak statystycznie istotnych różnic). Najmniejszą zawartość tych związków zawierały kwiaty lawendy wąskolistnej oraz ślazu dzikiego – odpowiednio 5,54 mg/g ś. m. oraz 7,60 mg/g ś. m.. Spośród badanych próbek, kwiaty mięty charakteryzowały się średnią zawartością polifenoli – 11,10 mg/g. ś. m, a ich ilość była podobna do zawartości polifenoli w kwiatach mięty i tymianku. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że rośliny zielarskie z rodziny *Lamiaceae* charakteryzowały się wysoką zawartością związków fenolowych. W badaniach przeprowadzonych przez Yoo i in. [2008], w których badano liście wybranych roślin zawartość polifenoli w tymianku, mięcie oraz lawendzie wynosiła odpowiednio około 6,79 mg/g ś. m., 6,38 mg/g ś. m oraz 6,52 mg/g ś. m.. Hinneburg i in. [2006] w swoich badaniach wykazali, że zawartość polifenoli w wysuszonych liściach bazylii wynosi około 147 mg/g s. m..



**Rycina 1.** Zawartość związków fenolowych w kwiatach wybranych roślin zielarskich. Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha=0.05$ .

Badania Uribe i in. [2016] wykazały, że zawartość polifenoli w świeżych liściach mięty pieprzowej wynosi około 12,43 mg/g s. m.. Natomiast w badaniach przeprowadzonych przez Benabdallah i in. [2016], wykazano że w ziele mięty pieprzowej zawartość polifenoli wynosi 31,40 mg/g s. m. W badaniach przeprowadzonych przez Yang i in. [2016] na różnych odmianach lebiodki zawartość związków fenolowych wynosiła od 79,5 mg/g s. m. do 147,3 mg/g s. m.. Większość wspomnianych wyżej badań dotyczy zawartość związków fenolowych w liściach, bądź całych ziołach. Analizując dane literaturowe można wywnioskować, że zawartość polifenoli w kwiatach tymianku oraz mięty jest prawie dwukrotnie większa niż w liściach. W przypadku lawendy zawartość polifenoli w kwiatach jest porównywalna do ilości tych związków w liściach [Yoo i in., 2008]. Zawartość polifenoli w lebiodce i bazylii w powyższych badaniach wyrażona jest w przeliczeniu na suchą masę surowca. Dlatego też należy wziąć pod uwagę, że w wyniku utraty przez surowiec znacznej ilości wody, zawartość związków w tej samej ilości surowca jest znacznie większa niż w przypadku świeżego materiału. Różnice zawartości polifenoli w różnych badaniach w mięcie mogą wynikać z faktu, że zawartość tych związków w roślinie wynika z wielu czynników: odmiany, genotypu, warunków środowiska w których roślina była uprawiana.

Rycina 2 przedstawia procentową wartość aktywności przeciwutleniającej w badanych kwiatach roślin zielarskich (bazylija pospolita, lawenda wąskolistna, lebiodka pospolita, mięta pieprzowa, tymianek właściwy, śláz dziki). Aktywność przeciwutleniająca ekstraktów kwiatowych mieściła się w granicach 67,23-91,96%. Najwyższą aktywnością przeciwutleniającą charakteryzowały się kwiaty mięty, tymianku, bazylii oraz lebiodki – odpowiednio 91,96%, 91,68%, 91,12% oraz 90,89% (brak statystycznie istotnych różnic).



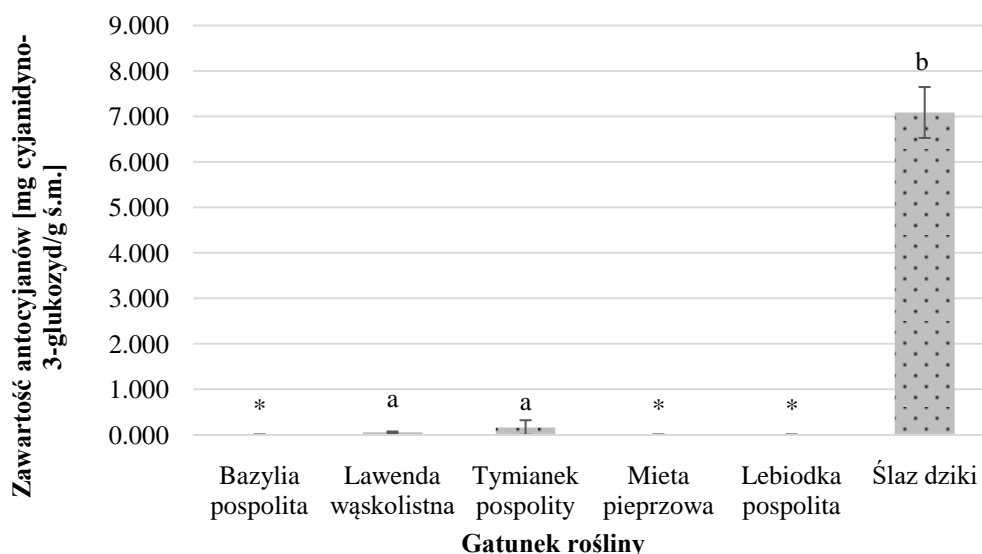
**Rycina 2.** Aktywność przeciwutleniająca kwiatów wybranych gatunków roślin zielarskich. Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha = 0.05$ .

Najmniejszą aktywność przeciwutleniającą wykazano natomiast w ekstraktach kwiatowych ślazu oraz lawendy – odpowiednio 72,63% oraz 67,23%. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że rośliny zielarskie z rodziny *Lamiaceae* charakteryzowały się wysoką aktywnością przeciwutleniającą. Dodatkowo stwierdzono wysoki współczynnik korelacji  $r = 0,95$  (statystycznie istotny) pomiędzy zawartością związków fenolowych i aktywnością przeciwutleniającą badanych roślin. Jest to potwierdzenie badań Zheng i Wang [2001], którzy również stwierdzili wysoki współczynnik korelacji pomiędzy zawartością związków fenolowych i aktywnością przeciwutleniającą. W badaniach przeprowadzonych przez Yoo i in. [2008], w których

badano liście wybranych roślin, aktywność przeciwutleniająca liści tymianku, mięty oraz lawendy wynosiła odpowiednio 74,5%, 64,2%, 63,7%. W przypadku mięty pieprzowej badania przeprowadzone przez Farned i in. [2014] wykazały wartość aktywności przeciwutleniającej liści mięty – 66,98%. Natomiast Uribe i in. [2016] wykazali wyższą od poprzednich wartość aktywności przeciwutleniającej mięty – 83%. Aktywność przeciwutleniająca liści ślazu dzikiego zgodnie z danymi literaturowymi [Nicolai i in., 2016] wynosi około 43,1%. W badaniach przeprowadzonych przez Capecką i in. [2005] aktywność przeciwutleniająca ziela lebiodki wynosiła 92%. Wynika z tego, że aktywność przeciwutleniająca kwiatów tymianku oraz mięty, ślazu jest większa niż liści tych roślin. W przypadku lawendy oraz lebiodki aktywność przeciwutleniająca kwiatów jest porównywalna do tej wartości w liściach. Podobnie jak w przypadku związków fenolowych różnice w aktywności przeciwutleniającej w różnych badaniach w mięty mogą wynikać z faktu, że na tą wartość w roślinie wpływać może przede wszystkim odmiana, genotypu, a także warunki środowiska, w których roślina była uprawiana.

Na Rycinie 3 przedstawiono zawartość antocyjanów w badanych kwiatach roślin zielarskich. Ze względu na to, że w przypadku kwiatów bazylii pospolitej, lebiodki pospolitej oraz mięty pieprzowej, zawartość antocyjanów była poniżej progu oznaczalności, analizie poddano jedynie kwiaty lawendy wąskolistnej, tymianku pospolitego oraz ślazu dzikiego. Zawartość antocyjanów w powyższych kwiatach mieściła się w granicach 0,05-7,09 mg/g *ś. m.*. Kwiaty ślazu - 7,09 mg/g *ś. m.* charakteryzowały się najwyższą zawartością antocyjanów i była ona odpowiednio o 70 i 140 razy większa niż w kwiatach tymianku – 0,16 mg/g *ś. m.* oraz lawendy - 0,05 mg/g *ś. m.* (brak statystycznie istotnych różnic). W przypadku tymianku i lawendy, ze względu na drobne kwiaty, podczas przeprowadzanej analizy oprócz kwiatów w próbkach mogły znaleźć się, także niewielkie ilości innych części roślin, co w pewnym stopniu mogło zaniżyć wynik. W badaniach przeprowadzonych przez Mohajer i in. [2016] zawartość antocyjanów w ślazi dzikim była niższa niż w badanym materiale roślinnym i wynosiła 3,784 mMol/g *s. m.*





**Rycina 3.** Zawartość antocyjanów w kwiatach wybranych roślin zielarskich. Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy  $\alpha=0.05$ . \*zawartość antocyjanów w próbce poniżej progu oznaczalności.

### Podsumowanie

Kwiaty gatunków roślin z rodziny *Lamiaceae* charakteryzują się wysoką aktywnością przeciwutleniającą oraz są bogatym źródłem związków fenolowych. Na podstawie uzyskanych wyników oraz dostępnej literatury można stwierdzić, że kwiaty tymianku pospolitego i mięty pieprzowej zawierają znacznie więcej związków fenolowych oraz charakteryzują się większą aktywnością przeciwutleniającą niż liście tych roślin. Pod względem wartości prozdrowotnej mogą one stanowić alternatywę dla powszechnie spożywanego surowca zielarskiego, takich jak całe ziele oraz liście. W kwiatach pozostałych badanych roślin wartości te były porównywalne do innych organów roślinnych.

### Literatura

1. AOAC Official Method 2005.02. Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines - pH Differential Method.
2. Benabdallah A., Rahmoune Ch., Boumendjel M., Aissi O., Messaoud Ch. Total phenolic content and antioxidant activity of six wild *Mentha* species (*Lamiaceae*)

- from northeast of Algeria, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2016, 6(9), 760-766.
3. Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 1995, 28, 25-30.
  4. Capecka E., Mareczek A., Leja M. Antioxidant activity of fresh and dry herbs of some *Lamiaceae species*. *Food Chemistry*, 2005, 93(2), 223-226.
  5. Farnad N., Heidari, R., Aslanipour, B. Phenolic composition and comparison of antioxidant activity of alcoholic extracts of peppermint (*Mentha piperita*). *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2014, 8, 113–121.
  6. Grzeszczuk M., Kawecka A. Kwiaty jadalne – właściwości zdrowotne i wykorzystanie kulinarne. *Panacea*, 2010, 1(30), 21-23.
  7. Hinneburg I., Damien Dorman H. J., Hiltunen R. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and species. *Food Chemistry*, 2006, 97, 122-129.
  8. K. M. Yoo., C.H. Lee, H. Lee, B. Moon, C. Y. Lee. Relative antioxidant and cytoprotective activities of common herbs. *Food Chemistry*, 2008, 106, 929-936.
  9. Mlcek J., Rop O. Fresh edible flowers of ornamental plants – A new source of nutraceutical foods. *Trends in Food Science & Technology*, 2011, 22, 561-569.
  10. Mohajer S., Mat Taha R., Bin Ramli R., Mohajer M. Phytochemical constituents and radical scavenging properties of *Borago officinalis* and *Malva sylvestris*. *Industrial Crops and Products*, 2016, 94, 673-681.
  11. Nicolai M., Pereira P., Vitor R. F., Pinto Reis C., Roberto A., Rijo P. Antioxidant activity and rosmarinic acid content of ultrasound-assisted ethanolic extract of medicinal plants. *Measurement*, 2016, 89, 328-332.
  12. Pires T.C.S.P., Dias M.I., Barros L., Calheta R.C., Alves M.J., Oliveira M.B.P.P., Santos-Buelga C., Ferreira I.C.F.R. Edible flowers as sources of phenolic compounds with bioactive potential. *Food Research International*, 2018, 105, 580-588.
  13. Rop O., Mlcek J., Jurikova T., Neugubauerova J., Vabkova J. Edible Flowers – A new promising source of mineral elements in human nutrition. *Molecules*, 2012, 17, 6672-6683.
  14. Skrajka M.N. Phenolic compounds and antioxidant activity of edible flowers. *Journal of Education, Health and Sport*, 2017, 7(8), 946-956.
  15. Slinkard K., Singleton V. L. Total phenol analysis: Automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1977, 28, 49-55.

16. Uribe E., Marin D., Vega-Galvez A., Quisoe-Fuentes I., Rodriguez A. Assessment of vacuum-dried peppermint (*Mentha piperita* L.) as a source of natural antioxidants. *Food Chemistry*, 2016, 190, 559-565.
17. Wałęjko A. Kwiaty jadalne – dekoracyjne i pełne wartości odżywczych, w: *Zagadnienia aktualnie poruszane przez młodych naukowców t.2.* (red. M.Kuczera, K. Piech). CreativeTime, Kraków, 2015 122-126.
18. Wojtanowska-Rzytki M. Rola naturalnych antyoksydantów w profilaktyce chorób cywilizacyjnych. *Farmaceutyczny Przegląd Naukowy*, 2009, 1, 23-27.
19. Yang F., Azizi A., Janke S., Schwarz M., Zeller S., Honermeier B. Antioxidant capacity variation in the oregano (*Origanum vulgare* L.) collection of the German National Genebank. *Industrial Crops and Products*, 2016, 92, 19-25.
20. Zheng W., Wang S.Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49, 5165-5170.

## **Rozdział 9**

Paulina Korpak, Wiktor Berski

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

*Kierownik katedry: Prof. dr hab. inż. Halina Gambuś*

### **WPŁYW DODATKU MLEKA SOJOWEGO NA KLEIKOWANIE MIESZANEK BUDYNIOWYCH**

#### **Streszczenie**

Budynie to koncentraty spożywcze cieszące się bardzo dużą popularnością wśród konsumentów ze względu na swoją trwałość, wysokie walory smakowe i łatwość przygotowania. Desery te są tradycyjnie przygotowywane przy użyciu gotowych mieszanek zawierających preparaty skrobiowe, mleka krowiego i sacharozy.

Niektóre nietolerancje pokarmowe wiążą się z eliminacją mleka krowiego z diety, uniemożliwiając jego stosowanie przy produkcji budyniu. Możliwe jest wówczas stosowanie innych rodzajów mleka pochodzenia zwierzęcego, na przykład mleka koziego. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie napoju roślinnego.

W niniejszych badaniach jako środek zastępujący mleko podczas przygotowania budyniu postanowiono wykorzystać napój sojowy, obecnie najczęściej spotykany roślinny zamiennik mleka. Sprawdzone, jak zastąpienie mleka krowiego napojem sojowym wpływa na charakterystykę kleikowania- zarówno budyniu z cukrem, jak i bez cukru.

Rodzaj zastosowanego medium (woda, mleko krowie, napój sojowy) i obecność cukru miały wpływ na charakterystykę kleikowania skrobi w budyniach. Statystycznie istotny wpływ wymienionych czynników odnotowano w przypadku większości analizowanych parametrów kleikowania. Ponadto stwierdzono, że proces żelowania skrobi był również spowolniony w obecności innych substancji, takich jak cukry, lipidy i białka, obecnych w stosowanych mediach.

**Słowa kluczowe:** budynie, mleko krowie, mleko sojowe, charakterystyka kleikowania

## **Wprowadzenie**

Budynie to koncentraty spożywcze powszechnie spożywane przez konsumentów jako deser. Z każdym rokiem zyskują coraz większą popularność ze względu na swoją trwałość, wysokie walory smakowe, a co równie ważne, łatwość w przygotowaniu. Z tego powodu znalazły szerokie zastosowanie w zakresie wykorzystywania zarówno w gospodarstwach domowych, jak i w turystyce [Copeland i in., 2009; Lai i Chao, 2000; Leszczyński, 2004].

Podczas podgrzewania proszku budyniowego w obecności wody lub innego medium zawierającego wodę, nierozpuszczalna w zimnej wodzie skrobia ulega pęcznieniu [Brostoff i Gamlin, 1994; Lai i Chao, 2000; Leszczyński, 2004]. Objętość ziarenek skrobiowych zwiększa się kilkakrotnie w stosunku do ich pierwotnej wielkości. Po osiągnięciu określonej temperatury, zwanej jako temperatura kleikowania, dochodzi do pęknięcia ziarenek, a ich zawartość wydostaje się na zewnątrz, w wyniku czego dochodzi do powstania kleiku skrobiowego będącego mieszaniną napęczniałych ziaren skrobiowych, ich fragmentów oraz polimerów skrobiowych. Parametr ten jest uwarunkowany ilością dostępnej wody oraz pochodzeniem botanicznym skrobi [Copeland i in., 2009]. Następnie podczas chłodzenia kleiku dochodzi do żelowania, w wyniku czego dochodzi do powstania struktury gotowego do spożycia budyniu.

W celu polepszenia wartości organoleptycznych budyniu zwykle dodaje się do niego sacharozę. Składnik ten wywiera wpływ zarówno na proces kleikowania, jak i na właściwości powstałego żelu [Berski i Gambuś, 2014]

Tradycyjnie taki deser przygotowywany jest przy użyciu mleka krowiego [Berski i Gambuś, 2013], co zwiększa jego wartość odżywczą ze względu na bogactwo białka, zawierającego aminokwasy egzogenne i lekkostrawnego tłuszczu. Niestety istnieje spora grupa ludzi, którzy z różnych względów nie tolerują mleka krowiego i mogą być pozbawieni przyjemności spożywania deserów przygotowywanych w ten sposób [Dłużewska i in., 2003]. Mowa tu głównie o nietolerancji laktozy i alergii na białka mleka krowiego. Chorzy po spożyciu mleka bądź produktów, które posiadają je w składzie, doświadczają nieprzyjemnych objawów, wynikających głównie z zaburzenia pracy układu pokarmowego i immunologicznego. Rozwiązaniem problemu nietolerancji mleka krowiego może być zastąpienie go inną ciecżą o podobnych właściwościach. Przykładem może być inne mleko pochodzenia zwierzęcego, na przykład mleko kozie, które nie zawiera głównych składników alergizujących mleka krowiego- kazeiny i laktozy. Nie jest ono jednak powszechnie dostępne i uznane, tak jak napój sojowy, który (wśród dostępnych na rynku roślinnych zamienników mleka krowiego) jest najbardziej

przybliżony do niego pod względem składu chemicznego cech charakterystycznych [Dłużewska i in., 2003]. Dlatego też, sensowne wydaje się być zastąpienie mleka krowiego innym ośrodkiem o zbliżonych właściwościach, jak np. napój sojowy.

Do cenionych właściwości upodabniających napój sojowy do mleka krowiego należą zdolność do spieniania i koagulacji. Zdolność do spieniania jest wykorzystywana między innymi do wytwarzania bezlaktozowych kaw (np. latte, gdzie mleko przed wlaniem do niego kawy musi być spienione), zdolność koagulacji natomiast w przemyśle spożywczym znalazła zastosowanie w produkcji twarożku sojowego - tofu.

Celem przeprowadzonych badań było dokonanie oceny kleikowania skrobi w dostępnych na rynku, popularnych mieszankach budyniowych. Budynie przygotowano według sugestii producenta, przy użyciu wody, mleka krowiego oraz napoju sojowego. Ponadto analizowano również wpływ cukru (sacharozy) na przebieg kleikowania skrobi zawartej w koncentracie.

### **Materiały i metody**

Do badań wykorzystano gotowe mieszanki budyniowe o smaku śmietankowym, wyprodukowane przez jednego producenta. Jako ośrodek, w którym będzie zachodziło kleikowanie wykorzystano tak jak mleko krowie (o zawartości tłuszczu 3,2%) i napój sojowy. Wszystkie materiały wykorzystane do badań zostały zakupione w krakowskim supermarkecie. Jako próbę odniesienia wykorzystano budynie sporządzone w wodzie.

Charakterystykę kleikowania koncentratów budyniowych wykonano przy użyciu urządzenia MicroVisco Analyzer (Brabender, Niemcy). Probki były przygotowane w następujący sposób: 7,8 g mieszanki budyniowej w proszku, 4 g cukru (lub bez) i płyn bazowy (woda / mleko krowie / napój sojowy) mieszano razem w celu uzyskania całkowitej masy 100 g. Próbkę ogrzewano od temperatury 25 ° C do temperatury 95 ° C (etap ogrzewania), a następnie przetrzymywano przez 10 minut (I etap przytrzymania), a następnie ochłodzono do 25 ° C (etap chłodzenia) i utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 10 minut (II etap przytrzymania). Szybkość ogrzewania i chłodzenia została ustalona na 4,5°C / min, pojemnik pomiarowy urządzenia obracał się z prędkością 150 minut<sup>-1</sup> [Berski, Gambuś, 2013]. Badania wykonano w pięciu powtórzeniach.

Aby określić stabilność lepkości przygotowanego kleiku wyznaczono parametr HPS (Hot Paste Stability) [Kiribuchi-Otobe i in., 2001], oraz HPSI (Hot Paste Stability Index) [Berski i Ziobro, 2018]. Właściwości powstającego żelu (czas i temperaturę żelowania skrobi) określono wykorzystując do tego celu analizę pierwszej pochodnej krzywej kleikowania.

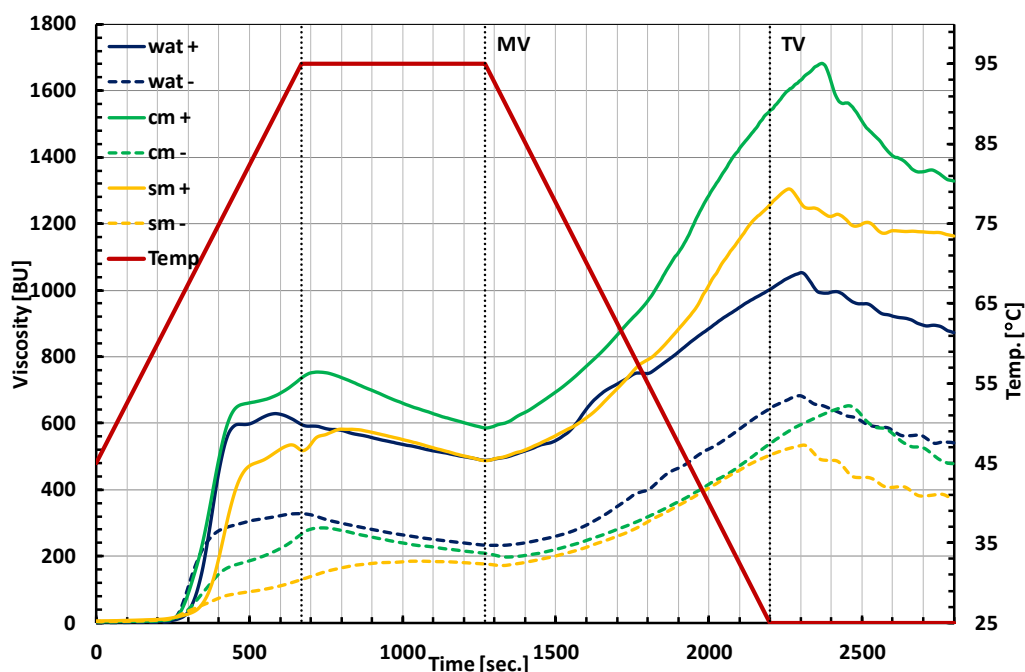
W opisie tabel i wykresów wykorzystano następujące skróty: budyń w proszku zawieszony w wodzie jest oznaczony jako „wat”, w mleku krowim „cm”, napoju sojowym „sm”. Próbkę oznaczoną jako „+” zawierają cukier, „-” nie zawierają cukru.

Analizę statystyczną wyników wykonano za pomocą programu Statistica ver. 12 (StatSoft Tulsa, USA). Do określenia różnic pomiędzy średnimi posłużono się testem HSD (poziom istotności 0,05).

## Wyniki

Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabelach (1-2) oraz na rycinie 1.

### Charakterystyka kleikowania budyniów



**Rycina 1.** Przebieg kleikowania badanych zawiesin.

Budyń w proszku zawieszony w wodzie jest oznaczony jako „wat”, w mleku krowim „cm”, napoju sojowym „sm”. Próbkę oznaczoną jako „+” zawierają cukier, „-” nie zawierają cukru

W przypadku parametru PT, czyli temperatury kleikowania, nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy budyniami przygotowanymi z cukrem i bez cukru (Tabela 1). Temperatury wahały się w zakresie od 66 °C (mleko krowie bez cukru) do 67,5 °C (woda bez cukru). Niewielkie różnice zaobserwowano w przypadku użycia różnych płynów bazowych. Największą średnią temperaturę (67,4 °C) osiągnął kleik przygotowany na bazie wody, natomiast najmniejszą (66,3 °C) przygotowany z użyciem

mleka krowiego (Tabela 1). Obniżenie temperatury kleikowania wraz z zastąpieniem wody innym medium oraz pojawieniem się w układzie sacharozy można wytłumaczyć wcześniejszym odnotowaniem wzrostu lepkości na skutek większego oporu stawianego przez napęczniałe składniki zawiesiny [Berski i Gambuś, 2013; Berski i Gambuś, 2014].

