

PRACE MŁODYCH PRACOWNIKÓW NAUKI I DOKTORANTÓW
TOM 1

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI
ODDZIAŁ MAŁOPOLSKI

WYBRANE ZAGADNIENIA NAUKI O ŻYWNOŚCI I ŻYWIENIU

Praca zbiorowa pod redakcją:

Mariusza Witczaka, Adama Florkiewicza, Teresy Witczak

ISBN 978-83-937001-4-1

Recenzenci Naukowi

Dr inż. Adam Florkiewicz, Prof. dr hab. inż. Mirosław Grzesik, Prof. dr hab. inż. Grażyna Jaworska, Dr hab. inż. Lesław Juszcak, prof. UR, Dr inż. Joanna Kapusta-Duch, Dr inż. Stanisław Kowalski, Dr inż. Magdalena Michalczyk, Prof. dr hab. Krzysztof Surówka, Dr hab. Ewelina Węsierska, Dr inż. Teresa Witczak, Dr hab. inż. Mariusz Witczak

Redakcja

Mariusz Witczak
Adam Florkiewicz
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 2015*

ISBN 978-83-937001-4-1

Za treść umieszczonych prac odpowiadają ich autorzy

SPIS TREŚCI

Rozdział 1	Mleczne napoje fermentowane jako przykład żywności funkcjonalnej <i>Katarzyna Liszka, Dorota Najgebauer-Lejko</i>	5
Rozdział 2	Wpływ sposobu suszenia oraz obróbki wstępnej na zawartość chlorofili, karotenoidów i witaminy C w suszonej lucernie w zależności od czasu przechowywania <i>Grzegorz Fiutak, Ryszard Macura</i>	16
Rozdział 3	Analiza specjacyjna w badaniach zanieczyszczeń żywności aresnem <i>Alicja Zachara</i>	27
Rozdział 4	Cyklodekstryny - właściwości oraz zastosowanie <i>Piotr Jakubowski, Magdalena Kulig, Magdalena Marciniak</i>	38
Rozdział 5	Czarny bez (<i>Sambucus nigra</i> L.) – właściwości prozdrowotne <i>Anna Banaś</i>	48
Rozdział 6	Związki smakowo-zapachowe serów ementalskich <i>Agnieszka Pluta-Kubica, Jacek Domagała</i>	57
Rozdział 7	Tworzenie skoniugowanych form kwasów tłuszczowych przez bakterie kwasu mlekowego <i>Katarzyna Turek</i>	67
Rozdział 8	Związki lotne destylatów owocowych <i>Magdalena Kostrz, Paweł Satora</i>	76
Rozdział 9	Wybrane zagadnienia dotyczące konstrukcji i eksploatacji mieszadeł w przemyśle spożywczym <i>Maciej Kabziński</i>	88
Rozdział 10	Charakterystyka wybranych miódów odmianowych <i>Celina Habryka</i>	95
Rozdział 11	Soja – skuteczna profilaktyka chorób przewlekłych niezakaźnych? <i>Maria Brzegowy, Agnieszka Filipiak-Florkiewicz</i>	104
Rozdział 12	Zalecenia i wielkość spożycia jaj w Polsce <i>Maja Dymińska, Agnieszka Filipiak-Florkiewicz</i>	116
Rozdział 13	Walidacja metody oznaczania wybranych amin biogennych za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem DAD <i>Jagoda Majcherczyk, Krzysztof Surówka</i>	128

Rozdział 14	Wykorzystanie wybranych biopolimerów w procesach suszenia żywności	139
	<i>Anna Stępień, Teresa Witczak</i>	
Rozdział 15	Brokiew jadalna – warzywo o właściwościach prozdrowotnych	149
	<i>Anna Tomf, Katarzyna Turek, Jacek Słupski</i>	
Rozdział 16	Tradycyjne i innowacyjne produkty z pomidorów	160
	<i>Ewelina Gwóźdź</i>	

Rozdział 1

Katarzyna Liszka, Dorota Najgebauer-Lejko

*Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie*

Kierownik katedry/promotor: Prof. dr hab. inż. Jacek Domagała

MLECZNE NAPOJE FERMENTOWANE JAKO PRZYKŁAD ŻYWNOŚCI FUNKCJONALNEJ

Streszczenie

Badania żywieniowców i epidemiologów przeprowadzone w ostatnich latach wykazują, że odpowiednio zbilansowana dieta stanowi ważny element profilaktyki wielu chorób. Połączenie wiedzy z biochemii, fizjologii, nauk o żywieniu i medycyny klinicznej z nowoczesnymi technologiami, pozwala na produkcję pożywienia o szczególnych właściwościach prozdrowotnych. Przykładem takiej żywności są mleczne napoje fermentowane, znane już od dawna i posiadające szczególne znaczenie żywieniowe. Obecnie ze względu na wzrost świadomości konsumentów zwiększa się zainteresowanie spożywaną żywnością, jej składem i pochodzeniem. Powoduje to wysokie zainteresowanie żywnością pochodzenia naturalnego, mającą właściwości prozdrowotne oraz zwiększeniem różnorodności asortymentu. W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat mlecznych napojów fermentowanych.

Słowa kluczowe: właściwości prozdrowotne, jogurt, kefir, kumys.

Wprowadzenie

Coraz częstszym wyborem konsumentów staje się żywność o właściwościach prozdrowotnych, nazywana żywnością funkcjonalną. Została ona zdefiniowana w dokumencie końcowym programu badawczego FUFOS (ang. Functional Food Science in Europe): „Żywność może być uznana za funkcjonalną, jeżeli udowodniono jej korzystny wpływ na jedną lub więcej funkcji organizmu ponad efekt odżywczy, który to wpływ polega na poprawie stanu zdrowia oraz samopoczucia i/lub zmniejszaniu ryzyka chorób. Żywność funkcjonalna musi przypominać postacią żywność

konwencjonalną i wykazywać korzystne oddziaływanie w ilościach, które oczekuje się, że będą normalnie spożywane z dietą – nie są to tabletki ani kapsułki, ale część składowa prawidłowej diety”. Podkreśla się, że korzystne oddziaływanie zdrowotne żywności funkcjonalnej powinno być udokumentowane badaniami naukowymi.

Według FAO/WHO i FIL/IDF mleczne napoje fermentowane są to produkty uzyskiwane z mleka pełnego, częściowo lub całkowicie odtłuszczonego, zagęszczonego albo regenerowanego w proszku, poddanego fermentacji przez mikroorganizmy fermentujące laktozę, obniżające pH i powodujące jego koagulację. Wprowadzone wraz ze szczepionką mikroorganizmy muszą występować w napojach fermentowanych w odpowiedniej liczbie żywych i aktywnych komórek w ostatnim dniu przydatności do spożycia, tj. bakterie co najmniej 10^6 - 10^7 /g produktu, drożdże $\geq 10^2$ /g produktu.

Mleczne napoje fermentowane charakteryzują się szerokim zakresem składników pokarmowych, a ich wszechstronne i prozdrowotne zastosowanie znalazło uznanie już w starożytności i średniowieczu. Cieszą się one ogromną popularnością na całym świecie i są uważane za ważny składnik diety. Mają korzystny wpływ z racji swojej wysokiej wartości odżywczej, a w porównaniu z mlekiem cechuje je wyższa przyswajalność białek i tłuszczu oraz wyższa zawartość witamin. Działanie bakterii kwasu mlekowego umożliwia łagodzenie objawów nietolerancji laktozy. Jest to dolegliwość obserwowana po spożyciu produktów mlecznych niskoprzetworzonych, a obejmuje przede wszystkim bóle brzucha, wymioty, biegunkę. Jest to skutkiem ograniczonej aktywności enzymu rozkładającego dwucukier - laktazę. Suplementacja produktów w żywe bakterie, dostarczające enzym, w sposób korzystny wpływa na tolerancję produktu laktozowego. Z tego względu mleczne napoje fermentowane nie wywołują dolegliwości ze strony przewodu pokarmowego u osób nietolerujących tego cukru. Możliwość spożycia produktów mlecznych nie dających negatywnych skutków stanowi dodatkowo ważny element w profilaktyce osteoporozy. Bakterie znajdujące się w napojach fermentowanych wykazują także właściwości lecznicze. Potrafią one zasiedlać przewód pokarmowy, zapobiegając rozwojowi bakterii gnilnych oraz chorobotwórczych, dzięki czemu obniżają ryzyko zachorowania na nowotwór jelita, zmniejszają i regulują dolegliwości przewodu pokarmowego oraz obniżają poziom cholesterolu. Napoje fermentowane wzmacniają także odporność organizmu, a dzięki dużej zawartości peptydów czynnościowych oddziałują na układ sercowo-naczyniowy i przewód pokarmowy [Ebringer i in., 2008; Farnworth, 2005; Kozłowska-Wojciechowska i in., 2004; Lourens-Hattingh i Viljoen, 2001].

Podział mlecznych napojów fermentowanych

Produkcja napojów fermentowanych stanowi ważny kierunek przetwarzania mleka na artykuły o wysokiej wartości odżywczej, dietetycznej a także terapeutycznej. Do najbardziej popularnych mlecznych napojów fermentowanych należą: mleko ukwaszone (zsiadłe), kefir, jogurt, kumys, mleko acidofilne.

Produkowane są one pod wieloma postaciami jak: żele, napoje, pasty lub artykuły utrwalane poprzez mrożenie i suszenie różnymi metodami. Podstawowym kryterium podziału mlecznych napojów fermentowanych jest rodzaj zastosowanej mikroflory, która jest ściśle zastrzeżona dla danego produktu (tab. 1).

Tabela 1. Skład mikroflory mlecznych napojów fermentowanych

Nazwa	Charakterystyczna mikroflora
Jogurt	Bakterie: <i>Streptococcus thermophilus</i> , <i>Lactobacillus delbrueckii</i> ssp <i>bulgaricus</i>
Kefir	Bakterie: <i>Lactobacillus kefir</i> , <i>Leuconostoc</i> Drożdże: <i>Kluyveromyces marxianus</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Saccharomyces exiguous</i> , <i>Saccharomyces omnisporus</i>
Kumys	Bakterie: <i>Lactobacillus delbrueckii</i> ssp <i>bulgaricus</i> , Drożdże: <i>Kluyveromyces marxianus</i>
Mleko acidofilne	Bakterie: <i>Lactobacillus acidophilus</i>
Mleko fermentowane	Mezofilne bakterie fermentacji mlekowej

Źródło: [Kudelka, 2005]

Wśród napojów fermentowanych podzielonych, w zależności od mikroflory czynnej, wyróżnia się następujące grupy:

- fermentowane przez mikroflorę termofilną: jogurt,
- fermentowane przez mikroflorę mezofilną: maślanka, mleko ukwaszone,
- fermentowane przez mikroflorę pochodzenia jelitowego: mleko acidofilne,
- poddane fermentacji alkoholowej i mlekowej: kefir, kumys.

Przeprowadzone badania mikroflory przewodu pokarmowego wykazały, że szczepy jelitowe tj. *Bifidobacterium* ssp., *Lactobacillus acidophilus* i *Lactobacillus casei* oddziałują dobroczynnie na jego skład. Było to impulsem do uruchomienia produkcji napojów drugiej generacji zawierających bakterie jelitowe wraz

ze szczepionkami tradycyjnymi oraz trzeciej generacji wytwarzanych wyłącznie z wykorzystaniem szczepów jelitowych. Bakterie te zwane probiotycznymi (od greckiego słowa *probioticos* czyli przyjazny dla zdrowia) są mikrobiologicznym uzupełnieniem żywności, wpływają korzystnie na stan zdrowia organizmu w skutek poprawy wzajemnych proporcji mikroflory jelitowej [Kozłowska-Wojciechowska i in., 2004; Kunachowicz i Kłys, 2002].

Charakterystyka i właściwości wybranych mlecznych napojów fermentowanych

Jogurt

Jogurt jest mlecznym napojem fermentowanym powstającym w wyniku działalności mikroflory termofilnej, tj. *Lactobacillus delbreuckii* ssp. *bulgaricus* i *Streptococcus thermophilus*. Jego spożycie osiągnęło najwyższy poziom, a oferta rynkowa jest asortymentowo jedną z największych. Jogurt, przez większość konsumentów, uważany jest za bardzo dobre źródło składników odżywczych i prozdrowotnych, a ich oczekiwania skierowane są w kierunku zwiększenia różnorodności tych produktów. Od dawna jest znany ze swoich właściwości dobroczynnych, lecz naukowcy starają się ulepszyć jego właściwości funkcjonalne, a także dostarczyć nowe produkty na bazie jogurtu [Lourens-Hattingh i Viljoen, 2001; Stankiewicz, 2009; Steinka i Kukułowicz, 2009].

Jogurt może być produkowany w wielu odmianach, które różnią się od siebie konsystencją, strukturą, przeznaczeniem i sposobem utrwalania.

Podstawowe rodzaje to:

- jogurt płynny: produkowany metodą zbiornikową,
- jogurt stały: produkowany metodą termostatową.

Podczas procesu fermentacji, który jest przeprowadzany przez bakterie mlekowe, wytwarzają się liczne związki mające wpływ na zapach i smak mlecznych napojów fermentowanych. Głównym składnikiem tworzącym aromat jogurtu jest aldehyd octowy i dwuacetyl. W mniejszym stopniu są to kwas octowy, propionowy, mrówkowy, masłowy i związki karbonylowe. Na cechy smakowo-zapachowe jogurtu ma wpływ przede wszystkim rodzaj użytych bakterii fermentacji mlekowej, a także zawartość lotnych związków i ich wzajemny stosunek oraz proces produkcji. Bakterie jogurtowe z uwagi na specjalną selekcję wytwarzają specyficzne dla jogurtu związki oraz odznaczają się współzależnością symbiotyczną [Zaręba i in., 2008].

Jogurt podobnie jak inne mleczne napoje fermentowane posiadające kultury bakterii, ma strukturę żelu. Mikroorganizmy powodują obniżenie wartości pH mleka dzięki przemianom laktozy do kwasu mlekowego. Po osiągnięciu pH 5,0 następuje częściowe zdestabilizowanie miceli kazeiny i rozpoczyna się ich łączenie w formy agregatów i łańcuchów, tworzących macierz białkową z unieruchomioną fazą ciekłą mleka. Wpływa to w znaczny sposób na strukturę oraz właściwości sensoryczne jogurtu [Plaskota, 2004].

Kefir

Kefir początkowo wytwarzany był na Kaukazie, gdzie produkowano go z mleka krowiego lub koziego w warunkach domowych na drodze naturalnego ukwaszenia. Był silnie kwaśny, miał specyficzny, drożdżowy posmak i dużą ilość dwutlenku węgla. Obecnie, obok jogurtu, jest on najchętniej spożywanym napojem fermentowanym na całym świecie, wytwarzanym na drodze fermentacji mlekowo-alkoholowej. Fermentację tą powoduje zakwas kefirowy, czyli tzw. grzybki kefirowe lub ziarna kefirowe. W skład ziaren kefirowych wchodzi szczepy bakterii fermentacji mlekowej z rodzaju *Lactococcus*, *Lactobacillus*, drożdże *Saccharomyces* i *Candida* oraz bakterie octowe *Acetobacter aceti* [Chen i in., 2006; Farnworth 2005; Otlés i Cagindi, 2003].

Grzybki kefirowe według FAO/WHO powinny zawierać drożdże fermentujące laktozę *Kluyveromyces marxianus* i niefermentujące laktozy tj. *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces unisporus*, *Saccharomyces omnisporus*. Swój specyficzny, musujący i orzeźwiający posmak zawdzięczają fermentacji alkoholowej i przemianie cukru mlekowego w etanol oraz dwutlenek węgla, a dzięki fermentacji mlekowej z części laktozy powstaje kwas mlekowy. Prawidłowy skrzep powinien być jednolity, z pęcherzykami dwutlenku węgla, o barwie białej, lekko kremowej. Zarówno smak jak i zapach tego napoju zależą w dużym stopniu od obecności takich składników jak dwuacetyl, aldehyd octowy, kwas mlekowy, alkohol etylowy i acetoina. [Beshkova i in., 2003; Chen i in., 2008; Kudelka, 2005; Timar, 2010].

Produkt ten ma korzystne właściwości z racji swojej wysokiej wartości odżywczej i fizjologicznej, a w porównaniu z mlekiem cechuje go wyższa przyswajalność białek i tłuszczu oraz wyższa zawartość witamin. Kefir jest także dobrym źródłem witaminy B₁, B₁₂, wapnia, niezbędnych aminokwasów, kwasu foliowego, witaminy K, biotyny, a także zawiera łatwo przyswajalne kompleksy białek. Posiada właściwości przeciwbakteryjne, immunologiczne, przeciwnowotworowe oraz hipocholesterolemiczne [Irigoyen i in., 2005; Kudelka, 2005; Otlés i Cagindi, 2003].

Tabela 2. Skład kefiru w zależności od czasu dojrzewania

Składnik [%]	1 - dniowy, młody	2 - dniowy, średni	3 - dniowy, mocny	4 - dniowy, b. mocny
Woda	88,20	89,00	89,40	89,0
Kwas mlekowy	0,80	0,60	0,70	0,90
Alkohol	0,60	0,70	0,80	1,10
Kwas węglowy	0,06	0,11	0,14	0,00
Kazeina	2,90	2,70	2,90	2,56
Albumina	0,28	0,17	0,10	0,09
Laktoza	2,70	2,90	2,30	1,67
Tłuszcz	3,30	3,10	2,70	3,33
Sole mineralne	0,79	0,65	0,68	0,63
Peptony	0,04	0,07	0,08	0,12

Źródło: [Budślawski 1971]

Kumys

Mleko kłaczy składem chemicznym przypomina mleko kobiece, co pozwala wykorzystywać je jako alternatywę dla pokarmu matki, bądź mleka krowiego u dzieci z alergią pokarmową. Mleko kobyle nadaje się również do produkcji napojów fermentowanych, np. kumysu, który jest najbardziej znanym produktem otrzymywanym z mleka kłaczy. Powstaje on na drodze fermentacji z udziałem bakterii mlekowych oraz drożdży i podobnie jak samo mleko kłaczy jest znany w kulturze wschodniej od tysięcy lat. Współczesny kumys jest bardzo popularnym mlecznym napojem fermentowanym w Kazachstanie, Mongolii, Uzbekistanie, Baszkirii, Kirgizji oraz na Ukrainie, a z racji swoich właściwości prozdrowotnych jest tam uznawany za narodowy produkt leczniczy [Danków i in., 2009; Pieszka, 2008; Pikul i in., 2009].

Kumys, zwany winem mlecznym (*vinum lactis*), tradycyjnie wytwarzany jest z mleka kłaczy, ale niekiedy przyrządza się go z mleka oślego lub wielbłądziego. Jest tradycyjnym napojem koczowników w Azji centralnej. Zwyczaj picia kumysu ma swój początek w czasach kiedy fermentacja była jedyną skuteczną metodą konserwacji mleka. Mleko sfermentowane zachowywało wartość odżywczą mleka świeżego, przy czym wydłużał się czas jego przechowywania oraz skuteczniej gasił pragnienie [Danków i in., 2013; Kabak i Dobson, 2011; Najgebauer-Lejko i Grega, 2009].

Prawdziwy kumys produkowany jest na drodze fermentacji z udziałem dwóch różnych typów mikroorganizmów. Są to bakterie kwasu mlekowego (*Lactobacillus*) i drożdże (*Kluyveromyces*, *Saccharomyces*, *Candida*). Produkt ten ma kolor mleczno-niebiesko-biały z odcieniem różowym, ma delikatnie kwaśny, aromatyczny zapach, a w smaku jest lekko cierpki, kwaśny z drożdżowym posmakiem. Po wypiciu pozostawia migdałowy posmak.

W Kazachstanie wyróżnia się następujące rodzaje kumysu:

- żółty, dość mocny, o intensywnym zapachu, produkowany w środku lata z mleka kobył żywiących się przekwitłymi trawami,
- tunemel, napój dwudniowy, fermentowany na resztkach starego wysuszonego kumysu (koru),
- saumal, z dodatkiem świeżego mleka, przeznaczony do spożycia dla dzieci i osób starszych,
- trzy-, cztero- i pięciodniowy, sporządzany na 3-5 dni przed planowaną uroczystością,
- miodowy, z dodatkiem miodu, rodzynek, suszonych moreli,
- ostatni, jesienny, wytworzony z mleka klaczy z kończącej się laktacji [Danków i in., 2013].