**Tabela 1.** Wybrane parametry charakterystyki kleikowania zawiesin budyniowych.

Medium	Cukier	PT	PV <sub>t</sub>	PV	MV	FV	BD%	SB%	HPSI	HPS
		[°C]	[s]	[AU]			[%]		[s]	
cm	+	66,6 <sup>ab</sup>	722 <sup>c</sup>	759 <sup>e</sup>	587 <sup>d</sup>	1321 <sup>e</sup>	22,6 <sup>bc</sup>	47,2 <sup>ab</sup>	88,0 <sup>ab</sup>	750 <sup>b</sup>
	-	66,0 <sup>a</sup>	728 <sup>d</sup>	289 <sup>b</sup>	210 <sup>b</sup>	479 <sup>ab</sup>	27,4 <sup>cd</sup>	49,7 <sup>b</sup>	84,5 <sup>a</sup>	457 <sup>a</sup>
sm	+	66,4 <sup>ab</sup>	800 <sup>e</sup>	588 <sup>c</sup>	485 <sup>c</sup>	1165 <sup>d</sup>	17,4 <sup>b</sup>	54,0 <sup>b</sup>	92,0 <sup>b</sup>	772 <sup>b</sup>
	-	66,9 <sup>ab</sup>	1028 <sup>f</sup>	187 <sup>a</sup>	178 <sup>a</sup>	366 <sup>a</sup>	4,6 <sup>a</sup>	37,2 <sup>a</sup>	98,1 <sup>c</sup>	543 <sup>a</sup>
wat	+	67,2 <sup>ab</sup>	583 <sup>a</sup>	633 <sup>d</sup>	488 <sup>c</sup>	869 <sup>c</sup>	22,9 <sup>bcd</sup>	38,1 <sup>a</sup>	87,3 <sup>ab</sup>	763 <sup>b</sup>
	-	67,5 <sup>b</sup>	665 <sup>b</sup>	323 <sup>b</sup>	229 <sup>b</sup>	510 <sup>b</sup>	29,1 <sup>d</sup>	45,1 <sup>ab</sup>	85,1 <sup>a</sup>	680 <sup>b</sup>
cm		66,3 <sup>a</sup>	725 <sup>b</sup>	524 <sup>b</sup>	398 <sup>c</sup>	900 <sup>b</sup>	25,0 <sup>b</sup>	48,5 <sup>b</sup>	86,2 <sup>a</sup>	603 <sup>a</sup>
sm		66,6 <sup>ab</sup>	891 <sup>c</sup>	427 <sup>a</sup>	362 <sup>b</sup>	845 <sup>b</sup>	12,3 <sup>a</sup>	47,3 <sup>ab</sup>	94,5 <sup>b</sup>	680 <sup>b</sup>
wat		67,4 <sup>b</sup>	632 <sup>a</sup>	447 <sup>a</sup>	332 <sup>a</sup>	654 <sup>a</sup>	26,6 <sup>b</sup>	42,3 <sup>a</sup>	86,0 <sup>a</sup>	713 <sup>b</sup>
	+	66,7 <sup>a</sup>	716 <sup>a</sup>	663 <sup>b</sup>	524 <sup>b</sup>	1150 <sup>b</sup>	20,7 <sup>a</sup>	47,5 <sup>a</sup>	89,3 <sup>a</sup>	761 <sup>b</sup>
	-	66,8 <sup>a</sup>	779 <sup>b</sup>	276 <sup>a</sup>	209 <sup>a</sup>	462 <sup>a</sup>	22,3 <sup>a</sup>	44,8 <sup>a</sup>	88,1 <sup>a</sup>	562 <sup>a</sup>

Wartości w sekcji kolumny oznaczone tym samym indeksem górnym nie są statystycznie różne ( $\alpha = 0,05$ ). Budyń w proszku zawieszony w wodzie jest oznaczony jako „wat”, w mleku krowim „cm”, napoju sojowym „sm”. Próbkę oznaczoną jako „+” zawierają cukier, „-” nie zawierają cukru. PT - temperatura kleikowania, PV<sub>t</sub> – czas potrzebny do osiągnięcia lepkości maksymalnej PV – lepkość maksymalna, MV - minimalna lepkość (lepkość po przetrzymaniu próbki w temperaturze 95°C), TV - lepkość po ochłodzeniu do temperatury końcowej.  $BD\% = ((PV - MV) / PV) * 100$  i  $SB\% = ((TV - MV) / TV) * 100$ .

Obserwując parametr PV<sub>t</sub> (czas potrzebny do osiągnięcia lepkości maksymalnej) można zauważyć, iż dodatek cukru miał istotny statystycznie wpływ na uzyskane wyniki. W przypadku kleików przygotowanych przy użyciu sacharozy, czas był średnio o 63s krótszy niż w przypadku kleików przygotowanych bez tego środka słodzącego. Różnice zaobserwowano również w zależności od użycia płynu bazowego. Czas potrzebny do osiągnięcia lepkości maksymalnej wahał się w przedziale od 583s dla wody z cukrem do 1028s dla napoju sojowego bez cukru. Analizując wartości średnie, najmniejszym czasem (632s) charakteryzowały się kleiki na bazie wody, a największym (891s) kleiki na bazie napoju sojowego. Jak można zauważyć wartość PV<sub>t</sub> była silnie uzależniona zarówno obecności cukru, jak i od rodzaju zastosowanego medium (woda, mleko krowie, napój sojowy). Obecność innych składników (cukry, białka, sole mineralne) opóźniało pęcznienie ziarenek skrobiowych, co w konsekwencji przyczyniało się do późniejszego



wystąpienia lepkości maksymalnej. Zjawisko to może być częściowo tłumaczone mniejszą ilością wody dostępnej w układzie dla kleikującej skrobi, jednakże obecność cukrów przyspiesza osiągnięcie tego punktu wraz z jednoczesnym stabilizowaniem napęczniałych ziarenek skrobiowych, co w konsekwencji prowadzi do wcześniejszego osiągnięcia wyższego maksimum lepkości [Berski i Ziobro, 2018]. Podobnie w przypadku parametru PV (lepkości maksymalnej) stwierdzono statystycznie istotne różnice w zależności od dodatku sacharozy i zmiany rodzaju płynu bazowego.

Lepkość maksymalna (PV) wahała się od wartości 187AU dla mleka sojowego bez cukru, do wartości 759AU dla mleka krowiego z cukrem. Analizując średnie wartości, najmniejszy wynik (427AU) uzyskały kleiki przygotowane na bazie napoju sojowego, a największy (524AU) kleiki na bazie mleka krowiego. Obecność cukru wydaje się stabilizować pęczniejące ziarenka skrobiowe, co pozwala na osiągnięcie wyższej lepkości maksymalnej, jak i innych wskaźników lepkości [Berski i Ziobro, 2018]

Zaobserwowano spore różnice w wartościach parametru MV (lepkość minimalna) (Tabela 1) w budyniach słodzonych i niesłodzonych. Także rodzaj płynu użytego do produkcji budyniu wpływał na uzyskane wyniki. Najmniejszą minimalną lepkość (178AU) uzyskały kleiki na bazie mleka sojowego bez cukru, a największą (587AU) budynie na bazie mleka krowiego z cukrem. Średnie wartości dla kleików przyrządzonych na bazie wody wyniosły 332AU, dla kleików na bazie napoju sojowego 362AU, a dla kleików na bazie mleka krowiego 398AU. Średnia wartość dla budyni z cukrem wyniosła 524AU, a dla budyniu bez cukru 209AU (różnica 315AU).

W przypadku parametru FV (lepkość po ochłodzeniu do temperatury końcowej) tak jak w trzech poprzednich przypadkach zaobserwowano statystycznie istotne różnice zarówno w rodzaju użytej bazy, jak i dodatku sacharozy. Najmniejszą wartością (366AU) charakteryzowały się budynie na bazie mleka sojowego bez cukru, a największą (1321AU) napoje na bazie mleka krowiego z cukrem. Analizując średnie wartości najmniejszy wynik (654AU) osiągnęły budynie na bazie wody, średnią wartość (845AU) budynie na bazie mleka sojowego, natomiast największą wartością (900AU) charakteryzowały się kleiki na bazie mleka krowiego. Budynie z cukrem osiągnęły średni wynik 1150AU, natomiast budynie bez cukru 462AU, co wyraźnie wskazuje na wpływ obecności cukru na właściwości kleików. Najniższą lepkość po ochłodzeniu do temperatury końcowej zmierzono w przypadku kleików sporządzonych z wykorzystaniem napoju sojowego, a najwyższą w przypadku zastosowania wody bez cukru.

Parametr BD%  $((PV-MV/PV)*100)$  określa stabilność otrzymanego kleiku na działanie (integralność ziarenek skrobiowych) na działanie sił ścinających i wysokiej

temperatury. Jak można zauważyć rodzaj użytego medium miał wpływ na jego wartość, natomiast dodatek sacharozy lub jej brak już takiego wpływu nie miał (taką zależność zaobserwowano jedynie w przypadku mleka sojowego). Najmniejszą wartość (4,6%) odnotowano w przypadku kleiku sporządzonego przy użyciu napoju sojowego bez cukru, a największą (29,1%) – najmniej stabilny termicznie kleik - zaobserwowano w przypadku kleiku sporządzonego w wodzie.

Co jest ciekawe wartość BD% była zbliżona w przypadku zastosowania mleka krowiego i wody (odpowiednio 25,0 i 26,6%), i była zdecydowanie niższa w przypadku zastosowania napoju sojowego (12,3%), co wskazuje na największą odporność ziaren skrobiowych skleikowanych w napoju sojowym. Biorąc jednak pod uwagę również sam parametr BD [PV-MV], stwierdzono zależność otrzymaną dla kleików otrzymanych z mleka krowiego bez cukru z wodą bez cukru. Zaobserwowano, tak jak w poprzednim przypadku, pewną prawidłowość. Napój sojowy uplasował się na najniższym miejscu, a najbogatsze w składniki odżywcze mleko na najwyższym miejscu.

Uważa się, że parametr SB określa podatność kleiku na retrogradację. Analizując wpływ dodatku sacharozy na wartość SB%  $[(FV-MV/FV)*100]$  nie zaobserwowano statystycznie istotnej różnicy. Zaobserwowano natomiast różnice występujące w zależności od rodzaju użytego medium. Najmniejszy wynik (37,2%) zmierzono badając kleik na bazie mleka sojowego bez cukru. Największy (54%) zaobserwowano w przypadku napoju na bazie mleka sojowego z cukrem.

Analizując średnie wartości, najmniejszy wynik (42,3%) zanotowano w przypadku kleiku na bazie wody, średni (47,3%) dla budyni na bazie napoju sojowego, a największy (48,5%) zaobserwowano w kleikach, w których jako medium wykorzystano mleko krowie. Obserwowane wyniki pozwalają stwierdzić, iż w najmniejszym stopniu retrogradacji będzie podlegać kleik/żel wodny, a w największym sporządzony na mleku krowim. Według Berskiego i Ziobry [2018] obecność cukrów zmniejsza zakres retrogradacji, ale może się przyczyniać do zwiększenia szybkości z jaką zachodzi ten proces.

Innymi parametrami określającymi stabilność termiczną gorącego kleiku są HPS i HPSI. Jak można zauważyć (tabela 3) istnieje wysoce istotna ujemna korelacja pomiędzy parametrem BD% a HPSI. Obserwując parametr HPSI stwierdzono, iż istotne statystycznie różnice występują w przypadku zmiany płynu bazowego (najbardziej stabilny okazał się kleik sporządzonymi w napoju sojowym); nie odnotowano ich jednak analizując dodatek cukru. Najmniejszą wartość (84,5%) stwierdzono w przypadku kleików przygotowanych na bazie mleka krowiego bez cukru, a największą (98,1%) dla budyniu sporządzonego z mleka sojowego bez cukru. Średnim wynikiem dla kleików

sporządzonych z mleka krowiego była wartość 86,2%, dla budyni na bazie wody 86%, a dla mleka sojowego 94,5%.

Dla budyni z cukrem średnia wartość HPSI wynosiła 89,3%, a dla kleików bez cukru 88,1% (różnica 1,2%). Najwyższy HPSI otrzymał napój sojowy bez cukru, była to wartość 98,1%. Jest ona kolejnym dowodem na to, iż napój sojowy używany do przygotowania mieszanek budyniowych może z powodzeniem zastępować mleko krowie. Nie zaobserwowano istotnej korelacji pomiędzy parametrami HPI i HPSI (tabela 3).

Analizując średnie wartości parametru HPS zaobserwowano statystycznie istotny wpływ zarówno rodzaju zastosowanego ośrodka, jak i dodatku cukru (Tabela 1) na stabilność termiczna analizowanych kleików. Najmniejszą wartość (457s) stwierdzono dla kleików na bazie mleka krowiego bez cukru, a największą (772s) dla budyni na bazie mleka sojowego z cukrem. Dla kleików sporządzonych na bazie mleka krowiego stwierdzono czas równy 603s, dla budyni na bazie napoju sojowego 680s, a dla kleików na bazie wody 713s. Średnia wartość dla kleików z cukrem wyniosła 761s, a dla kleików bez cukru 562s (różnica 199s).

Podsumowując to zagadnienie, kleiki przygotowane na bazie wody bez cukru charakteryzowały się mniejszym spadkiem lepkości osiągniętym po pierwszym maksimum, a wartość drugiego maksimum lepkości była dość niska.

Największą lepkość zaobserwowano w przypadku budyniu przygotowanego na bazie mleka krowiego z dodatkiem cukru (tabela 1, ryc.1). W porównaniu do pozostałych krzywych, oba maksima były największe, zaobserwowano również wyraźny spadek lepkości w fazie przetrzymywania temperatury 95 °C (etapie ogrzewania).

Spośród budyniów z cukrem najkorzystniej przedstawia się wykres kleiku przygotowanego przy użyciu napoju sojowego, z uwagi na dość wysoką i stabilną lepkość osiągniętą po schłodzeniu do 25°C.

W przypadku budyniów przygotowanych bez użycia cukru najniższe temperatury kleikowania stwierdzono dla budyniów przyrządzonych na bazie napoju sojowego, a najwyższe w przypadku budyniów na mleku krowim. Uzyskane wyniki były zgodne z danymi podanymi w innej publikacji. Berski i Gambuś [2014] podają, iż: dla mleka maksimum temperatury osiągniętej lepkości jest wyższe niż dla wody. Stwierdzono również, że rodzaj białek zastosowanych w substancji będącej medium ma znaczący wpływ na przebieg kleikowania skrobi. Wartość kleikowania jest ściśle skorelowana z zawartością suchej masy i lipidów, dlatego najwyższe wyniki uzyskano stosując mleko krowie, bogate w węglowodany i tłuszcze (Rycina 1).

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono również, iż w fazie BD (break down) zaobserwowano wyraźny spadek lepkości kleików. Wyniki te interpretowane są odpornością ziarenek skrobi na wysoką temperaturę i siły ścinające. W cytowanych wcześniej badaniach [Berski i Gambuś, 2013; Berski i Gambuś, 2014], tak jak w tym przypadku, nie zaobserwowano wpływu mleka na ten parametr. Część autorów jest zdania, iż obecność mleka wpływa stabilizująco na utrzymanie lepkości w porównaniu do próbek sporządzonych w wodzie. Nie znalazło to jednak potwierdzenia w tym badaniu.

Analizując przedstawioną powyżej rycinę (ryc. 1) zaobserwowano wzrost lepkości mający miejsce podczas chłodzenia kleików. Podejrzewa się, iż wynika on ze skłonności skrobi do retrogradacji. Również zastosowanie mleka zamiast wody ma wpływ na ten parametr- wynika to z obecności w tym medium białek, węglowodanów i lipidów. Stwierdzono również, że składniki zawarte w napoju sojowym opóźniają pęcznienie ziarenek skrobiowych (najwyższa wartość PVt oraz najniższa PV- tabela 1) i utrudniają wytworzenie żelu (najniższa temperatura żelowania – tabela 2). Istotnym wydaje się fakt, iż do sporządzenia kleików wykorzystano mleko pełne, które w swoim składzie zawiera 3,2g tłuszczu na 100 ml. Z kolei napój sojowy użyty do wykonania kleików zawierał 1,8g tłuszczu na 100 ml produktu. Biorąc pod uwagę zawartość lipidów w wyżej wymienionych mediach stwierdzono, iż uzyskany wykres kleikowania jest zgodny z oczekiwanym.

Zawartość białka natomiast w obu płynach jest podobna- w mleku krowim wynosi ona 3,5g na 100 ml, natomiast w napoju sojowym 3g. Podejrzewa się zatem, iż ten parametr nie miał aż tak istotnego wpływu na uzyskane wyniki jak poziom lipidów.

Wyniki pozwoliły stwierdzić, iż dla wszystkich analizowanych parametrów przynajmniej w jednym przypadku (rodzaj zastosowanego medium/ zawartość sacharozy) wystąpiły istotne różnice.

### ***Czas i temperatura żelowania***

Wraz z chłodzeniem kleiku skrobiowego dochodzi do tworzenia struktury żelu. Określenie parametrów, w jakich dochodzi do tego zjawiska jest możliwe przy wykorzystaniu pierwszej pochodnej krzywej kleikowania [Lai i Chao, 2000]. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 2. Obydwie cechy są ze sobą istotnie ujemnie skorelowane (tabela 3).

Jak można zauważyć obecność innych substancji poza skrobią (cukry, białka, sole mineralne), prowadziło do opóźnienia powstania żelu, a więc powstawał on w niższej temperaturze.

Analizując czas żelowania kleików na bazie mleka krowiego stwierdzono, iż dodatek sacharozy miał na niego istotny statystycznie wpływ. Dla budyni bez dodatku sacharozy wyniósł on 680s, natomiast dla kleików z dodatkiem cukru stwierdzono wartość 868s.

Dla budyni na bazie mleka sojowego nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic. Czas żelowania kleików bez dodatku sacharozy wyniósł 792s, natomiast dla budyni z dodatkiem cukru 745s. Dla kleików, których medium była woda, również nie stwierdzono statystycznych istotnie różnic. Dla budyni bez cukru zanotowano czas żelowania o długości 495s, a dla kleiku z dodatkiem sacharozy czas równy 625s.

Stwierdzono, iż dodatek sacharozy miał istotny statystycznie wpływ na czas żelowania. Rodzaj podłoża również wpływał na ostateczne wyniki (Tabela 2, Rycina 2).

**Tabela 2.** Czas i temperatura żelowania zawiesin budyniowych.

Medium	Cukier	Czas żelowania	Temp żelowania
		[s]	[°C]
cm	+	868c	39,7a
	-	680a	52,2b
sm	+	745c	42,9a
	-	792c	42,0a
wat	+	625a	54,0b
	-	495a	71,5c
cm		774b	46,0b
sm		773b	42,4a
wat		573a	61,0c
	+	746b	45,9a
	-	676a	53,2b

Badając temperaturę żelowania kleików z mleka krowiego stwierdzono, iż dodatek sacharozy miał na nią statystycznie istotny wpływ. Dla budyni bez sacharozy średnia temperatura wyniosła 52,2° C, natomiast dla kleików z dodatkiem cukru 39,7° C.

Z kolei w przypadku budyni sporządzonych z napoju sojowego, nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu czynnika słodzącego na temperaturę żelowania. W budyniach bez cukru wyniosła ona 42° C, a z cukrem 42,9.

Statystycznie istotne różnice miały natomiast miejsce w przypadku budyni przygotowanych na bazie wody. Kleiki bez cukru osiągnęły średnią temperaturę o wysokości 71,5° C, z cukrem natomiast 54° C.

Tak jak w przypadku czasu żelowania wyciągnięto wniosek, iż dodatek sacharozy i rodzaj użytego podłoża miały istotny statystycznie wpływ na uzyskane wyniki.

**Tabela 3.** Matryca korelacji.

	PT	PVt	PV	MV	FV	BD%	SB%	HPSI	HPS	Czas żel.	Temp. żel.
PT	1,000										
PVt	-0,227	1,000									
PV	-0,044	-0,528	1,000								
MV	-0,069	-0,429	0,992**	1,000							
FV	-0,199	-0,320	0,951**	0,966**	1,000						
BD%	0,030	-0,876*	0,260	0,143	0,133	1,000					
SB%	-0,625	-0,149	0,258	0,248	0,447	0,402	1,000				
HPSI	0,010	0,877*	-0,239	-0,120	-0,089	-0,990**	-0,334	1,000			
HPS	0,399	-0,438	0,823*	0,832*	0,788	0,123	0,105	-0,047	1,000		
Czas żel.	-0,555	0,533	0,330	0,406	0,479	-0,570	0,106	0,540	0,019	1,000	
Temp. żel.	0,589	-0,536	-0,330	-0,421	-0,474	0,640	-0,102	-0,609	-0,050	-0,966**	1,000

Korelacja istotna przy poziomie istotności  $\alpha=0,05$ ,  $\alpha=0,01$ . Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 1.

## Wnioski

Zarówno rodzaj zastosowanego medium (woda, mleko krowie, napój sojowy), jak i obecność cukru miały wpływ na charakterystykę kleikowania skrobi w budyniach. Statystycznie istotny wpływ wymienionych czynników odnotowano w przypadku większości analizowanych parametrów kleikowania.

Szybkość pęcznienia granulek skrobi była największa w czystej wodzie, o czym świadczy najniższa temperatura kleikowania. Obecność jakichkolwiek innych składników (cukrów, tłuszczów lub białek) obniżała ją. Pęcznienie ziarenek skrobi w mleku sojowym było wolniejsze niż w mleku krowim. Wysoką ujemną korelację zaobserwowano pomiędzy współczynnikiem stabilności kleiku (HPSI) i obserwowanym spadkiem lepkości maksymalnej (BD%).

Czas i temperatura żelowania były również spowolnione w obecności substancji, takich jak cukry, lipidy i białka, zawartych w badanych mediach. Obecność sacharozy, tak jak i rodzaj medium, miała statystycznie istotny wpływ na czas i temperaturę żelowania skrobi w budyniach.

Podsumowując, można stwierdzić, iż napój sojowy może z powodzeniem zastępować mleko krowie przy produkcji deserów skrobiowych, takich jak budynie, co jest szczególnie ważne ze względu na wzrost liczby osób, które z różnych powodów decydują się na eliminację ze swojej diety mleka krowiego.

### **Literatura**

1. Berski W., Gambuś H. Charakterystyka kleikowania wodnych i mlecznych zawiesin z mąki owsianej oraz wybrane parametry tekstury otrzymanych z nich żeli. *Acta Agrophysica*, 2013, 20, 515-528.
2. Berski W., Gambuś H. Reologiczna charakterystyka układów trójskładnikowych: resztkowa mąka owsiana - sacharoza - woda. *Acta Agrophysica*, 2014, 21, 5-16.
3. Berski W., Ziobro R. Pasting and gel characteristics of normal and waxy maize starch in glucose syrup solutions. *Journal of Cereal Science*, 2018, 79, 253-258.
4. Brostoff J., Gamlin L. *Alergia i nietolerancja pokarmowa*. Kraków. Wydawnictwo Litera, 1994.
5. Copeland L., Blazek J., Salman H., Tang MC. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23. 9<sup>th</sup> International Hydrocolloids Conference: 1527-1534.
6. Dłużewska E., Żuk A., Leszczyński K. Technological aspects of obtaining sterilised soy puddings. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2003, 12, 29-33.
7. Feyerer G. *Alergia na mleko*. Warszawa, Wydawnictwo AWM, 2006.
8. Kiribuchi-Otobe C., Yanagisawa T., Yoshida H. Genetic Analysis and Some Properties of Starch in Waxy Mutant Wheat. Tanikei A6599-4. *Breeding Science*, 2006, 51, 241-245.
9. Lai L. S., Chao S. J. 2000. Effects of Salts on the Thermal Reversibility of Starch and Hsian-tsoa (*Mesona procumbens* Hemsl) Leaf Gum Mixed System. *Journal of Food Science*, 2000, 65, 954-959.
10. Leszczyński W. Skrobia – surowiec przemysłowy, budowa i właściwości. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 2004, 500:69-98.
11. Lewandowicz G., Wronkowska M., Sadowska J., Soral-Śmietana M., Błaszczak W., Walkowski A. Influence of potato starch oxidation on texture, and rheological behaviour of some sweet desserts. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2003, 12, 31-36.

## Rozdział 10

Białek Paulina, Bernaś Emilia

*Katedra Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie*

*Kierownik katedry: dr hab. inż. Piotr Gębczyński, prof. UR*

### **OCENA POSTAW ORAZ ZACHOWAŃ UCZNIÓW I STUDENTÓW KRAKOWSKICH UCZELNI WOBEC FAŁSZOWANIA ŻYWNOSCI POCHODZENIA ROŚLINNEGO**

#### **Streszczenie**

W pracy oceniono postawy i zachowania konsumentów zróżnicowanych pod względem płci i wieku wobec fałszowania żywności pochodzenia roślinnego. Badanie wykonano w oparciu o ankietę przeprowadzoną na grupie 82 osób w wieku 15-18 lat (50% ankietowanych) i 22-26 lat (50% ankietowanych). W obu grupach wśród ankietowanych 54% stanowiły kobiety, a 46% mężczyźni. Na podstawie badań stwierdzono, że wiedza ankietowanych na temat żywności pochodzenia roślinnego w Polsce jest niedostateczna, bowiem część ankietowanych nie potrafiła poprawnie odróżnić żywności pochodzenia roślinnego od żywności pochodzenia zwierzęcego i grzybowego. Respondenci znali pojęcie „żywność fałszowana”, jednak błędnie je definiowali. Badania wykazały, że część respondentów nie czyta etykiet produktów spożywczych. Ponadto wykazano, że zarówno płeć, jak i wiek ankietowanych miały wpływ na znajomość przez nich zjawiska fałszowania żywności w Polsce.

**Słowa kluczowe:** fałszowanie żywności, prawo żywnościowe, postawy konsumentów

#### **Wprowadzenie**

Współczesny konsument podczas zakupu żywności stoi często przed bardzo trudnym zadaniem związanym z wyborem optymalnego dla siebie produktu wśród bardzo szerokiego asortymentu. W ostatnich latach oprócz wyglądu zewnętrznego dużą uwagę zaczęto zwracać także na skład kupowanych produktów. Jak pokazują badania wiedza przeciętnego konsumenta w tym zakresie jest różna co powoduje, że przy wyborze żywności niejednokrotnie popełniane są błędy. Polegają one głównie na tym, że konsument nie potrafi ocenić, który z produktów będzie odznaczał się lepszą, a który



gorszą jakością. W takich przypadkach najczęściej wybierany jest produkt, który ma bardziej atrakcyjne opakowanie, jest droższy, bowiem w opinii wielu konsumentów jakość żywności jest równa jej cenie. W wielu przypadkach można się także spotkać z sytuacją, w której pomimo tego iż produkt pod względem oznakowania i wyglądu zewnętrznego wydaje się produktem pożądanym dla konsumenta, okazuje się być zafałszowany. Zafałszowanie takie jest praktycznie niemożliwe do stwierdzenia w sklepie, gdyż często do zidentyfikowania wymagane jest przeprowadzenie szeregu badań [Śmiechowska, 2013].

Problem związany z fałszowaniem żywności znany jest już od starożytności i, jak podają Mentel i in. [2016] powszechnie występuje na świecie. Według Czerwieckiego [2004] praktycznie nie istnieje środek spożywczy, którego nie można by było zafałszować lub podrobić. Pomimo rosnącej świadomości konsumentów dotyczącej bezpieczeństwa żywności i żywienia, zaostrzonych przepisów prawnych oraz co raz doskonalszych metod analitycznych obserwuje się wzrost ilości fałszerstw [Sawicki, 2009; Sumar i Ismail, 1995]. Ponadto można zauważyć tendencję do pojawiania się co raz to nowszych, bardziej wyrafinowanych sposobów fałszowania, co związane jest z pojawianiem się nowych, dokładniejszych i szybszych metod analitycznych umożliwiających ich stwierdzenie [Fortuna, 2012]. W celu zminimalizowania błędów popełnionych podczas produkcji, czy znakowania środków spożywczych, produkcja żywności oraz sam środek spożywczy podlegają szeregowi przepisów prawnych, na podstawie których można określić między innymi: przynależność do określonej grupy środków spożywczych, a co za tym idzie wymagany skład, zawartość substancji dodatkowych, poprawne nazewnictwo, a także odpowiednie znakowanie. Wytwórca produkując żywność i wprowadzając ją do obrotu zobowiązany jest do przestrzegania prawa żywnościowego na każdym etapie produkcji i obrotu żywnością. Wszystkie akty prawne mają zapewnić konsumentowi, iż zakupiony przez niego produkt będzie dla niego bezpieczny, jak i również będzie spełniał określone wymagania jakościowe. Postęp technologiczny obserwowany podczas produkcji żywności określany jest jako równoległy z postęпами związanymi z jej fałszowaniem. Producenci pomimo kontroli oraz nakładanych kar nadal fałszują żywność. Jako główną przyczynę wymienia się chęć uzyskania większych zysków przy niższym nakładzie, jak również zwiększenie konkurencyjności na rynku [Kafel, 2011; Sawicki, 2009]. Metody fałszowania zależą głównie od rodzaju żywności, jak i również od technologii produkcji [Kowalczyk, 2015].

Definicja zafałszowanego środka spożywczego została zapisana w Ustawie z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. Zgodnie z tą ustawą (Dz.U. Nr 171, poz. 1225) środek spożywczy zafałszowany określany jest jako „środek spożywczy, którego skład lub inne właściwości zostały zmienione, a konsument nie

został o tym poinformowany w sposób określony w przepisach rozporządzenia nr 1169/2011, albo środek spożywczy, w którym zostały wprowadzone zmiany mające na celu ukrycie jego rzeczywistego składu lub innych właściwości; środek spożywczy jest środkiem spożywczym zafałszowanym, w szczególności jeżeli:

- a) dodano do niego substancje zmieniające jego skład lub obniżające jego wartość odżywczą,
- b) odjęto składnik lub zmniejszono zawartość jednego lub kilku składników o wartości odżywczej lub innej właściwości środka spożywczego,
- c) dokonano zabiegów, które ukryły jego rzeczywisty skład lub nadały mu wygląd środka spożywczego o należytej jakości,
- d) niezgodnie z prawdą podano jego nazwę, skład, datę lub miejsce produkcji, termin przydatności do spożycia lub datę minimalnej trwałości albo w inny sposób nieprawidłowo go oznakowano – wpływając przez te działania na bezpieczeństwo środka spożywczego”.

Główną przyczyną występowania zafałszowanych produktów na rynku jest stosowanie nieuczciwych praktyk przez wytwórców żywności. Wśród tych praktyk wyróżnić można zachowania, takie jak:

- nieprzestrzeganie zasad dobrej praktyki produkcyjnej oraz higienicznej,
- dodatek niedozwolonych substancji do środków spożywczych,
- dodatek substancji do środków spożywczych w ilości, która przekracza określone prawnie limity,
- użycie tańszych zamienników substancji w miejsce typowych dla produktu składników,
- niepoprawne znakowanie środków spożywczych,
- ukrywanie istotnych dla konsumenta informacji,
- wprowadzanie konsumenta w błąd,
- ukrycie gorszej bądź niespełniającej wymagań jakości surowców, jak i również w konsekwencji wytworzonych produktów [Fortuna, 2012; Kamińska, 2009].

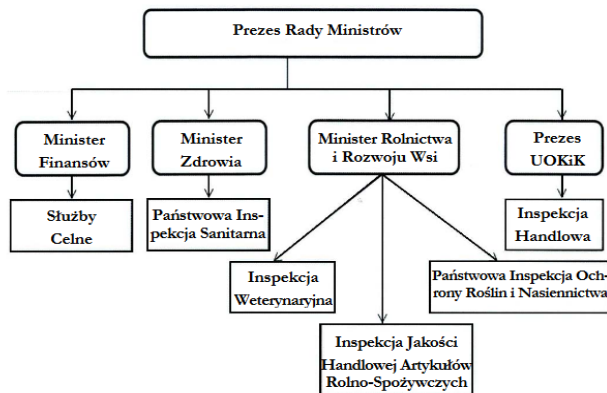
Chęć osiągnięcia jak największych zysków powoduje, że na rynku pojawiają się produkty o obniżonej jakości, nieprawidłowej deklaracji składu ilościowego i pochodzenia składników użytych podczas produkcji, jak i również nieprawidłowym oznakowaniu. Zdarza się, że producenci do produktów dodają wodę (rozcieńczenie) lub substancje, które zmieniają jego skład lub obniżają wartość odżywczą, a zgodnie z przepisami prawa pominięcie jakiegokolwiek informacji na etykiecie jest uznawane za fałszowanie [Fortuna, 2012].

Zafałszowaniu mogą podlegać praktycznie wszystkie produkty spożywcze, najczęściej jednak są to oleje roślinne, w tym oliwa z oliwek, kawa, herbata, napoje alkoholowe (głównie wino, whisky, koniaki), miody, soki, przetwory owocowe i owocowo-warzywne, zioła i przyprawy, produkty tradycyjne, mleko i produkty mleczarskie, mięso i produkty mięsne [Targoński i Stój, 2005].

Najczęściej stwierdzanym sposobem fałszowania żywności w Polsce jest wprowadzenie konsumenta w błąd. Nieświadomość nabywcy podczas zakupu, a następnie spożywania takiej żywności może zagrażać jego bezpieczeństwu zdrowotnemu, a nawet w skrajnych przypadkach prowadzić do jego śmierci. Brak rzetelności powoduje, że inne niefałszowane produkty z danej grupy są również negatywnie postrzegane. Cierpią na tym uczciwi producenci, których wyroby, często nawet o lepszej jakości, nie są nabywane przez konsumentów. Pomimo istnienia szeregu przepisów prawnych dotyczących fałszowania żywności wciąż pojawiają się nowe techniki falsyfikacji [Borowiec, 2013; Trempała, 2013; Czerniecka, 2008].

Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia, jak i również przepisy szczegółowe odnoszą się do urzędowych kontroli żywności w prawodawstwie polskim. Za zapewnienie tego bezpieczeństwa odpowiadają kolejno producenci, pośrednicy oraz instytucje kontrolne (Rysunek 1). W Polsce nadzór nad bezpieczeństwem żywności sprawują następujące organy:

- Państwowa Inspekcja Sanitarna;
- Inspekcja Handlowa;
- Inspekcja Weterynaryjna;
- Inspekcja Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych;
- Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumentów;
- Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin i Nasiennictwa.



**Rysunek 1.** Urzędowe służby kontroli żywności w Polsce [Kowalczyk, 2009].

**Tabela 1.** Najczęściej spotykane przykłady fałszowania żywności [Raport IJHARS 1 i 2, Sawicki 2015, Śmiechowska 2007].

Produkt	Najczęstsze sposoby fałszowania
Oleje roślinne	mieszanie droższych olejów z tańszymi - najczęściej jest to dodatek olejów roślinnych do oliwy z oliwek; mieszanie różnych gatunków oliwy; ukrycie pochodzenia geograficznego oleju
Soki owocowe	„wzbogacanie” soków poprzez dodatek: mieszaniny cukru inwertowanego uzyskanego z trzciny lub buraków cukrowych, wysoko fruktozowego syropu z inuliny, wody w celu rozcieńczenia, kwasów organicznych, soku, który pochodzi z części owoców (wytlók, skórki), niedeklarowanego, tańszego soku; użycie barwników; wprowadzenie konsumenta w błąd poprzez użycie „fantazyjnej” nazwy; niepoprawna deklaracja producenta na opakowaniu; sugerowanie konsumentowi właściwości, których sok nie posiada; użycie określenia „sok naturalny”, które sugeruje, iż produkt pozyskany został poprzez wyciśnięcie soku ze świeżych owoców
Wyroby alkoholowe	<b>Wino</b>
	niepoprawna deklaracja: pochodzenia geograficznego winogron i wyrobu, roku zbioru winogron; stosowanie niedozwolonych dodatków między innymi: cukru trzcinowego, buraczanego, glikolu etylenowego, gliceryny, substancji barwiących (ekstraktu owoców bogatych w antocyjany lub ekstraktu z czarnego bzu), substancji smakowych; dodatek do win gronowych, win owocowych; nieprawidłową deklarację składu; brak zgodności wyrobu z normami; nieprawidłową deklarację zawartości alkoholu; rozcieńczenie wodą; dodatek mikroorganizmów <i>Lactobacillus</i> , które powodują szybsze dojrzewanie win
	<b>Wyroby spirytusowe</b>
	mieszanie droższych alkoholi z tańszymi; próba upodobnienia wyrobu za pomocą znaków graficznych lub sformułowań do innych wyrobów na przykład: użycie wyrażenia „Polska Łyski”, które sugeruje konsumentowi, iż jest to napój spirytusowy – Whisky; zastąpienie nazwy Johnnie Walker nazwami takimi jak: Johnnie Worker Whisky lub John Waler, Johnnia Water; zaniżona zawartość alkoholu; nieprawidłowe dane o pochodzeniu; dodatek ekstraktów wanilinowych, dębowych, karmelu
Przetwory owocowe i owocowo-warzywne	błędne określenie nazwy produktu, użycie nazwy dżem podczas gdy produkt nie spełniał wymagań dla dżemu w zakresie ekstraktu ogólnego oznaczonego refraktometrycznie; niepoprawna deklaracja (wydłużenie) daty minimalnej trwałości w stosunku do badań przechowalniczych; nieprawidłowa deklaracja zawartości cukru w produkcie; nieprawidłowo określony wsad owocowy lub niezgodny z normami; brak informacji o użyciu do produkcji dwutlenku siarki; brak informacji o poddaniu produktu pasteryzacji;
Ziela i przyprawy	zastąpieniu właściwego surowca inną, gorszą pod względem zawartości bioaktywnych składników, jego botaniczną odmianą; niepoprawna deklaracja składu mieszanek przyprawowych (zmiany ilościowe i jakościowe); niedeklarowane dodatki innych roślin lub ziół, zbyt duża ilość soli w przyprawach, brak informacji na etykietce o występujących alergenach; znaki graficzne na etykietach, które sugerują inny skład przypraw/ziół; dodatek niedozwolonych substancji barwiących

Do głównych zadań tych jednostek należy kontrolowanie (kontrola zewnętrzna) producentów żywności oraz ich produktów, egzekwowanie przestrzegania prawa oraz eliminacja produktów niebezpiecznych dla zdrowia konsumenta z obrotu czy z rynku [Śmiechowska, 2013].

W przypadku stwierdzenia zafałszowania żywności informacja ta podawana jest do wiadomości publicznej, którą można znaleźć na stronie internetowej [www.ijhars.gov.pl](http://www.ijhars.gov.pl). Informacja ta określa jakiego produktu dotyczyła kontrola, przedstawia dane dotyczące producenta, numeru partii oraz jej wielkości, opisuje stwierdzoną niezgodność [Stus, 2010]. Informacje o zakładach oraz produktach niebezpiecznych znaleźć można również w Europejskim Systemie Ostrzegania o Niebezpiecznych Produktach Żywnościowych i Paszach – RASFF [Fortuna, 2012]. Przepisy prawne zawarte w Ustawie o bezpieczeństwie żywności i żywienia z dnia 25 sierpnia 2006 roku [Dz.U. Nr 171, poz. 1225] oraz w Ustawie o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia z dnia 8 stycznia 2010 roku [Dz.U. Nr 21, poz. 105], jak i również w Ustawie z dnia 24 października 2008 r. o zmianie ustawy o jakości handlowej artykułów rolno-spożywczych oraz niektórych innych ustaw [Dz.U. nr 214 poz. 1346] przewidują kary dla producentów, którzy wprowadzają do obrotu zafałszowaną żywność. W praktyce kary te są jednak zbyt niskie, bowiem często zysk, jaki osiąga przedsiębiorstwo ze sprzedaży żywności zafałszowanej jest większy niż wartość nałożonych kar [Fortuna, 2012].

### Metodyka badań

Ankieta na temat postaw i zachowań konsumentów wobec fałszowania żywności pochodzenia roślinnego została przeprowadzona wśród uczniów Technikum Energetyczno-Elektronicznego nr 9 im. Tadeusza Kościuszki w Krakowie, X Liceum Ogólnokształcącego im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie oraz studentów Krakowskich Uczelni Wyższych. W ankiecie wzięły udział 82 osoby, będące w przedziale wiekowym 15-18 lat oraz 22-26 lat. Wśród ankietowanych obu grup 56% stanowiły kobiety, a 44% mężczyźni.

Metodą służącą do wykonania badań w pracy była jednorazowa ankieta, która została przeprowadzona za pomocą jednej z metod:

- za pomocą portalu internetowego - <http://www.surveo.com>. Elektroniczna wersja ankiety została udostępniona do wypełnienia online studentom Krakowskich Uczelni Wyższych.
- poprzez wypełnienie ankiety w formie papierowej, dotyczyło to uczniów technikum i liceum. Ankieta została rozdana uczniom podczas zajęć dydaktycznych na terenie ich szkół. Każdy z ankietowanych wypełniał kwestionariusz samodzielnie.

Ankiety przeprowadzono w okresie od 17 do 25 listopada 2016 roku. Czas przeznaczony na wypełnienie ankiet był nieograniczony. Składały się one z 35 pytań, wśród których znajdowały się pytania jednokrotnego oraz wielokrotnego wyboru, a w 5 pytaniach była możliwość dopisania własnych odpowiedzi. Ankieta zawierała również jedno pytanie otwarte. Każdy respondent mógł wypełnić kwestionariusz tylko jeden raz.

Ankieta dotyczyła stanu wiedzy uczniów i studentów na temat fałszowania żywności pochodzenia roślinnego. Zawarto w niej pytania dotyczące znajomości żywności pochodzenia roślinnego oraz ogólnej oceny jakości żywności. W przypadku braku znajomości pojęcia „żywność zafałszowana” ankietowany nie odpowiadał na dalsze pytania zawarte w ankiecie.

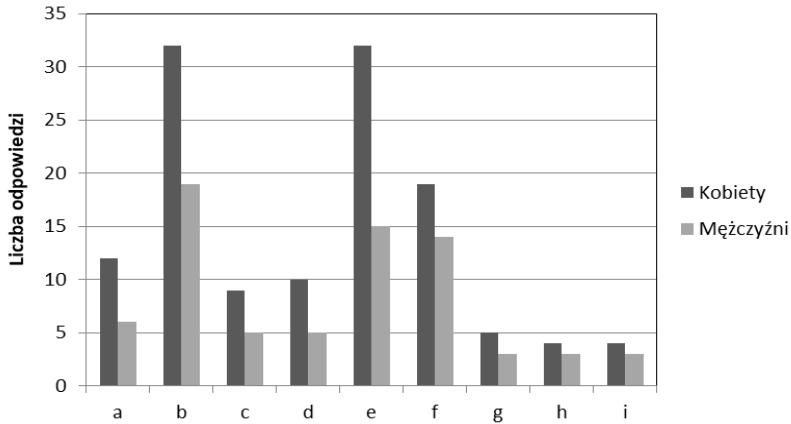
### **Wyniki i dyskusja**

Znajomość pojęcia „fałszowanie żywności” jest bardzo istotna, a konsument powinien być świadomy, że zakupiona przez niego żywność, może nie spełniać określonych prawnie norm lub deklaracji zamieszczonej na opakowaniu. Zrealizowane badania wykazały, że spośród badanych osób 78% znało pojęcie „żywność zafałszowana”, a wśród tych osób przeważały kobiety i osoby w wieku 22-26 lat.

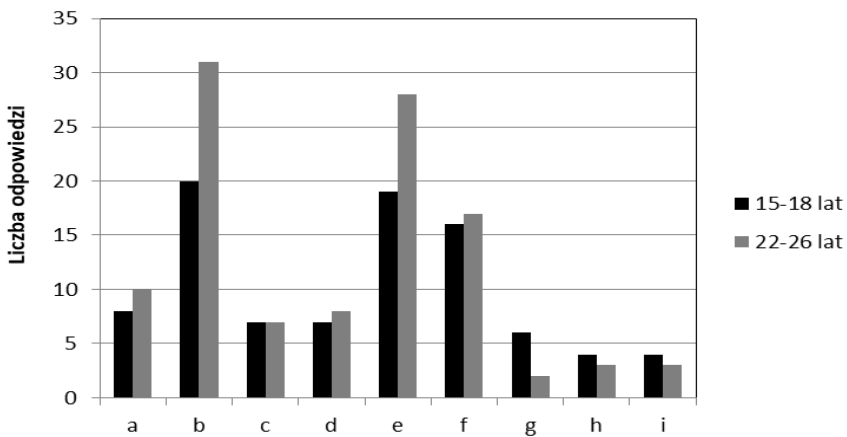
Badani ankietowani deklarowali, że informacje na temat fałszowania żywności zdobyli głównie w szkole bądź na studiach, przy czym fakt ten może być spowodowany większym naciskiem w ostatnich latach na edukację związaną z właściwym odżywianiem się oraz podawaniem w mediach informacji o oszustwach związanych z produkcją żywności. Biorąc pod uwagę płeć można stwierdzić, że mężczyźni wiedzę na temat fałszowania żywności czerpią z telewizji lub z Internetu. Z kolei biorąc pod uwagę wiek ankietowanych można wnioskować, że osoby w wieku 15-18 lat informacje na temat fałszowania żywności zdobywają z telewizji lub z Internetu, natomiast osoby w wieku 22-26 lat zdobyły ją na studiach i w szkole. Zjawisko to jest bardzo pozytywne, gdyż większa świadomość konsumentów może spowodować zmniejszenie sprzedaży produktów zafałszowanych.

Ankietowani byli świadomi, iż zjawisko fałszowania żywności występuje powszechnie na świecie, przy czym wśród kilku osób istnieje przekonanie, iż producenci fałszują tylko najtańszą żywność. Większość respondentów uważała, iż zjawisko fałszowania żywności w ostatnich latach praktycznie nie występuje. Takiej odpowiedzi udzieliły głównie kobiety (biorąc pod uwagę płeć ankietowanych) i osoby w wieku 22-26 lat (biorąc pod uwagę wiek ankietowanych). Tylko 22% ankietowanych było świadomych tego, że zjawisko fałszowania żywności występuje coraz częściej w ostatnich latach.

a)



b)



- a- Produkt, który na opakowaniu posiada symbol E wraz z numerem (np. E300)
- b- Produkt, który posiada nieprawidłowe informacje dotyczące swojego składu
- c- Produkt w składzie którego znajdują się konserwanty
- d- Produkt do którego dodano barwniki
- e- Produkt, w którym nie podano lub podano nieprawidłowe informacje o pochodzeniu składników produktu
- f- Produkt, na którego etykiecie nie podano składu
- g- Większość produktów spożywczych, które znajdują się w handlu
- h- Produkt, który posiada w swoim składzie alergeny
- i- Produkt, który posiada składniki o działaniu przeciwutleniającym

**Wykres 1.** Charakterystyka produktu zafałszowanego według ankietowanych: a) w zależności od płci, b) w zależności wieku ankietowanych.

Wśród ankietowanych sprawdzono, czy poprawnie potrafią zdefiniować produkt zafałszowany. Wielu spośród ankietowanych potrafiło wymienić cechy zafałszowanej żywności, wymieniając produkt:

- w którym nie podano lub podano nieprawidłowe informacje o pochodzeniu składników produktu,
- który posiada nieprawidłowe informacje dotyczące składu,
- na którego etykiecie nie podano składu.

Ankietowani deklarowali znajomość pojęcia fałszowania żywności, jednak na podstawie badań można stwierdzić, że nie jest ono dla nich całkowicie zrozumiałe, bowiem respondenci odpowiadali, że obecność składnika o działaniu przeciwtleniającym, alergenów, konserwantów, barwników, symboli „E” w produkcie świadczy o jego zafałszowaniu (Wykres 1).

W celu poznania opinii respondentów na temat fałszowania żywności ankietowani zostali zapytani o przyczyny takiego zjawiska. Zdaniem respondentów do głównych przyczyn można zaliczyć chęć obniżenia kosztów produkcji oraz ukrycia informacji o złej jakości produktu. Respondenci uznali, iż najczęściej fałszowaną żywnością są soki owocowe, wędliny oraz napoje.