Kumys jest napojem musującym z racji obecności w nim dwutlenku węgla. Nomadzi uważają, że wypicie kumysu na pusty żołądek wywołuje uczucie sytości na długi czas, przy czym nie daje oznak upojenia alkoholowego. Niektórzy uważają kumys za napój bardzo smaczny, innych natomiast odrzuca zbyt kwaśny smak i wyczuwalny grzybowy posmak [Danków i in., 2013; Pieszka, 2008].

W zależności od zawartości kwasu mlekowego wyróżnia się trzy typy kumysu:

- mocny (silny) – tworzony przez bakterie kwasu mlekowego, takie jak: *Lactobacillus delbrueckii* spp. *bulgaricus*, *Lactobacillus rhamnosus*; stopień zakwaszenia mleka: pH 3,6-3,3; stopień konwersji laktozy do kwasu mlekowego: 80-90%,
- średni – tworzony przez bakterie kwasu mlekowego, takie jak: *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus fermentum*; Stopień zakwaszenia mleka: pH 4,5-3,9; stopień konwersji laktozy do kwasu mlekowego: 50%; ma najkorzystniejszy aromat i smak,
- lekki (słaby) – tworzony przez bakterie kwasu mlekowego, takie jak: *Streptococcus thermophilus*, *Streptococcus cremoris*, pH: 5,0-4,5 [Danova i in., 2005].

Tabela 3. Mikroflora kumysu

Mikroflora grzybowa kumysu	Gatunek
Drożdże fermentujące laktozę	<i>Kluyveromyces marxianus</i>
	<i>Kluyveromyces lactis</i>
Drożdże fermentujące glukozę	<i>Candida tropicalis</i>
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
	<i>Saccharomyces unisporus</i>
Drożdże z tendencją produkcji „Early pellicle”	<i>Issatchenkia orientalis</i>
	<i>Issatchenkia occidentalis</i>
	<i>Pichia membranaefaciens</i>
	<i>Pichia fermentans</i>
Biała pleśń	<i>Trichosporon beigelli</i>
	<i>Galactomyces geotrichum</i>

Źródło: [Najgebauer-Lejko i Grega 2009]

Napój ten cechuje wysoka zawartość niezbędnych składników takich jak makro i mikroelementy, enzymy, kwas mlekowy, witaminy: A, B₁, B₂, B₁₂, PP, D, E, a w porównaniu z innymi fermentowanymi produktami kumys zawiera kilka razy więcej witaminy C. Zależnie od czasu trwania fermentacji i regionu, gdzie jest wytwarzany ma również w swym składzie alkohol etylowy w ilości od 1 do 5%. Przeciętnie jednak jego zawartość oscyluje w granicach 2-3%.

W zależności od ilości etanolu, kumys można podzielić na:

- słaby - 1%,
- średni - 2%,
- mocny - 3%,
- bardzo mocny - powyżej 4%.

Przypisuje się mu znaczenie zdrowotne, szczególnie w leczeniu gruźlicy płuc, zapalenia oskrzeli, a jego spożywanie sprzyja leczeniu chorób układu pokarmowego, moczowo-płciowego, krążenia oraz anemii. Spożycie kumysu stymuluje układ nerwowy i poprawia odporność organizmu, jest też zalecane dla kobiet w ciąży, chorych na raka, AIDS, ADHD, depresję, bezsenność i opryszczkę. Ponadto ma on bardzo korzystny wpływ przy leczeniu wrzodów żołądka, marskości wątroby, zapalenia trzustki i woreczka żółciowego oraz zwiększa zawartość hemoglobiny we krwi. W krajach byłego Związku Radzieckiego stosowany jest w leczeniu sanatoryjnym. Na szczególną wartość żywieniową wpływają substancje antybiotyczne występujące w kumysie, których nie posiada mleko surowe. Wytwarzane są one przez drobnoustroje podczas procesu fermentacji mlekowo-alkoholowej. Substancje te są czynne zarówno w odniesieniu

do mikroflory saprofitycznej, jak i patogennej. Wywierają pozytywny skutek na napięcie jelit, zmniejszają procesy gnicia i fermentacji w przewodzie pokarmowym oraz poprawiają apetyt [Danków i in. 2013; Pieszka 2008].

Podsumowanie

Pozytywny wpływ mlecznych napojów fermentowanych na kondycje organizmu ludzkiego w obecnych czasach staje się coraz bardziej widoczny. Mają one podstawowe znaczenie dla zdrowia i odżywiania człowieka z racji swojej wysokiej wartości odżywczej, zawartości składników mineralnych i ich łatwiejszej dostępności oraz odpowiednio niskiej wartości bioekonomicznej, co odgrywa fundamentalną rolę w żywieniu człowieka. Ponadto uznaje się, że probiotyki wykorzystywane do wspomagania roli bakterii jelitowych, mają znaczenie nie tylko poprzez stymulację układu immunologicznego, ale także mogą być modyfikowane genetycznie w celu otrzymywania szczepów o specyficznym działaniu terapeutycznym. Ogólna dostępność oraz szeroki wybór asortymentów w sektorze mleczarskim daje możliwość wzbogacanie codziennej diety w mleczne napoje fermentowane, które są niezastąpionym źródłem składników pokarmowych.

Literatura

1. Beshkova D. M., Simova E. D., Frengova G. I., Simov Z. I., Dimitrov Z. Zh. Production of volatile aroma compounds by kefir starter cultures. *Int. Dairy J.*, 2003, 13, 529–535.
2. Budślawski J. *Zarys chemii mleka*. PWRiL, 1971.
3. Chen H. C., Lin C. W., Chen M. J. The Effects of Freeze Drying and Rehydration on Survival of Microorganisms in Kefir. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.*, 2006, 19 (1), 126-130.
4. Chen H. C., Wanga S. Y., Chen M. J. Microbiological study of lactic acid bacteria in kefir grains by culture-dependent and culture-independent methods. *Int. J. Food Microbiol.*, 2008, 25, 492–501.
5. Danków R., Cais-Sokolińska D., Pikul J. Kształtowanie się związków azotowych w mleku kłaczy i kumysie oraz ich liofilizatach. *Nauka. Przyroda. Technologie*, 2009, 3 (4), 1-15.
6. Danków R., Pikul J., Teichert J., Osten-Sacken N. Charakterystyka i właściwości kumysu. *Nauka. Przyroda. Technologie*, 2013, 7 (3), 1-5.

7. Danków-Kubisz R. Nowoczesne metody przetwarzania mleka koziego. *Wiadomości Zootechniczne*, 2007, 1-2, 15-16.
8. Danova S., Petrov K., Pavlov P., Petrova P. Isolation and characterization of *Lactobacillus* strains involved in koumiss fermentation. *Int. J. Dairy Technol.*, 2005, 58 (2), 100-105.
9. Ebringer L., Ferencik M., Krajcovic J. Beneficial health effects of milk and fermented dairy products – Review. *Folia Microbiol.*, 2008, 53 (5), 378–394.
10. Farnworth E. R. Kefir – a complex probiotic. *Food Sci. and Technol. Bulletin: Functional Foods*, 2005, 2 (1), 1–17.
11. Irigoyen A., Arana I., Castiella M., Torre P., Ibanez F., C. Microbiological, physicochemical, and sensory characteristics of kefir during storage. *Food Chem.*, 2005, 90, 613–620.
12. Kabak B., Dobson A. D. W. An Introduction to the Traditional Fermented Foods and Beverages of Turkey. *Crit. Rev. Food Sci.*, 2011, 51 (3), 248-260.
13. Kozłowska-Wojciechowska M., Naruszewicz M., Mamcarz A., Mamcarz B. Mleko i jego przetwory - niezbędne produkty w zachowaniu zdrowia. *RPZŻC*, 2004, 2-7, 13-20.
14. Kudelka W. Charakterystyka mlecznych napojów fermentowanych w Unii Europejskiej oraz w Polsce. *Zaszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej*, 2005, 678, 149-152.
15. Kunachowicz H., Kłys W. Żywność funkcjonalna. Wpływ dodatku prebiotyków i probiotyków na wartość odżywczą żywności. *Pediatrics Współczesna. Gastroenterologia, Hepatologia i Żywnienie Dziecka*, 2002, 4 (1), 33-37.
16. Lourens-Hattingh A., Viljoen B., C. Yogurt as probiotic carrier food. *Int. Dairy J.*, 2002, 1, 1–17.
17. Najgebauer-Lejko D., Grega T. Możliwości wykorzystania mleka kłaczy w żywieniu człowieka. W: *Acta Scientiarum Premysliensia: Ekologia-żywność-zdrowie, Monografia WSG*, 2009, 27-28.
18. Otles S., Cagindi O. Kefir: A probiotic dairy-composition, nutritional and therapeutic aspects. *Pak. J. Nutr.*, 2 (2), 2003, 54-59.
19. Pieszka M. Mleko kłaczy. *Farmer*, 2008, 01, www.farmer.pl.
20. Pikul J., Cais-Sokołowska D., Danków R. Kształtowanie się zawartości związków azotowych w mleku kłaczy i kumysie oraz ich liofilizatach. *Nauka Przyroda Technologie*, 2009, 4, 12.
21. Plaskota D. Wyznaczanie obszarów optymalnych szybkości ścinania jogurtów o różnym czasie dojrzewania. *Żywn-Nauk. Technol. Ja.*, 2004, 4, 95-105.

22. Stankiewicz J. Jakość mlecznych napojów fermentowanych suplementowanych dodatkami pochodzenia roślinnego. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej*, 2009, 61, 39-42.
23. Steinka I., Kukułowicz A. Porównanie jakości higienicznej wybranych napojów fermentowanych stosowanych jako suplementy diet. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej*, 2009, 61, 45-48.
24. Zaręba D., Ziarno M., Obiedziński M., Bzducha A. Profil lotnych związków modeli mleka niefermentowanego i fermentowanego przez bakterie jogurtowe. *Żywn-Nauk. Technol. Ja.*, 2008, 2 (57), 60-62.

Rozdział 2

Grzegorz Fiutak, Ryszard Macura

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

Kierownik katedry: Prof. dr hab. inż. Krzysztof Surówka

WPLYW SPOSOBU SUSZENIA ORAZ OBRÓBKI WSTĘPNEJ NA ZAWARTOŚĆ CHLOROFILI, KAROTENOIDÓW I WITAMINY C W SUSZONEJ LUCERNIE W ZALEŻNOŚCI OD CZASU PRZECHOWYWANIA

Streszczenie

Lucerna siewna (*Medicago sativa* L.) jest rośliną uprawną i dziko rosnącą występującą na terenie całej Polski. Wykorzystywana jest głównie jako roślina pastewna ze względu na dużą zawartość białka. Z uwagi na dużą zawartość witamin (głównie witaminy C), β -karotenu oraz składników mineralnych: potasu, żelaza, wapnia i fosforu stosuje się je również jako dodatek do wiosennych surówek i sałatek. Celem pracy było określenie wpływu obróbki wstępnej oraz dwóch metod suszenia (konwencjonalnego i liofilizacji) na zawartość chlorofili, karotenoidów i witaminy C, a także określenie ich strat przechowalniczych po 3, 6, 9 i 12 miesiącach. Ponadto w świeżym materiale oznaczono zawartości białka i suchej masy. Największą zawartość witaminy C stwierdzono w suszu uzyskanym na drodze liofilizacji całych liści. Podczas badań przechowalniczych, największe straty analizowanych barwników stwierdzono w czasie pierwszych 6 miesięcy, po tym okresie nie pogłębiały się one już znacząco.

Słowa kluczowe: Chlorofile, karotenoidy, witamina C, liofilizacja, białko roślinne.

Wprowadzenie

Lucerna siewna jest rośliną występującą na terenie całej Polski. Dorasta do wysokości ok. 50 cm i pod względem budowy anatomicznej charakteryzuje się odwrotnie jajowatymi liśćmi. Często uprawiana, jako roślina pastewna ze względu na dużą zawartość białka [Radkowski i Grygierzec, 2006], natomiast dziko rośnie na ugorach i przydrożach. Liście lucerny w Chinach wykorzystywano jako warzywo

[Łuczaj, 2004]. Jak podaje literatura, nadziemne części rośliny, a przede wszystkim liście, charakteryzują się dużą zawartością β -karotenu, witamin C, D, E i K oraz składników mineralnych: potasu, żelaza, wapnia i fosforu [Grela i Kowalczyk-Vasilev, 2010]. Dodatkowo dzięki właściwościom alkalizującym, które zawdzięcza obecności węglanu magnezu jest pomocna w leczeniu wzdęć, wrzodów i braku apetytu [Furgał i Milik, 2008]. Dowiedziono, że spożywanie preparatów z lucerny, sprzyja wzrostowi stężenia hemoglobiny we krwi [Główniak i in., 2007]. Dzięki wysokiej zawartości chlorofilu, zapobiega nowotworom układu pokarmowego: jelit, okrężnicy, odbytu, żołądka oraz przełyku. Lucernę siewną charakteryzują również właściwości odtruwające [Główniak i in., 2007; Gubała, 2007; Grela, 2008]. *Medicago sativa* L. jest bardzo dobrym źródłem wysokiej jakości białka. Zawartość i skład aminokwasowy białka lucerny są zbliżone do składu białka jaja kurzego, przy czym główną różnicę stanowi zawartość metioniny [Grela i Kowalczyk-Vasilev, 2010]. Świeże liście, bez łodyg i ogonków wykorzystuje się do produkcji wartościowego soku bogatego w składniki mineralne i witaminy. Stosuje się je również jako dodatek do wiosennych surówek i sałatek. Po ugotowaniu i przyprawieniu, swoim smakiem przypominają szpinak, natomiast sproszkowane i wysuszone można dodawać do potraw [Podgórska i Podgórski, 2004].

Celem pracy było określenie wpływu obróbki wstępnej polegającej na rozdrobieniu surowca, a także dwóch metod suszenia (konwencjonalnego i liofilizacji) na zawartość chlorofilu, karotenoidów i witaminy C. Ponadto w pracy podjęto się określenia strat przechowalniczych w stosunku do barwników chlorofilowych, karotenoidów i witaminy C po 3, 6, 9 i 12 miesiącach oraz w świeżym materiale oznaczono zawartości białka i suchej masy.

Material i metody

Materiał badawczy stanowiły liście lucerny siewnej (*Medicago sativa* L.), zebrane na początku czerwca 2012 r. Liście umyto, usunięto łodygę, a następnie wysuszone dwiema metodami – tradycyjną z użyciem powietrza o temperaturze ok. 55°C, wykorzystując suszarkę do warzyw firmy ALASKA o mocy 250 W oraz sublimacyjną w liofilizatorze LaborMim OE-950 w czasie 22 – 24 godziny, przy temperaturze płyt grzejnych 35°C. W celu określenia wpływu obróbki wstępnej polegającej na rozdrobieniu (zhomogenizowaniu) liści, część surowca przed liofilizacją zhomogenizowano przy użyciu urządzenia wielofunkcyjnego Thermomix, aż do uzyskania próby o jednolitej konsystencji.

Zawartość suchej substancji oznaczono metodą suszenia surowców zielarskich susząc próbki w temp. 105°C do stałej masy zgodnie z normą PN-90/A-75101/03. Stężenie witaminy C oznaczono z wykorzystaniem 2,6-dichloroindofenolu [PN-90/A-75101/11], natomiast chlorofile oraz karotenoidy metodą spektrofotometryczną [Lichtenthaler i Buschmann 2001]. Ekstrakcję przeprowadzono acetonem w obecności tlenku magnezu, a następnie wykonano pomiar absorbancji przy długościach fal: 662 nm (chlorofil *a*), 645 nm (chlorofil *b*) i 470 nm (karoteny i ksantofile). Białko oznaczono metodą Kjeldahla przy pomocy aparatu Büchi B-324 zgodnie z Polską Normą PN-75/A-04018. Analizy wykonano w trzech niezależnych powtórzeniach. Statystyczną analizę danych przeprowadzono wykorzystując program *Statistica 10.0 StatSoft* wykonując dwuczynnikową analizę wariancji na poziomie istotności $p \leq 0,05$. Istotności różnic pomiędzy średnimi oszacowano testem Tukeya.

Wyniki i dyskusja

W świeżym materiale badawczym oznaczono zawartość: barwników chlorofilowych, sumy karotenów i ksantofili, białka, witaminy C i suchej masy. Wyniki przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Zawartość barwników, witaminy C, białka i suchej masy w świeżych liściach lucerny siewnej (*Medicago sativa* L.)

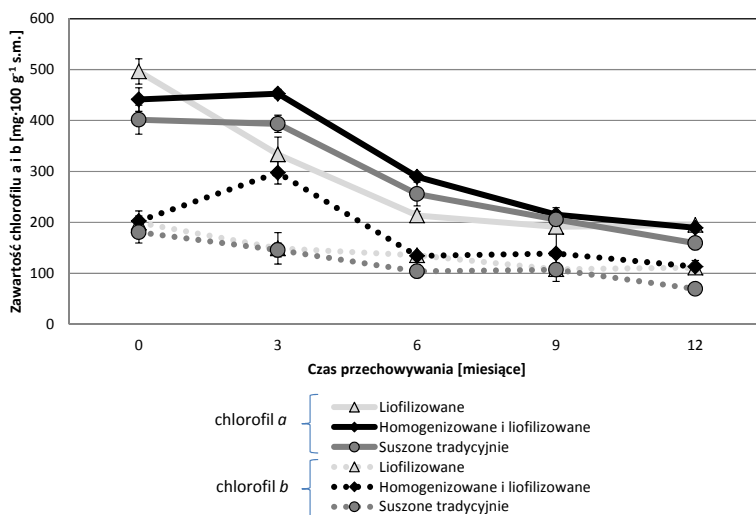
Składnik	Zawartość analizowanych składników
Chlorofil <i>a</i> [mg·100g ⁻¹ s.m.]	760,6±74,3
Chlorofil <i>b</i> [mg·100g ⁻¹ s.m.]	376,7±33,6
Karotenoidy [mg·100g ⁻¹ s.m.]	171,9±13,5
Witamina C [mg·100g ⁻¹ s.m.]	154,8±4,6
Białko [g·100g ⁻¹ s.m.]	41,5±0,5
Sucha masa [g·100g ⁻¹ s.m.]	18,3±1,0

Lucerna siewna jest niedocenioną rośliną zarówno uprawną jak i dzikorosnącą. Zanin [2009] donosi, że wyciąg z liści lucerny może zawierać nawet 1% chlorofilu. Autor nie podaje czy 1% stanowi sumę chlorofilu *a* i *b*, czy pojedynczy składnik. W badaniach własnych świeże liście pozbawione łodyg zawierały ok. 1,1% sumy chlorofili (760,6 mg·100g⁻¹ s.m. chlorofil *a*, 376,7 mg·100g⁻¹ s.m. chlorofil *b*). Barwniki chlorofilowe wykazują działanie lecznicze na organizm człowieka oraz działanie antagonistyczne w stosunku do patogennej mikroflory hamując wzrost beztlenowych drożdży i grzybów w układzie pokarmowym. Zapobiegają wzrostowi kamieni nerkowych, zwiększają

odporność organizmu i zapobiegają chorobom nowotworowym. Dodatkową cechą tych związków jest usuwanie nieprzyjemnych zapachów. Wykorzystywane jest to przy produkcji dezodorantów, mydła, past do mycia zębów i gum do żucia [Świąder i Radzanowska, 2006]. Inni autorzy donoszą, że dzięki wysokiej zawartości chlorofilu, jednego z czterech obecnych w przyrodzie najsilniejszych fitozwiązków o działaniu przeciwnowotworowym, lucerna wykazuje także działanie odtruwające i zapobiega nowotworom układu trawienia: nowotworom jelit (okrężnicy, odbytu), żołądka i przelyku [Furgał i Milik, 2008]. W zielonych częściach roślin obok chlorofilu towarzyszącymi składnikami są zawsze karotenoidy. Świeże liście zawierają $171,9 \pm 13,5 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ s.m. karotenoidów. Ćwintal i Wilczek [2008] podają, że górna połowa lucerny będąca na początku fazy kwitnienia zawiera o 60% więcej karotenoidów w stosunku do dolnej. Karotenoidy zapobiegają wielu chorobom, głównie nowotworowym oraz chorobom oczu. Luteina i zeaksantyna wpływają na prawidłowe funkcjonowanie wzroku. Obecność dwóch wspomnianych karotenoidów stwierdzono w siatkówce i soczewce oka, gdzie pełnią rolę ochronną zapobiegając procesom utleniania [Yeum i in., 1995; Bernstein i in., 2001]. Ponadto luteina i zeaksantyna mają zdolność absorpcji niebieskiego, wysokoenergetycznego światła, które niekorzystnie wpływa na siatkówkę oka [Mares-Perlman i in., 2002; Mozaffarieh i in., 2003; Ribaya-Mercado i Blumberg, 2004]. Liście lucerny są także bogatym źródłem witamin, białka i soli mineralnych stąd też włączone do diety wzbogacając ją w cenne składniki. Ale z uwagi na duże zawartości witamin, jak podaje Ludwiczuk i Głowniak [2011] dłuższa kuracja może spowodować ich nadmierną kumulację, dlatego po 2-3 miesiącach należy zrobić przerwę. Osoby zażywające leki zmniejszające krzepliwość krwi, nie powinny bez konsultacji z lekarzem stosować preparatów lucerny, ze względu na dużą zawartość witaminy K [Głowniak i in., 2007]. Roślina ta jest także bardzo dobrym źródłem białka. W badaniach własnych świeże liście lucerny zawierały $41,5 \pm 0,5 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ białka w suchej masie. Zawartość białka w lucernie uzależniona jest od wielu czynników. Jak podają Ćwintal i Wilczek [2008] górna połowa roślin zawiera o ok. 25% białka więcej od dolnej. Ci sami autorzy stwierdzają, że ilość białka uzależniona jest również od sposobu uprawy oraz liczby zbiorów w danym roku. Przy uprawie z 3 zbiorami stężenie białka wahało się od 17,2 do 20,2%, natomiast przy uprawie z 4 zbiorami od 18,7 do 27,8%. Sucha masa w pierwszym zbiorze wynosiła 22%, w trzecim natomiast 27,6%. W badaniach własnych oznaczono suchą masę lucerny na poziomie ok. 18%, co mogło mieć wpływ na wyższą wartość w przeliczeniu na s.m. Grela [2008] natomiast donosi, że lucerna zawiera 17 – 22% białka ogółem, natomiast w suchej masie soku wyciśniętego z lucerny znajduje się 35% białka surowego. Z racji