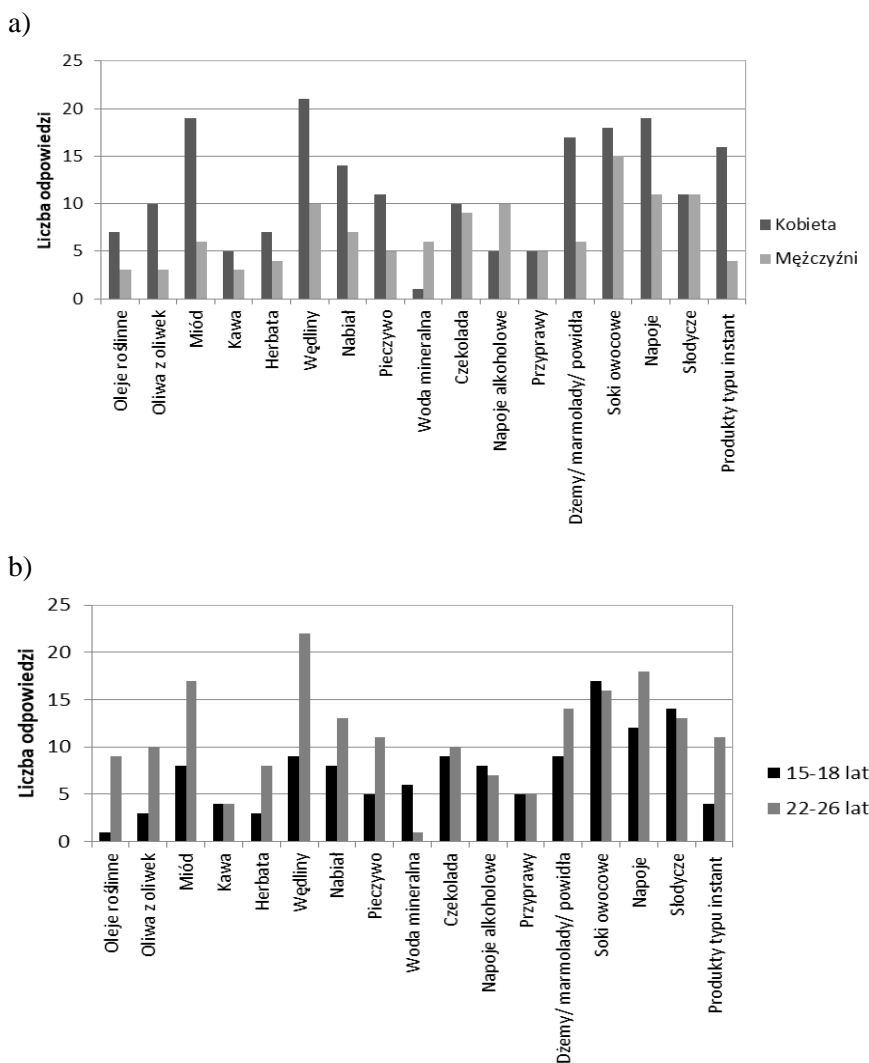
Analizując wyniki, można stwierdzić, iż:

- a) w zależności od płci: kobiety uważały, że najczęściej fałszowane są wędliny, a mężczyźni, że soki owocowe,
- b) w zależności od wieku: osoby w wieku 15-18 lat twierdziły, że najczęściej fałszowane są soki owocowe, a osoby w wieku 22-26 lat, że wędliny (Wykres 2).

Zgodnie z danymi literaturowymi [Sawicki, 2015] najczęściej fałszowaną żywnością jest kawa, herbata, oleje roślinne, oliwa z oliwek i napoje alkoholowe. Wielu z wymienionych zafałszowań respondenci nie byli świadomi.

Jako miejsce, gdzie dokonywane są zakupy większość ankietowanych wskazała hipermarkety, a za przyczynę dokonywania tam zakupów uznali oni atrakcyjność cenową. Ponadto kobiety deklarowały, że w dużej mierze zwracają również uwagę na etykiety produktów oraz zawarte na nich informacje, które pozwolą ocenić jakość produktu. Jednocześnie jednak jedynie 21% procent badanych deklarowało, że czyta etykiety środków spożywczych. Analizując wiek ankietowanych można stwierdzić, że większą uwagę na przekaz etykiety zwracają osoby w wieku 22-26 lat niż 15-18 lat. Niepokojącym faktem jest również deklaracja przez ankietowanych tego, iż etykiety produktów żywnościowych są dla nich niejasne. Na podstawie badań można zauważyć, że ankietowani nie rozumieją przekazu etykiet produktów spożywczych i wystrzegają się żywności, których etykiety zawierają symbole „E”, alergeny, czy przeciwtleniacze.





**Wykres 2.** Żywność najczęściej fałszowana według ankietowanych a) w zależności od płci, b) w zależności od wieku ankietowanych.

Sposób znakowania żywności jest regulowany przez Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 które mówi, że etykiety produktów spożywczych muszą być „jasne i zrozumiałe, aby były pomocne dla konsumentów, którzy chcą dokonywać bardziej świadomych wyborów dotyczących żywności i diety” (Dz. U. UEL.2011.304.1). Pomimo tego konsumenci bardzo często wprowadzani są błąd poprzez fantazyjne nazwy, które umieszczane są na opakowaniach i najczęściej sugerują konsumentom szczególne właściwości produktu lub tradycyjną metodę produkcji bez użycia substancji dodatkowych np. konserwantów.

Badani ankietowani jako sformułowania, które przekonają ich do zakupu żywności uznali takie sformułowania jak: 100%, naturalny, bez konserwantów, świeży, bez dodatku cukru, bez sztucznych barwników (Wykres 3). Wybór produktów definiowanych takimi sformułowaniami może być spowodowany chęcią zakupu produktu jak najmniej przetworzonego, niezawierającego substancji dodatkowych.

Pomimo tego, iż ankietowani w badaniach jako główny czynnik skłaniający ich do zakupu wskazywali cenę jednocześnie deklarowali, że bardzo często ulegają również wpływom reklamy. Biorąc pod uwagę płeć deklaracja ta dotyczyła przede wszystkim kobiet, a biorąc pod uwagę wiek ankietowanych osób w wieku 22-26 lat. Z kolei dla mężczyzn problem było czytanie ze zrozumieniem przekazu etykiet żywności. Podobnie sytuacja wyglądała dla osób w wieku 15-18 lat.

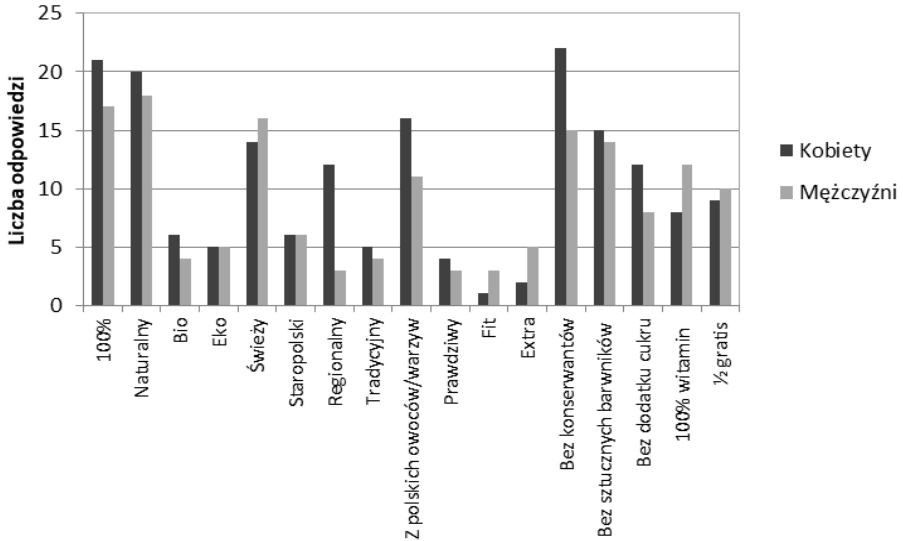
Aby dokładnie zrealizować cel pracy, sprawdzono znajomość przez ankietowanych rodzajów żywności pochodzenia roślinnego. Na podstawie wyników przeprowadzonych ankiet można stwierdzić, iż respondenci nie zawsze potrafili rozróżnić żywność pochodzenia roślinnego od żywności pochodzenia zwierzęcego czy grzybowego. Część ankietowanych za żywność pochodzenia roślinnego uznawała miód, wędliny, śmietanę, twaróg oraz jaja będące żywnością pochodzenia zwierzęcego oraz grzyby będące żywnością pochodzenia grzybowego. Najmniejszy problem w zakwalifikowaniu żywności do danej grupy produktów roślinnych, zwierzęcych i grzybowych sprawiło respondentom zakwalifikowanie olejów roślinnych, ziemniaków, herbaty, wina, pieprzu, soków, kawy i dżemów.

Jakość żywności pochodzenia roślinnego w Polsce została oceniona przez ankietowanych jako zadowalająca lub dobra. Pomimo tak dobrego zdania na temat żywności ponad trzy czwarte ankietowanych było jednak zdania, że żywność w Polsce jest fałszowana. Biorąc pod uwagę płeć były to głównie kobiety, a biorąc pod uwagę wiek osoby mające 22-26 lat.

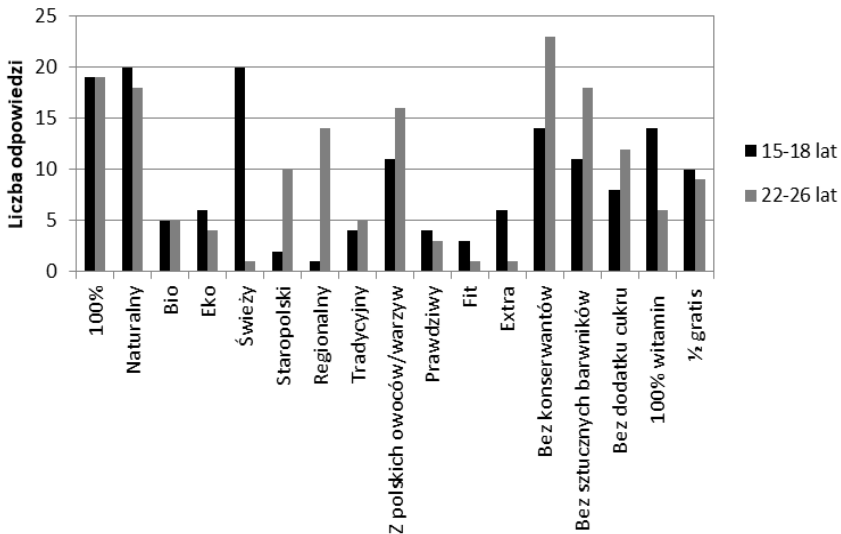
Ważną kwestią dotyczącą problemu fałszowania żywności jest poznanie wiedzy ankietowanych na temat dostępnych źródeł informacji o tych produktach. Część ankietowanych (17%) uważała, iż informacje te nie są podawane do wiadomości publicznej, natomiast blisko 70% respondentów nie wiedziało, gdzie można szukać takich danych. Ankietowani, którzy deklarowali znajomość miejsc, w których znajdują się informacje o fałszowaniu żywności wskazali głównie Internet, szkołę, studia i prasę. Wśród respondentów tylko jedna osoba potrafiła poprawnie wskazać miejsce, w którym można znaleźć raporty dotyczące kontroli żywności pod kątem jej fałszowania. W pozostałych przypadkach odpowiedzi udzielane przez respondentów prawdopodobnie były tylko ich przypuszczeniami. Można domniemywać, że gdyby więcej osób było

świadomych informacji zamieszczanych na stronie IJHARS na temat produktów fałszowanych, większa liczba osób zwracałaby uwagę na etykiety środków spożywczych podczas dokonywania zakupów.

a)



b)



**Wykres 3.** Wpływ sformułowań zawartych na etykiecie na zakup żywności przez ankietowanych a) w zależności od płci, b) w zależności wieku ankietowanych.

W Polsce dość dużą popularnością cieszy się spożycie soków, nektarów i napojów owocowych. W związku z tym zbadano wśród ankietowanych znajomość tej grupy środków spożywczych pod kątem fałszowania. Przeważająca część ankietowanych była świadoma, iż nektar i sok to dwa różne napoje, jednak nie potrafili określić różnic pomiędzy tymi produktami. Sytuacja ta dotyczyła w większym stopniu mężczyzn niż kobiet. Biorąc pod uwagę znajomość fałszowania tej grupy środków spożywczych ankietowani twierdzili, iż częściej fałszowanymi produktami są soki owocowe niż nektary. Brak znajomości omawianej grupy produktów może potencjalnie ułatwić producentom ich fałszowanie, a konsumentowi utrudnić świadomy wybór. Zgodnie z obowiązującym prawem (Dyrektywa 2012/12/UE) zabronione jest używanie do produkcji soków:

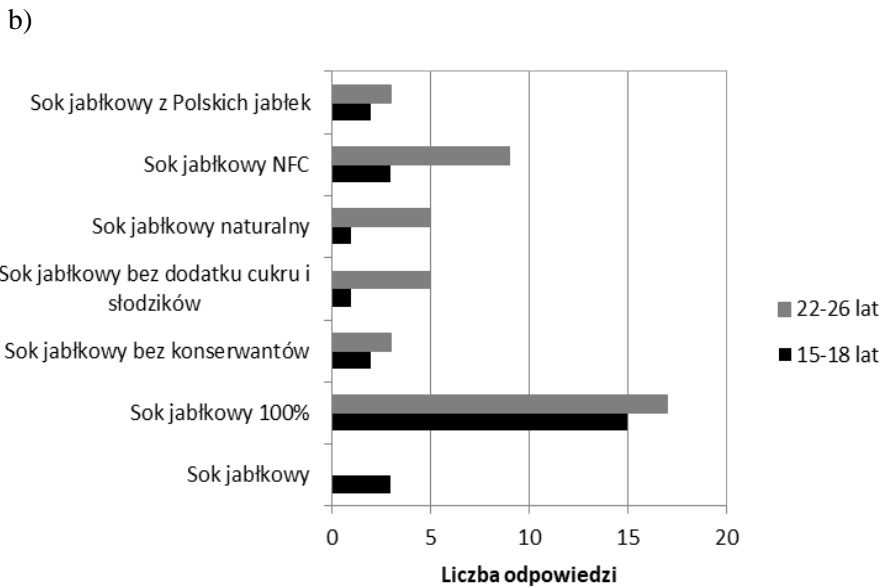
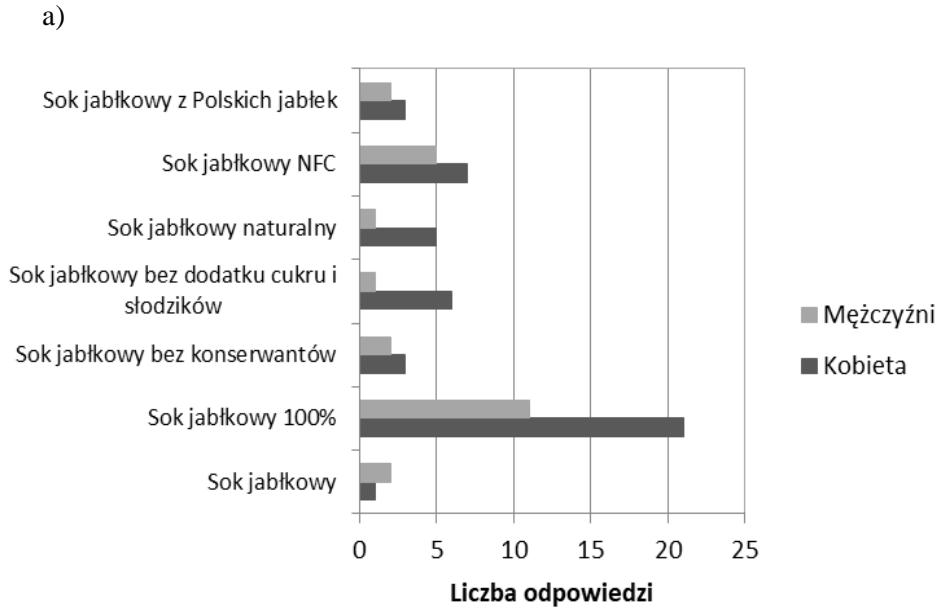
- cukru,
- substancji słodzących,
- konserwantów,
- barwników.

Przewyższająca część ankietowanych (około 60%) posiadała wiedzę na temat możliwości stosowania substancji dodatkowych (konserwanty, barwniki, substancje słodzące) podczas produkcji soków, co jest bardzo istotne, gdyż pozwala na wykrycie różnego rodzaju nadużyć stosowanych przez producentów. Takim nadużyciem może być np. zamieszczanie przez producentów na opakowaniu soku informacji:

- „bez dodatku cukru”,
- „bez konserwantów”,
- „bez sztucznych barwników”,

bowiem zgodnie z obowiązującym prawem do soków nie można dodawać tych substancji.

Aby sprawdzić, jak w praktyce ankietowani postąpią podczas zakupów, zapytano ich o wybór soku jabłkowego na podstawie proponowanej nazwy (Wykres 4). Ankietowani w przewadze wybierali produkt o nazwie „sok jabłkowy 100%”. Producenci bardzo często posługują się wyrażeniem „100%”, aby zwrócić uwagę konsumenta na brak dodatków, w tym między innymi witamin lub składników mineralnych. Jednak sformułowanie „sok jabłkowy 100%”, w sytuacji gdy mamy do czynienia z sokami owocowymi, może wpływać na wywoływanie u konsumenta fałszywego wrażenia, iż produkt ten ma jakieś specjalne właściwości, bądź sugerowania, że inne soki nie są produktami 100-procentowymi. Pomimo dobrej znajomości dozwolonych substancji dodatkowych wykorzystywanych do produkcji soków, część ankietowanych deklarowała wybór soków z nazwą, która sugeruje szczególne właściwości: „sok jabłkowy bez



**Wykres 4.** Wpływ nazwy na wybór soku jabłkowego wśród ankietowanych a) w zależności od płci, b) w zależności wieku ankietowanych.

„dodatku cukru i słodzików”, „sok jabłkowy bez konserwantów”, „sok jabłkowy naturalny”. Największy wpływ sformułowania „sok jabłkowy bez dodatku cukru i słodzików” zauważono wśród kobiet oraz biorąc pod uwagę wiek ankietowanych wśród osób w wieku 22-26 lat. Mężczyzn natomiast do zakupu skłaniała nazwa „sok jabłkowy naturalny”. Określenie to wprowadza w błąd konsumentów, gdyż zgodnie z definicją wszystkie soki są produktami naturalnymi. Wybór pieczywa, jako produktu który jest powszechnie spożywany, nie powinien budzić wątpliwości wśród konsumentów.

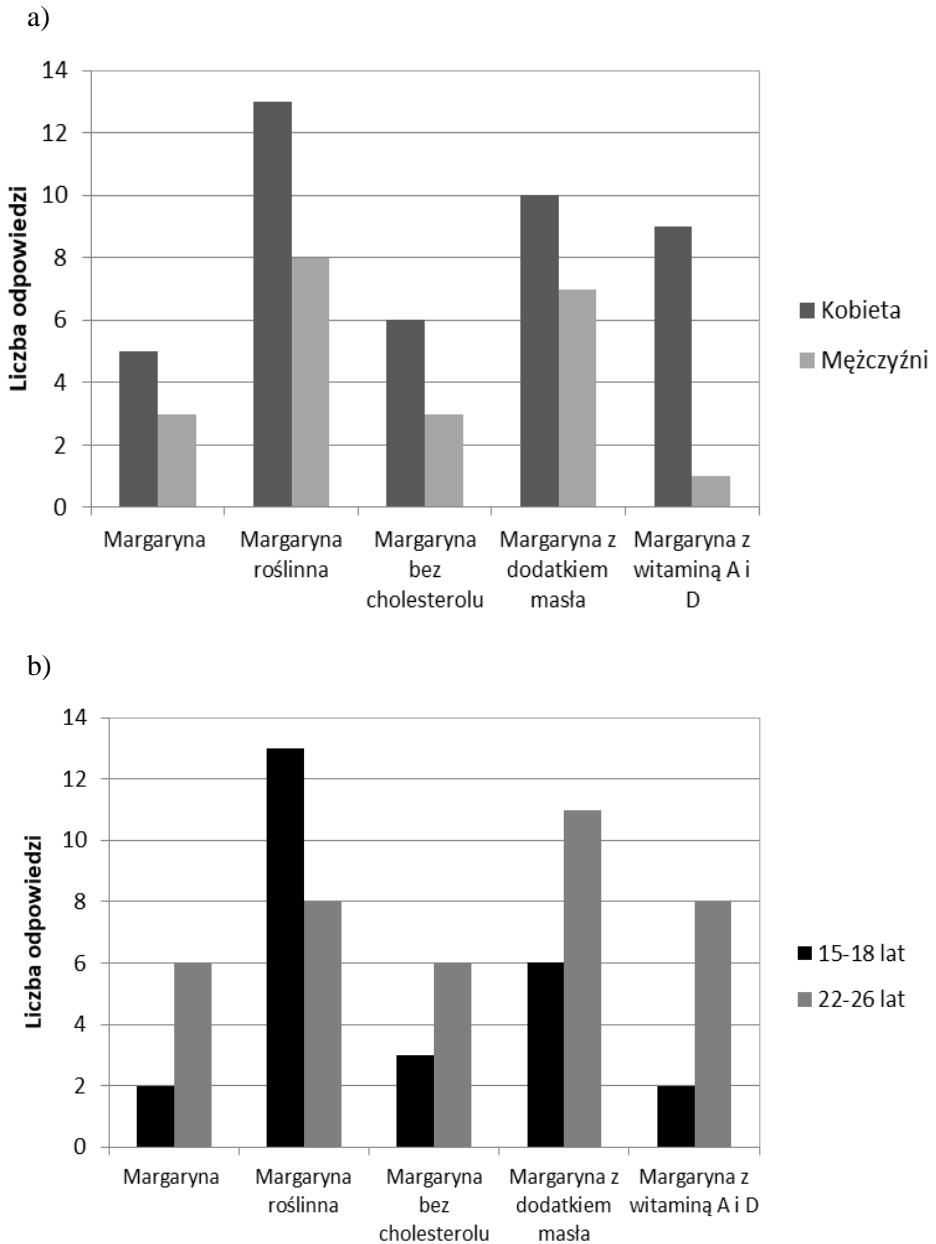
Ankietowani pytani o pieczywo w przewadze odpowiadali, iż może być fałszowane. Większość poprawnie twierdziła, iż pieczywo ciemne nie zawsze jest pieczywem razowym. Respondenci byli świadomi barwienia pieczywa przez producentów, co za wyjątkiem tylko niektórych rodzajów pieczywa jest w Polsce zabronione. Barwa pieczywa razowego powinna wynikać z użycia odpowiedniego rodzaju mąki, a nie dodatku substancji barwiących. Konsument może rozpoznać taką fałsyfikację. Chleb razowy poza charakterystyczną ciemną barwą powinien być ciężki, jak i również lekko wilgotny w dotyku [Jarosz, 2014]. Ankietowani kupując chleb zwracają uwagę głównie na jego skład. Dla kobiet najważniejszy był dodatek nasion lub ziaren, który pozytywnie wpływa na zdrowie, z kolei dla mężczyzn najważniejszym czynnikiem była jego puszystość. Obie grupy respondentów deklarowały, że mniejszą uwagę przywiązują do barwy, kształtu i ceny pieczywa.

Kolejnym przykładem żywności, której zakup budzi wiele wątpliwości jest margaryna, która jest produktem pochodzenia roślinnego, uzyskanego na drodze uwodornienia i utwardzenia olejów roślinnych. Badani ankietowani przy zakupie margaryny deklarowali, że kierują się głównie nazwą produktu, przy czym sformułowaniami, które zachęcają ich do zakupu tego rodzaju produktu są wyrażenia „margaryna roślinna”, „margaryna z dodatkiem masła” (Wykres 5).

Należy jednak podkreślić, że margaryna z dodatkiem masła nie jest już produktem roślinnym, ale roślinno-zwierzęcym. Brak wiedzy respondentów na temat pochodzenia żywności może skutkować brakiem świadomości o jej jakości i składzie. Przykładem może być wybór przez ankietowanych margaryny ze sformułowaniem „bez cholesterolu”, gdyby konsument wiedział, iż margaryna jest produktem roślinnym, a źródłem cholesterolu jest wyłącznie żywność pochodzenia zwierzęcego przy wyborze margaryny nie kierowałby się wyłącznie nazwą.

Barwienie żywności powoduje, że staje się ona bardziej atrakcyjna dla konsumenta. Jej głównym celem jest nadanie lub przywrócenie barwy produktom, które jej nie posiadają, bądź utraciły ją na skutek przechowywania bądź obróbki w zakładzie przetwórczym. Barwniki w przetwórstwie żywności klasyfikowane są jako substancje

dotatkowe, w związku z tym nie każdy rodzaj żywności może być barwiony. Regulacje prawne określają możliwość użycia barwnika oraz jego dozwoloną ilość zależnie



**Wykres 5.** Sformułowania decydujące o zakupie margaryny wśród ankietowanych a) w zależności od płci, b) w zależności wieku ankietowanych.

od rodzaju produktu i docelowej grupy konsumentów [Rożnowski, 2012]. Konsumentów podczas zakupów zwracają uwagę na barwę produktu, dlatego też producenci, chcąc jak najbardziej uatrakcyjnić żywność, uciekają się do niedozwolonych poczynąń. Ankietowani zapytani o możliwość barwienia żywności odpowiadali w większości, iż nie każdy produkt może być barwiony. Biorąc pod uwagę płeć ankietowanych większą wiedzą na ten temat wykazały się kobiety, a biorąc pod uwagę wiek osoby w wieku 22-26 lat. Badani wskazywali głównie, że nie można barwić mleka, wody mineralnej, soków, mąki, olejów roślinnych, wina i przypraw. Natomiast jako żywność, którą można barwić większość ankietowanych uznała napoje, słodyczne, dżemy i nektary.

### **Podsumowanie**

Wiedza respondentów na temat fałszowania żywności pochodzenia roślinnego w Polsce nie jest zadowalająca. Zauważa się rażące braki w wiedzy ogólnej na temat żywności, jak i również jej klasyfikacji. Zarówno płeć, jak i wiek ankietowanych miały z reguły wpływ na udzielane przez nich odpowiedzi.

Osoby w wieku 22-26 lat w większym stopniu niż osoby w wieku 15-18 lat były świadome fałszowania żywności w Polsce oraz deklarowały większą znajomość pojęcia „żywność zafałszowana”, przy czym, jak pokazały badania, niezależnie od wieku, pojęcie to było błędnie rozumiane. Ponadto stwierdzono, że osoby w wieku 22-26 lat zwracają większą uwagę na etykiety produktów spożywczych niż osoby w wieku 15-18 lat, jak i również w większym stopniu rozumieją ich przekaz. Starsi ankietowani wykazali się także lepszą wiedzą na temat dozwolonych substancji dodatkowych, natomiast respondenci w wieku 15-18 lat wykazali się mniejszą znajomością żywności oraz mieli większy problem z zakwalifikowaniem jej pochodzenia.

Kobiety natomiast częściej niż mężczyźni deklarowały, że ulegają wpływom reklamy i zwracają większą uwagę na stosowane przez producentów chwyt marketingowe. Z kolei dla mężczyzn, decydującym czynnikiem przy wyborze produktu była cena. Mężczyźni w większym stopniu niż kobiety byli świadomi występowania zjawiska fałszowania żywności, jednak to większość kobiet deklarowała znajomość tego pojęcia. Kobiety w większym stopniu niż mężczyźni deklarowały, że podczas zakupów zwracają uwagę na informacje zawarte na etykietach produktów spożywczych i lepiej znają ich przekaz. Płeć ankietowanych z reguły miała niewielki wpływ na ich wiedzę związaną z definiowaniem produktu zafałszowanego, jak również ze znajomością miejsc z dostępnymi informacjami na temat fałszowania żywności. Mężczyźni deklarowali większą bierność w przypadku napotkania produktu zafałszowanego niż kobiety.



## Literatura

1. Borowiec M. Badanie autentyczności olejów roślinnych. *Journal of NutriLife*. 2013, 05, ISSN:2300-8938, url:<http://www.NutriLife.pl/index.php?art=103> [dostęp 2017.01.09].
2. Czernicka M. Zafałszowanie żywności i napojów oraz metody ich wykrywania. *Laboratorium*, 2008, 7-8, 38-43.
3. Czerwiecki L. Problemy autentyczności produktów spożywczych. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 2004, 1, 9-19.
4. Fortuna T. Zafałszowania jakości żywności. W: M. Pałasiński M; L. Juszcak (Ed.), *Wybrane zagadnienia nauki o żywności i zarządzaniu jakością*. Kraków, Wydawnictwo Uniwersytetu Rolniczego. 2012, s. 193-198.
5. Raport IJHARS 1. [http://www.ijhar-s.gov.pl/pliki/A-pliki-z\\_glownegokatalogu/ethernet/2013/BOL/Lipiec%202016%20r.%20cz.%20III/WI-02-KO.8230.30.2015%20z%2024.12.2015.pdf](http://www.ijhar-s.gov.pl/pliki/A-pliki-z_glownegokatalogu/ethernet/2013/BOL/Lipiec%202016%20r.%20cz.%20III/WI-02-KO.8230.30.2015%20z%2024.12.2015.pdf). Dostęp 06.12.2016 r.
6. Raport IJHARS 2. <http://www.ijhar-s.gov.pl/pliki/A-pliki-z-glownego-katalogu/ethernet/2013/BOL/2017/art.%2040a/sierpien%202017/KO.8230.25.1.2016%20z%2005.06.2017.pdf>. Dostęp 07.12.2017 r.
7. Jarosz K. Mity i fakty o pieczywie – zdaniem technologa. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 2014, 62(5), 16-19.
8. Kafel P. Certyfikat a fałszowanie żywności. *Problemy Jakości*, 2011, 43(12), 42-45.
9. Kowalczyk S. Bezpieczeństwo żywności w erze globalizacji. Warszawa, Szkoła Główna Handlowa. 2009, s. 259, 271.
10. Kowalczyk S. Authenticity of food products in the Polish market checked during 2005-2012. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 2015, 66(1), 27-34.
11. Mentel I., Cieślik E., Jagodzińska O. Monitoring zafałszowań żywności. *Innowacyjne rozwiązania w technologii żywności*. Wydawnictwo Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, Kraków, 2016, s. 13-22. ISBN 978-83-937001-8-9.
12. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) z dnia 25 października 2011r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności nr 1169/2011. Dz. U. UE L.2011. 304.18.
13. Rożnowski J. 2012. Barwniki. *Wybrane zagadnienia z chemii żywności - skrypt do ćwiczeń*. Red. Fortuna T., Rożnowski J. Wydawnictwo Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków. 2009, s.71-89. ISBN 978-83-60633-68-7.
14. Sawicki W. Fałszowanie żywności od czasów starożytnych do dziś. *Przemysł Spożywczy*, 2009, 63, 2-6.
15. Sawicki W. Oszustwa żywności – fałszowanie marek. *Przemysł Spożywczy*, 2015, 69(4), 40-42.

16. Stus M. W trosce o jakość żywności. Rozmowa ze Stanisławem Kowalczykiem, Głównym Inspektorem Inspekcji Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, 2010, 4, 4-6.
17. Sumar S., Ismail H. Adulteration of foods – past and present. Nutrition and Food Science, 1995, 95(4), 11-15.
18. Śmiechowska M. Wybrane problemy autentyczności i identyfikowalności żywności ekologicznej. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 2007, 52(4), 80-86.
19. Śmiechowska M. Autentyczność i identyfikowalność w aspekcie zapewnienia jakości i bezpieczeństwa towarów. Gdynia, Akademia Morska. 2013, s.1-181. ISBN 978-83-7421-201-4.
20. Targoński Z., Stój A. Zafałszowania żywności i metody ich wykrywania. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. 2005, 4 (45), 30-40.
21. Trempała M. Odpowiedzialność za wprowadzanie konsumentów w błąd przez sugerowanie szczególnych właściwości żywności. Przegląd Prawa Rolnego, 2013, 2(12), 107- 125.
22. Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r. O zmianie ustawy bezpieczeństwie żywności i żywienia. Dz.U. Nr 21, poz. 105.
23. Ustawa z dnia 24 października 2008 r. o zmianie ustawy o jakości handlowej artykułów rolno-spożywczych oraz niektórych innych ustaw. Dz.U. nr 214 poz. 1346.
24. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. O bezpieczeństwie żywności i żywienia. Dz.U. Nr 171, poz. 1225.

## Rozdział 11

Katarzyna Kanownik, Emilia Bernaś, Paulina Zegartowska

*Katedra Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów  
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie*

*Kierownik katedry: dr hab. inż. Piotr Gębczyński, prof. UR*

### **SYSTEMATYKA BARWNIKÓW CHLOROFILOWYCH ORAZ ILOŚCIOWE METODY ICH OZNACZANIA**

#### **Streszczenie**

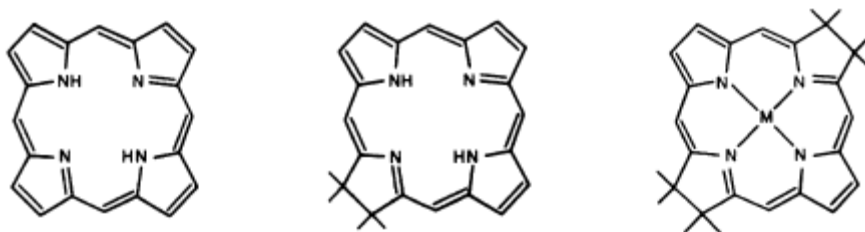
Chlorofile są organiczną grupą zielonych, naturalnie występujących barwników o właściwościach hydrofobowych. W układach żywych pełnią istotną rolę w podstawowym procesie życiowym roślin, niektórych gatunków bakterii oraz sinic – fotosyntezie. Dzięki swoim właściwościom barwniki chlorofilowe znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu m.in. spożywczego, kosmetycznego, czy farmaceutycznego. Wykorzystywane tam są m.in. zieleń chlorofilowa E140, kompleks miedziowy chlorofilu E141(i) oraz sól sodowa lub potasowa kompleksu miedziowego chlorofilu E141(ii). Pierwsza udana separacja barwników chlorofilowych nastąpiła na początku XX wieku i stanowiła ogromny krok w rozwoju wiedzy, a także progres w rozwoju metod analitycznych, które są obecnie wykorzystywane do ich jakościowego i ilościowego oznaczenia. W omawianej pracy skupiono się głównie na omówieniu najczęściej wykorzystywanych w praktyce laboratoryjnej metod: wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz metodach spektrofotometrycznych.

**Słowa kluczowe:** chlorofile, metody oznaczania chlorofili, HPLC, spektrometria

#### **Wprowadzenie**

Chlorofile należą do grupy barwników pochodzenia naturalnego o wspólnych elementach strukturalnych oraz funkcjonalnych, które występują w organellach roślinnych zwanych tylakoidami. Nazwa wywodzi się z języka greckiego i oznacza „zielony liść” (gr. *chloros* – zielony, gr. *phyllon* – liść). Pod względem chemicznym stanowią cykliczne tetrapiole porfiryny, chloryny lub bakteriochloryny (rys. 1) z centralnie ulokowanym atomem magnezu. Chlorofile charakteryzują się również

występowaniem bocznego łańcucha, który stanowi nienasycony alkohol z grupy terpenoidów, o właściwościach hydrofobowych przyłączonego w pozycji C-17 układu cyklicznego przez grupę karboksylową (za wyjątkiem chlorofilu c, którego łańcuch boczny stanowi łańcuch akrylowy). Obecność lipofilowej struktury umożliwia prawidłowe umiejscowienie oraz odpowiednią orientację cząsteczek barwnika w błonie komórkowej tylakoidu [Levent Inanc, 2011; Scheer, 2008; Szykowski, 1983; Willstatter i Stoll., 1928].



**Rysunek 1.** Stany utlenienia pierścienia tetrapirolowego występującego w chlorofilach (od lewej: porfiryna, 17,18-dihydroporfiryna (chloryna), 7,8,17,18-tetrahydroporfiryna (bakteriochloryna) [Scheer, 2008].

Pod względem biologicznym chlorofile definiuje się jako związki, które pełnią istotne funkcje w procesie fotosyntezy. Z tego punktu widzenia grupa ta nie obejmuje więc prekursorów oraz produktów degradacji, które z kolei zaliczane są do chlorofili w ujęciu chemicznym. Pod względem biologicznym za chlorofil można uznać feofitynę, która jest jego pochodną pozbawioną centralnego atomu magnezu, a w procesie fotosyntezy odpowiada za przeniesienie elektronów w fazie jasnej [Bołonkowska i in., 2011; Levent Inanc, 2011].

### Podział chlorofili

Pierwsze związki chlorofilowe zostały odkryte już w XIX wieku. W 1963 roku określona została dokładna konfiguracja chemiczna tylko trzech związków zaliczanych do tej grupy, podczas, gdy współcześnie znan, ch jest ich już około 50. Jest to możliwe dzięki rozwojowi nowoczesnych technik analitycznych. W zależności od organizmów, w których występują chlorofile dzieli się je na dwie podstawowe grupy: chlorofile (Chl), obecne w roślinach, bakteriach i sinicach oraz bakteriochlorofile (Bchl) charakterystyczne dla wybranych prokariotów [Alkema i Seager, 1982; Bołonkowska i in., 2011; Krasnovsky, 2003; Scheer, 2008].

Zielono-żółty chlorofil a występuje we wszystkich organizmach przeprowadzających fotosyntezę. Jako jedyny z barwników fotosyntetycznych ma zdolność przemiany zgromadzonej energii świetlnej na energię chemiczną i przekazania jej do szlaku odpowiednich przemian. Wysoka aktywność fotochemiczna związku wynika z występowania w jego strukturze elektronów, które niewielkim nakładem energetycznym ulegają wzbudzeniu i przechodzą na orbitale o wyższej energii. Maksima absorpcji promieniowania elektromagnetycznego chlorofilu a przypadają długościom fal równym 430 nm oraz 662 nm [Bołonkowska i in., 2011; Levent Inanc, 2011; Scheer, 2008; Szyjkowski, 1983]. Struktura molekularna chlorofilu a została prawidłowo podana przez Hansa Fishera w 1940 roku, jednak dopiero 21 lat później R.B. Woodward przeprowadził pierwszą syntezę barwnika z reszty tetrapirolowej oraz fitolu. Konfigurację chlorofilu a, zgodną z przewidywaniami Fishera, potwierdziły liczne analizy instrumentalne z wykorzystaniem różnorodnych technik bezpośrednich oraz pośrednich m.in. magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopii rentgenowskiej i spektroskopii oscylacyjnej [Fleming, 1967; Scheer, 2008].

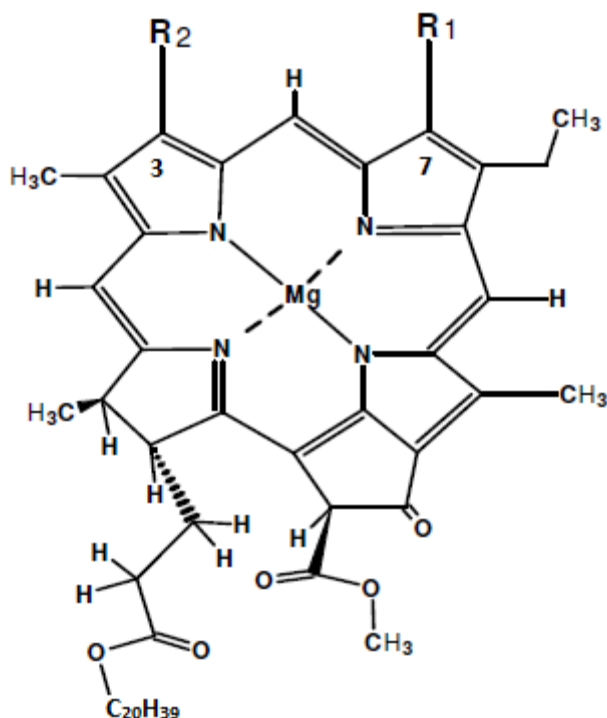
W tabeli 1 zostały zestawione podstawniki charakterystyczne dla danego barwnika z uwzględnieniem numeru węgla w pierścieniu porfiryńowym. Chlorofil a charakteryzuje się występowaniem w pozycji C-7 grupy metylowej oraz grupy winylowej w pozycji C-3 [Alkema i Seager, 1982; Bołonkowska i in., 2011; Levent Inanc, 2011; Scheer, 2008; Szyjkowski, 1983].

**Tabela 1.** Podstawniki różnicujące wybrane chlorofile.

<b>Barwnik</b>	<b>Podstawnik przy C-7 (R<sub>1</sub>)</b>	<b>Podstawnik przy C-3 (R<sub>2</sub>)</b>
Chlorofil a	-CH <sub>3</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>
Chlorofil b	-CHO	-CH=CH <sub>2</sub>
Chlorofil d	-CH <sub>3</sub>	-CHO

Struktura chemiczna chlorofilu b różni się od chlorofilu a występowaniem w drugim pierścieniu pirolowym grupy aldehydowej. Możliwa jest więc synteza chlorofilu b z chlorofilu a poprzez oksydację grupy metylowej. Obecność wolnej pary elektronowej w grupie karbonylowej powoduje zmniejszenie zasadowości atomu azotu, co wpływa znacząco na właściwości spektralne oraz funkcjonalne chlorofilu b – obserwuje się przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku krótszej fali (644 nm), co sprawia, że barwa chlorofilu b jest zielono-niebieska oraz ma zdecydowanie niższą

aktywność fotochemiczną. W procesie fotosyntezy pełni rolę barwnika pomocniczego, kumulującego energię świetlną, nie ma jednak zdolności do samoistnego wywołania szeregu reakcji chemicznych ze względu na wyższą barierę energetyczną. Chlorofil b przekazuje zaabsorbowaną energię świetlną na chlorofil a. Występuje on głównie w roślinach zielonych oraz algach wraz z chlorofilem a (w stosunku 1:3), aczkolwiek potwierdzono również obecność tego związku z chlorofilem c w wybranych gatunkach jednokomórkowych zielenic z klasy prazynofitów (m.in. *Mantionella squamata*) [Alkema i Seager, 1982; Bołonkowska i in., 2011; Levent Inanc, 2011; Scheer, 2008; Szykowski, 1983; Wellburn, 1994; Willstatter i Stoll, 1928].

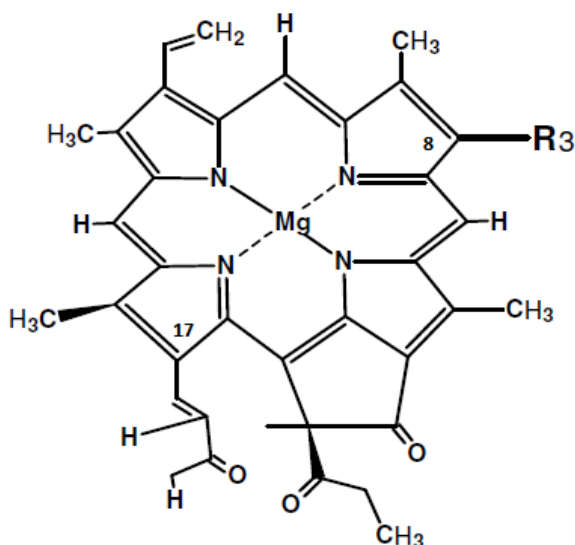


**Rysunek 2.** Struktura molekularnych chlorofili a, b oraz d [Levent Inanc, 2011)].

Obecnie pod nazwą chlorofil c rozumie się minimum cztery różne związki, występujące w znaczących ilościach w algach oraz okrzemkach. Stan wiedzy z zakresu barwników naturalnych pozwala na dokładne określenie tylko i wyłącznie trzech struktur, nazwanych odpowiednio chlorofilem  $c_1$ ,  $c_2$  oraz  $c_3$  (rys. 3) [Dougherty i in., 1970; Levent Inanc, 2011; Scheer, 2008]. Ze względu na najbardziej odmienną budowę chemiczną w odniesieniu do pozostałych barwników chlorofilowych, nazywany jest

on często również chlorofilidem c. Różnice strukturalne wynikają z występowania w pełni nienasyconego pierścienia porfiryнового oraz braku bocznego łańcucha fitolowego. Cechą wspólną natomiast jest obecność łańcucha akrylowego w pozycji C-17 [Dougherty i in., 1970; Vernon i Seely, 1966]. Formy  $c_1$  oraz  $c_2$  różnią się występowaniem w pozycji C-8 podstawnika, odpowiednio etylowego oraz winylowego. Chlorofil  $c_3$  odróżnia się od pozostałych form przyłączoną resztą  $-\text{COOCH}_3$  [Scheer, 2008].

Chlorofil c spełnia w procesie fotosyntezy analogiczną funkcję do chlorofilu b – barwnika pomocniczego, gromadzącego energię świetlną. Występowanie tej formy chlorofilu jest uwarunkowane środowiskiem wodnym, w którym organizmy wegetują. Maksymalną wydajność procesu fotosyntezy przeprowadzanego przez autotrofy uzyskuje się przy długości fali elektromagnetycznej z zakresu światła widzialnego o barwie czerwonej; aczkolwiek rośliny egzystujące w wodach, zarówno słonych, jak i słodkich, z różnych stref zbiorników wodnych, otrzymują zdecydowanie więcej promieniowania z zakresu światła żółtego, co spowodowane jest preferencyjnym pochłanianiem przez wodę promieniowania światła widzialnego z zakresu czerwieni. Przykładowo okrzemki posiadają dwa przedziały długości fal, wynoszące 500-600 nm (światło żółte) oraz 600-690 nm (światło czerwone), przy których wydajność fotosyntezy jest praktycznie jednakowa. Właściwość ta wpływa na odmienne, w odniesieniu do poprzednich barwników, maksima absorpcji chlorofilu typu c (tabela 2) [Levent Inanc, 2011; Scheer, 2008; Szykowski, 1983].



**Rysunek 3.** Struktura chemiczna chlorofilu typu c [Levent Inanc, 2011].

Chlorofil c współwystępuje w organizmach głównie z chlorofilem a, aczkolwiek istnieje nieliczna grupa jednokomórkowych zielenic z klasy mikromonadofitów, w której potwierdzono obecność formy c oraz b, pomimo ogólnie zaakceptowanej przesłanki o braku możliwości współistnienia podanych związków [Scheer, 2008].

Chlorofil d, to czwarty związek z omawianej grupy barwników, który został po raz pierwszy wyizolowany w 1942 roku przez dwóch amerykańskich biologów: W. M. Manninga oraz H. H. Straina z krasnorostów. Struktura molekularna chlorofilu d została ustalona 17 lat później poprzez reakcję selektywnego utleniania grupy winylowej chlorofilu a nadmanganianem potasu. Jako jeden z głównych produktów otrzymano właśnie chlorofil d, charakteryzujący się obecnością podstawnika aldehydowego w pozycji C-3. W widmie spektroskopowym UV-Vis związku obserwuje się więc efekt bathochromowy; maksimum absorpcji światła widzialnego następuje przy długości fali równej 692 nm. Chlorofil d występuje w organizmach roślinnych głównie z chlorofilem a, pełniąc rolę barwnika pomocniczego w procesie fotosyntezy. Nie potwierdzono jego współistnienia z chlorofilem c, natomiast z chlorofilem b bardzo sporadycznie i w śladowych ilościach [Holt i Morley, 1959; Larkum i Kuhl, 2005; Manning i Strain, 1943; Miyashita i in., 1997].

**Tabela 2.** Zestawienie maksimów absorpcji promieniowania elektromagnetycznego dla chlorofili c.

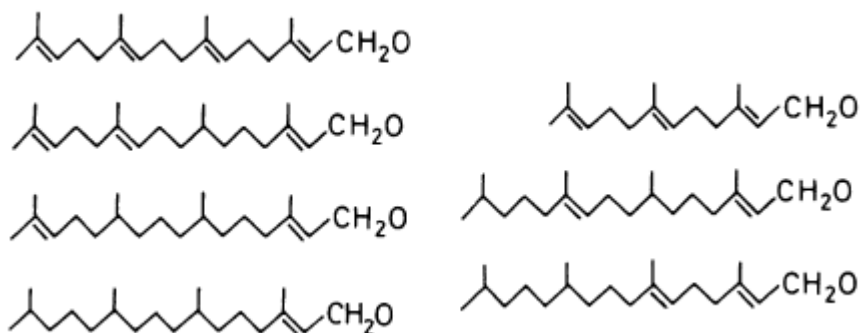
Typ chlorofilu c	Długość fali, $\lambda_{\max}$ [nm]
c <sub>1</sub>	626, 576, 444
c <sub>2</sub>	627, 578, 448
c <sub>3</sub>	630, 580, 450

Bakteriochlorofile są złożonymi barwnikami, które występują w organizmach prokariotycznych zdolnych do przeprowadzania fotosyntezy, m.in. należą do nich zielone bakterie siarkowe. Struktura chemiczna tej grupy barwników chlorofilowych różni się od poprzedniej występowaniem zredukowanego pierścienia tetraporfirynowego w pozycjach C-7 i C-8 oraz C-7 i C-8, C-17 i C-18 (rys. 1) nazywanych odpowiednio chloryną i bakteriochloryną. Chloryna stanowi centralny układ molekularny bakteriochlorofili c, d, e oraz f, natomiast obecnością bakteriochloryny charakteryzują się bakteriochlorofile a, b oraz g. Różnice strukturalne wynikają także z różnorodności podstawników przyłączonych do układu porfirynowego oraz wielocząsteczkowych alkoholi, które mogą stanowić lipofilowy łańcuch boczny (w przeciwieństwie do chlorofili, gdzie głównym

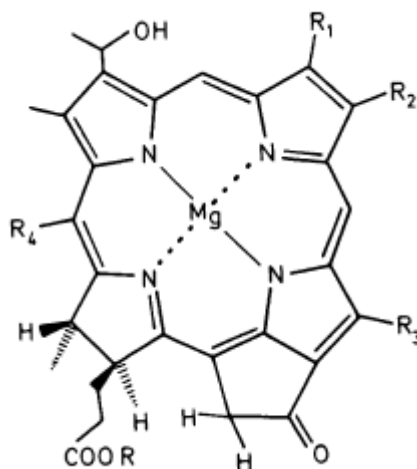


związkiem estryfikującym jest fitol – z wyłączeniem chlorofili typu c) [Kobayashi i in., 1991, 1998; Scheer, 2008; Tamiaki i in., 2011].