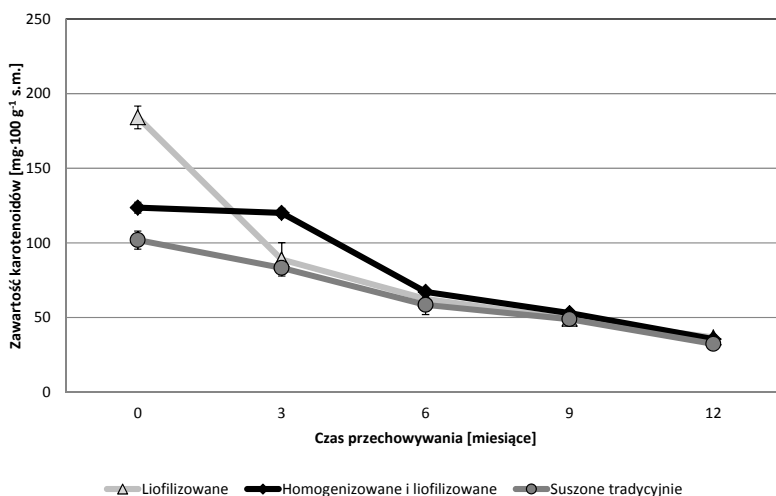
wysokiej ilości białka, roślina ta wykorzystywana jest również do produkcji preparatów białkowo-ksantofilowych, które zawierają od 55 do 60% białka [Caillot, 2008].

W pracy określono wpływ metody suszenia i przechowywania suszy na zawartość chlorofili, karotenoidów oraz witaminy C, a także obróbki wstępnej polegającej na rozdrobnieniu surowca przed liofilizacją (rys. 1 – 3). Stwierdzono istotny wpływ ($p \leq 0,05$) procesu suszenia, a także przechowywania na zawartość zarówno barwników jak i witaminy C (tab. 2). W suszach liofilizowanych, stężenie analizowanych substancji było większe niż w suszach uzyskanych metodą tradycyjną. W przypadku barwników chlorofilowych suszenie sublimacyjne pozwoliło uzyskać susz o najwyższej zawartości tego barwnika. Zarówno liście w całości jak i rozdrobnione poprzez homogenizację przed liofilizacją charakteryzowały się większą zawartością chlorofili (rys. 1). Mahanom i in. [1999] w analizowanych liściach babki odnotowali 60% spadek zawartości chlorofilu *a* w liściach suszonych tradycyjnie (temperatura suszenia ok. 55°C) i nieprzekraczający 20% po suszeniu sublimacyjnym. W badaniach przechowalniczych zaobserwowano gwałtowny spadek zielonych barwników w suszu uzyskanym ze zliofilizowanych całych liści, czego nie odnotowano w dwóch pozostałych wariantach. Dopiero po 3-miesięcznym przechowywaniu w suszach tradycyjnych i uzyskanych poprzez liofilizację rozdrobnionego surowca odnotowano spadek, który wynosił ok. 35% po 6 miesiącach. Po 9-miesięcznym przechowywaniu stężenie chlorofilu *a*, wyrównało się we wszystkich wariantach i wynosiło ok. 205 mg·100g⁻¹ s.m.



Rysunek 1. Zmiany zawartości chlorofilu a i b w czasie 12-miesięcznego przechowywania suszy z liści lucerny siewnej

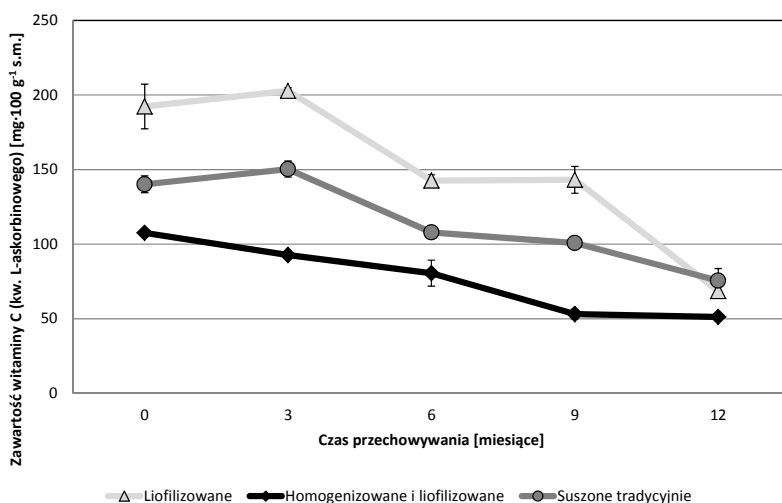
Zmiany zawartości karotenoidów w suszonych liściach lucerny siewnej przedstawiono na wykresie 2. Zarówno próbka liofilizowana w całości jak i rozdrobniona przed suszeniem charakteryzowała się większą zawartością tych składników, lecz liofilizowana w całości była mało stabilna. Wariant liofilizowany w całości, już po 3 miesięcznym przechowywaniu zawierał tyle karotenoidów co susz tradycyjny tracąc prawie 55% początkowej zawartości tych związków. Susz uzyskany z homogenizowanych liści w trzech pierwszych miesiącach okazał się bardzo stabilny, potwierdzeniem czego jest brak zmian stężenia karotenoidów, zmniejszenie wartości rzędu 44% odnotowano dopiero po 6 miesiącach.



Rysunek 2. Zmiany zawartości karotenoidów w czasie 12-miesięcznego przechowywania suszy z liści lucerny siewnej

Witamina C jest składnikiem termolabilnym, stąd też suszenie sublimacyjnie pozwoliło uzyskać produkt charakteryzujący się większą jej zawartością. Podczas suszenia tradycyjnego produkt narażony jest na wpływ znacznie wyższej temperatury, co w konsekwencji przekłada się na mniejsze zawartości tej witaminy. Gamboa-Santos i in. [2014] w swojej pracy stwierdzają, że działanie temperatury 40°C w czasie owiewowego suszenia truskawek, trwającego godzinę nie powoduje ubytku witaminy C względem początkowej wartości. Wydłużenie czasu z 1 godziny do 3, następnie do 5 i 7 zwiększyło degradację tego związku (pozostawiając odpowiednio ok. 97, 96 i 95%

początkowej zawartości analizowanej witaminy). Podwyższenie temperatury o 10°C, pogłębiło te straty, tylko w wariantach 3, 5 i 7-godzinnych odpowiednio do 95, 94, 90% pozostałej witaminy C. Natomiast dużo większe straty autorzy odnotowali wykorzystując podczas procesu suszenia temperatury 60 i 70°C, gdzie w produkcie suszonym przez 7 godzin w temp. 60°C pozostało ok. 70% początkowej zawartości kwasu askorbinowego. Zdecydowanie największe straty badacze odnotowali podczas suszenia w 70°C. Działanie tą temp. przez 3 godziny pozwoliło zachować ok. 70% witaminy C, przez 5 godzin 50%, natomiast truskawki suszone 7 godzin tylko 40% początkowej zawartości witaminy. Ponadto autorzy dodają, że suszenie w temp. do 40°C pozwala lepiej zachować witaminę C w suszu, ale wydłuża czas trwania procesu. Analizując wpływ przechowywania tych suszy, to po 12 miesiącach, zawartość analizowanych związków wyrównała się z suszem uzyskanym poprzez suszenie owiewowe. Podczas 9-miesięcznego przechowywania różnica pomiędzy suszem tradycyjnym, a liofilizowanym w całości wynosiło ok. 50 mg·100g⁻¹ s.m.



Rysunek 3. Zmiany zawartości witaminy C w czasie 12-miesięcznego przechowywania suszy z liści lucerny siewnej

W pracy podjęto się również zbadania wpływu procesu rozdrobnienia surowca przed liofilizacją. Rozdrobnienie surowca w przypadku liści lucerny siewnej pozwoliło uzyskać susz zawierający większą ilość barwnika niż suszenie tradycyjne, ale mniejszą niż surowiec wysuszony w całości. Susz uzyskany z homogenizowanej rośliny

charakteryzował się natomiast lepszą trwałością w pierwszych miesiącach przechowywania. Surowiec rozdrobniony, dokładniej przylega do tacy używanej podczas liofilizacji, dzięki czemu, doszło do lepszego rozprowadzenia ciepła podczas całego procesu i w efekcie skróciło czas suszenia, co może mieć wpływ na uzyskanie surowca bardziej stabilnego pod względem zawartości barwników chlorofilowych i karotenoidów. Odwrotny rezultat odnotowano w przypadku zawartości witaminy C, gdzie próbka rozdrobniona zawierała dużo mniejsze ilości tego związku, który w dużym stopniu został prawdopodobnie utleniony już w czasie homogenizacji.

Tabela 2. Średnie najmniejszych kwadratów odchyłeń analizowanych substancji w suszach uzyskanych z liści lucerny siewnej (*Medicago sativa* L.)

	Rodzaj suszenia			Czas przechowywania [miesiące]				
	ST	L	HL	0	3	6	9	12
Chlorofil a [mg·100g ⁻¹ s.m.]	283,2 ^A	286,0 ^B	317,6 ^{AB}	446,5 ^{CDEF}	393,4 ^{CGHI}	253,0 ^{DGJK}	203,9 ^{EHJ}	181,2 ^{FIK}
Chlorofil b [mg·100g ⁻¹ s.m.]	121,2 ^{AB}	140,7 ^{AC}	177,2 ^{BC}	194,3 ^{DEF}	197,4 ^{GHI}	124,4 ^{DG}	117,9 ^{EH}	97,8 ^{FI}
Karotenoidy [mg·100g ⁻¹ s.m.]	64,9 ^{AB}	84,3 ^{AC}	79,9 ^{BC}	136,6 ^{DEFG}	97,4 ^{DHIJ}	62,7 ^{EHLK}	50,3 ^{FIKM}	34,8 ^{GJLM}
Witamina C [mg·100g ⁻¹ s.m.]	114,9 ^{AB}	149,9 ^{AC}	77,0 ^{BC}	146,7 ^{DEF}	148,6 ^{GHI}	110,3 ^{DGJK}	99,0 ^{EHJM}	65,1 ^{FIKM}

Wartości średnie oznaczone takimi samymi literami w wierszach różnią się statystycznie istotnie na poziomie istotności $p \leq 0,05$; ST – suszenie tradycyjne; L – liofilizacja; HL – homogenizowana przed liofilizacją

Podsumowanie i wnioski

Liofilizacja, w porównaniu do suszenia tradycyjnego, jest metodą, która pozwoliła uzyskać susz o większej zawartości witaminy C oraz charakteryzujący się lepszą stabilnością tego związku w porównaniu do suszenia tradycyjnego gorącym powietrzem. Susz uzyskany na drodze liofilizacji odznaczał się wyższą zawartością zarówno barwników chlorofilowych jak i sumą karotenoidów, ale za to mniejszą stabilnością tych związków. Zarówno warianty wysuszone tradycyjnie jak i zhomogenizowane przed liofilizacją wyróżniały się wysoką stabilnością barwników chlorofilowych, a także karotenoidów w 3 pierwszych miesiącach przechowywania. Największe straty przechowalnicze odnotowano po 6 miesiącach, natomiast dalsze składowanie tylko nieznacznie wpłynęło na obniżenie zawartości analizowanych barwników. Zakładając dłuższe niż półroczne przechowywanie, dobór metody suszenia ze względu na zachowanie barwników nie odgrywa znaczącej roli, ponieważ po tym okresie ich zawartość we wszystkich rodzajach suszy była zbliżona.

Literatura

1. Bernstein P.S., Khachik F., Carvalho L.S., Muir G.J., Zhao D.Y., Katz N.B. Identification and quantitation of carotenoids and their metabolites in the tissues of the human eye. *Exp. Eye Res.*, 2001, 72, 215 – 223.
2. Caillot J. Produkcja lucerny w regionie Szampanii-Ardenach. W: Grela E.R (red.): Lucerna w żywieniu ludzi i zwierząt. 3rd International Conference „Feed and Food Additives”, Dzierżówka-Lublin, 2008, 21 – 27.
3. Ćwintal M., Wilczek M. Agrotechnika lucerny. W: Grela E.R (red.): Lucerna w żywieniu ludzi i zwierząt. 3rd International Conference „Feed and Food Additives”, Dzierżówka-Lublin, 2008, 7 – 18.
4. Furgał W., Milik K. Studium przypadków zastosowania koncentratu białkowo-kasantofilowego z lucerny jako suplementu diety ludzi. W: Grela E.R (red.): Lucerna w żywieniu ludzi i zwierząt. 3rd International Conference „Feed and Food Additives”, Dzierżówka-Lublin, 2008, 49 – 58.
5. Gamboa-Santos J., Megías-Pérez R., Soria A.C., Olano A., Montilla A., Villamiel M. Impact of processing conditions on the kinetic of vitamin C degradation and 2-furoylmethyl amino acid formation in dried strawberries. *Food Chem.*, 2014, 15(153), 164 – 170.
6. Główniak K., Widelski J., Skalicka-Woźniak K. Lucerna – niedoceniony surowiec leczniczy. *Panacea*, 2007, 3, 5 – 7.
7. Grela E. R., Kowalczyk-Vasilev E. Skład chemiczny, wartość pokarmowa i przydatność produktów z lucerny w żywieniu ludzi i zwierząt. W: Lucerna w żywieniu ludzi i zwierząt. Nowe możliwości zastosowania ekstraktu z liści lucerny. Monografia. Pr. zbior. Red. ER Grela. Lublin-Sandomierz. Wydaw. SRRiL „Progress, 2010, 13 – 25.
8. Grela E.R. Wartość pokarmowa lucerny i efektywność koncentratu PX w żywieniu zwierząt. W: Grela E.R (red.): Lucerna w żywieniu ludzi i zwierząt. 3rd International Conference „Feed and Food Additives”, Dzierżówka-Lublin, 2008, 77 – 91.
9. Gubała A. Lucerna źródłem ważnych składników pokarmowych i kwasów organicznych. *Porad. Gosp.*, 2007, 12, 20 – 21.
10. Lichtenthaler H.K., Buschmann C.. Extraction of photosynthetic tissues: Chlorophylls and Carotenoids. Mesurement and characterization by UV-VIS spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, 2001, F4.2.1-F4.2.6, F4.3.1-F4.3.8.

11. Ludwiczuk A., Głowniak K. Charakterystyka chemiczna lucerny (*medicago sativa* L.). W: Grela E.R (red.): Lucerna w żywieniu ludzi i zwierząt - Współczesne tendencje w produkcji żywności na tle wymogów zrównoważonego rozwoju obszarów wiejskich. 5th International Scientific Conference "Feed and Food Additives", Lublin – Susiec, 2008, 27 – 35.
12. Łuczaj Ł. Dzikie rośliny jadalne Polski, przewodnik survivalowy. Chemiografia. Krosno., 2004, 122.
13. Mahanom H. Azizah A.H. Dzulkifly M.H. Effect of different drying methods on concentrations of several phytochemicals in herbal preparation of 8 medicinal plants leaves. *Malaysian Journal of Nutrition*, 1999, 5, 47 – 54.
14. Mares-Perlman J.A., Millen A.E., Ficek T.L., Hankinson S.E. The body of evidence to support a protective role for lutein and zeaxanthin delaying chronic disease. *J. Nutr.*, 2002, 132, 518 – 524.
15. Mozaffarieh M., Sacu S., Wedrich A. 2003. The role of the carotenoids, lutein and zeaxanthin in protecting against age-related macular degeneration: A review based on controversial evidence. *Nutr. J.*, 2003, 2 (20), 1 – 8.
16. PN-75/A-04018 Polska Norma Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
17. PN-90/A-75101/03 Polska Norma Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie zawartości suchej masy metodą wagową.
18. PN-90/A-75101/11 Polska Norma: Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie zawartości witaminy C.
19. Podgórska B., Podgórski A. *Polski zielnik kulinarny*. Wyd. Krupisz S.A. Poznań, 2004, 120 – 121.
20. Radkowski A., Grygierzec B. Porównanie plonowania i zawartości białka u wybranych odmian lucerny mieszańcowej (*Medicago media* Pers.) i lucerny siewnej (*Medicago sativa* L). *Acta Agraria et Silvestra*, 2006, 48, 41 – 48.
21. Ribaya-Mercado J.D., Blumberg J.B. Lutein and zeaxanthin and their potential roles in disease prevention. *J.A.C. Nutr.*, 2004, 23(6), 567 – 587.
22. Świąder M., Radzanowska J.. Wartości dietetyczne i smakowe wybranych, mało znanych gatunków roślin warzywnych. *Biuletyn Ogrodów Botanicznych*, 2006, 15, 103 – 109.
23. Yeum K.J., Taylor A., Tang G., Russell R.M. Measurement of carotenoids, retinoids, and tocopherols in human lenses. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 1995, 36, 2756–2761.

24. Zanin V. Nowa idea żywieniowa dla człowieka: wyciąg z liści lucerny. *Studia regionalne i lokalne Polski południowo-wschodniej Tom IV „Prozdrowotne działanie ekstraktu z liści lucerny w żywieniu człowieka”*, Dzierżkówka, 2009, 15 – 46.

Rozdział 3

Alicja Zachara

*Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydział Technologii Żywności
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
Laboratorium Higieny Żywności i Żywnienia,
Wojewódzka Stacja Sanitarno –Epidemiologiczna w Rzeszowie*

*Kierownik katedry: Prof. dr hab. Teresa Fortuna
Promotor: dr hab. inż. Lesław Juszczyk prof. UR*

ANALIZA SPECJACYJNA W BADANIACH ZANIECZYSZCZENIA ŻYWNOCI ARSENIEM

Streszczenie

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania specjacją pierwiastków śladowych występujących w żywności. Dane toksykologiczne świadczą o tym, że często nie tylko całkowita zawartość danego pierwiastka, ale udział jego poszczególnych form ma decydujący wpływ na organizmy żywe. Spośród chemicznych zanieczyszczeń żywności arsen jest pierwiastkiem cechującym się bardzo dużą różnicą toksyczności poszczególnych form specjacyjnych. Brak odpowiedniej ilości reprezentatywnych wyników badań ukazujących poziom zanieczyszczenia żywności arsenem oraz znacznie bardziej toksycznymi nieorganicznymi związkami tego pierwiastka nie pozwalał dotychczas na ustalenie aktualnego narażenia i dokonanie oceny ryzyka dla zdrowia.