Bakteriochlorofile (Bchl) są zdecydowanie bardziej zróżnicowane niż chlorofile występujące w roślinach zielonych oraz fitoplanktonie. Niestety dokładne struktury tych związków nie są jeszcze poznane. Wynika to głównie z kierunku rozwoju wiedzy na temat naturalnych barwników zielonych (większym zainteresowaniem cieszyły się pigmenty znajdujące się w roślinach) oraz przede wszystkim z braku opracowanej ścieżki syntezy większości bakteriochlorofili [Kobayashi i in., 1991, 1998; Scheer, 2008].



**Rysunek 4.** Estryfikujące alkohole z grupy terpenoidów (od lewej górnej strony: 2,6,10,14-fittotetraenol, 2,10,14-fittotrienol, 2,14-fittodienol, fittol. Od prawej górnej strony: farnesol, 2,10-fittodienol, 2,6-fittodienol) [Scheer, 2008].



**Rysunek 5.** Ogólna struktura chemiczna bakteriochlorofili c, d, e i f [Scheer, 2008].

W przypadku chloryn (rys. 5) różnice strukturalne wynikają głównie z różnych podstawników w pozycji C-7, C-8 oraz C-12, stereochemii w pozycji C-3 oraz estryfikujących alkoholi w pozycji C-17. W poniższej tabeli 3 przedstawiono stosunkowo dobrze poznane bakteriochlorofile z uwzględnieniem organizmów, w których występują.

Wśród bakteriochloryn najbardziej rozpowszechnionym barwnikiem jest bakteriochlorofil a (Bchl a). Występuje on w większość bakterii fotosyntetycznych, a nawet stanowi jedyny barwnik fotosyntetyczny w wybranych szczepach z rzędu *Rhodospirillales*. W niektórych gatunkach został on jednak zastąpiony bakteriochlorofilem b (Bchl b), który po raz pierwszy został wyizolowany z *Rhodopseudomonas viridis*, a jego występowanie zostało potwierdzone w innych bakteriach purpurowych m.in. *Rhodopseudomonas sulfoviridis* oraz w kilku gatunkach *Ectothiorhodospira* [Scheer, 2008].

**Tabela 3.** Grupy funkcyjne bakteriochlorofili c, d, e i f oraz ich występowanie.

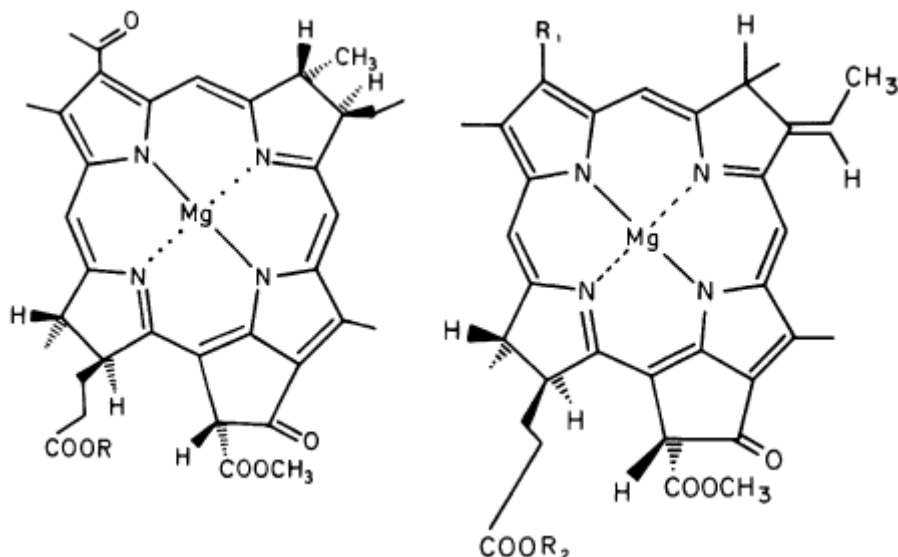
Barwnik	Podstawnik				Terpenoidy	Występowanie
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		
BChl c	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	fitol, farnesol, alkohol stearylowy, inne	Zielone bakterie siarkowe, bakterie z rzędu <i>Chloroflexales</i>
BChl d	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Brak	farnesol, inne	Zielone bakterie siarkowe, bakterie z rzędu <i>Chloroflexales</i>
BChl e	-CHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	farnesol, inne	Zielone bakterie siarkowe
BChl f	-CHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-Me	Brak	farnesol, inne	Zmutowane zielone bakterie siarkowe

Bakteriochlorofil b różni się od bakteriochlorofilu a obecnością w pozycji C-8 grupą etyldenową, która w dużym stopniu wpływa na jego labilność. Pomimo występowania w pierścieniu porfirynowym wiązań zredukowanych, stereochemia dwóch opisywanych związków jest identyczna, w porównaniu do struktury chlorofilu a (17R, 18R, 13R). Asymetryczne atomy węgla C-7 zarówno w strukturze Bchl a oraz Bchl b

charakteryzują się konfiguracją typu R, podobnie jak ósmy atom węgla bakteriochlorofilu a. Kolejnym z podstawników różnicujących dwa omawiane związki jest występujący w pozycji C-3. W przypadku Bchl a stanowi go grupa aldehydowa, natomiast Bchl b grupa  $-\text{COCH}_3$  [Kobayashi i in., 1998; Scheer, 2008].

Barwnikiem chlorofilowym, charakterystycznym dla ściśle beztlenowych, brązowo-zielonych *Heliobakterii* jest bakteriochlorofil g. Struktura tego związku jest bardzo zbliżona do Bchl b, jedyne różnice wynikają z obecności innego podstawnika w pozycji C-3 (grupa winylowa) oraz z częstego występowaniu farnesolu w roli alkoholu estryfikującego. Bchl g jest barwnikiem bardzo labilnym; pełni najprawdopodobniej rolę intermediatu w biosyntezie pozostałych bakteriochloryn [Brockmann i Lipinski, 1983; Kobayashi i in., 1991, 1998; Scheer, 2008].

Oprócz różnic strukturalnych bardzo ważnym aspektem są także funkcje poszczególnych związków zaliczanych do omawianej grupy. Nadają one charakterystyczną barwę mikroorganizmom, w których występują i w zależności od ilości i stosunków poszczególnych barwników może być ona zielona, żółta, pomarańczowa, brązowa lub pośrednia między wymienionymi kolorami. Bakteriochloryny biorą również udział w procesie fotosyntezy u bakterii i sinic. Przyjmuje się, że bakteriochloryny pełnią analogiczną funkcję do chlorofilu a, występującego u roślin wyższych i gromadzą, a przede wszystkim zamieniają typ energii, rozpoczynając fazę jasną fotosyntezy. Chloryny natomiast pełnią głównie rolę pigmentów pomocniczych, skupiających energię świetlną [Scheer, 2008].



**Rysunek 6.** Struktura chemiczna (od lewej) Bchl a oraz Bchl b i g [Scheer, 2008].

## Ekstrakcja barwników chlorofilowych z materiału roślinnego

Pomimo tego, że wynik końcowy oznaczenia zawartości chlorofili każdą metodą analityczną zależy m.in. od procesu ekstrakcji badanych związków nie istnieje idealny rozpuszczalnik lub ich mieszanina, przenoszące pigmenty z materiału roślinnego w sposób szybki, ilościowy oraz niedestrukcyjny [Wellburn, 1994; Willstatter i Stoll, 1928].

Podania historyczne donoszą, że pierwotnie w celu pozyskania chlorofili świeże liście były traktowane gorącą wodą, a uzyskiwane ekstrakty rozcieńczane alkoholami [Pellitier i Caventou, 1817]. W roku 1838 – szwedzki chemik J. J. Berzelius sugerował, że „chlorofil” nie jest jednym, a mieszaniną minimum dwóch różnych związków i w swoich badaniach wykorzystywał alkoholowe ekstrakty pozyskane z liści, które traktował stężonymi alkaliami lub kwasami, uzyskując produkty rozkładu chlorofili. Hipoteza Berzeliusa, mimo braku potwierdzenia, została entuzjastycznie zaakceptowana przez m.in. G. G. Stokesa (1862-1864), który jako pierwszy do rozdzielenia uzyskanych barwników wykorzystał układ dwóch niemieszających się cieczy oraz E. Fremy’ego (1860-1866), który otrzymał w wyniku ekstrakcji związków ze sproszkowanych liści dwie frakcje pigmentów: eterową o barwie pomarańczowej, którą stanowiły karotenoidy (współwystępujące w tylakoidach z chlorofilami, pełniące rolę pomocniczą podczas fotosyntezy) i kwasową niebiesko-zieloną, zawdzięczającą swoją barwę pochodnym chlorofili [Krasnovsky, 2003].

Zgodnie z danymi literaturowymi materiał poddawany ekstrakcji musi być wysuszony; najbardziej odpowiednimi rozpuszczalnikami stosowanymi w tym procesie są te, które rozpuszczają się w wodzie. Należą do nich m.in. metanol, etanol, pirydyna, aceton oraz mieszanina acetonu z octanem etylu. Ich zastosowanie pozwala na bezpośrednie oszacowanie metodami spektrofotometrycznymi zawartości barwników chlorofilowych w ekstrakcie. Powszechnie stosowaną mieszaniną jest również eter naftowy z metanolem. Metanol pełni rolę absorbentu wody z materiału roślinnego, natomiast dodatek eteru działa jako inhibitor procesów drugorzędowych barwników takich jak hydroliza, utlenianie lub allomeryzacji [Vernon i in., 1960, 1966; Wellburn, 1994; Willstatter i Stoll, 1928].

## Metody ilościowego oznaczania chlorofili

Do najczęściej stosowanych metod ilościowego oznaczania chlorofili należą metody spektrofotometryczne oraz chromatograficzne. Ich rozwój nabrał szybkiego tempa po opublikowaniu rozprawy doktorskiej rosyjskiego uczonego Michaiła Cwieta

[1910], który nie tylko odkrył innowacyjną metodę separacji barwników chlorofilowych, ale również wykazał, zgodnie z przewidywaniami innych chemików i botaników, że chlorofil w rzeczywistości jest mieszaniną kilku związków. Cwiet nazwał je wówczas „chlorofilinami a i b”, a także udowodnił ich współwystępowanie z innymi pomarańczowymi i żółtymi pigmentami [Krasnovsky, 2003]. Pomimo tego przełomowego odkrycia, pierwsze udokumentowane wykorzystanie spektrofotometrii w analityce chlorofili miało miejsce dużo wcześniej, dokładnie w 1864 roku przez G. G. Stokesa, który wykorzystując tę technikę próbował udowodnić istnienie więcej niż jednego pigmentu chlorofilowego [Jeffrey i Humphrey, 1975; Krasnovsky, 2003].

Ze względu na prostotę, szybkość wykonania oznaczenia oraz niski koszt analizy często stosowaną w praktyce laboratoryjnej jest zmodyfikowana metoda Arnona [1949], wykorzystywana do oznaczenia chlorofilu a oraz b. Absorbencję promieniowania elektromagnetycznego mierzy się przy czterech długościach fal: 645, 649, 654 i 665 nm. Równania Arnona do wyznaczenia zawartości barwników zostały wyprowadzone ze współczynników ekstynkcji MacKinneya [1941] i początkowo nie uwzględniały stosunku ilościowego chlorofilu a i b. W opisywanej metodzie mieszaniną ekstrakcyjną stanowi 80% roztwór acetonu w wodzie (v/v). Podstawowym problem w przypadku zastosowania tego rozpuszczalnika jest niedokładne wyodrębnianie z bardzo włóknistych i złożonych tkanek roślinnych karotenoidów i mniej polarnych chlorofili. Metoda ta znajduje zastosowanie do oznaczenia tylko i wyłącznie chlorofilu a oraz b; nie obejmuje produktów rozpadu tych związków m.in. feofityny [Bruinsma, 1961; Daun i Thorsteinson, 1989; Jeffrey i Humphrey, 1975].

Istnieją jednak metody spektrofotometryczne, które umożliwiają określenie zawartości konkretnego barwnika chlorofilowego oraz głównego produktu jego degradacji. W przypadku chlorofilu a i b pozyskiwanych z roślin wyższych wykorzystuje się metodę Vernona [1960], w której jako mieszaniną ekstrakcyjną wykorzystuje się 80% roztwór acetonu w wodzie (v/v). Feofityna a i b stanowią główny produkt dekompozycji chlorofilu a i b. W celu pełnej konwersji chlorofili do feofityn ekstrakt zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym lub kwasem szczawiowym. Obniżone pH powoduje „wybicie” centralnego jonu magnezu ze struktury porfirynowej. Pomiarów absorbancji dokonuje się przy długościach fali: 536, 649, 655, 665, 666 nm. Zawartość barwników oraz ich pochodnych oblicza się z równań empirycznych [Vernon i in., 1960, 1966].

Analogiczne spektrofotometryczne ilościowe metody oznaczania zostały opracowane dla pozostałych barwników chlorofilowych, np. chlorofili a oraz c występującego w algach [Jeffrey i Haxo, 1968] czy też chlorofili a, b i c [Parsons

i Strickland, 1963; SCOR-UNESCO, 1966] w fitoplanktonie [Jeffrey i Humphrey, 1975; Vernon i in., 1966].

Metody chromatograficzne w porównaniu ze spektrofotometrycznymi są bardziej kosztowne, czasochłonne i wymagają dokładnego oczyszczenia próbki przed analizą. Niezbędne jest również zastosowanie wzorców o bardzo wysokiej czystości. Zapewniają one jednak znacznie większą dokładność niż metody spektrofotometryczne, niższe granice wykrywalności i oznaczalności oraz możliwość izolacji wybranego pigmentu, separacji mieszaniny i oznaczenie zawartości praktycznie każdego składnika próbki [Murray i in., 1986].

W praktyce najczęstszą metodą chromatograficzną wykorzystywaną do analizy jakościowej i ilościowej chlorofilów jest technika wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Wynika to z faktu, iż są to związki nietlotne, o zróżnicowanej, aczkolwiek podobnej polarności. Pierwsze wzmianki o zastosowaniu tej techniki w analizie ilościowej chlorofilów pochodzą z końca lat 70. XX wieku [Mantoura i Llewellyn, 1983; Szczepaniak, 2005]. Obecnie w analityce barwników, nie tylko chlorofilowych, stosuje się odwrócony układ faz (ang. *Reversed Phase* – RP). Oznacza to, że faza ruchoma (eluent lub ich mieszanina) ma właściwości bardziej polarne niż faza stacjonarna. Jako fazy ruchome stosuje się wodne roztwory buforowe, metanolu, etanolu, acetonitrylu, kwasu mrówkowego, acetonu lub ich mieszaniny. Sporadycznie używa się dodatku rozpuszczalników niepolarnych takich jak: n-heksan, heptan czy izooktan. Fazy stacjonarne stanowią najczęściej układy z fazami chemicznie związanymi z nośnikiem. Rolę nośnika zazwyczaj pełni krzemionka o niewielkim uziarnieniu (rzędu kilku  $\mu\text{m}$ ), która na powierzchni ma liczne grupy silanolowe, które poddaje się modyfikowaniu w celu uzyskania pożądaných faz stacjonarnych. W chromatografii z odwróconym układem faz dąży się do uzyskania nośnika krzemionkowego z przyłączonymi grupami alkilowymi. Najpopularniejsze z nich to grupy oktylowe ( $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ), oktadecylowe ( $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ) lub fenyłowe ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ). Oznaczane substancje są eluowane w kolejności wzrastającej hydrofobowości [Daun i Thorsteinson, 1989; Mantoura i Llewellyn, 1983; Murray i in., 1986; Szczepaniak, 2005].

Wykorzystując właściwości spektroskopowe oraz fluorescencyjne do detekcji związków chlorofilowych mogą być wykorzystywane spektrofotometry UV-Vis i detektory fluorescencyjne. Obecnie te pierwsze są coraz częściej zastępowane detektorami typu DAD (ang. *diode array detector*), które umożliwiają jednoczesny pomiar w całym zakresie UV-Vis. Popularne jest również zastosowanie techniki łączonej HPLC ze spektrometrią mas, która oprócz jakościowych i ilościowych dostarcza również

informacje odnośnie struktury uzyskanych jonów [Daun i Thorsteinson, 1989; Mantoura i Llewellyn, 1983; Murray i in., 1986; Szczepaniak, 2005].

### Podsumowanie

Chlorofile stanowią bardzo zróżnicowaną pod względem struktury grupę barwników pochodzenia naturalnego występujących u roślin wyższych, bakterii fotosyntetycznych oraz sinic. Pomimo tego pełnią jednak analogiczną funkcję w organizmach żywych – nadają charakterystyczną barwę (w zależności od stężenia od brązowej po zieloną) oraz poprzez właściwości spektroskopowe stanowią istotnie ważne związki chemiczne w procesie fotosyntezy.

Stan wiedzy na temat barwników chlorofilowych bardzo intensywnie rozwija się od początku XIX w. Wprowadzenie efektywnych mieszanin ekstrakcyjnych oraz osiągnięcia techniczne w rozwoju metod instrumentalnych, przypadające w XX wieku, pozwoliły na opracowanie metod ilościowego oznaczenia omawianych związków, bez konieczności izolacji czystych frakcji barwnika. Pomimo szeregu zalet oraz wad, technikami instrumentalnymi o największym znaczeniu obecnie są spektrofotometria UV-Vis oraz wysokosprawna chromatografia cieczowa w odwróconym układzie faz (RP-HPLC). Istotnymi zaletami zastosowania pierwszej wymienionej techniki analitycznej są niskie koszty analizy, szybki czas analizy przy jednoczesnym uzyskaniu stosunkowo precyzyjnych i dokładnych wyników. Technikę chromatograficzną charakteryzuje uniwersalność, niska granica wykrywalności i oznaczalności, a wyniki duża dokładność i precyzja. Metody chromatograficzne są jednak dość czasochłonne oraz kosztowne, co związane jest głównie z wysoką ceną aparatury, wzorców oraz niektórych eluentów.

### Literatura

1. Alkema J., Seager S. L. The Chemical Pigments of Plants. *Journal of Chemical Education*, 1982, 59(3), 183-186.
2. Bołonkowska O., Pietrosiuk A., Sykłowska -Baranek K. Roślinne związki barwne ich właściwości biologiczne oraz możliwości wytwarzania w kulturach *in vitro*. *Biuletyn Wydziału Farmacji WUM*, 2011, 1, 2.
3. Brockmann H., Lipinski A. Bacteriochlorophyll g. A new bacteriochlorophyll from *Heliobacterium chlorum*. *Archives of Microbiology*, 1983, 136, 17-19.
4. Bruinsma J. A comment on the spectrophotometric determination of chlorophyll. *Biochimica Biophysica Acta*, 1961, 52, 576-578.

5. Daun J.K., Thorsteinson C. T. Determination of chlorophyll pigments in crude and degummed canola oils by HPLC and spectrophotometry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1989, 66(8), 1124-1128.
6. Dougherty R. C., Strain H. H., Svec W. A., Uphaus R. A., Katz J. J. The Structure, properties, and distribution of chlorophyll c. *Journal of the American Chemical Society*, 1970, 92(9), 2826-2833.
7. Fleming I. Absolute configuration and structure of chlorophyll. *Nature*, 1967, 216, 151-152.
8. Holt A. S., Morley H. V. A proposed structure for chlorophyll d. *Canadian Journal of Chemistry*, 1959, 37(3), 507-514.
9. Jeffrey S. W., Haxo F.T. Photosynthetic pigments of symbiotic dinoflagellates (zooxanthellae) from corals and clams. *The Biological Bulletin*, 1968, 135, 149-165.
10. Jeffrey S. W., Humphrey G. F. New Spectrophotometric Equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*, 1975, 167, 191-194.
11. Kobayashi M., Van de Meent J. E., Erkelens C., Ames J., Ikegami I., Watanabe T. Bacteriochlorophyll g epimer as a possible reaction center component of heliobacteria. *Biochimica and Biophysica Acta*, 1991, 1057, 89-96.
12. Kobayashi M., Hamano T., Akiyama M., Watanabe T., Inoue K., Oh-oka H., Ames J., Yumamura M., Kise H. Light-independent isomerization of bacteriochlorophyll g to chlorophyll a catalyzed by weak acid in vitro. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 365, 199-203.
13. Krasnovsky A. A. Chlorophyll isolation, structure and function: major landmarks of the early history of research in the Russian Empire and the Soviet Union. *Photosynthesis Research*, 2003, 76, 389-403.
14. Larkum A. W. D., Kuhl M. Chlorophyll d: the puzzle resolved. *Trends in Plant Science*, 2005, 10(8), 355-357.
15. Levent Inanc A. Chlorophyll: Structural properties, health benefits and its occurrence in virgin olive oils. *Academic Food Journal*, 2011, 9(2), 26-32.
16. Manning W. M., Strain H. H. Chlorophyll d, a green pigment of red algae. *The Journal of Biological Chemistry*, 1943, 151, 1-19.
17. Mantoura R. F. C., Llewellyn C.A. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 1983, 151, 297-314.



18. Miyashita H., Adachi K., Kurano N., Ikemoto H., Chihara M., Miyachi S. Pigment composition of a novel oxygenic photosynthetic prokaryote containing chlorophyll d as the major chlorophyll. *Plant Cell Physiology*, 1997, 38(3), 274-281.
19. Murray A. P., Gibbs C. F., Longmore A. R. Determination of chlorophyll in marine waters: intercomparison of a rapid HPLC method with full HPLC, spectrophotometric and fluorometric methods. *Marine Chemistry*, 1986, 19, 211-227.
20. Parsons T.R., Strickland J.D.H. Discussion of spectrophotometric determination of marine plant pigments, with revised equations for ascertaining chlorophylls and carotenoids. *Journal of Marine Research*, 1963, 21, 155-163.
21. Scheer H. *Chemistry of chlorophylls and carotenoids*. Wydanie I, Hoboken, John Wiley and Sons Inc., 2008, 4-21.
22. Szczepaniak W. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wydanie V, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005, s. 301-309
23. Szykowski A. Barwniki roślinne i ich znaczenie w rozwoju fitoplanktonu. *Ochrona Środowiska*, 1983, 3-4, 47-53.
24. Tamiaki H., Komada J., Kunieda M., Fukai K., Yoshitomi T., Harada J., Mizoguchi T. In vitro synthesis and characterization of bacteriochlorophyll-f and its absence in bacteriochlorophyll-e producing organisms. *Photosynthesis Research*, 2011, 107, 133-138.
25. Vernon L. P. Spectrophotometric Determination of chlorophylls and pheophytins in plant extracts. *Analytical Chemistry*, 1960, 32(9), 1144-1150.
26. Vernon L. P., Seely G. L. *The Chlorophylls*. Physical, chemical and biological properties. Wydanie I, Cambridge, Academic Press, 1966, 3-16; 47-49; 111; 116; 117.
27. Wellburn A. R. The Spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *Journal of Plant Physiology*, 1994, 144, 307-313.
28. Willstatter R., Stoll A. *Investigations on chlorophyll: method and results*. Wydanie I, Lancaster, The Science Press Printing Company, 1928, 1-22; 68-72.

## Rozdział 12

Katarzyna Turek, Jacek Słupski, Małgorzata Tabaszewska,  
Łukasz Skoczylas, Anna Tomf-Sarna, Paulina Zegartowska

*Katedra Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów, Wydział Technologii Żywności,  
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

*Kierownik Katedry: dr hab. inż. Piotr Gębczyński prof. UR*

### **ZAWARTOŚĆ WITAMINY C W WYBRANYCH W SOKACH JABŁKOWYCH NATURALNIE MĘTNYCH ORAZ SOKACH JABŁKOWYCH Z DODATKIEM SOKU Z INNYCH OWOCÓW**

#### **Streszczenie**

W pracy porównano zawartość witaminy C w pochodzących z handlu sokach jabłkowych oraz sokach jabłkowych z dodatkiem soku z innych owoców w butelkach szklanych. Badane soki charakteryzowały się zawartością witaminy C od ilości śladowych do 194,6 mg/100 ml w soku jabłkowym bez dodatków innych soków. Po otwarciu soków i przechowywaniu ich w lodówce, przez maksymalny okres czasu przydatności do spożycia, dopuszczony przez producenta, stwierdzono obniżenie zawartości witaminy C w czterech spośród jedenastu analizowanych soków.

**Słowa kluczowe:** soki owocowe, witamina C

#### **Wprowadzenie**

W 2016 roku zmianie uległa wersja Piramidy Zdrowego Żywienia i Aktywności Fizycznej zaproponowana przez Instytut Żywności i Żywienia w Warszawie. Jedną ze zmian, odróżniającą ją od jej poprzedniczki jest przeniesienie na niższe – „ważniejsze” piętro – owoców i warzyw, które zamieniły się miejscem z produktami zbożowymi. Według najnowszych zaleceń to właśnie warzywa oraz owoce powinny stanowić główny składnik diety każdego człowieka [IŻŻ, 2016]. W postaci świeżej oraz przetworzonej dostarczają organizmowi dużej ilości związków bioaktywnych takich jak witaminy, składniki mineralne oraz innych substancji o charakterze przeciwutleniającym. Wiele badań wykazało, że spożycie produktów roślinnych: warzyw i owoców oraz ich przetworów jest związane ze zmniejszeniem częstotliwości występowania chorób cywilizacyjnych wśród populacji [Oszmiański, 2007; Oszmiański, 2009].

Bezspornie stwierdzono, że efektem podwyższonego spożycia warzyw oraz owoców jest obniżenie ciśnienia krwi oraz cholesterolu LDL [Dauchet i in., 2009]. Są one dobrym źródłem kwasu foliowego oraz pirydoksyny – związków które obok witaminy B12 odgrywają istotną rolę w prewencji chorób układu sercowo-naczyniowego, pomagają rozkładać homocysteinę w organizmie, w przypadku jej podwyższonego poziomu. Wysoki poziom tego parametru może być jedną z przyczyn zwiężenia naczyń krwionośnych i zągęszczania krwi [Refsum i in., 2004; Haan i in., 2007; Hooshmand i in., 2013; Kałużna-Czaplińska i in., 2013]. W ostatnich latach świadomi konsumenci coraz większą wagę przywiązują do spożycia jak najbardziej naturalnych produktów lub zbliżonych do naturalnych. Wiąże się to z ciągle rosnącą popularnością soków owocowych bezpośrednich NFC (not from concentrate) oraz soków owocowych mętnych, bogatych w większą ilość witamin i substancji o działaniu prozdrowotnym niż ich klarowane odpowiedniki, wyprodukowane z soku zągęszzonego (FC – from concentrate) [Costa i in., 2012; Hoffmann i in., 2012; Sadowska i in., 2011; Tzika i in., 2008; Wootton-Beard i in., 2011].

Pomimo wielu badań wskazujących na prozdrowotne działanie warzyw i owoców, nadal mało konsumentów spożywa rekomendowane wg programu edukacyjnego „5 porcji warzyw, owoców i soku dziennie”, którego pierwsza edycja rozpoczęła się w Polsce przed 20 laty. Wydukowany, spożywający duże ilości warzyw i owoców konsument jest nadal w mniejszości. Chociaż coraz więcej osób zwraca uwagę na to co spożywa, jednak przeciętny konsument nie jest świadomy dobroczynnego wpływu na jego zdrowie, wprowadzenia do codziennej diety, spożycia warzyw i owoców i ich przetworów. Jeszcze dekadę temu, tylko 6-7% badanych zjadało dziennie rekomendowane pięć porcji produktów roślinnych [Chyłek, 2007; Płocharski i in., 2013].

Jabłka są jednym z najbardziej popularnych owoców na świecie. Są tanie, szeroko dostępne i ich sprzedaż nie jest ograniczona tylko do krótkiego sezonu w związku z ich stosunkowo dużą trwałością. W 2016 roku roczny zbiór jabłek w Polsce wynosił 3,5 miliona ton i stanowił ponad 77% zbiorów wszystkich owoców [GUS, 2016]. W kraju są one spożywane na surowo lub poddane obróbce w postaci soków jabłkowych (klarownych lub mętnych), cydru, purée, owoców suszonych lub w puszkach [Brzozowski, 2009].

Jabłka poprzez dużą zawartość rozpuszczalnych frakcji błonnika pokarmowego oraz związków o działaniu przeciwutleniającym charakteryzują się dużą wartością odżywczą. Ich cena oraz dostępność niemalże przez 365 dni w roku powoduje, że są one jednym z głównych źródeł przeciwutleniaczy w diecie Polaków [Duda-Chodak i in., 2010]. Należą do nich chroniące przed wolnymi rodnikami: flawonoidy, kwasy

flawonowe, katechiny, kwas chlorogenowy, antocyjany, katechiny, chlorydzyne, kwercetyna, glikozydy floretyny [Markowski i in., 2006]. Zawartość tych związków zależy od sposobu uprawy oraz przede wszystkim gatunku owoców. Odpowiadają za zmniejszenie ryzyka występowania nowotworów i chorób układu krążenia, cukrzycy typu II, obniżają także za obniżenie poziomu cholesterolu we krwi [Boyer et al., 2004; Candrawinata i in., 2013; Duda-Chodak i in., 2010; Francini i in., 2013; Jędrychowski i in., 2009; Oszmiański, 2009; Teleszko i in., 2010].

Nie każdy konsument może i chce spożywać całe i świeże owoce, będące najlepszym źródłem związków o charakterze prozdrowotnym. Dobrą alternatywą dla takich konsumentów wydaje się być spożywanie ich przetworów. Pamiętać jednak należy, że nie każdy produkt będzie się charakteryzował taką samą wartością odżywczą i prozdrowotną. Soki klarowne nie mają nawet zbliżonego składu do produktów typu smoothie lub soków mętnych NFC. Zastosowanie klarowania w trakcie procesu produkcji soku powoduje obniżenie jego zdolności przeciwutleniających, w związku ze zmniejszeniem zawartości polifenoli, pektyn oraz witaminy C [Oszmiański, 2007; Oszmiański, 2009; Wojdyło, 2011]. Najmniejsze ubytki związków polifenolowych zachodzą w produkcji przy jego przetwarzaniu na przeciera, a wśród soków największą ilością tych związków charakteryzują się soki naturalnie mętne. Markowski i in. [2006] stwierdzili, że zawartość związków o charakterze przeciwutleniającym zmniejszała się w sokach mętnych o połowę, a w przypadku soków klarownych nawet pięciokrotnie. Problemem pojawiającym się przy produkcji soków naturalnie mętnych jest niekorzystna zmiana barwy soku. W samym procesie produkcyjnym dużo większe znaczenie niż w produkcji soków klarownych z koncentratu ma użycie surowca o jak najlepszej jakości. Każde niedopatrzenie jak: nieodpowiednia dojrzałość, uszkodzenia mechaniczne czy mikrobiologiczne będą miały wpływ na powstanie nienaturalnego zmętnienia oraz brązowej barwy. Bardzo ważny jest także sam proces technologiczny – jak najkrótszy czas od rozdrobnienia jabłek do pasteryzacji oraz dodatek kwasu askorbinowego jako przeciwutleniacza [Kolniak-Ostek i in., 2012].

W trakcie procesu tłoczenia niszczone są ściany komórkowe i błony oddzielające enzymy oraz substraty brązowienia. Związki przeciwutleniające takie jak np. kwas askorbinowy zawarty w surowcu są utleniane pod wpływem tlenu atmosferycznego oraz pochodzącego z przestrzeni międzykomórkowych [Kuczyński, 2006]. Enzymatyczne brunatnienie jest wynikiem utleniania polifenoli do chinonów. Polifenole łączą się przy udziale polifenolooksydazy z innymi związkami tworząc ciemne barwniki – melaniny [Markowski i in., 2006]. Ponadto w produkcji zachodzą reakcje nieenzymatycznego brunatnienia jak degradacja kwasu askorbinowego, reakcje Maillarda czy karmelizacja cukrów, zmniejszające wartość prozdrowotną produktu oraz nadając mu nieatrakcyjną

barwę. W przypadku soków klarowanych zjawisko brunatnienia nie stanowi problemu, a jest nawet pożądane, ponieważ produkty oksydacyjnej degradacji związków fenolowych mogą być skutecznie usuwane przez wirowanie, filtrację lub procesy membranowe [Kolniak-Ostek i in., 2012].

W sokach mętnych stosuje się kilka metod, aby ograniczać ich brązowienie. Pierwszą z nich jest używanie odpowiedniego surowca. Przemysłowe odmiany jabłek odznaczają się wysoką kwasowością i dużą zawartością ekstraktu, co powiązane jest ze zmniejszoną podatnością na ciemnienie miąższu. Drugim sposobem jest dodatek przeciwutleniaczy mających zapobiegać temu procesowi – najczęściej stosowany jest kwas L-askorbinowy. Redukuje on chinony do difenoli utleniając się do kwasu dehydroksyaskorbinowego. Pomimo zastosowania odpowiedniej odmiany owoców oraz dodatku przeciwutleniaczy, konieczne jest także zastosowanie procesu pasteryzacji, która znacząco ogranicza aktywność polifenolooksydazy, co dodatkowo zwiększa bezpieczeństwo mikrobiologiczne soków. Pamiętać należy o tym, że soki mętne wymagają większej dawki cieplnej niż soki klarowne – 95°C przez 15-30 sekund (dla porównania w przypadku soków klarownych jest to 85°C) [Kolniak-Ostek i in., 2012]. Rozsądnym wydaje się także stwierdzenie, że dodanie do soku innych dodatków owocowych, o silniejszej barwie i większej zawartości przeciwutleniaczy, jak owoce jagodowe może zapobiegać i/lub ukrywać zmianę barwy wywołaną przez ciemnienie produktu.

Celem pracy były ocena zawartości witaminy C w dostępnych w handlu butelkowanych sokach jabłkowych naturalnie mętnych oraz sokach jabłkowych z dodatkiem soku z innych owoców, bezpośrednio po otwarciu opakowań i po upływie zalecanego przez producenta okresu przydatności do spożycia po otwarciu opakowania.

## **Materiał i metody**

W badaniu użyto 11 soków butelkowanych naturalnie mętnych, czterech różnych firm (Tabela 1). Wykorzystane soki były pasteryzowane (9) oraz niepasteryzowane (2). Część z nich była wyprodukowana tylko z jabłek (2) pozostałe zawierały dodatek soków z innych owoców (9). Soki zakupiono w supermarkecie na terenie Krakowa, gdzie wszystkie przechowywane były w szafie chłodniczej (niezależnie od tego, czy poddane były pasteryzacji czy nie). Zakupione soki pochodziły od czterech producentów:

Producent A: pięć pasteryzowanych soków mętnych, o trwałości 24 godziny od otwarcia:

- jabłko,
- jabłko-malina,
- jabłko-jeżyna,

- jabłko-żurawina,
- jabłko-aronia.

Producent B: trzy pasteryzowane soki mętne, o trwałości 24 godziny od otwarcia:

- jabłko-śliwka,
- jabłko-żurawina,
- jabłko-malina.

Producent C: dwa niepasteryzowane soki mętne o trwałości 1 godzinę od otwarcia:

- jabłko,
- jabłko-granat.

Producent D: jeden pasteryzowany sok o trwałości 24 godziny od otwarcia:

- jabłko-czarna porzeczka.

Soki analizowano bezpośrednio po otwarciu opakowań oraz po czasie przechowywaniu ich w lodówce w temperaturze 4°C, przez maksymalny okres czasu przydatności do spożycia dopuszczony przez producenta, to znaczy po jednej godzinie – niepasteryzowane soki od Producenta C – Jabłkowo-granatowy i jabłkowy oraz po 24 godzinach pozostałe soki.

W sokach oznaczono zawartość ekstraktu refraktometrycznego przy pomocy elektronicznego refraktometru PAL-3 (ATAGO), zawartość kwasów ogółem metodą miareczkową według PN-A/75101-94:1990 oraz witaminy C jako sumę kwasu L-askorbinowego i L-dehydroaskorbinowego oznaczono metodą HPLC opisaną w EN 14130:2003 (2003). Analizę chromatograficzną prowadzono na chromatografie ciekłym Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 UHPLC+ wyposażonym w Detektor DAD. Analizę prowadzono na kolumnie OnyxMonolithic C18 100x4,6 mm z prekolumną firmy Phenomenex. Prowadzono elucję izokratyczną przy przepływie 0,9 ml/min., fazę mobilną stanowił 0,1% roztwór kwasu metafosforowego. Pomiar wykonano przy długości fali 254 nm. Do identyfikacji witaminy C oraz jej analizy ilościowej użyto zewnętrznego wzorca, którym był kwas L-askorbinowy rozpuszczony w 20% kwasie metafosforowym o stężeniach 1,0-50 µg/ml.

Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonano z użyciem programu komputerowego STATISTICA 12 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA). Badane produkty analizowano w trzech powtórzeniach (n=3). Wyniki wyrażono jako średnią ± błąd standardowy. Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji. Istotność różnic między wartościami średnimi określono testem Duncana przy  $\alpha = 0,05$ .

**Tabela 1.** Charakterystyka badanych soków.

Producent soku	Smak	Pasteryzacja	Przydatność do spożycia po otwarciu (godziny)	Skład soków (%)				Woda
				Sok jabłkowy odtworzony z koncentratu	Sok jabłkowy bezpośredni	Sok owocowy odtworzony z koncentratu	Sok owocowy bezpośredni	
A	jabłkowo-malinowy	tak	24	54	28	16	2	
	jabłkowo-jeżynowy		24	54	8	27	11	
	jabłkowo-aroniowy		24	32	33		35	
	jabłkowo-żurawinowy		24	58	28	8	6	
	jabłkowy		24		100			
B	jabłkowo-śliwkowy	tak	24	5*	32	9*		54
	jabłkowo-malinowy		24	8*	38	5.9*		48.1
	jabłkowo-żurawinowy		24	8*	38	5.9*		48.1
C	jabłkowo-granatowy	nie	1		70		30	
	jabłkowy		1		100			
D	jabłko-czarna porzeczka	tak	24		70		30	

\* - deklarowany przez producenta dodatek soku w postaci soku zagęszczonego.

## Wyniki i dyskusja

Badane soki naturalnie charakteryzowały się zawartością ekstraktu refraktometrycznego w zakresie 10,1-13,6 g/100 g, kwasów ogółem 0,40-0,97 g kwasu jabłkowego/100 ml oraz witaminy C od ilości śladowych do 194,6 mg/100 ml (Tabela 2). Według Kolniak-Ostek i in. [2012] soki jabłkowe zawierają znikome ilości witaminy C, jeżeli w trakcie produkcji nie zastosowano dodatku przeciwutleniacza w formie kwasu L-askorbinowego. Stankiewicz i Wiczorkiewicz [2017] stwierdziły zawartość witaminy C w sokach jabłkowych pasteryzowanych w butelkach szklanych, PET i Tetra Pak

w zakresie 2,3-136,8 mg/100 ml soku. Oznaczona zawartość witaminy C w sokach mieszanych może wynikać również z dobrego jej zachowania w półproduktach otrzymanych z owoców bogatych w ten składnik. Analiza zawartości witaminy C w sokach przechowywanych po otwarciu przez okres deklarowanej przez producenta przydatności do spożycia na ogół nie wykazała wpływu przechowywania na ilość tej witaminy w produkcie. Jedynie w czterech sokach stwierdzono istotne ubytki witaminy C: w soku jabłkowo-granatowym niepasteryzowanym pochodzącym od Producenta C - 15% ubytek już po 1 godzinie przechowywania. Ponadto wystąpiły również znaczące ubytki tej witaminy w sokach po 24 godzinach przechowywania - jabłkowym (o 7%) i jabłkowo-żurawinowym (o 58%) od Producenta A oraz w soku jabłkowo-śliwkowym od producenta B (o 47%). Podobnie Stankiewicz i Wieczorkiewicz [2017] w dziewięciu badanych sokach jabłkowych pasteryzowanych stwierdziły, po 24 godzinach przechowywania chłodniczego, brak zmian zawartości tej witaminy w pięciu sokach i ubytki nieprzekraczające 27% w pozostałych czterech sokach.

**Tabela 2.** Zawartość ekstraktu refraktometrycznego, kwasów ogółem i witaminy C.

Producent soku	Smak	Ekstrakt refraktometryczny (g/100 g)	Kwasowość ogólna (g kwasu jabłkowego/100 ml)	Zawartość witaminy C	
				Bezpośrednio po otwarciu	Po upływie zalecanego przez producenta okresu przydatności do spożycia po otwarciu opakowania
A	jabłkowo-malinowy	12,0	0,97	4,58±0,30 <sup>hi</sup>	4,54±0,18 <sup>hi</sup>
	jabłkowo-jeżynowy	12,1	0,54	3,97±0,25 <sup>hi</sup>	3,86±0,20 <sup>hi</sup>
	jabłkowo-aroniowy	12,3	0,60	1,43±0,27 <sup>hi</sup>	1,38±0,06 <sup>hi</sup>
	jabłkowo-żurawinowy	11,3	0,67	10,53±0,38 <sup>f</sup>	4,38±0,11 <sup>hi</sup>
	jabłkowy	11,0	0,50	194,6±7,3 <sup>a</sup>	181,0±5,0 <sup>b</sup>
B	jabłkowo-śliwkowy	12,4	0,70	9,58±0,15 <sup>f</sup>	5,04±0,24 <sup>gh</sup>
	jabłkowo-malinowy	12,8	1,11	8,67±0,13 <sup>f</sup>	8,22±0,73 <sup>fg</sup>
	jabłkowo- żurawinowy	13,0	0,97	4,22±0,17 <sup>hi</sup>	2,17±0,15 <sup>hi</sup>
C	jabłkowo-granatowy	13,6	0,64	49,26±0,57 <sup>d</sup>	42,03±0,77 <sup>c</sup>
	jabłkowy	11,3	0,40	69,29±1,28 <sup>c</sup>	66,28±6,48 <sup>c</sup>
D	jabłko-czarna porzeczka	10,1	0,54	1,46±0,11 <sup>hi</sup>	1,02±0,08 <sup>i</sup>



## Podsumowanie

Badane soki jabłkowe i soki jabłkowe z dodatkiem innych soków charakteryzowały się szerokim przedziałem zawartości witaminy C od ilości śladowych do 194,6 mg/100 ml w soku jabłkowym bez dodatków innych soków. Otwarcie soków i przechowywanie ich w temperaturze 4°C przez maksymalny okres czasu przydatności do spożycia dopuszczony przez producenta powodowało obniżenie zawartości witaminy C w czterech spośród jedenastu analizowanych soków w zakresie od 7-58%.

*Projekt został sfinansowany ze środków MNiSW przyznanych na działalność statutową BM-4766/ KTOWiG/2017.*

## Literatura

1. Boyer J., Hai Liu R.; Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutrition Journal*, 2004, 3.
2. Brzozowski P. Zagospodarowanie jabłek w Polsce w ostatnim 40-leciu. *Zeszyty Naukowe Instytutu Sadownictwa i Kwiaciarstwa*, 2009, 17, 41-52, 2009.
3. Candrawinata W. I., Golding J. B., Roach P. D., Stathopoulos C. E. From apple to juice – the fate of polyphenolic compounds. *Food Reviews International*, 2013, 29, 276-293,.
4. Chyłek D. 5 razy dziennie warzywa i owoce. *Przemysł Spożywczy*, 6/2007.
5. Costa A., Nunes M., Almeida I., Carvalh O M., Barroso M., Alves R., Oliveira M. Teas, dietary supplements and fruit juices: A comparative study regarding antioxidant activity and bioactive compounds. *LWT - Food Science and Technology*, 2012, 49, 2, 324-328.
6. Dauchet L., Amouyel P., Dallongeville J. Fruits, vegetables and coronary heart disease: Conclusions. *Nature Reviews Cardiology*, 2009, 6(9), 599-608.
7. Duda-Chodak A., Tarko T., Satora P., Sroka P., Tuszyński T. The profile of polyphenols and antioxidant properties of selected apple cultivars grown in Poland; *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 2010, 18, 2, 39-50.
8. Francini A., Sebastiani L. Phenolic compounds in apple: compounds characterization and stability during postharvest and after processing. *Antioxidants*, 2013, 2, 181-193.
9. GUS. *Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2016*, Warszawa.
10. Haan M. N., Miller J. W., Aiello A. E., Whitmer R. A., Jagust W. J., Mungas D. M., Allen L. H., Green R. Homocysteine, B vitamins and the incidence of dementia and cognitive impairment: results from Sacramento Area Latino Study on Aging. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2007, 85, 2, 511-517.
11. Hoffmann M., Żebrowska-Krasuska M. Prozdrowotne soki i napoje – nowe trendy. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2012, 22, 2, 105-108.

12. Hooshmand B., Polvikoski T., Kivipelto M., Tanskanen M., Myllykangas L., Erkinjuntti T., Makela M., Oinas M., Paetau A., Scheltens P., E. C. W. van Straaten, Sulkava R., Solomon A. Plasma homocysteine, Alzheimer and cerebrovascular pathology: a population-based autopsy study. *Brain; a Journal of Neurology*, 2013, 136, 2707-2716.
13. IŻŻ 2016. Piramida zdrowego żywienia i aktywności fizycznej. (2016). <http://www.izz.waw.pl/pl/zasady-prawidowego-zywienia> (Dostęp 4.01.2018)
14. Jędrychowski W., Maugeri U. An apple a day may hold colorectal cancer at bay: Recent evidence from a case-control study. *Reviews of Environmental Health*, 2009, 24, 1, 59-74.
15. Kałużna-Czaplińska J., Żurawicz E., Michalska M., Rynkowski J. A Focus on homocysteine in autism. *Acta Biochimica Polonica*, 2013, 60, 2, 137-142.
16. Kolniak-Ostek J., Oszmiański J., Wojdyło A. Kwas askorbinowy i związki fenolowe w produkcji świeżo tłoczonych soków jabłkowych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2012, 10, 16-18.
17. Kuczyński A. P. Studia nad dynamiką brązowienia i jej wykorzystaniem w ocenie świeżości miąższu z jabłek. *Acta Agrophysica*, 2006, 1-147.
18. Markowski J., Płocharski W. Zmiany składu związków fenolowych przy przerobieniu jabłek na soki i przeciera, *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 4, 33-36.
19. Oszmiański J. Soki owocowe o wysokiej aktywności biologicznej. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2007, 51, 4, 12-14.
20. Oszmiański J. Nowe trendy w produkcji soków i nektarów jabłkowych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2009, 53, 4, 12-15.
21. Płocharski W., Groele B., Markowski J. Owoce, warzywa, soki – ich kaloryczność i wartość odżywcza na tle zapotrzebowania na energię i składniki odżywcze. Cz.4. Konsumpcja soków i nektarów i perspektywa jej rozwoju. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2013, 3, 13-19.
22. Refsum H., Smith A. D., Per M. Ueland, Nexo E., Clarke R., McPartlin J., Johnston C., Engbaek F., Schneede J., McPartlin C., Scott J. M. Facts and recommendation about total homocysteine determinations: an expert opinion. *Clinical Chemistry*, 2004, 50, 1, 3-32.
23. Sadowska A., Świdorski F., Kromołowska R. Polifenole – źródło naturalnych przeciwutleniaczy. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2011, 38, 1, 108-111.
24. Stankiewicz J., Wiczorkiewicz B. Zawartość witaminy C w sokach jednodniowych dostępnych w handlu i uzyskanych w sposób domowy. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, 2017, 99, 62-70.
25. Teleszko M., Kolniak J., Wojdyło A., Oszmiański J. Wpływ odmiany jabłek na zawartość polifenoli i aktywność przeciwutleniającą w sokach mętnych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2010, 7-8: 40-42.

26. Tzika E., Papadimitriou V., Sotiroidist., Xenakis A. Antioxidant properties of fruits and vegetables shots and juices: an electron paramagnetic resonance study. *Food Biophysics*, 2008, 3, 48-53.
27. Wojdyło A. Ocena możliwości zastosowania owoców pigwy pospolitej w produkcji przetworów o wysokiej zawartości polifenoli i aktywności przeciwutleniającej. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław, 2011, 27-38, ISBN 978-83-7717-039-7.
28. Wootton-Beard PC., Ryan L. Improving public health? The role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages. *Food Research International*, 2011, 44, 3135-3148.