Celem pracy było omówienie najnowszych zmian w aktualnie obowiązujących aktach prawnych w zakresie ustalenia najwyższego dopuszczalnego poziomu zanieczyszczenia żywności arsenem oraz analiza potrzeb kontroli ilości poszczególnych form specjacyjnych arsenu w świetle najnowszych danych dotyczących oddziaływania na organizmy żywe.

Wprowadzenie

Analizy specjacyjne odgrywają znaczącą rolę w szerokim zakresie badań związków chemicznych, toksyczności pierwiastków, kontroli farmaceutyków, produktów żywnościowych oraz kompleksowych oznaczeń środowiskowych.

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania specjacją pierwiastków śladowych w żywności. Dane toksykologiczne świadczą o tym, że często nie całkowita zawartość danego pierwiastka, ale udział jego poszczególnych form ma decydujący wpływ na organizmy żywe. Spośród chemicznych zanieczyszczeń żywności arsen jest pierwiastkiem cechującym się bardzo dużą różnicą toksyczności poszczególnych form specjacyjnych [Szewczyk i in., 2014]. Niestety, ze względu na brak wystarczającej liczby reprezentatywnych wyników badań w kierunku zanieczyszczenia żywności arsenem oraz jego bardzo toksycznymi nieorganicznymi związkami, niemożliwe było dotychczas ustalenie aktualnego narażenia i dokonanie oceny ryzyka dla zdrowia [Wojciechowska –Mazurek i in., 2012].

Celem pracy było omówienie najnowszych zmian w aktualnie obowiązujących aktach prawnych w zakresie ustalenia najwyższego dopuszczalnego poziomu zanieczyszczenia żywności arsenem oraz analiza potrzeb kontroli ilości poszczególnych form specjacyjnych arsenu w świetle najnowszych danych dotyczących oddziaływania na organizmy żywe.

Źródła zanieczyszczenia żywności arsenem

Arsen występuje w przyrodzie w postaci siarczków (aurypigment As_2S_3 , realgar As_4S_4), arsenosiarczków (arsenopiryt $FeAsS$) oraz arsenków (lelingit $FeAs_2$). Większość rud siarczkowych metali ciężkich (niklu, miedzi, cyny, ołowiu, kobaltu, złota) jest zanieczyszczona arsenem. Głównymi źródłami zanieczyszczenia powietrza oraz gleby tym pierwiastkiem jest przemysł wydobywczy węgla kamiennego i paliw płynnych oraz górnictwo i hutnictwo metali nieżelaznych. Do innymi źródeł, które są związane z działalnością człowieka, można zaliczyć produkcję szkła, elektroniki, amunicji, baterii, dodatków do pasz, środków ochrony roślin i drewna oraz leków. Stosowanie zanieczyszczonych nawozów fosforowych oraz osadów ściekowych do nawożenia pól uprawnych może bezpośrednio przyczyniać się do kumulacji arsenu w żywności [IARC, 2012; Wojciechowska –Mazurek i in., 2012].

Arsen występuje w związkach na różnych stopniach utlenienia (As^{3-} , As^0 , As^{3+} , As^{5+}) w zależności od warunków oksydacyjno – redukcyjnych. W środowisku silnie redukcyjnym dominuje forma As^{3+} , która po utlenieniu przechodzi w As^{5+} [Piotrowski, 2006].

Pierwiastek ten jest powszechnym składnikiem wód. Jego naturalna zawartość w wodzie wynosi około $10 \mu\text{g/l}$. Zanieczyszczenie wód arsenem może być związane z obecnością ścieków przemysłowych i komunalnych, opadami pyłów atmosferycznych oraz na skutek wymywania gleb zawierających pozostałości środków ochrony roślin. Wysokie zawartości arsenu stwierdzono w wodach na dużych obszarach Bangladeszu,

Chinach, Bengalii Zachodniego (Indie) oraz na mniejszych obszarach Argentyny, Australii, Chile, Meksyku, Tajwanu (Chiny) i w Wietnamie [IARC, 2012].

Żywność jest głównym źródłem pobrania arsenu. Wyniki badań monitoringowych prowadzonych od 2004 r. przez Państwową Inspekcję Sanitarną, koordynowane przez Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny oraz wyniki badań prowadzonych w innych krajach UE wskazują, że najczęściej arsenu zawierają ryby, owoce morza, suplementy diety zawierające suszone algi, a także zboża i produkty zbożowe [EFSA, 2009; Leblanc i in., 2005; SCOOP, 2004].

Produkty pochodzenia morskiego zawierają mniej toksyczne organiczne związki arsenu (m.in. arsenocholinę, arsenobetainę, arsenocukry). Źródłem nieorganicznych związków arsenu są zboża (w tym ryż i produkty ryżowe), a także suplementy diety, herbata i warzywa. Zawartość arsenu w ryżu może być kilka razy wyższa niż w pozostałych zbożach [Wojciechowska–Mazurek i in., 2012]. Stwierdzono również, że w zależności od rejonu uprawy zauważalne są różnice w zawartości różnych form arsenu, np. ryż z Azji zawiera znacznie większe ilości arsenu nieorganicznego niż ryż pochodzący z USA [WHO, 2011].

W latach 2006-2011 zanotowano w Systemie Wczesnego Ostrzegania o Niebezpiecznej Żywności i Paszach (RASFF) 49 powiadomień dotyczących środków spożywczych zanieczyszczonych arsenem, stwarzających zagrożenie dla zdrowia. Najczęstsze zgłoszenia dotyczyły: suplementów diety (17), glonów morskich (16), naturalnych wód mineralnych, wody do picia, kawy, herbaty, ziół i żelatyny [Wojciechowska–Mazurek i in., 2012].

Toksyczne działanie arsenu

Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem (IARC) zaklasyfikowała nieorganiczne związki arsenu jako kancerogeny dla ludzi grupy 1, tj. o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla ludzi. Arsen, a szczególnie jego nieorganiczne związki, ma działanie genotoksyczne, neurotoksyczne (zaburzenia słuchu), może przyczyniać się do chorób sercowo-naczyniowych, zaburzeń naczyń obwodowych, anemii, zaburzeń układu rozrodczego, może być też przyczyną cukrzycy [EFSA, 2009; Szymańska-Chabowska i in., 2004; WHO, 2011;], wywołuje nowotwory płuc, skóry, pęcherza moczowego, prostaty, nerek i wątroby [Hopenhayn–Rich i in., 1998].

Związki arsenu przedostają się do organizmu człowieka przede wszystkim drogą pokarmową. Możliwe jest też wchłanianie przez układ oddechowy oraz przenikanie przez skórę, szczególnie u osób narażonych, pracujących w kopalniach, hutach metali nieżelaznych oraz rolnictwie [Łoźna i Biernat, 2008; Szymańska-Chabowska i in., 2004].

Związki nieorganiczne wchłaniają się w ok. 95 %, związki organiczne w 75 – 85 %, natomiast związki nierozpuszczalne wchłaniają się w znacznie mniejszym stopniu. Arsen nieorganiczny z warzyw wchłania się w ok. 50 % z uwagi na występowanie w połączeniach z polisacharydami. Wchłanianie arsenu przez układ oddechowy wynosi około 60 % ogólnego narażenia [Cui, 2008; Piotrowski, 2006].

Arsen kumuluje się przede wszystkim w kościach, wątrobie, nerkach oraz włosach, paznokciach, skórze i nabłonku przewodu pokarmowego. Zawartość tego pierwiastka we włosach ludzkich jest dobrym wskaźnikiem ekspozycji populacji na działanie arsenu [Hindmarsh, 2002]. Długotrwałe pobranie arsenu z zanieczyszczoną wodą może prowadzić do wystąpienia tzw. choroby „czarnych stóp” (Blackfoot Disease) na skutek upośledzenia funkcjonowania układu krążenia, co może powodować niedokrwienie oraz procesy gnilne stóp i dłoni [Mukherjee i in., 2005]. Również nowotwory mogą być następstwem chronicznych zatrucí związanych ze spożyciem wody zawierającej duże ilości arsenu [Hopenhayn – Rich i in., 1998; Hall, 2002].

Arsen jest pierwiastkiem, którego cechuje duża różnica toksyczności w zależności od stopnia utlenienia oraz jego formy chemicznej. Poza dawką i czasem narażenia to właśnie forma specjacyjna tego pierwiastka decyduje o jego wchłanianiu i biodostępności. Przykładowo, arsen pięciowartościowy wykazuje mniejszą toksyczność niż arsen trójwartościowy. Mniej toksyczne są również związki organiczne arsenu i są one mniej reaktywne oraz szybciej wydalane z organizmu. Najbardziej toksyczny jest arsenowódór (AsH_3) zwany „królem trucizn”, powstający naturalnie jako produkt wielu reakcji chemicznych [Piotrowski, 2006].

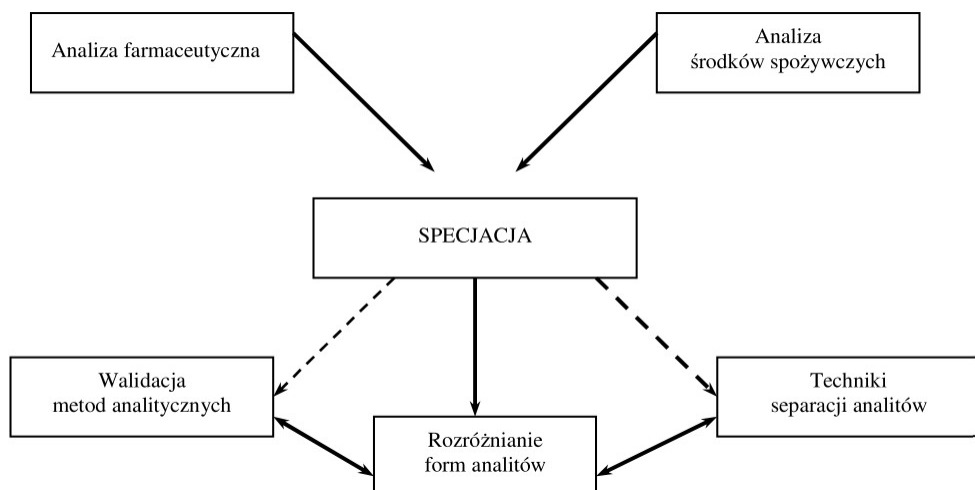
Formy specjacyjne arsenu

Termin specjacji pojawił się w chemii analitycznej w latach siedemdziesiątych XX wieku. Było to związane m.in. z rozwojem wielu technik i metod pomiarowych, które umożliwiały wykonywanie analiz o coraz niższych granicach wykrywalności i oznaczalności. Termin „specjacja” (zapożyczony z nauk biologicznych) w aspekcie chemicznym, wśród analityków, używany jest w podejściu klasycznym lub holistycznym, stąd często różne definicje tego pojęcia występujące w literaturze [Namieśnik, 2009]

Specjacja w chemii (*ang. speciation*) to występowanie danego pierwiastka w różnej postaci (jonów lub związków chemicznych, na różnych stopniach utlenienia, w połączeniu z różnymi ligandami) w badanym materiale.

Analiza specjacyjna to identyfikacja i oznaczenie ilościowe poszczególnych indywidualów chemicznych w badanym obiekcie [Bulska, 2009].

Często stawiana jest teza, że dwie dziedziny nauki - analiza farmaceutyczna i analiza środków spożywczych umocniły w sposób istotny pozycję specjacji w analizie chemicznej. Badania specjacyjne wymuszały z kolei potrzebę walidacji metod analitycznych oraz rozwój technik separacji analitów (Rys. 1). Środki spożywcze, ze względu na obecność złożonych matryc, wymagają specjalnego podejścia analitycznego [Łukasiak, 2006].



Rysunek 1. Schemat kierunków rozwoju analizy specjacyjnej [Łukasiak 2006]

Ważnym aspektem prowadzonych analiz specjacyjnych jest poznanie bioprzyswajalności poszczególnych indywiduów chemicznych.

Toksyczność arsenu uporządkowana jest w następujący sposób (od najwyższej do najniższej): MMA(III) - kwas monometyloarsenowy(III) > DMA(III) - kwas dwumetyloarsenowy(III) > As(III) - kwas arsenowy(III) i jego związki > As(V) - kwas arsenowy (V) i jego związki > MMA(V) - kwas monometyloarsenowy(V) > DMA(V) - kwas dwumetyloarsenowy(V). Arsenobetaina i arsenocholina są uważane z związki nietoksyczne [Barańkiewicz, 2009].

Zanieczyszczenie żywności arsenem – aktualny stan prawny

Zawartość arsenu całkowitego była limitowana w ustawodawstwie polskim przed uzyskaniem członkostwa w UE w zakresie od 0,05 do 4,0 mg/kg w zależności od rodzaju środka spożywczego. Obecnie najwyższe dopuszczalne poziomy (NDP) arsenu ogólnego są określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia dla wody do picia [Dz.U. 2007 nr 61

poz. 417] oraz naturalnych wód mineralnych, źródłanych i stołowych (10 µg/l) [Dz.U. 2011 nr 85 poz. 466]. Natomiast Rozporządzenie (WE) nr 853/2004 określa NDP arsenu w produktach pochodzenia zwierzęcego (żelatyna i kolagen) w ilości 1mg/kg [WE 853/2004]. Parametry czystości substancji dodatkowych, w tym limity zanieczyszczenia metalami zawarte są w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 231/2012 ustanawiającym specyfikacje dla dodatków do żywności wymienionych w załącznikach II i III do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 Parlamentu Europejskiego i Rady [UE 231/2012].

W krajach UE nie jest dozwolone stosowanie środków ochrony roślin zawierających związki arsenu. Rozporządzenie Komisji (WE) 396/2005 w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności podaje również dopuszczalne pozostałości związków rtęci i arsenu w środkach spożywczych pochodzących z krajów, w których dozwolone jest stosowanie pestycydów zawierających te pierwiastki [WE 396/2005; Wojciechowska–Mazurek i in., 2012].

Komitet Ekspertów Komisji Europejskiej ds. Środowiskowych i Przemysłowych Zanieczyszczeń Żywności pracował nad ustaleniem najwyższych dopuszczalnych poziomów arsenu w niektórych grupach środków spożywczych. Rozważane były różne warianty zarządzania ryzykiem związanym z zanieczyszczeniem środków spożywczych arsenem. Proponowano ustalenie NDP równocześnie dla arsenu całkowitego oraz nieorganicznego lub początkowe wprowadzenie limitów dla arsenu całkowitego (z uwagi na dużą ilość posiadanych wyników badań monitoringowych), a następnie po zgromadzeniu odpowiedniej ilości wyników - wprowadzenie NDP dla arsenu nieorganicznego. Kolejnym diskutowanym na forum rozwiązaniem było jak najszybsze wprowadzenie limitów dla arsenu nieorganicznego bez wprowadzania przejściowych limitów arsenu całkowitego.

Na posiedzeniu Komitetu Ekspertów ds. Zanieczyszczeń Środowiskowych i Przemysłowych, które odbyło się w 2014 r. w Brukseli kontynuowano dyskusję na temat najwyższych dopuszczalnych poziomów arsenu w środkach spożywczych. Jako działanie priorytetowe uznano ustalenie NDP dla surowców służących do produkcji żywności dla niemowląt i małych dzieci (ryż i produkty ryżowe za wyjątkiem ryżu brązowego i produktów na jego bazie). Dla ryżu brązowego i produktów na jego bazie oraz dla jadalnych tłuszczów i olejów mają być ustalone odrębne limity.

W 2015 r. Komisja Europejska w załączniku do rozporządzenia (WE) nr 1881/2006 wprowadziła limity dla arsenu nieorganicznego jako sumy As(III) i As(V) w ryżu i produktach wytworzonych na bazie ryżu (Tab.1).

Tabela 1. Najwyższe dopuszczalne poziomy dla arsenu nieorganicznego obowiązujące od 1 stycznia 2016 r. we wszystkich państwach członkowskich [UE 2015/1006]

Arsen nieorganiczny - suma As(III) i As(V)	Najwyższe dopuszczalne poziomy (mg/kg)
Ryż nieparzony bielony (ryż polerowany lub biały)	0,20
Ryż parzony i ryż łuskany	0,25
Wafle ryżowe, papier ryżowy, ciasteczka ryżowe i ciastka ryżowe	0,30
Ryż przeznaczony do produkcji żywności dla niemowląt i małych dzieci	0,10

Ustalenie jednolitych limitów dla arsenu nieorganicznego obowiązujących w handlu międzynarodowym przyczyni się między innymi do wzrostu bezpieczeństwa konsumentów, a także ułatwi proces zarządzania ryzykiem.

Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych (JECFA) i Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) wprowadziły zmiany w ocenie ryzyka stwarzanego przez metale szkodliwe dla zdrowia. Na podstawie badań epidemiologicznych określono najniższe dawki wyznaczające - BMDL₀₁ (*Benchmark Dose Lower Confidence Limit*) w zakresie 0,3 – 8,0 µg/kg m.c/dzień. JECFA wycofała dotychczas obowiązujący dla arsenu nieorganicznego poziom tymczasowego tolerowanego tygodniowego pobrania - PTWI (*Provisional Tolerable Weekly Intake*) wynoszący 15 µg/kg m.c/tydzień i wskazała do oceny ryzyka dawkę BMDL₀₅ wynoszącą 3 µg/kg m.c/dzień powodującą 0,5 procentowy wzrost zachorowań na raka płuc [EFSA, 2009; WHO 2011].

EFSA zaktualizowała swoją opinię dotyczącą występowania arsenu w żywności w Europie. Zgromadzono 107 646 wyników analiz (w tym również wody pitnej) zebranych w 21 krajach europejskich, które zostały wykorzystane do oszacowania narażenia m.in. na arsen nieorganiczny. Przeanalizowano zawartość arsenu nieorganicznego w około 3000 próbek. Eksperti zrewidowali również swoje oszacowania związane z przewlekłym narażeniem na arsen nieorganiczny wykorzystując informacje dotyczące spożycia z bazy danych EFSA [EFSA, 2014].

Stwierdzono, że dla wszystkich grup wiekowych, z wyjątkiem niemowląt i małych dzieci, głównym czynnikiem ryzyka spożycia arsenu nieorganicznego (iAs) była grupa żywności „wyroby przetworzone na bazie zboża (nie na bazie ryżu)", a w szczególności pieczywa pszennego. Innymi grupami żywności, które były ważne z punktu widzenia narażenia na arsen nieorganiczny były ryż, mleko i produkty mleczne (w przypadku oceny spożycia niemowląt i małych dzieci) oraz woda pitna. Na podstawie dostępnych danych stwierdzono, że głównym źródłem niepewności

w obecnej ocenie jest niejednorodność danych dotyczących konsumpcji żywności [EFSA, 2014].

Metody oznaczania arsenu nieorganicznego w żywności

Grupa Robocza CEN/TC 275/WG 10 uzyskała mandat Komisji Europejskiej na opracowanie metody oznaczania zawartości arsenu nieorganicznego w żywności.

Opracowywana pod przewodnictwem Norwegów metoda oparta jest na technice wysokosprawnej chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas z jonizacją w płazmie indukcyjnie sprzężonej (HPLC-ICP-MS). Zakończenie prac wraz z walidacją metody zaplanowano na koniec 2015 roku. Natomiast eksperci niemieccy opracowują screeningową metodę oznaczania arsenu nieorganicznego opartą na technice generowania wodorków w atomowej spektrometrii absorpcyjnej (HGAAS).

Dotychczas wydana została norma europejska posiadająca status normy krajowej: PN-EN 15517:2009, w której określono procedurę oznaczania zawartości arsenu nieorganicznego w wodorostach. Ekstrakcja prowadzona jest kwasem chlorowodorowym o stężeniu kwasu żołądkowego, natomiast oznaczenie techniką generacji wodorków (HGAAS). Zakres pomiarowy dla tej metody oznaczania zawartości As ustalono na poziomie nie mniejszym niż 1 mg/kg i poniżej 100 mg/kg w przeliczeniu na suchą masę produktu.

W przypadku analizy zawartości metali nie jest wymagane stosowanie konkretnych metod analitycznych, muszą to być jednak metody zwalidowane dla badanych matryc, spełniające odpowiednie kryteria wyboru, a skuteczność prowadzonych działań powinna być potwierdzona poprzez udział w badaniach biegłości oraz stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia.

W nowej wersji normy PN-EN 13804:2013-06 szczegółowo omówiono zagadnienia związane z przechowywaniem i przygotowaniem próbek (w tym również próbek do oznaczania form specjacyjnych pierwiastków Hg, Sn, Cr, As i Se) oraz zagadnienia związane z odczynnikami, wyposażeniem i aparaturą. Opracowano również rozdział dotyczący charakterystyki metody badawczej – określania progów wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ), odzysku, niepewności, interpretacji i wyrażania wyników, a także wewnętrznej kontroli jakości, udziału w badaniach biegłości oraz stosowania materiałów referencyjnych [PN-EN 13804:2013-06].

Na polskim rynku dostępne już są certyfikowane materiały referencyjne służące do kontroli wykonywanych analiz specjacyjnych arsenu [www.speciation.net/Database/Materials]:

- ERM BC-211 - ryż (iAs),
- SRM 1568b – mąka ryżowa (iAs),

- BCR-627 – tkanka tłuszczowa (arsenobetaina, DMA, tAs),
- NMIJ CRM 7405 – a: glony (Hijiki) (iAs V),
- NMIJ CRM 7503 – a: mąka ryżowa (iAs),
- NMIJ CRM 7532 – a : ryż brązowy (iAs).

Podsumowanie

Żywność i woda pitna stanowią około 90 % całkowitej ilości arsenu, która przedostaje się do organizmu człowieka. Większość poważnych źródeł zanieczyszczeń środowiska jest na bieżąco eliminowana, jednak często pojawiają się kolejne, nowe źródła związane z wciąż postępującym rozwojem przemysłu i nowych technologii.

Zgodnie z najnowszą opinią Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) z 2014 r., a także informacjami zawartymi w rozporządzeniu (UE) 2015/1006 celowe jest wprowadzenie kolejnych limitów dla arsenu nieorganicznego, stałe monitorowanie zawartości związków arsenu we wszystkich komponentach środowiska naturalnego oraz w żywności - zwłaszcza w rejonach przemysłowych [EFSA, 2014; UE 2015/1006].

Dużą uwagę należy zwrócić również na poziom zanieczyszczenia żywności dla dzieci oraz surowców używanych do jej produkcji. Na toksyczne działanie związków arsenu najbardziej narażone są dzieci, ponieważ w porównaniu z osobami dorosłymi piją one więcej płynów czy też spożywają większe ilości pokarmów w odniesieniu do masy ciała, powierzchni skóry i wielkości swoich narządów wewnętrznych.

Bezpieczeństwo żywności jest podstawowym kryterium warunkującym dopuszczenie produktu do obrotu, dlatego też niezmiernie ważna jest szczegółowa wiedza na temat poszczególnych składników produktów żywnościowych oraz ich wpływu na organizmy żywe.

Literatura

1. Barańkiewicz D. Specjacja pierwiastków w wodzie. (w:) Barańkiewicz D., Bulska E. (red. red.). Specjacja chemiczna. Problemy i możliwości. Wyd. Malamut, Warszawa 2009, 36-48.
2. Bulska E. Badanie specjacji w żywności. (w:) Barańkiewicz D., Bulska E. (red. red.). Specjacja chemiczna. Problemy i możliwości. Wyd. Malamut, Warszawa 2009, 13 - 15.
3. Cui X., Kobayashi Y., Akashi M., Okayasu R. Metabolism and the paradoxical effects of arsenic: carcinogenesis and anticancer. *Curr. Med. Chem.*, 2008, 15(22), 2293-2304.

4. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Arsenic in Food. *EFSA Journal*, 2009, 7(10), 1351.
5. European Food Safety Authority. Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA Journal*, 2014, 12(3), 3597.
6. Hall A. H. Chronic arsenic poisoning. *Toxicology Letters*, 2002, 128, 69 – 72.
7. Hindmarsh J. T. Caveats in hair analysis in chronic arsenic poisoning. *Clin. Biochem.*, 2002, 35, 1– 11.
8. Hopenhayn - Rich C., Biggs M. L., Smith A. H. Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Cordoba, Argentina. *Int. J Epidemiol.*, 1998, 27 (4), 561 – 569.
9. <http://www.speciation.net/Database/Materials/?ACTION=SEARCH&Name=&Keyword=arsenic+speciation&Manufacture=&Type=101&Status=0&Material=0&Element=0&Species=>
10. IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts, vol. 100C. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2012, 41-93.
11. Leblanc J.-C., Guerin T., Noël L., Calamassi-Tran G., Volatier J.-L., Verger P. Dietary exposure estimates of 18 elements from the 1st French Total Diet Study. *Food Addit. Contam.*, 2005, 22, 624-641.
12. Łoźna K., Biernat J. Występowanie arsenu w środowisku i w żywności. *Roczn. PZH*, 2008, 59(1), 19-31.
13. Łukasiak J.W. Specjacja w analizie środków spożywczych. *Nowiny Lekarskie*, 2006, 75(2), 199–203.
14. Mukherjee S. C., Saha K. C., Pati S. Murshidabad - One of the nine groundwater arsenic - affected districts of West Bengal, India. Part II: Dermatological, neurological, and obstetric findings. *Clin Toxicol.*, 2005, 43, 835 – 848.
15. Namieśnik J. Informacje analityczne w analizie specyjacyjnej. (w:) Barańkiewicz D., Bułska E. (red.). Specjacja chemiczna. Problemy i możliwości. Wyd. Małamut, Warszawa 2009, 21-24.
16. Piotrowski J. Podstawy Toksykologii. WNT, Warszawa 2006.
17. PN-EN 13804:2013-06 Artykuły żywnościowe – Oznaczanie pierwiastków śladowych i ich form chemicznych – Uwagi ogólne i wymagania szczegółowe.
18. PN-EN 15517:2009 Artykuły żywnościowe - Oznaczanie pierwiastków śladowych - Oznaczanie zawartości arsenu nieorganicznego w wodorostach metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generacją wodorków (HGAAS) po ekstrakcji kwasem.
19. Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów

- w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG (Dz. U. UE L 70 s.1 z 16 marca 2005 r. z późn. zm).
20. Rozporządzenie (WE) nr 853/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące higieny w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego (Dz. U. L 139 s. 55 z 30.4.2004 z późn. zm.).
 21. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 231/2012 z dnia 9 marca 2012 r. ustanawiające specyfikacje dla dodatków do żywności wymienionych w załącznikach II i III do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 Parlamentu Europejskiego i Rady (Dz. U. L 83 s.1 z 23.03.2012 z późn. zm.).
 22. Rozporządzenie Komisji (UE) Nr 2015/1006 z dnia 25 czerwca 2015 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów nieorganicznego arsenu w środkach spożywczych (Dz.U.UE L 161/14 z dn. 26.06.2015 r.).
 23. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych (Dz.U. 2011 nr 85 poz. 466).
 24. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417 z późn. zm.).
 25. SCOOP (Scientific Co-operation on Questions Relating to Food): 2004. Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the European Union Member States.
 26. Szewczyk A., Gąsior D., Ślęzak E. Wykorzystanie chromatografii jonowej ze spektrometrią mas w plazmie indukcyjnej sprzężonej w analizie wybranych pierwiastków. *Prace ICI MB*, 2014, 17, 79–90.
 27. Szymańska-Chabowska A., Antonowicz-Juchniewicz J., Andrzejak R. Analiza stężeń wybranych markerów neoplazmatycznych u osób zawodowo narażonych na arsen i metale ciężkie. *Medycyna Pracy*, 2004, 55 (4), 313 —320.
 28. WHO Technical Report Series: 2011. Evaluation of certain contaminants in food (Seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), No 959.
 29. Wojciechowska – Mazurek M., Mania M., Starska K., Rebeniak M., Postupolski J. Czy zostaną wprowadzone dopuszczalne poziomy arsenu w żywności? *Przemysł Spożywczy*, 2012, 2, 10-14.

Rozdział 4

Piotr Jakubowski, Magdalena Kulig, Magdalena Marciniak

*Katedra Technologii Węglowodanów, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

Kierownik Katedry/Promotor: Prof. dr hab. inż. Halina Gambuś

CYKLODEKSTRYNY - WŁAŚCIWOŚCI ORAZ ZASTOSOWANIE

Streszczenie

W pracy przedstawiono charakterystykę cyklicznych oligosacharydów, jakimi są cyklodekstryny. Związki te dzięki swej specyficznej budowie posiadają ciekawe właściwości, które pozwalają im na syntezę kompleksów inkluzyjnych (typu gość-gospodarz). Hydrofobowa wnęka oraz hydrofilowy zewnętrzny pierścień zapewniają selektywność kompleksowania wielu substancji. Pozwala to na bardzo szerokie zastosowanie cyklodekstryn nie tylko w przemyśle spożywczym, ale również farmaceutycznym, kosmetycznym, czy też chemicznym na przykład do produkcji nawozów. Oprócz wspomnianych kompleksów inkluzyjnych w pracy zaprezentowano inne specyficzne struktury tworzone przez te cykliczne oligosacharydy takie jak rotaksany, bądź nanorurki.

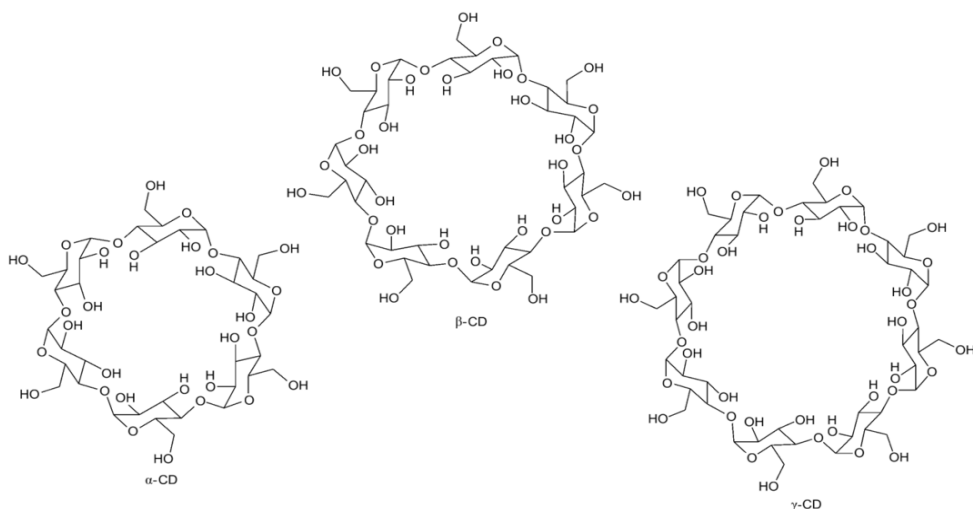
Słowa kluczowe: cyklodekstryny, rotaksany, amfipatyczność, kompleksy inkluzyjne.

Budowa i właściwości cyklodekstryn

Cyklodekstryny (CD) to cykliczne oligomery zbudowane z jednostek glukozy (jednostki anhydroglukozowe). W zależności od ilości tych jednostek w ich strukturze wyróżnia się α -, β -, γ -cyklodekstryny. Te trzy podstawowe CD (rys. 1) składają się kolejno z 6, 7, 8 jednostek glukozy [Park i in., 2006]. Poszczególne α -D-glukozy w cyklodekstrynach połączone są ze sobą wiązaniem α -1,4-glikozydowym. Dotychczas odkryto homologi o liczbie podjednostek od 6 do 12. Z powodów przestrzennych ilość ogniw budujących CD nie może być mniejsza niż sześć [Achremowicz i Korus, 1996]. Związki te mają amfifilową budowę, w której wyróżnia się hydrofobowe zagłębienie oraz hydrofilowy zewnętrzny pierścień [Park i in., 2006].

Dzięki takiej budowie CD uważane są za uniwersalne „nośniki” dla wielu związków organicznych, nieorganicznych jak również związków metaloorganicznych, które mogą mieć charakter neutralny, kationowy, anionowy bądź rodnikowy [Dodziuk, 2006].

Pierwszy raz cyklodekstryny zostały wyizolowane pod koniec XIX w. – informacja o tym pojawiła się w publikacji Villiersa w roku 1891, kiedy to uzyskał on krystaliczną substancję o cechach podobnych do znanej dziś β -cyklodekstryny [Dodziuk, 2006]. W latach późniejszych Pringsham odkrył właściwości kompleksujące cyklodekstryn, Shardingier przedstawił budowę strukturalną w 1903 [Szetli 1998], a Freudenberg, w latach trzydziestych, jako pierwszy wydzielił czyste cyklodekstryny i opisał ich chemiczną strukturę [Achremowicz i Korus, 1996], zaproponowaną niemal pięćdziesiąt lat wcześniej przez badacza Gramera [Dodziuk, 2006].



Rysunek 1. Struktura molekularna α -cyklodekstryny, β -cyklodekstryny, γ -cyklodekstryny

Proces produkcji trzech wyżej wspomnianych cyklodekstryn składa się z kilku etapów:

- fermentacji bakteryjnej i ekstrakcji glukozylotransterazy CD,
- enzymatycznej produkcji cyklodekstryn ze skrobi oraz ich współstracenia przy udziale środków kompleksujących,
- usunięcia związków kompleksujących i oczyszczania produktu (poszczególnych homologów CD).

Natomiast cyklodekstryny o większej liczbie jednostek glukopiranozowych zwykle wytwarzane są w wyniku chromatograficznego rozdziału produktów reakcji enzymatycznej [Loftsson i Brewster, 2010].

Cyklodekstryny mają kształt toroidalnego, wydrążonego ściętego stożka, w którym drugorzędowe grupy hydroksylowe węgla C-2 i C-3 znajdują się na szerszej stronie torusa, natomiast pierwotne grupy hydroksylowe w pozycji C-6 umieszczone są na węższym końcu torusa i skierowane z dala od wnęki (z wyjątkiem przypadków, w którym -H związany jest z cząsteczkami gościa tworzącymi kompleks inkluzyjny) [Marques 2010]. Grupy niepolarne (wodory H-3, H-5 oraz H-6 oraz tlen O-4) jednostek glukopiranozowych zorientowane są do środka toroidu [Achremowicz i Korus, 1996]. Następstwem takiej budowy są właściwości amfipatyczne cyklodekstryn, które mogą tworzyć rozpuszczalne kompleksy inkluzyjne ze związkami nierozpuszczalnymi w wodzie [Marques, 2010].

W przemyśle najbardziej powszechnymi i użytecznymi formami są wspomniane α -, β - oraz γ -CD (Tabela 1).

Tabela 1. Charakterystyka α -, β - oraz γ - cyklodekstryn [Szejtli, 1998]

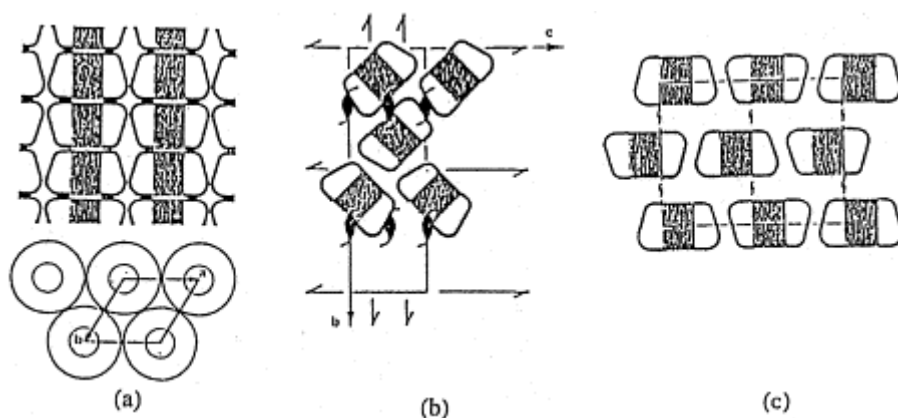
Cecha charakterystyczna	α -CD	β -CD	γ -CD
Liczba reszt glukozowych	6	7	8
Masa molowa	972	1135	1297
Rozpuszczalność w wodzie; [g]/100 mL; temp. pokojowa	14,5	1,85	23,2
$[\alpha]_D 25^\circ\text{C}$	150 \pm 0,5	162,5 \pm 0,5	177,4 \pm 0,5
Średnica wnęki [Å]	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Wysokość torusa [Å]	7,9 \pm 0,1	7,9 \pm 0,1	7,9 \pm 0,1
Średnica zewnętrzna [Å]	14,6 \pm 0,4	15,4 \pm 0,4	17,5 \pm 0,4
Orientacyjna objętość wnęki [Å ³]	174	262	427

Cyklodekstryny są związkami o dużym znaczeniu, są one bowiem wytwarzane z surowca naturalnego i odnawialnego (skrobi) w mało skomplikowanym procesie konwersji enzymatycznej, w sposób przyjazny dla środowiska. Są surowcem tanim, dostępnym dla wielu gałęzi przemysłu – zarówno w formie czystej jak i modyfikowanej. CD są chemicznie trwale i mogą być modyfikowane całkowicie lub regioselektywnie, umożliwiając otrzymanie analogów o zwiększonej rozpuszczalności, tworzą kompleksy inkluzyjne o interesujących i pożądanym właściwościach [He i in., 2008]. Wykazują przy

tym znikomą toksyczność, która z łatwością może być eliminowana przez dobór odpowiednich związków kompleksowanych. Dzięki wymienionym właściwościom cyklodekstryny mogą być w bezpieczny sposób stosowane w produkcji leków, żywności czy kosmetyków [Szejtli, 1998].

Amfifilowe właściwości cyklodekstryn pozwalają na otrzymywanie kompleksów inkluzyjnych typu „gość-gospodarz” z wieloma związkami organicznymi i nieorganicznymi. Siłą napędową tego zjawiska są oddziaływania Van der Walssa, tworzenie wiązań wodorowych oraz przenoszenie ładunku pomiędzy cząsteczką gościa oraz gospodarza. Ponadto proces ten jest uzależniony od czynników termodynamicznych takich jak zmiana entalpii i entropii związana z „wymianą” cząsteczki wody występującej we wnętrzu CD, na hydrofobową cząsteczkę gościa [Gannimani i in., 2015]. Kompleksy inkluzyjne mogą powstawać w roztworach wodnych oraz na nośnikach stałych. W większości przypadków stosunek molowy gość/gospodarz w powstających kompleksach wynosi 1:1. Znane są jednak układy, w których wynosi on 1:2, 2:2 lub więcej [Szejtli, 1998]. Zaobserwowano również kompleksowanie potrójne: 1:1:1, 1:1:2 oraz 1:2:2 [He i in., 2008].

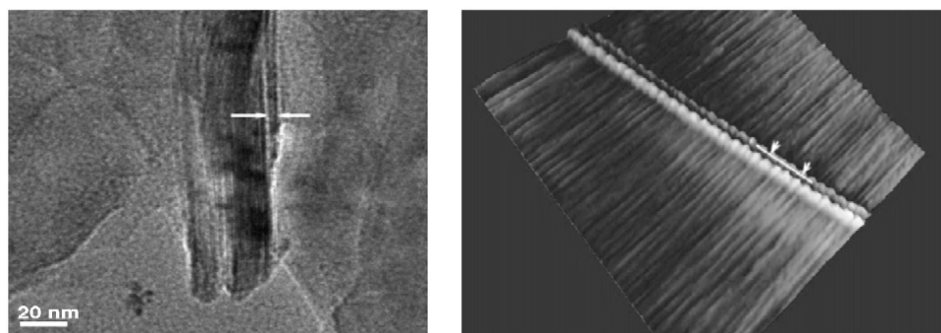
Wyróżnia się dwa główne rodzaje kompleksów – klatkowe i łańcuchowe. W przypadku tych pierwszych cząsteczki gościa blokują wnękę z obu stron poprzez cząsteczki sąsiadujące. W tym układzie molekuly „gościa” nie kontaktują się ze sobą – są zamknięte w przestrzennej klatce. W literaturze spotyka się opisy dwóch rodzajów tych struktur: jodełkową oraz kostkę (rys. 2). Forma łańcuchowa jest natomiast uporządkowaną strukturą krystaliczną upakowaną w sposób jednowymiarowy [He i in., 2008].



Rysunek 2. Schematyczny opis struktur kompleksów inkluzyjnych: a) typ łańcuchowy, b) typ jodełkowy, c) typ kostkowy [He i in., 2008]

Innym przykładem połączeń cyklodekstryn mającym zastosowanie w przemyśle są rotaksany. Jest to grupa połączeń chemicznych, stanowiących układ dwóch niepowiązanych indywidualnych molekuł. Jedna z nich ma strukturę liniową, stanowiąc oś układu, a druga – cykliczną (makrocykl). Częsteczka liniowa na obydwu końcach ma przestrzenne grupy funkcyjne tak zwane stopery, co widoczne jest jako rozszerzenia. Uniemożliwiają one makrocyklowi wydostanie się poza oś. Oba elementy składowe rotaksanów powiązane są ze sobą tylko na sposób mechanicznego splątania, co określane jest jako wiązanie topologiczne [He i in., 2008]. Rotaksany stosowane są w chemii i biologii dając różnego rodzaju agregaty, np. CD-porfiryny-fulereny. Z kolei agregaty te wykazują właściwości chiralne i elektrochemiczne, umożliwiając wykorzystanie ich w syntezie innych polimerów, nośników oraz tworzyw [Liu i in., 2005].