## Rozdział 13

Michał Stojak<sup>1</sup>, Jacek Słupski<sup>1</sup>, Marcin Widlak<sup>2</sup>, Anna Tomf-Sarna<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów; Wydział Technologii Żywności

<sup>2</sup>Zakład Bioróżnorodności Leśnej, Instytut Ekologii i Hodowli Lasu, Wydział Leśny  
Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

Kierownik katedry: dr hab. inż. Piotr Gębczyński, prof. UR

### AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA WYBRANYCH NALEWEK STAROPOLSKICH Z TERENÓW PODKARPACIA

#### Streszczenie

Nalewki to tradycyjne polskie napoje alkoholowe wykonywane w domach z owoców, roślin, ziół lub kwiatów. Nalewki w zależności od sposobu przygotowania oraz użytych składników wykazują właściwości przeciwutleniające. Celem pracy było określenie aktywności przeciwrodnikowej wobec DPPH czterech jednorocznych staropolskich nalewek pochodzących z regionu Podkarpacia.

**Słowa kluczowe:** Nalewki staropolskie, żenicha, lipa, bez czarny, aktywność przeciwutleniająca, DPPH

#### Wprowadzenie

Nalewki są najbardziej charakterystycznym i tradycyjnym polskim alkoholem. Samo słowo „nalewka” jest słowem występującym tylko w języku polskim i nieprzetłumaczalnym na inne. Tradycja przygotowywania nalewek na ziemiach polskich jest bardzo stara i bardzo powszechna. Złoty okres staropolskiego nalewkarstwa przypada na XVIII i XIX wiek i został zastopowany dopiero przez II wojnę światową oraz powojenną politykę kulturalną PRL [Fiedoruk, 2010; Śliwińska i in., 2016ab].

W staropolskich domach sekrety sporządzania nalewek były przekazywane ustnie i przechodziły z pokolenia na pokolenia, a nawet były zapisywane w testamencie. Ciekawym przykładem takiej praktyki jest sekretny przepis robienia krupniku litewskiego, który mogła znać tylko jedna żyjąca osoba, która w chwili swojej śmierci przekazywała przepis dalej [Rogała, 2010]. Pierwsze spisane oraz zachowane wzmianki o nalewkach oraz o przepisach na nie sięgają 1534 roku, gdy w Krakowie wydano dzieło Stefana Falimirza „*O ziołach i o mocy gich, o paleniu wodek z zioł, o oleykach*

przyprawianiu, o rzeczach zamorskich [...]” [Szydłowska, 2012]. A również wspomniane w kronikarskich opisach uczt i biesiad. „Trunki wielkim panom były zwyczajne: rano herbata, czasem z mlekiem, czasem bez mleka, zawsze z cukrem, potem wódka gdańska, persico [nalewka na pestkach brzoskwiń], cynamonka, dublet-hanyż, ratafia, krambambula, [wódka korzenna]; i te dwie ostatnie były najdroższe. [...] Napiwszy się po kieliszku przejadali konfitur albo piernika toruńskiego i znowu powtórzyli po kieliszku [...]” [Kitowicz, 1951].

Do wytwarzania nalewek wykorzystywano początkowo samogon, miód i owoce, w późniejszym czasie samogon został zastąpiony spirytusem, a miody cukrem oraz zaczęto stosować bardziej egzotyczne owoce [Fiedoruk, 2010]. Do surowców, z których wykonywano nalewki przywiązywano ogromną wagę, zarówno do ich jakości, jak i nierzadko wybierano surowce związane z pewnego rodzaju kultem, wierzeniem czy przesądem. A czasami z samą nalewką był związany jakiś rytuał bądź przesąd, jak w przypadku Żenichy kresowej, czyli nalewki z owoców dzikiej róży [Szydłowska, 2012].

## Lipa

Lipa to duże długowieczne drzewo z rodziny Lipowatych (*Tiliaceae*), o gęstej zaokrąglonej koronie [Szafer, 1953; Ożarowski i Jaroniewski, 1987]. Bardzo popularna w Europie środkowej. W Polsce jako gatunki dzikorosnące spotykamy lipę drobnolistną (*Tilia cordata* Mill.) i lipę szerokolistną (*Tilia platyphyllos* Scop.) [Szafer, 1953].

Lipa jest jednym z najważniejszych słowiańskich drzew, darzonych wielkim szacunkiem co pozostawiło ślad w nazwie miesiąca lipca, co jest związane w momencie kwitnięcia tego drzewa [Kujawska i in., 2016]. Z kolei tradycja chrześcijańska łączy lipę z Matką Boską, a także ze strojeniem domów w okresie Bożego Ciała [Forstner, 1909]. Drewno lipy jako surowiec jest materiałem lekkim i plastycznym i ogólnie dostępnym. Wiele sprzętów gospodarstwa domowego jak sztućce, kołyski dla dzieci, skrzypce było wykonywanych z drewna lipowego, którym przez to przypisywano mistyczne cudowne właściwości; Ołtarz Mariacki Wita Stwosza i wiele figur świętych również jest wykonane z drewna lipowego.

Jako surowiec lecznicy stosuje się rozkwitające kwiatostany zbierane końcem czerwca (wcześniej kwitnącej lipy szerokolistnej (*Tilia platyphyllos* Scop.) lub w lipcu (lipy drobnolistnej (*Tilia cordata* Mill.)) [Szafer, 1953; Ożarowski i Jaroniewski, 1987]. Do podstawowych związków czynnych zawartych w lipie możemy zaliczyć około dwudziestu flanowoidów, wśród nich pochodne glikozydowe kwercetyny, kemferolu i akacetyny. Lipa zawiera ok. 0,05% olejków eterycznych, w tym do 5% stanowią

przyjemnie pachnący i uspakajający farnesol, a także geraniol i eugenol. Występują również węglowodory (do 50%), a także związki śluzowe, kwasy organiczne, fitosterole, trójterpeny, nieco garbników i soli mineralnych [Ożarowski i Jaroniewski, 1987].

Napary z lipy działają jako preparaty napotne łagodnie zwiększające wydzielanie potu i poprawiając perspirację skóry. Działają również korzystnie na stan napięcia układu nerwowego, wpływają też na kondycję układu krążenia obniżając nieznacznie lepkość krwi, co przeciwdziała koagulacji krwinek czerwonych [Ożarowski i Jaroniewski, 1987]. Ze względu na swoje działanie, napary z kwiatów lipy znalazły zastosowanie jako środek obniżający gorączkę, jako środek na grypę, anginę, zapalenie gardła czy oskrzeli. Herbaty z lipy służą również jako lek uspakajający w stanach pobudliwości nerwowej oraz stresu, zwłaszcza u młodzieży i osób starszych. Węgiel drzewny otrzymany z lipy stosuje się w przypadku biegunek i zatruc pokarmowych. Działanie uspakajające, relaksujące i zawartość olejków eterycznych zostało wykorzystane w preparatach do kąpieli [Ożarowski i Jaroniewski, 1987].

### **Czarny bez**

W mitologii Słowian czarny bez był uznawany za święte drzewo duchów podziemia i przypisywano mu zdolność pośredniczenia pomiędzy światem żywych i zmarłych [Kujawska i wsp., 2016]. W lecznictwie stosuje się prawie wszystkie części tej rośliny (owoce, kwiatostany, korę, korzenie, liście), natomiast do celów spożywczych wykorzystywane są owoce i kwiaty [Dyduch, 2014; Młynarczyk i in., 2016; Śliwińska i in., 2017].

Owoce czarnego bzu są szeroko stosowane w przemyśle spożywczym, np. do produkcji soków, syropów, nalewek, wina, dżemów, konfitur, marmolad, galaretek, jako składniki suszu kompotowego i herbat ziołowych, a także jako naturalne źródło barwników do takich produktów jak mleczne napoje fermentowane, pełniąc w nich funkcję barwnika roślinnego [Liszka i in. 2016; Kozłowski, 2002; Kołodziej i Drożdżał, 2011; Tabaszewska i in. 2014; Tabaszewska i in. 2015]. Zawierają wiele substancji bioaktywnych, w tym znaczne ilości antocyjanów [Kołodziej i Drożdżał, 2011]. W niedojrzałych owocach występuje sambunigryna – glikozyd cyjanogeny o potencjalnym działaniu toksycznym, m.in. wywołuje podrażnienia przewodu pokarmowego, biegunki, wymioty, mdłości i bóle brzucha. Z tego powodu zbioru dokonuje się po osiągnięciu pełnej dojrzałości owoców. Obróbka termiczna lub suszenie owoców, całkowicie zabezpiecza konsumenta przed szkodliwym działaniem tego związku [Kaack i in., 2006].

## Orzech włoski

Orzech włoski (*Juglans regia* L.) wykorzystywano w medycynie ludowej. W starożytnej Grecji i Rzymie znalazł zastosowanie przeciwko kamieniom żółciowym i zapaleniom nerek. Jego skorupki wykorzystywano przy leczeniu próchnicy zębów. Okres średniowiecza powiązał orzech z głową, ze względu na swoje podobieństwo twardą skorupę - do czaski, a pofałdowane miękkie wnętrze do mózgu. Więc w myśl zasady podobne leczy podobne był stosowany na schorzenia głowy i neurologiczne [Paluch, 1984]. Gotowa nalewka z orzechów włoskich była stosowana na dolegliwości żołądkowo-jelitowe, jak również do leczenia pasożytów przewodu pokarmowego [Szydłowska, 2012].

## Dzika róża

Dzika róża (*Rosa canina* L.) to należący do rodziny Różowatych (*Rosaceae*) kolczasty krzew dorastający do 2 metrów wysokości. Na terenie naszego kraju występuje pospolicie [Szafer, 1953].

Do celów leczniczych pozyskuje się owoc pozorny (szupinka) powstały przez zmięśnienie dna kwiatowego. Tak powstały owoc jest wielkości 2-3 cm, wydłużony, purpurowoczerwony i zbierany w sierpniu i wrześniu [Szafer, 1953; Ożarowski i Jaroniewski, 1987].

Do najważniejszych składników bioaktywnych, wyróżniających owoce dzikiej róży należy witamina C w ilości około 1800 mg w 100 g tego owocu. Występują również witaminy, zwłaszcza A, B1, B2, E, K, flawonoidy takie jak astragalina, izokwericytryna i tylirozyd, karotenoidy jak  $\beta$ -karoten, likopen i zeaksantyna, a do tego garbniki, cukry (do 18%), pektyny (do 4%), kwasy organiczne (do 2%) i prawie 0,03% olejków eterycznych [Ożarowski i Jaroniewski, 1987].

Dziką różę wykorzystuje się w przetworach, dżemach, sokach, nalewkach, syropach, a dzięki wysokiej zawartości witaminy C stanowi dobre źródło tego związku oraz popularne panaceum na przeziębienia i anginy [Ożarowski i Jaroniewski, 1987]. Nalewka z dzikiej róży nazywana jest Żeniczą kresową [Szydłowska, 2012].

## Material i metody

Material badawczy stanowiły cztery staropolskie nalewki, które sporządzono według tradycyjnych receptur pochodzących z okolic Podkarpacia. Wszystkie nalewki

zostały przygotowane w 2016 roku według przepisów podanych przez Szydłowską [2012].

Nalewkę z świeżych owoców czarnego bzu (*Sambucus nigra* L.) zebranych w okolicach Jedlicza sporządzono poprzez gotowanie przez 15 minut 1 kg owoców bzu bez baldachów i szypulek, z dodatkiem kilku liści wiśni. Następnie wywar odcedzono, a do owoców dodano 1 kg cukru w sposób warstwowy (warstwa owoców/warstwa cukru), po czym odstawiono na okres trzech tygodni. Po tym czasie zlano syrop, do którego dodano 1 litr 96% spirytusu oraz 1 litr wody.

Nalewkę z orzecha włoskiego sporządzono z owoców zebranych w okolicach Jedlicza. Umyto i pokrojono 1 kg zielonych owoców orzecha włoskiego. Całość zasypano warstwowo 1 kg cukru i pozostawiono na 4 tygodnie. Po upływie tego czasu zlano syrop, dodano 1 litr 96% spirytusu i 1 l wody.

Nalewkę z kwiatów lipy, zebranych w okolicach Krosna, sporządzono poprzez zalanie 500 g kwiatów mieszaniną 0,5 l spirytusu, 0,5 l wody i 1 l miodu lipowego. Po upływie tygodnia zlano nalew, uzupełniono go o 0,5 l spirytusu, 0,5 l wody i dodano cytrynę pokrojoną w plasterki.

Nalewkę z owoców dzikiej róży (*Rosa canina* L.), zebranych w okolicach Chorkówki, sporządzono z 1 kg owoców, zalano 1 litrem 96% spirytusu i 1 l wody. Po upływie 3 miesięcy zlano nalew, a owoce zasypano naprzemiennie 1 kg cukru. Po rozpuszczeniu się cukru zlano syrop i połączono z wcześniejszym nalewem wodno-spirytusowym.

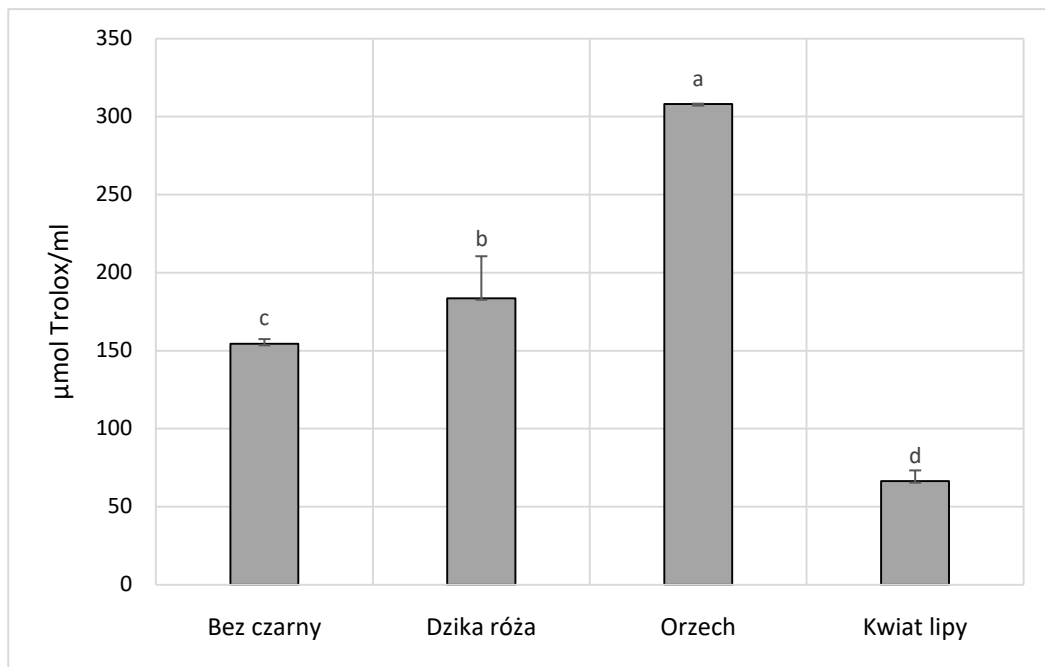
Tak przygotowane nalewki przechowywano przez 12 miesięcy w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła.

Aktywność antyoksydacyjną oznaczono metodą Pekkarinen i in. [1999] z zastosowaniem wolnego rodnika DPPH (1,1-dwufenylo-2-pikrylhydrazyl). Opiera się ona na zdolności związków polifenolowych do wygaszania wolnych rodników, co uwidacznia się jako zanik barwy roztworu. Do odpowiednio rozcieńczonej próby nalewki dodano 0,1 mM roztworu wolnego rodnika DPPH. Po 10-minutowej inkubacji zmierzono absorbancję za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV-160A przy długości fali 516 nm wobec czystego etanolu. Wynik wyrażono w  $\mu\text{mol}$  troloksu/ml próby na postawie krzywej kalibracyjnej wykonanej dla syntetycznej witaminy E (troloks). Oznaczenie wykonano w trzech powtórzeniach. Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonano z użyciem programu komputerowego STATISTICA 12 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA). Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji, a istotność różnic między wartościami średnimi określono testem Duncana przy  $P < 0,05$ .



## Wyniki i dyskusja

Wśród badanych nalewek analizowanych po 12 miesiącach składowania najwyższą aktywnością przeciwutleniającą wobec wolnego rodnika DPPH charakteryzowała się nalewka z orzecha włoskiego – 308,0  $\mu\text{mol Trolox/ml}$ , a najniższa nalewka z kwiatów lipy 66,3  $\mu\text{mol Trolox/ml}$  (Ryc. 1). Według Narwojsz i in. [2012] aktywność przeciwutleniająca innego staropolskiego trunku, nalewki z pigwy po sześciu tygodniach leżakowania wynosiła 45,5  $\mu\text{moli DPPH}$  wychwyconych przez 1 mg polifenoli. Z kolei Młynarczyk i in. [2016] wykazali, że aktywność przeciwutleniająca soków handlowych z owoców czarnego bzu mieściła się w granicach 27-53  $\mu\text{mol Troloxu/l g soku}$  co jest wartością dużo niższą w porównaniu z 154,3  $\mu\text{mol Trolox/ml}$  dla nalewki z bzu czarnego, jednak należy pamiętać, że soki po wytłoczeniu podlegały jeszcze utrwaleniu na drodze pasteryzacji. W badaniach Leja i in. [2007] owoce dzikiej róży wyróżniały się wysoką aktywnością przeciwutleniającą wobec DPPH na tle ośmiu innych gatunków owoców. Również zdaniem Sokół-Łętowskiej i in. [2014] nalewki z owoców czarnej róży (*R. spinosissima* L.) charakteryzowały się wyższą aktywnością przeciwutleniającą w porównaniu do nalewek z innych owoców jagodowych i pestkowych. Wielkość tego wskaźnika malała w czasie składowania produktów przez 6 miesięcy w sposób zależny od dodatku cukru oraz od temperatury składowania. Narwojsz i in. (2012) zauważyli że najwydajniejsza (81,9%) ekstrakcja związków przeciwutleniających w nalewce z pigwy następowała w pierwszym tygodniu leżakowania nalewki. Uważają również, że szczególnie silnymi właściwościami antyoksydacyjnymi wyróżnia się proantocyjanidyna, której wydobycie było również najbardziej intensywne w pierwszym tygodniu ekstrakcji. Podobne wyniki otrzymała Wojdyło [2011] analizując aktywność przeciwutleniającą owoców pigwowca. Zdaniem Carbonell-Barrachina i in. [2015] na aktywność przeciwutleniającą nalewek wpływały również sposób przygotowania owoców (ze skórką lub bez) i zastosowana proporcja masy owoców do nalewu.



**Rycina 1.** Aktywność przeciwutleniająca nalewek po 12 miesiącach składowania.

### Podsumowanie

Stwierdzono, że istnieje potencjał antyoksydacyjny tradycyjnych nalewek pochodzących z terenów Podkarpacia.

Najwyższą aktywnością przeciwutleniającą z pośród badanych nalewek charakteryzowała się nalewka z zielonych owoców orzecha włoskiego, a najniższą nalewka z kwiatów lipy.

### Literatura

1. Wojdyło A. Ocena możliwości zastosowania owoców pigwy pospolitej w produkcji przetworów o wysokiej zawartości polifenoli i aktywności przeciwutleniającej. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, 2011.
2. Carbonell-Barrachina Á. A., Szychowski P. J., Vásquez M. V., Hernández F., Wojdyło A. Technological aspects as the main impact on quality of quince liqueurs. Food Chemistry, 2015, 167, 387-395.

3. Dyduch J. Bez czarny – charakterystyka biologiczna, wykorzystanie w ziołolecznictwie, kosmetyce i gospodarstwach domowych. Cz. I. Episteme, 2014, 25, 21-27.
4. Fiedoruk A. Polskie nalewki i wódki. Wyd. Dragon, Bielsko Biała 2010.
5. Forstner D. Świat symboliki chrześcijańskiej. Instytut Wydawniczy PAX, Warszawa 1990.
6. Kaack K., Christensen L., P., Hughes M., Eder R. Relationship between sensory quality and volatile compounds of elderflower (*Sambucus nigra* L.) extracts. European Food Research and Technology, 2006, 223, 57-70.
7. Kitowicz J. Opis obyczajów za panowania Augusta III. Ossolineum, Wrocław 1951.
8. Kołodziej B., Drożdżał K. Właściwości przeciwutleniające kwiatów i owoców bzu czarnego pozyskiwanego ze stanu naturalnego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2011, 4(77), 36-44.
9. Kozłowski J. Rośliny bogate w barwniki oraz ich znaczenie i zastosowanie. Cz. I. Wiadomości Zielarskie, 2002, 5, 9-12.
10. Kujawska M. Łuczaj Ł. Sosnowska J. Klepacki P. Rośliny w wierzeniach i zwyczajach ludowych. Słownik Adama Fischera. Polskie Towarzystwo Ludoznawcze, Wrocław 2016.
11. Leja M., Mareczek A., Nanaszko B. Antyoksydacyjne właściwości owoców wybranych gatunków dziko rosnących drzew i krzewów. Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu, 2007, 383, 327-331.
12. Liszka K., Najgebauer-Lejko D., Tabaszewska M. Owoce czarnego bzu (*Sambucus nigra* L.) – charakterystyka i możliwości wykorzystania w przemyśle spożywczym. Innowacyjne rozwiązania w technologii żywności i żywieniu człowieka. Kraków 2016.
13. Młynarczyk K., Walkowiak-Tomczak D., Siwińska K., Kidoń M. Porównanie wybranych właściwości soków i dżemów z owoców bzu czarnego. W: Piasecka-Kwiatkowska D., Cegielska-Radziejewska R. (red.). Współczesne trendy w kształtowaniu jakości żywności. Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań 2016, 67-76.
14. Narwojsz, A., Borowska, E. J., Borowski, J., Piłat, B. Ekstraktywność składników bioaktywnych w procesie otrzymywania nalewki z pigwy. Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 2012, 45(3).
15. Narwojsz, A., Borowska, E. J., Borowski, J., Piłat, B. Ekstraktywność składników bioaktywnych w procesie otrzymywania nalewki z pigwy. Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 2012, 45, 3, 567-572.

16. Ożarowski A., Jaroniewski W. Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie, Instytut Wydawniczy Związków Zawodowych, Warszawa 1987.
17. Paluch A. Świat roślin w tradycyjnych praktykach leczniczych wsi polskiej. Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1984.
18. Pekkarinen SS., Stöckmann H., Schwarz K., Heinonen IM., Hopia AI. Antioxidant activity and partitioning of phenolic acids in bulk and emulsified methyl linoleate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(8), 3036-3043.
19. Rogala J. Wielka księga nalewek. Wyd. Olesiejuk, Warszawa 2007.
20. Sokół-Łętowska A., Kucharska AZ., Wińska K., Szumny A., Nawirska-Olszańska A., Mizgier P., Wyspiańska D. Composition and antioxidant activity of red fruit liqueurs. *Food Chemistry*, 2014, 157, 533-539.
21. Szafer W., Kulczyński S. Rośliny polskie. PWN, Warszawa 1953.
22. Szydłowska M. Nalewki domowe. Leksykon. Nalewki, likiery, miody Wyd. SBM, Warszawa 2012.
23. Śliwińska M., Garcia-Hernandez C., Kościński M., Dymerski T., Wardencki W., Namieśnik J., Śliwińska-Bartkowiak M., Jurga S., Garcia-Cabezón C., Rodríguez-Mendez ML. Discrimination of apple liqueurs (nalewka) using a voltammetric electronic tongue, UV-Vis and Raman spectroscopy. *Sensors*, 2016a, 16(10), 1654.
24. Śliwińska M., Wiśniewska P., Dymerski T., Wardencki W. Application of electronic nose based on fast GC for authenticity assessment of polish homemade liqueurs called Nalewka. *Food Analytical Methods*, 2016b, 9(9), 2670-2681.
25. Śliwińska M., Wiśniewska P., Dymerski T., Wardencki W., Namieśnik J. Authenticity assessment of the "Onisiówka" nalewka liqueurs using two-dimensional gas chromatography and sensory evaluation. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(6), 1709-1720.
26. Tabaszewska M., Lisiewska Z., Ślęzyk A., Pogoń K., Słupski J.: Wybrane właściwości prozdrowotne produktów z bzu czarnego. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Technologów Przetwórstwa Owoców i Warzyw, Olsztyn, 2014.
27. Tabaszewska M., Słupski J., Lisiewska Z., Ślęzyk A.: Wybrane właściwości prozdrowotne produktów z bzu czarnego (*Sambucus nigra* L). *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2015, 3, 14-16.