Nanorurki (rys. 3) CD mogą także tworzyć dwa rodzaje struktur: molekularne rurki cyklodekstryn, w której dwie sąsiednie cząsteczki są związane kowalencyjnie oraz nanorurki, w którym sąsiednie CD są łączone przez inne oddziaływania, takie jak np. wiązanie wodorowe (w tym przypadku określa się je jako związki polirotaksanowe). Różnią się one od rotaksanów tym, iż na końcach nie posiadają rozbudowanych grup funkcyjnych. Stosowane są do poprawy wydajności niektórych enzymów oraz selektywnego doboru „gościa” w kompleksach inkluzyjnych [Ikeda i in., 2001].



Rysunek 3. Z lewej: agregaty nanorurek widoczne na obrazie metody TEM; z prawej: widok bis-(polirotaksanów) [He i in., 2008]

Poza wyżej opisanymi układami tworzonymi przez cyklodekstryny spotyka się również inne struktury, w których CD są zdolne tworzyć skomplikowane połączenia, m.in.: nanomery strukturalne, nanosfery, micle polimerowe, kruszywa sieciowe, samoorganizujące tworzywa warstwowe, połączenia typu „daisy chain” czy polimery gwiazdziste. Wymienione struktury mają szerokie potencjalne zastosowanie w medycynie, układach elektrycznych, sieciowaniu związków i molekuł czynnych czy w farmacji [Hou i in., 2005; Okumura i in., 2000].

Zastosowanie cyklodekstryn

CD są stosowane w przemyśle spożywczym jako dodatki do żywności, z różnych powodów: w celu ochrony wrażliwych na działanie tlenu, światła oraz degradację termiczną składników żywności, poprawy rozpuszczalności barwników spożywczych oraz witamin, stabilizacji substancji zapachowych, środków smakowych, olejków eterycznych, powstrzymywania nieprzyjemnych zapachów oraz kontrolowanego uwalniania wybranych składników odżywczych [Astray i in., 2009].

W celu ograniczenia degradacji aromatu lub strat związanych z przechowywaniem żywności, w przemyśle stosuje się różne metody, takie jak hermetyzacje, suszenie rozpyłowe, chłodzenie sublimacyjne, powlekanie w złożu fluidalnym, wytlaczanie, koacerwacje. Mimo tego, tworzenie kompleksów inkluzyjnych związków smakowych i zapachowych z cyklodekstrynami daje dużo większe możliwości ochrony tych nietrwałych składników [Astray i in., 2009].

Jako środki pomocnicze, cyklodekstryny pozwalają na usuwanie cholesterolu z masła, jajek czy mleka. Umożliwiają tym samym produkcję przetworów mlecznych o małej zawartości cholesterolu. Odnotowano istotny wpływ cyklodekstryn na poprawę tekstury ciast oraz produktów mięsnych. Ponadto mogą być one stosowane jako stabilizatory w wielu emulsjach, takich jak majonezy, margaryny bądź kremy. W Japonii od ponad dwóch dekad cyklodekstryny jako „zmodyfikowana skrobia” zostały zatwierdzone do maskowania niekorzystnych sensorycznie zapachów w świeżej żywności oraz stabilizacji olejów rybnych [Martin Del Valle, 2004].

Kompleksowanie CD z substancjami słodzącymi, takimi jak aspartam, stabilizuje i poprawia smak produktu. Pozwala również na eliminację gorzkiego posmaku z innych środków słodzących, takich jak stewia, gliceryzyna (występująca w korzeniu lukrecji). Dużym problemem w przemyśle jest gorzcy soków cytrusowych wynikająca z obecności limonoidów (głównie limoninu) oraz flawonoidów (głównie nargininy). Usieciowane polimery cyklodekstryn są użyteczne w usuwaniu tych składników poprzez tworzenie z nimi kompleksów inkluzyjnych [Singh i in., 2002].

Właściwości CD pozwalają na wprowadzanie do obrotu przypraw i związków aromatycznych, które są trwałe nawet podczas długotrwałej obróbki termicznej. Wymienić tu można choćby imbir, chrzan czy olejki zapachowe do ciast. CD umożliwiają tworzenie oraz stabilizację pian, na przykład w gotowych deserach dostępnych komercyjnie: czekoladkach typu ptasie mleczko czy piankach [Dodziuk, 2006].

Cyklodekstryny mogą także znaleźć zastosowanie w procesach biokonwersji i fermentacji. Wydajność tych procesów jest często ograniczona hamującym lub

toksycznym wpływem substratu lub produktu na biokatalizator. Ponadto problemem jest również to, że większość biokatalizatorów jest najbardziej aktywna w swoim naturalnym środowisku, najczęściej wodnym, natomiast większość substratów organicznych jest liofilowa i słabo rozpuszczalna w wodzie. W procesie transformacji mikrobiologicznej cholesterolu do androst-4-eno-3,17-dionu, stwierdzono, że w obecności β -CD rozpuszczalność produktu wzrosła do 90% (w przypadku braku cyklodekstryny ten współczynnik wynosił 40%) [Singh i in., 2002].

Cyklodekstryny znajdują także zastosowanie w innych dziedzinach przemysłu i gospodarki. W przemyśle kosmetycznym cyklodekstryny chronią cząsteczki „gościa” przed reakcjami rozkładu wywołanymi przez światło lub temperaturę, przed utlenianiem oraz hydrolizą i reakcjami chemicznymi z innymi związkami organicznymi. Dodatkowo chronią przed stratami przez odparowanie. Poprawiają rozpuszczalność w wodzie składników aktywnych, warunkują zmiany lepkości (spadek bądź wzrost). Dzięki zdolność wychwytywania i kompleksowania substancji również w formie lotnej eliminują niepożądane zapachy. Ułatwiają użytkowanie płynnych i tłustych substancji w formie proszków i stabilnych kremów w formie emulsji [Buschmann i Schollmeyer, 2002].

Środki do płukania jamy ustnej oraz kompozycje środków do czyszczenia zębów zawierają lotne związki z grupy fenoli obejmujące mentol, eukaliptus, salicylan metylu, tymol, triklosan oraz ich mieszaniny. Dodatek cyklodekstryn reguluje uwalnianie wyżej wspomnianych substancji pozwalając na wydłużenie działania oraz komponowanie mieszanek wieloskładnikowych. Kompozycje te są przydatne w opóźnianiu rozwoju płytki nazębnej, chronią dziąsła oraz eliminują rozwój drobnoustrojów w jamie ustnej [Buschmann i Schollmeyer, 2002]. Detergenty zawierające cyklodekstryny mogą maskować nieprzyjemne zapachy czyszczonych przedmiotów [Martin Del Valle, 2004].

Cyklodekstryny modyfikowane czy to na drodze kompleksowania inkluzyjnego czy poprzez modyfikację grup funkcyjnych, zmieniają swoje właściwości i dzięki temu mogą być wykorzystywane przy oznaczaniu położenia komórek nowotworowych oraz przy badaniach transportu substancji w organizmie np. w metodzie ze znakowanymi nanocząsteczkami złota za pomocą deoksyglukozy (AuNPs). Metylo- β -CD w fazie przygotowania komórek do analizy mają za zadanie zahamowanie klatrynozależnej endocytozy, co w konsekwencji pozwala na określenie położenia substancji znakowanych w badanym organizmie. Modyfikowane CD są wykorzystywane w metodach biodiagnostycznych, określaniu dróg transportu oraz znacznikach komórkowych jako początkowych stabilizatorach układu [Hao i in., 2012].

Modyfikując cząsteczki „gościa” w układach, CD zwiększają biodostępność słabo rozpuszczalnych leków, np. substancji lipofilnych, przyspieszając wchłanianie związków podawanych doustnie, poprawiają też dostępności substancji aktywnych

w lekach w organizmie. Pociąga to za sobą możliwość zmniejszenia dawek i tym samym kosztów ekonomicznych leczenia. Ważnym aspektem jest poprawa rozpuszczalności i dostępności związków w zakresie fizjologicznego pH człowieka. Dekstryny cykliczne łagodzą lokalne podrażnienia i/lub uszkodzenia wywołane przez leki - zmniejszają uszkodzenia nerek i innych organów poprzez miejscową i docelową dystrybucję substancji. Maskują nieprzyjemny zapach i gorzki smak oraz pozwalają na zastąpienie leków ciekłych kapsułkami czy tabletkami, co ułatwia ich dokładniejszą aplikację. Poprzez kompleksowanie pozwalają na łączenie ze sobą w jednej tabletkę substancji, które w normalnych warunkach wykluczają swoją wzajemną obecność np. działając na siebie inhibując [Cirri i in., 2005].

CD w mieszaninach nawozowych poprawiają właściwości fizykochemiczne pestycydów (obniżają lipofilność i ciśnienie pary, poprawiają zwilżalność i rozpuszczalność w wodzie, itd.). Wydłużają okres przydatności nawozu do użycia, zwiększając stabilność w otoczeniu działania ciepła, światła, tlenu. Są także odpowiedzialne za zwiększenie stężenia składników aktywnych w jednostkowych opakowaniach (podobnie jak w lekach), pozwalając na ich minimalizację. Dodatkowo polepszają jednorodność i jednolitość zawartości składników w gotowych produktach, zwiększają biodostępność pestycydów słabo rozpuszczalnych poprawiając tym samym ich przyswajalność przez rośliny. W konsekwencji to oddziaływanie zmniejsza ich zużycie i poprawia stan środowiska naturalnego, redukując poziom zanieczyszczeń i kumulowanie składników w glebie [Hajdu i in., 2011].

W metodach ochrony i kontroli stanu środowiska cyklodekstryny absorbują pary rozpuszczalników organicznych i gazów uwalnianych w przemyśle chemicznym. Podobny mechanizm wykorzystuje się w metodach wychwytywania wolnego jodu z gazów powstałych w elektrowniach jądrowych. CD pochłaniają również, na drodze kompleksowania związki toksyczne ze ścieków. Efekt oczyszczenia otrzymuje się poprzez implementację filtrów z wszczepionymi natywnymi lub modyfikowanymi CD. Dzięki nim następuje poprawa biodegradowalności ksenobiotyków przez osad czynny, na drodze kompleksowania trudno dostępnych zanieczyszczeń w bioreaktorach. Są zdolne do usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z gleby, wypłukując je podczas „przemycania” gleby roztworami CD. CD również katalizują utlenianie, wspomagają bioremediację, pozwalają oznaczyć i usuwać z gleby wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne - WWA [Gruiz i in., 2011].

Podsumowanie

Podsumowując, cyklodekstryny są coraz istotniejszym elementem przemysłu spożywczego, farmaceutycznego czy chemicznego. Warto pamiętać, że wymienione przykłady stanowią jedynie część z szerokiej gamy ich zastosowań. Łatwo dostępność i zdolność tworzenia połączeń z innymi związkami powodują, że CD stają się konkurencyjnym środkiem dla innych substancji – droższych i mniej przyjaznych środowisku i człowiekowi. Warto zatem kontynuować badania dotyczące ich właściwości, by w ten sposób poszerzyć możliwości ich implementacji w produkcji, zwiększyć jej bezpieczeństwo oraz chronić ludzi i środowisko.

Literatura

1. Achremowicz B., Korus J. Właściwości, produkcja i zastosowanie cyklodekstryn. *Żywność. Technologia. Jakość.*, 1996, 3 (8), 14-27.
2. Astray G., Gonzalez-Barreiro C., Mejuto J. C., Rial-Otero R., Simal-Gándara J. A review on the use of cyclodextrins in foods. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23, 1631-1640.
3. Buschmann H.J., Schollmeyer E. Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review. *Deutsches Textilforschungszentrum*, 2002.
4. Cirri M., Rangoni C., Maestrelli F., Corti G., Mura P. Development of fast-dissolving tablets of flurbiprofen-cyclodextrin complexes. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 2005, 31(7), 697-707.
5. Dodziuk H. Molecules with holes – cyclodextrins – Cyclodextrin and their complexes. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA*, 2006.
6. Gannimani R., Perumal A., Ramesh M., Pillay K. Soliman M. E., Govender P. Antipyrine–gamma cyclodextrin inclusion complex: molecular, modeling, preparation, characterization and cytotoxicity studies. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1089, 38-47.
7. Gruiz K., Molnár M., Fenyvesi É., Hajdu C., Atkári Á., Barkács K. Cyclodextrins in innovative engineering tools for risk-based environmental management. *Journal of Inclusion Phenomena Macrocyclic Chemistry*, 2011, 70 (3-4), 299-303.
8. Hao X., Wu J., Shan Y., Cai M., Shang x., Jiang J., Wang H. Caveolae-mediated endocytosis of biocompatible gold nanoparticles in living Hela cells. *Journal of Physic: Condensed Matter*, 2012, 24 (16), 164207.

9. Hajdu C., Gruiz K., Fenyvesi É., Nagy Z. Application of cyclodextrins in environmental bioassays for soil. *Journal of Inclusion Phenomena Macroscopic Chemistry*, 2011, 70 (3-4), 307-310.
10. He Y., Fu P., Shen X., Gao H. Cyclodextrin-based aggregates and characterization by microscopy. *Micron*, 2008, 39, 495–516.
11. Hou Y., Kondoh H., Shimojo M., Sako E.O., Ozaki N., Kogure T., Ohta T. Inorganic nanocrystal self-assembly via the inclusion interaction of β -cyclodextrins: toward 3D spherical magnetite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (11), 4845–4852.
12. Ikeda T., Hirota E., Qoya T., Yui N. Thermodynamic analysis of inclusion complexation between alpha-cyclodextrin-based molecular tube and sodium alkyl sulfonate. *Langmuir*, 2001, 17 (1), 234–236.
13. Liu Y., Liang P., Chen Y., Zhang Y.M., Zheng J.Y., Yue H. Interlocked bis(polyrotaxane) of cyclodextrin–porphyrin systems mediated by fullerenes. *Macromolecules*, 2005, 38, 9095–9097.
14. Loftsson T., Brewster M. E. Pharmaceutical applications of cyclodextrins: basic science and product development. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2010, 62, 1607-1621.
15. Marques H. M. C. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour and Fragrance Journal*, 2010, 25, 313-326.
16. Martin Del Valle E. M. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 2004, 39, 1033–1046.
17. Okumura Y., Ito K., Hayakawa R., Nishi T. Self-assembling dendric supramolecule of molecular nanotubes and starpolymers. *Langmuir*, 2000, 16, 10278-10280.
18. Park T. G., Jeong J. H., Kim S. W. Current status of polymeric gene delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, 58, 467-486.
19. Singh M., Sharma R., Banerjee U. C. Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances*, 2002, 20, 341-359.
20. Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chemical Reviews*, 1998, 98, 1743-1753.

Rozdział 5

Anna Banaś

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

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

CZARNY BEZ (*SAMBUCUS NIGRA* L.) – WŁAŚCIWOŚCI PROZDROWOTNE

Streszczenie

Żywność może być źródłem zarówno składników odżywczych, jak i wspomagać prawidłowe funkcjonowanie organizmu. Czarny bez, jako ogólnie dostępny dziko rosnący krzew, jest źródłem składników bioaktywnych zawartych w jego kwiatach, owocach, liściach i korze, takich jak antocyjany, flawonole, fenolokwasy, garbniki, witaminy (C, B2, B6, E, P, PP) oraz składniki mineralne. Obecne w kwiatach i owocach składniki działają napotnie, przeciwzapalnie, moczopędnie, skutecznie leczą stany zapalne górnych dróg oddechowych, działają przeciwwirusowo i przeciwbakteryjnie, obniżają także zawartość cholesterolu i cukru. Substancje te mają także działanie przeciwutleniające, czyli wykazują zdolność neutralizacji wolnych rodników. Dzięki temu przeciwdziałają chorobom cywilizacyjnym, nowotworom, chorobom układu krążenia.

Tak szerokie działanie lecznicze czarnego bzu powoduje, że surowiec ten może być wykorzystywany w licznych gałęziach przemysłu, zarówno w farmacji jak i przemyśle spożywczym, w którym żywność prozdrowotna ma coraz większy udział.

Wprowadzenie

Obecnie naukowcy zauważają rosnący odsetek zgonów spowodowanych chorobami cywilizacyjnymi, gdzie około 46% stanowią choroby układu krążenia, a około 26% przypada na nowotwory złośliwe [GUS, 2013].

Konsumenci coraz większą uwagę zwracają na skład produktów spożywczych, preferowane są wyłącznie naturalne dodatki. Ponadto większa wiedza na temat związków prozdrowotnych, skłania nas do szukania tych składników w naturalnych źródłach takich

jak: owoce, warzywa, zioła itp. [Borowska, 2003a; Borowska, 2003b; Troszyńska i Ciska, 2002]. Odpowiedni dobór codziennych posiłków może wspomagać prawidłowe funkcjonowanie organizmu, a także przyczyniać się do leczenia sezonowych dolegliwości czy przeciwdziałać zmianom geriatrycznym, nowotworowym, otyłości i chorobom cywilizacyjnym [Zielińska – Pisklak, 2013].

Często możemy spotkać się z badaniami na temat wpływu wolnych rodników na stan zdrowia człowieka oraz znaczenia antyoksydantów w profilaktyce chorób, które zostały wywołane szkodliwym działaniem tych czynników. Wolne rodniki tlenowe i cząsteczki zawierające tlen charakteryzują się wysoką aktywnością chemiczną, gdyż posiadają w stanie wzbudzonym znaczną energię i dużą reaktywność do innych związków je otaczających. Wolne rodniki stabilny stan osiągają, gdy „odbiorą” elektron z otaczających go cząstek. Pozbawiona elektronu cząsteczka sama staje się wolnym rodnikiem. Zbyt duża ilość wolnych rodników prowadzi do reakcji łańcuchowej - oksydoredukcyjnej. Wolne rodniki najczęściej atakują związki organiczne takie jak: białka, nienasycone kwasy tłuszczowe, kwasy nukleinowe i inne [Janeczko, 2003; Kowalczyk i in., 2004].

Organizm człowieka ma swój system chroniący go przed wolnymi rodnikami, jednak biorąc pod uwagę ich ilość, konieczne jest dostarczanie organizmowi dodatkowych przeciwutleniaczy z zewnątrz. Do grupy naturalnych antyoksydantów zaliczane są między innymi: antocyjany, flawonole, fenolokwasy, garbniki oraz witaminy (C, B2, B6, E, P, PP) i składniki mineralne [Kmieciak i Kobus, 2005; Schreiner, 2005] występujące w owocach i warzywach.

Na szczególną uwagę zasługuje czarny bez (*Sambucus nigra* L.). Dzięki powszechnemu występowaniu tego dziko rosnącego krzewu, jego owoce mogą stanowić bardzo dobre źródło składników prozdrowotnych. W tym ujęciu należy niewątpliwie zwrócić uwagę na zawartość związków przeciwutleniających, których wysokie stężenie posiadają kwiaty i dojrzałe owoce [Leja i in., 2007]. Krzew ten poza Europą występuje także w Tunezji, Azji Zachodniej, Indiach i na Kaukazie [Trąba i in., 2012]. W Polsce jest szeroko rozpowszechniony. Dzięki szerokiej tolerancji na nasłonecznienie, może rosnąć zarówno w półcieniu, jak i w pełnym słońcu. Czarny bez można spotkać w zbiorowiskach krzewisto-zaroślowych, śródpolnych polanach i w zalesieniach porolnych, a także w zbiorowiskach otulinowych i w częściach grądów oraz łągów o dobrym nasłonecznieniu [Matuszewicz, 2001; Matuszewicz, 2002]. Biorąc pod uwagę wartości dietetyczne, lecznicze i ozdobne, krzew ten często sadzony jest w parkach i ogrodach [Trąba i in., 2012].

Czarny bez

Czarny bez (*Sambucus nigra* L.) należy do rodzaju dzikiego bzu (bzuwina) *Sambucus*, rodziny przewrotniowatych (*Caprifoliaceae*), rzędu szczeciowce *Dipsacales*, nadrzędu dereniopodobne *Cornanae*. Jest blisko związany z bzem koralowym (dziki bez koralowy) *Sambucus racemosa* L. [Szweykowska i in., 2007].



Rysunek 1. Czarny bez (źródło: opracowanie własne)

Czarny bez jest wieloletnim, dziko rosnącym krzewem, fanerofitem (wysoko pączkowy), a dokładniej nanofanerofitem (pąki rosną na wysokości od 0,5-5m). Posiada kwiaty obupłciowe, usadowione na pręcikach, które w symetrii promienistej ukształtowane są w białą koronę. Kwiaty rozkwitają w duże płaskie baldachogrony od czerwca do lipca. Owoce czarnego bzu są pestkowcami 3-nasiennymi, o kształcie jajowatym, wielkości 6-8mm. Dojrzałe owoce czarnego bzu przybierają barwę fioletowoczną, o lśniącej powierzchni, można je zbierać od końca sierpnia do października [Woziwoda, 2014; Zagrzycki i in., 2002].

Skład i właściwości przeciwutleniające bzu czarnego

Skład chemiczny owoców i kwiatów czarnego bzu uzależniony jest od odmiany, warunków klimatycznych i stopnia dojrzałości [Kader i in., 2005]. Zawartość węglowodanów w owocach wynosi około 18%, w tym cukry proste stanowią 6,8-11,5% (głównie glukoza i fruktoza) [Veberic, 2009] i błonnik pokarmowy 7% [Bender, 2006]. Owoce czarnego bzu są bogatym źródłem białka 3% (nieznacznie mniej jest go w kwiatach 2,5%, natomiast w liściach 3,3%) [Akbulut i in., 2009, Kischenko i in., 2006]. Największa zawartość tłuszczu występuje w pestkach 22% [Dulf i in., 2013]. Obecne lipidy zawierają przede wszystkim nienasycone kwasy tłuszczowe tj. kwas linolenowy (40,7 g/100 g tłuszczu), linolowy (34,3 g/100 g tłuszczu) i oleinowy (13,8 g/100 g tłuszczu). Stosunek zawartości kwasów tłuszczowych omega 3 do omega 6 jest bardzo korzystny i wynosi 0,84 [Dufel i in., 2013; Fazio i in., 2013]. Roślina ta zawiera szereg witamin w tym głównie witaminę A, witaminy z grupy B oraz tokoferole. Zawartość witaminy C wynosi od 6 do 35 mg/100 g [Akbulut i in., 2009; Kaack i Austed, 1998]. Czarny bez jest dobrym źródłem polifenoli, które występują w kwiatach, owocach i liściach [Anton, 2013; Wu, 2004]. W tej grupie związków bioaktywnych czarny bez zawiera najwięcej antocyjanów (głównie pochodne cyjanidyny) [Lee, 2007; Veberic, 2009], ale także flawonoli (z których przeważa kwercetyna) [Christensen, 2008], fenolokwasów (głównie pochodne kwasu kawowego, kwasu p-kumarowego, antocyjanidyny, kwasu chlorogenowego, kwasu kryptochlorogenowego oraz kwasu elagowego) [Lee, 2007].

Jedną z wad tego surowca jest fakt, iż niedojrzałe owoce zawierają związek toksyczny zwany sambunigriną, który może powodować osłabienie organizmu, a nawet wymioty. Jednak podwyższona temperatura, podczas procesów technologicznych całkowicie go unieszkodliwia poprzez rozłożenie do związków neutralnych dla organizmu.

Porównując właściwości antyoksydacyjne owoców czarnego bzu z innymi wybranymi dziko rosnącymi krzewami owocowymi zauważam się, że ma on jedną z najwyższych zawartości związków fenolowych (1126 mg/100 g św.m.), w zestawieniu na przykład z owocami derenia jadalnego (*Cornus mas* L.) (977 mg/100 g św.m.), tarniny (*Prunus spinosa* L.) (623 mg/100 g św.m.), jarzębu pospolitego (*Sorbus acuparia* L.) (368 mg/100 g św.m.), rokitnika (*Hippophae rhamnoides* L.) (178 mg/100 g św.m.), głogu jednoszyjkowego (*Crataegus monogyna* Jacq.) (62 mg/100 g św.m.) [Leja 2007].

Laja i in. (2007) w swoich badaniach stwierdzają, że owoce bzu czarnego posiadają najwyższe zawartości antocyjanów (448 mg/100 g św.m.) i flawonoli (142 mg/100 g św.m.) w stosunku do analizowanych innych owoców tj.: derenia jadalnego

(*Cornus mas* L.), głógu jednoszyjkowego (*Crataegus monogyna* Jacq.), jarząbu pospolitego (*Sorbus aucuparia* L.), morwy czarnej (*Morus nigra* L.), rokitnika pospolitego (*Hippophae rhamnoides* L.), róży dzikiej (*Rosa canina* L.) i tarniny (*Prunus spinosa* L.), kwiatów róży stulistnej (*Rosa × centifolia*). Czarny bez ma także wyższą aktywność antyutleniającą od wymienionych gatunków owoców.

Badania wykonane przez Verbic i in. (2009) wykazały występowanie pięć rodzajów antocyjanów: cyjanidyno 3-sambubiozyd 5-glukozyd, cyjanidyno O 3,5-diglukozyd, cyjanidyno 3-sambubiozyd, cyjanidyno 3-glukozyd i cyjanidyno 3-rutynozyd. Inne antocyjany wystąpiły w mniejszych ilościach. Zawartość antocyjanów ogółem wyniosła od 602,9-1265,3mg CGE/ 100g św.m. Ochmian i in. (2009) podają, że zawartość cyjanidyno 3-sambubiozydu i cyjanidyno 3-glukozydu bywa na tym samym poziomie i wynosiło 225mg/100g. Antocyjany to bioaktywne barwniki roślinne, które w zależności od pH środowiska przyjmują barwę od niebieskiej do fioletowej. Także z technologicznego punktu widzenia posiadają one duże znaczenie. Nadają charakterystyczną i atrakcyjną barwę przetworom owocowym, warzywnym i mlecznym [Horbowicz i in., 2008, Piątkowska i in., 2011].

Wysoka zawartość związków przeciwutleniających, zarówno w owocach jak i w kwiatach czarnego bzu, potwierdzają badania wykonane przez Kołodziej i in. (2011) na próbach pobranych z 17 różnych miejsc w Polsce, gdzie naturalnie występuje ten krzew.

Czarny bez w walce z chorobami

Czarny bez jest używany od dawna jako roślina pokarmowa. Przetwarza się ją w warunkach domowych i przemysłowo na wina, soki, dżemy, nalewki i inne produkty. Służy także od pokoleń jako roślina lecznicza w medycynie ludowej.

Szerokie wykorzystanie czarnego bzu w przemyśle farmakologicznym, potwierdzają liczne preparaty zawierające w swoim składzie wyciągi owoców, kwiatów, a nawet kory tego krzewu [Samochowiec, 2002]. Działanie napotne kwiatów czarnego bzu oraz owoców spowodowane jest obecnością w swoim składzie flawonoidów [Willer, 1997; WHO, 2004, Bradley, 1992]. Owoce i kwiaty wykazują także właściwości przeciwzapalne i moczopędne oraz skutecznie leczą stany zapalne górnych dróg oddechowych [Bisset i Wichtl, 2001, Blumenthal, 1998, Mascolo i in., 1987]. Należy także wspomnieć o działaniu przeciwbakteryjnym (w przypadku *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus Salmonella* typki *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*). Prawdopodobnie właściwości te czarny bez zawdzięcza obecności kwasu chlorogenowego i kawowego (fenolokwasy) [Izzo i in., 1995].

Potwierdzono także właściwości przeciwwirusowe [Roschek i in., 2009; Zakay-Rones, 2004]. W badaniach prowadzonych przez Sahpira-Nahor (1995), zauważono znaczne zmniejszenie zakaźności szczepów HIV (Eli, LAI, HIV IIB), w porównaniu do grupy kontrolnej [Sahpira-Nahor, 1995]. Czarny bez powoduje również obniżenie poziomu cukru we krwi [Gray i in., 2000] oraz cholesterolu i lipidów [Murkovic i in., 2004].

Podsumowanie

Dbłość o prawidłowy dobór diety może przyczynić się do poprawy jakości życia oraz uchronić przed chorobami cywilizacyjnymi. Dieta, która zawiera znaczącą dawkę surowców roślinnych, zwłaszcza owoców i warzyw, może dostarczać antyoksydantów pochodzenia egzogenego, takich jak polifenole, tokoferole, karotenoidów i kwas askorbinowego [Lee, 2013; Li, 2011], co sprzyja utrzymaniu prawidłowego stanu zdrowia. Potwierdzone przez liczne badania zalecenia związane są z wprowadzeniem surowców bogatych w antyoksydanty, działających często zapobiegawczo i leczniczo w wielu chorobach [Fernandes i in., 2014; Gramza-Michałowska, 2014; Norberto i in., 2013].

Dzięki powszechnemu występowaniu czarnego bzu jego owoce mogą stanowić bardzo dobre źródło składników prozdrowotnych. Najważniejsze występujące w nim składniki bioaktywne to: antocyjany, flawonole, fenolokwasy, garbniki, witaminy, a także nienasycone kwasy tłuszczowe, cenne aminokwasy oraz składniki mineralne.

Biorąc pod uwagę badania owoców czarnego bzu pod względem zawartości związków przeciwutleniających oraz ich wpływu na zdrowie możemy liczyć, iż surowiec ten będzie coraz częściej wykorzystywany podczas projektowania nowej żywności.

Literatura

1. Akbulut M., Ercisli S., Tosun M. Physico-chemical characteristics of some wild grown European elderberry (*Sambucus nigra* L.) genotypes. *Pharmacognosy Magazine*, 2009, 5, 320–323.
2. Anton A.M., Pinteá A.M., Ruginã D.O., Sconța Z.M., Hanganu D., Vlase L., Benedec D. Preliminary studies on the chemical characterization and antioxidant capacity of polyphenols from *Sambucus* sp. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2013, 8 (3), 973 – 980.
3. Bisset N. G., Wichtl M., *Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals. A Handbook for Practice on a Scientific Basis*, 2001, wydanie II.

4. Blumenthal M. The complete German Commission E monographs, Austin, TX, American Botanical Council, 1998.
5. Borowska J. Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy (1). Przemysł Fermentacyjny, 2003a, 5, 11–12.
6. Borowska J. Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy (2). Przemysł Fermentacyjny, 2003b, 6, 29–30.
7. Bradley P.R. British Herbal Compendium. 1992, wydanie I.
8. Christensen L.P., Kaack K., Fretté X.C. Selection of elderberry (*Sambucus nigra* L.) genotypes best suited for the preparation of elderflower extracts rich in flavonoids and phenolic acids. European Food Research and Technology, 2008, 227, 293–305.
9. Dulf I. Oroian F.V., Vodnar D.C., Socaciu C., Pintea A. Lipid classes and fatty acid regiodistribution in triacylglycerols of seed oils of two *Sambucus* species (*S. nigra* L. and *S. ebulus* L.). Molecules, 2013, 18, 11768–1178.
10. Fazio A., Plastina P., Meijerink J., Witkamp R.F., Gabriele B. Comparative analyses of seeds of wild fruits of *Rubus* and *Sambucus* species from Southern Italy: Fatty acid composition of the oil, total phenolic content, antioxidant and anti-inflammatory properties of the methanolic extracts. Food Chemistry, 2013, 14, 817–824.
11. Gray A. A. M., Abdel-Wahab Y. Y. H., Flatt P. P. R., The traditional plant treatment, *Sambucus nigra* (elder), exhibits insulin-like and in-sulin-releasing actions in vitro. Journal of Nutrition, 2000, 130, 15.
12. Horbowicz M., Kosson R., Grzesiuk A., Dąbski H. Anthocyanins of fruits and vegetables -their occurrence, analysis and role in human nutrition. Vegetable Crops Research ulletin, 2008, 68, 5-22.
13. Izzo A. A., Carlo G., Biscardi D., Fusco R., Mascolo N., Borrelli F., Capasso F., Fasulo M. P., Autore G. Biological screening of Italian medicinal plants for antibacterial activity. Phytotherapy Research, 1995, 9, 281.
14. Janeczko Z. Owoce i warzywa jako źródło prozdrowotnych substancji o właściwościach antyoksy-dacyjnych. Folia Horticulturae, 2003, 1, 23-25.
15. Kaack K., Fretté X.C., Christensen L.P., Landbo A.K., Meyer A.S. Selection of elderberry (*Sambucus nigra* L.) genotypes best suited for the preparation of juice. European Food Research and Technology, 2008, 226, 843–855.
16. Kader A.A., Barrett D.M. Classification, composition of fruits and postharvest maintenance of quality. in: D.M. Barrett, L.P. Somogyi, H.S. Ramaswamy (Eds.), Processing fruits: Science and technology (Second Edition) CRC Press, Boca Raton 2005, 3–22.
17. Kmieciak D., Kobus J. Badanie postaw konsumentów wobec przeciwutleniaczy. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2005, 2(43) Supl.:308-317.

18. Kołodziej, K. Drożdżał. Właściwości przeciwutleniające kwiatów i owoców bzu czarnego pozyskiwanego ze stanu naturalnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 2011. 4(77), 36-44.
19. Kowalczyk E., Krzesiński P., Kura M., Kopff M. Antocyjaniny – barwni sprzymierzeńcy lekarza. *Wiadomości Lekarskie*, 2004, LVII, 11–1.
20. Lee J., Finn C.E. Anthocyanins and other polyphenolics in american elderberry (*Sambucus canadensis*) and European elderberry (*S. nigra*) cultivars. *Journal of the science of food and agriculture*, 2007,87, 2665-2675.
21. Leja M., Mareczek A., Nanaszko B. Antyoksydacyjne właściwości owoców wybranych gatunków dziko rosnących drzew i krzewów. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu – CCCLXXXIII*, 2007, 327-331.
22. Maruszewicz J.M. Zespoły leśne Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
23. Mascolo N., Autore G., Capasso F., Menghini A., Fasulo M. P. Biological screening of Italian medicinal plants for antiinflammatory activity, *Phytotherapy Research*, 1987, 1, 8.
24. Matuszewicz W. Przewodnik do oznaczenia zbiorowisk roślinnych Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. 2002.
25. Murkovic M., Abuja P.M., Bergmann A.R., Zirngast A., Adam U., Winklhofer-Roob B.M., Toplak H. Effects of elderberry juice on fasting and post-prandial serum lipids and low-density lipoprotein oxidation in healthy volunteers: a randomized, double-blind, placebo-controlled study, *European Journal of Clinical Nutrition*, 2004. 58, 244.
26. Ochmian I., Oszmiański J., Skupień K. Chemical composition, phenolics, and firmness of small black fruits. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, 2009, 83, 64–69.
27. Piątkowska E., Kopeć A., Leszczyńska T. Antocyjany – charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 4 (77), 24 –35.
28. Raport GUS 2013 - www.stat.gov.pl/
29. Roschek B.J.R., Fink R.C., McMichael M.D., Li D., Alberte R.S. Elderberry flavonoids bind to and prevent H1N1 infection in vitro. *Phytochemistry*, 2009, 70, 1255.
30. Sahpira-Nahor O., Zakay-Rones Z., Mumcuoglu M. The effects of Sambucol® on HIV infection in vitro, *Annual Israel Congress of Microbiology*, 1995.
31. Samochowiec L. *Kompendium ziołolecznictwa*, 2002, wyd. II.

32. Schreiner M. Vegetable crop management strategies to increase the quantity of phytochemicals. *European Journal of Nutrition*, 2005, 44, 85-94.
33. Szweykowska A., Szweykowski J. *Botanika T.2. Systematyka*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
34. Trąba C., Rogut K., Wolański P. *Rośliny dziko występujące i ich zastosowanie. Przewodnik po wybranych gatunkach*. Wydawca Stowarzyszenie na Rzecz Rozwoju i Promocji Podkarpacia „PRO CARPATHIA”, Rzeszów, 2012.
35. Troszyńska A., Ciska E. Phenolic compounds of seed coats of white and coloured varieties of pea (*Pisum sativum* L.) and their total antioxidant activity. *Czech Journal of Food Sciences*, 2002, 20, 15–22.
36. Kislichenko V.S., Vel'ma V.V. Amino-acid composition of flowers, leaves and extract of *Sambucus nigra* flowers. *Chemistry of Natural Compounds*, 2006, 42, 125–126.
37. Veberic R., Jakopic J., Stampar F., Schmitzer V. European elderberry (*Sambucus nigra* L.) rich in sugars, organic acids, anthocyanins and selected polyphenols. *Food Chemistry*, 2009, 114, 511–515.
38. WHO monographs on selected medicinal plants, 2004.
39. Willer B. *Untersuchungen zur Antiasthmatischen Wirkung von Sambucus nigra*. Doctor Degree Dissertation in science, University of Regensburg, Faculty Chemistry & Pharmacy, Moniachium, 1997.
40. Woziwoda B. *Leśne rośliny o jadalnych owocach – przegląd botaniczny*. *Studia i Materiały CEPL w Rogowie*, 2014, R.16. Zeszyt 38/1/2014, 105-118.
41. Wu X., Gu L., Prior R., McKay S. Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of ribes, aronia, and sambucus and their antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52, 7846-7856.
42. Zagrzycki K., Trzcńska Tacik H., Różański W., Szelaż Z., Wołek J., Korzeniak U. Ecological indicator values of vascular plants of Poland (Ekologiczne liczby wskaźnikowe roślin naczyniowych w Polsce). W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, Kraków, 2002.
43. Zakay-Rones Z., Thom E., Wollan I, Wadstein J. Randomized study of the efficacy and safety of elderberry extract in the treatment of influenza A and B virus infections *Journal of International Medical Research*, 2004, 32, 132.
44. Zielińska – Pisklak M., Szeleszczuk Ł., Młodzianka A. Bez Czarny (*Sambucus nigra*) domowy sposób nie tylko na grypę i przeziębienia. *Farmakoterapia*, 2013, 23, 6-7, 266-267.

Rozdział 6

Agnieszka Pluta-Kubica, Jacek Domagała

*Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie.*

Kierownik katedry / promotor: Prof. dr hab. inż. Jacek Domagała

ZWIĄZKI SMAKOWO-ZAPACHOWE SERÓW EMENTALSKICH

Streszczenie

Związki smakowo-zapachowe serów od wielu lat znajdują się w kręgu zainteresowań naukowców. Ich analiza pozwala ocenić nie tylko jakość danego produktu, ale również oznaczyć jego geograficzne pochodzenie. W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę substancji kształtujących bukiet smakowo-zapachowy europejskich serów ementalskich: związków lotnych, wolnych aminokwasów i niskocząsteczkowych peptydów, amin biogennych oraz wolnych kwasów tłuszczowych. Ponadto wskazano istotne różnice w profilach smakowo-zapachowym tych serów. Zwrócono również uwagę na możliwość wykorzystania związków lotnych i aminokwasów jako substancji markerowych w oznaczaniu geograficznego pochodzenia serów ementalskich.

Wprowadzenie

Ementaler należy do grupy serów typu szwajcarskiego – twardych, wysoko dojrzewanych, długo dojrzewających. Jego nazwa pochodzi od regionu Emmental, gdzie jest produkowany od XII wieku. Oryginalny szwajcarski ementaler został w 2002 roku opatrzony znakiem „Chroniona nazwa pochodzenia” („Protected Designation of Origin”, PDO). Obecnie sery ementalskie wytwarza się także w innych krajach europejskich, takich jak Francja, Austria, Niemcy, Holandia, Szwecja, Finlandia, Dania, Irlandia [Basig i in., 2010; Pillonel i in., 2002] oraz w Polsce.

Ementaler PDO jest produkowany z surowego mleka pozyskiwanego od krów wypasanych w ściśle określonym regionie. Podobnie jak w przypadku innych europejskich ementalerów, w celu uniknięcia obecności przetrwalnikujących bakterii z rodzaju *Clostridium*, skarmianie kiszonki zostało zabronione [Basig i in., 2010]. Jedynie w Finlandii wykorzystuje się kiszonkę z traw, a w francuskim regionie Bretania –

z kukurydzy [Pillonel i in., 2002]. Dodatkowo np. w Finlandii i Francji mleko przeznaczone do produkcji ementalerów poddaje się termizacji, a w Polsce – pasteryzacji.

Jedynymi dozwolonymi dodatkami podczas produkcji szwajcarskiego ementalera PDO są: wyselekcjonowane kultury bakterii fermentacji mlekowej (LAB, pochodzące ze ściśle określonego regionu) i propionowej (PAB) wolne od GMO, naturalna podpuszczka również wolna od GMO, a także chlorek sodu oraz woda pitna [Basig i in., 2010]. W innych krajach europejskich stosuje się różne kultury starterowe LAB (w tym te zawierające *Lactobacillus helveticus*, które pozwalają skrócić czas dojrzewania) i PAB, a także podpuszczkę pochodzenia mikrobiologicznego lub inne bezpieczne enzymy koagulujące, barwniki, substancje konserwujące (np. lizozym), regulatory kwasowości czy substancje przeciwbrylające [Basig i in., 2010; Codex Standard 269-1967; Pillonel i in., 2002].

Szwajcarski ementaler jest pielęgnowany na suchą skórkę i dojrzewa w formie kręgów o masie 90 kg w następujących warunkach – w zimniej dojrzewalni w temperaturze 11-13°C przy wilgotności 75–85% przez 10 dni, w cieplej dojrzewalni w temperaturze 21-23°C przy wilgotności 75–85% przez około 60 dni, a następnie w temperaturze 11-13°C przy wilgotności 65–75% przez 4 do 12 miesięcy [Basig i in., 2010; Fröhlich-Wyder i in., 2002]. Ementalerie produkowane w innych regionach Europy dojrzewają znacznie krócej, np. w Bretanii – 2,5 miesiąca. Dzieje się tak głównie z przyczyn ekonomicznych [Pillonel i in., 2003a].

Charakterystyczną cechą ementalera jest łagodny, orzechowy zapach i bardzo przyjemny, słodkawy i lekko słony smak. Intensywność jego aromatu rośnie wraz z wydłużaniem okresu dojrzewania – po 12 miesiącach jest on bardziej orzechowy i pikantny, jednak nie zbyt ostry [Basig i in., 2010]. Na bukiet cech smakowo-zapachowych sera ementalskiego składa się wiele substancji chemicznych. Należą do nich związki lotne, wolne aminokwasy i niskocząsteczkowe peptydy, aminy biogenne oraz wolne kwasy tłuszczowe. Największą rolę w kształtowaniu smaku i aromatu ementalera odgrywają produkty metabolizmu *Propionibacterium freudenreichii*, głównego gatunku bakterii fermentacji propionowej wykorzystywanego w produkcji tego sera. Powstają one na drodze fermentacji mleczanu i asparagianinu, katabolizmu aminokwasów oraz hydrolizy tłuszczu [Thierry i in., 2011].

Charakterystyka poszczególnych grup związków smakowo-zapachowych występujących w serach ementalskich

Substancje chemiczne kształtujące zapach i smak serów ementalskich przedstawiono odpowiednio w tabeli 1 i 2.

Związki lotne

Sery dojrzewające zawierają setki substancji lotnych. Należą do nich alkohole, aldehydy, ketony, estry, laktony, furany, pirazyny, terpeny, wolne kwasy tłuszczowe, a także związki siarkowe, azotowe oraz fenolowe. Jednak badania wykazały, że jedynie niewielki procent wszystkich substancji lotnych ma swój udział w tworzeniu smaku i zapachu serów [Curioni i Bosset, 2002].

Związki lotne występujące w serach można podzielić na dwie grupy. Pierwszą stanowią te naturalnie obecne w mleku niepodlegające dalszym przemianom, podczas gdy drugą – substancje powstające w czasie obróbki surowca, skrzepu i dojrzewania sera [Pillonel i in., 2003b]. Eliminując wpływ etapów produkcji wykazano, że profil związków lotnych w serze zależy nawet od kompozycji gatunkowej roślin wchodzących w skład pastwiska położonego po dwóch stronach wzgórza. Sery wyprodukowane z mleka pozyskanego od krów wypasanych po stronie południowej charakteryzowały się większą zawartością związków lotnych z grupy aldehydów i ksylenów, natomiast po stronie północnej - terpenów [Buchin i in., 1999].

Substancje lotne w serach ementalskich generują całą gamę zapachów. Niektóre związki karbonylowe w mieszaninie z aminokwasami formują wiele aromatów – m.in. słodki, słodowy, kwiatowy czy kapuściany [Cichosz, 1998].

Wolne aminokwasy i niskocząsteczkowe peptydy

O smaku i zapachu serów ementalskich w największym stopniu decyduje zawartość wolnych aminokwasów oraz niskocząsteczkowych peptydów. Powstają one na skutek działania alkalicznej proteinazy mlekowej (plazminy), podpuszczki, proteinaz i peptydaz mezofilnych paciorkowców, mezo- i termofilnych pałeczek mlekowych oraz bakterii fermentacji propionowej [Cichosz, 1997b].

Typowy słodki smak ementalera tworzą prolina, alanina, glicyna, seryna i treonina [Warmke i in., 1996]. Prolina, obok kwasu propionowego i octowego oraz ich soli, a także bursztynianów i asparaginianów, należy do metabolitów bakterii fermentacji propionowej, nadających słodycz serom typu szwajcarskiego. Z kolei cystyna oraz hydrofobowe peptydy i alifatyczne aminokwasy odpowiadają za smak gorzki. Powstawanie tzw. gorzkich peptydów przypisuje się działaniu plazminy, podpuszczki oraz proteinaz mezofilnych paciorkowców mlekowych [Cichosz, 1997b]. Za wady smaku ementalerów prawdopodobnie odpowiadają również metabolity argininy i glutaminy – odpowiednio kwas δ -amino-walerianowy oraz γ -amino-masłowy [Krause i in., 1997]. Wykazano też, że ogólna zawartość wolnych aminokwasów w serach ementalskich,

w których doszło do późnej fermentacji, jest o 38% większa niż w ementalerach dobrej jakości [Bütikofer i Fuchs, 1997].

Wolne aminokwasy mogą stać się źródłem amin biogennych [Redruello i in., 2013] oraz wielu związków lotnych [Bütikofer i Fuchs, 1997], które również pełnią istotną rolę w formowaniu smaku i zapachu serów ementalskich.

Tabela 1. Związki zapachowe w serach ementalskich

Zapach	Związki chemiczne	Źródło
Słodki	kwas izowalerianowy, 1-propanol, maślan etylu oraz mieszanina glicyny z dihydroksyacetonem	2, 6
Słodowy	2-metylobutanal, 3-metylobutanal oraz mieszanina izoleucyny, leucyny i waliny z metyloglioksalem, glioksalem i aldehydem octowym	1, 2
Orzechowy	diacetyl, furaneol, homofuraneol	2 - 4, 6
Kwiatowy	fenyloetanol, fenyloacetaldehyd oraz mieszanina proliny z aldehydem octowym i fenyloalaniny z metyloglioksalem, glioksalem, dihydroksyacetonem i aldehydem octowym	1, 5, 6
Owocowy	3-metylobutanal, 2-heptanon, maślan etylu, octan izoamylu, kapronian etylu, kaprylan etylu, δ -dekalakton, δ -dodekalakton	2 - 6
Karmelowy	4-hydroksy-2,5-dimetylo-3(2H)-furanon	2, 4
Ostry	kwas octowy i propionowy	2
Ziemniaczany	metional	2, 4
Trawiasty	pentanal, heksanal, nonanal	6
Kapuściany	trisulfid dimetylu, mieszanina metioniny z metyloglioksalem, glioksalem, dihydroksyacetonem i aldehydem octowym	1, 2, 4

Źródła literaturowe: [1] Cichosz, 1998; [2] Curioni i Bosset, 2002; [3] Pillonel i in., 2003b; [4] Rychlik i in., 1997; [5] Szotłysik i in., 2007; [6] Thierry i in., 1999; [7] Warmke i in., 1996

Aminy biogenne

Obecność amin biogennych w serach jest wynikiem przemian enzymatycznych zachodzących w mleku lub mikrobiologicznej dekarboksylacji aminokwasów [Silla Santos, 1996]. Podczas dojrzewania sera postępująca degradacja kazeiny prowadzi do akumulacji wolnych aminokwasów, które mogą stać się substratem dla bakteryjnych dekarboksylaz [Innocente i in., 2007]. Aminy biogenne są niepożądanym składnikiem żywności nie tylko ze względu na ich toksyczne działanie na organizm człowieka. Putrescyna, kadaweryna, spermina i spermidyna niekorzystnie wpływają na walory smakowo-zapachowe serów [Krause i in., 1997; Wunderlichová i in., 2014].

Istnieje wiele czynników mających wpływ na powstawanie amin biogennych w serach dojrzewających. Są to: niehigieniczne warunki produkcji, niska jakość mleka, proteoliza podczas długiego okresu dojrzewania, pH, stężenie soli oraz przechowywanie w zbyt wysokiej temperaturze [Berthold i Nowosielska, 2008; Cieślik i Migdał, 2011]. Całkowita zawartość amin biogennych zależy od wieku, rodzaju i pochodzenia sera [Krause i in., 1997].

Tabela 2. Związki smakowe w serach ementalskich

Smak	Związki chemiczne	Źródło
Słodki	prolina, alanina, glicyna, seryna, treonina, kwas propionowy oraz jego sole wapnia i magnezu, bursztyniany, asparaginy, 2-pentanol, 2-heksanol, sulfid dimetylu	2-5
Bulionowy	kwas glutaminowy i jego sole, metionina, lizyna	2, 5
Gorzki	hydrofobowe peptydy, cystyna, walina, leucyna, izoleucyna, tyrozyna, fenyloalanina, lizyna, histydyna	2, 4, 5
Jełki, mydlasty	kwas masłowy, kaprynowy, kaprylowy i laurynowy	1

Źródła literaturowe: [1] Cichosz, 1997a; [2] Cichosz, 1997b; [3] Cichosz, 1998; [4] Lawlor i in., 2002; [5] Warmke i in., 1996

Wolne kwasy tłuszczowe (WKT)

Pochodzenie wolnych kwasów tłuszczowych w serach jest dwójakie. Z jednej strony pojawiają się one na skutek lipolizy tłuszczu spowodowanej działaniem lipazy osocza, otoczek kuleczek tłuszczowych i lipazy lipoproteinowej już podczas przygotowania mleka kotłowego. Z drugiej strony, w trakcie obróbki skrzepu i dojrzewania sera, bakterie fermentacji mlekowej wchodzące w skład kultury starterowej oraz te niepochodzące z zakwasu (NSLAB), a także psychrotrofy wytwarzają enzymy lipolityczne. Ich aktywność wydaje się być ograniczona, jednak w przypadku serów długo dojrzewających, takich, jak ementaler, ma istotne znaczenie w kształtowaniu cech smakowo-zapachowych. Szczególnie, gdy został on wyprodukowany z mleka surowego [Cichosz, 1997a]. WKT to niezmiernie istotny komponent bukietu smakowo-zapachowego serów nie tylko ze względu na indywidualne walory organoleptyczne, ale także dlatego, że często są one prekursorami innych substancji – metyloketonów, alkoholi, laktonów czy estrów [Curioni i Bosset, 2002].

Najistotniejsze w tworzeniu bukietu smakowo-zapachowego serów są lotne kwasy tłuszczowe od octowego (C2) do kaprylowego (C8), a ich głównym źródłem są wolne aminokwasy. Co więcej, niektóre powstałe w ten sposób lotne WKT mogą

ulegać dalszym przemianom. Tak na przykład kwas propionowy, pożądany w serze ementalskim, powstaje z seryny lub z kwasu izomasłowego [Cichosz, 1997a]. Krótko łańcuchowe WKT mogą też być syntetyzowane na drodze utleniania aldehydów, estrów lub ketonów [Curioni i Bosset, 2002].

Niewłaściwe proporcje między zawartością niektórych WKT mogą być przyczyną wad smaku i zapachu serów ementalskich. Np. zbyt duże stężenie kwasu masłowego i wyższych kwasów tłuszczowych w stosunku do zawartości kwasu octowego i propionowego jest przyczyną jełkości [Cichosz, 1997a]. Z kolei kwasy octowy i propionowy, niezbędne dla wytworzenia prawidłowego smaku serów ementalskich, w pewnych warunkach mogą odpowiadać za niekorzystny ostry zapach [Curioni i Bosset, 2002].

Związki smakowo-zapachowe jako substancje markerowe w oznaczaniu geograficznego pochodzenia ementalerów

W ostatnich latach oznaczanie autentyczności oraz geograficznego pochodzenia stało się niezmiernie ważnym aspektem kontroli jakości i bezpieczeństwa żywności. Przyczyną jest rosnąca potrzeba prawidłowego etykietowania produktów spożywczych i zapobiegania ich fałszowaniu, szczególnie tych o wysokiej wartości rynkowej, chronionej nazwie pochodzenia czy chronionym oznaczeniu geograficznym [Karoui i De Baerdemaeker, 2007; Pillonel i in., 2002; Pillonel i in., 2005].

Jakość sensoryczna serów dojrzewających, włączając w to ich smak i zapach, zależy od wielu czynników. Wśród nich można wymienić: pochodzenie mleka, porę roku, obróbkę mleka, rodzaj i ilość dodanej kultury startowej, parametry procesu produkcyjnego oraz czas i temperaturę dojrzewania [Karoui i in., 2006]. Jak dotąd wykazano także istotny wpływ rasy krów oraz ich stanu zdrowia i okresu laktacji na walory smakowo-zapachowe serów [Coulon i in., 2004]

Profil związków lotnych obecnych w mleku zależy od skarmianej paszy. Wykazano, że wyższe stężenie terpenów, seskwiterpenów i estrów jest charakterystyczne dla serów wyrabianych z mleka krów żywionych na górskich pastwiskach, a ta właściwość pozwala je odróżnić od serów z terenów nizinnych. Jednak ten parametr nie jest odpowiednim markerem w oznaczaniu geograficznego pochodzenia jednego gatunku serów produkowanych w różnych krajach, ponieważ jest silnie skorelowany z paszą, której skład ulega zbyt dużym wahaniom w ciągu roku. Typowe dla danego regionu są natomiast parametry procesu produkcyjnego, a będąca ich skutkiem kompozycja związków lotnych stanowi interesujący wskaźnik geograficznego pochodzenia np. serów ementalskich [Pillonel i in., 2003b].

Źródła naukowe wskazują na istotne różnice między ementalerami różnego pochodzenia pod względem zawartości wielu związków ważnych dla ich profilu smakowo-zapachowego [Pillonel i in., 2005]. Spośród związków lotnych γ -dodekalakton został wykryty jedynie w serze austriackim a zawartość 2-heptanonu, 2-nonanonu, kwasu 2-metylomasłowego i aldehydu fenylooctowego była w nim najwyższa [Dirinck i De Winne, 1999]. Ponadto niektóre związki lotne są charakterystyczne dla konkretnego regionu pochodzenia serów ementalerskich. Porównanie profili związków lotnych ementalerów pochodzących z Niemiec, Francji, Szwajcarii, Finlandii i Austrii wykazało, że ester propylowy kwasu octowego i 1-heksanol występowały jedynie w serze niemieckim [Pillonel i in., 2003b]. W przypadku oznaczania zawartości wolnych aminokwasów w tych samych serach wykazano, że ten wyprodukowany we francuskim regionie Bretania został odróżniony od pozostałych na podstawie zawartości glutaminy i metioniny. Ponadto, korzystając z analizy głównych składowych (PCA) i opierając się na ilości pięciu aminokwasów (asparaginy, glicyny, lizyny, fenyloalaniny i proliny), wyodrębniono ementaler szwajcarski [Pillonel i in., 2003a]. Z kolei porównanie zawartości amin biogennych w tych serach ementalerskich wykazało obecność tryptaminy jedynie w ementalerze fińskim. Jednak na formowanie amin biogennych w serze wpływa tak wiele czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych, że nawet w produktach tego samego typu wytwarzanych w jednym regionie stężenia poszczególnych amin biogennych charakteryzuje bardzo duży rozrzut [Pillonel i in., 2003a].

Podsumowanie

Bukiet smakowo-zapachowy serów ementalerskich jest kształtowany przez związki lotne, wolne aminokwasy i niskocząsteczkowe peptydy, aminy biogenne oraz wolne kwasy tłuszczowe. Ostateczny profil substancji smakowych i zapachowych zależy od wielu czynników. Rasa krów, ich stan zdrowia, okres laktacji oraz sposób żywienia, a także przemiany enzymatyczne zachodzące w mleku, wywierają istotny wpływ na jego skład. Ponadto parametry procesu technologicznego (obróbka termiczna surowca, rodzaj zastosowanej kultury LAB i PAB, czas i temperatura dojrzewania) determinują tempo i kierunek procesów fermentacyjnych oraz stopień zaawansowania zmian proteolitycznych i lipolitycznych. Dodatkowo w serach długo dojrzewających, do których jest zaliczany ementaler, nie bez znaczenia dla profilu związków smakowo-zapachowych pozostaje również działalność bakterii psychrotrofowych oraz NSLAB.

Literatura

1. Basig W., Fröhlich-Wyder M.-T., Jakob E., Wechsler D. Comparison between Emmentaler PDO and generic emmental cheese production in Europe. *Aust. J. Dairy Technol.*, 2010, 3, 206-213.
2. Berthold A., Nowosielska D. Aminy biogenne w żywności. *Med. Weter.*, 2008, 64 (6), 745-748.
3. Buchin S., Martin B., Dupont D., Bornard A., Achilleos C. Influence of the composition of Alpine highland pasture on the chemical, rheological and sensory properties of cheese. *J. Dairy Res.*, 1999, 66, 579-588.
4. Bütikofer U., Fuchs D. Development of free amino acids in Appenzeller, Emmentaler, Gruyère, Raclette, Sbrinz and Tilsiter cheese. *Lait*, 1997, 77, 91-100.
5. Cichosz G. Czynniki determinujące cechy sensoryczne serów dojrzewających. Lipoliza. *Przeg. Mlecz.*, 1997a, 10, 325-329.
6. Cichosz G. Czynniki determinujące cechy sensoryczne serów dojrzewających. Proteoliza. *Przeg. Mlecz.*, 1997b, 9, 270-276.
7. Cichosz G. Substancje smakowo-zapachowe w serach twardych i półtwardych. *Przeg. Mlecz.*, 1998, 2, 49-53.
8. Cieślik I., Migdał W. Aminy biogenne w żywności. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2011, XLIV, 4, 1087-1096.
9. Codex Standard for Emmental 269-1967. Adopted 1967. Revision 2007. Amendments 2008, 2010, 2013.
10. Coulon J.-B., Delacroix-Buchet A., Martin B., Pirisi A. Relationships between ruminant management and sensory characteristics of cheeses: a review. *Lait*, 2004, 84, 221-241.
11. Curioni P. M. G., Bosset J.O. Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry. *Int. Dairy. J.*, 2002, 12, 959-984.
12. Dirinck P., De Winne A. Flavour characterisation and classification of cheeses by gas chromatographic-mass spectrometric profiling. *J. Chromatogr. A*, 1999, 847, 203-208.
13. Fröhlich-Wyder M.-T., Bachmann H.-P., Gerard Casey M. Interaction between propionibacteria and starter / non starter lactic acid bacteria in Swiss-type cheeses. *Lait*, 2002, 82, 1-15.
14. Innocente N., Biasutti M., Padovese M., Moret S. Determination of biogenic amines in cheese using HPLC technique and direct derivatization of acid extract. *Food Chem.*, 2007, 101, 1285-1289.

15. Karoui R., De Baerdemaeker J. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products. *Food Chem.*, 2007, 102, 621–640.
16. Karoui R., Mouazen A.M., Dufour E., Pillonel L., Schaller E., De Baerdemaeker J., Bosset J. O. Chemical characterisation of European Emmental cheeses by near infrared spectroscopy using chemometric tools. *Int. Dairy J.*, 2006, 16, 1211–1217.
17. Krause I., Bockhardt A., Klostermeyer H. Characterization of cheese ripening by free amino acids and biogenic amines and influence of bactofugation and heat-treatment of milk. *Lait*, 1997, 77, 101-108.
18. Lawlor J. B., Delahunty C. M., Wilkinson M. G., Sheehan J. Relationships between the gross, non-volatile and volatile compositions and the sensory attributes of eight hard-type cheeses. *Int. Dairy J.*, 2002, 12, 493-509.
19. Pillonel L., Albrecht B., Badertscher R., U. Butikofer, J.F. Chamba, R. Tabacchi, J.O. Bosset. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese. Parameters of proteolysis and rheology. *Ital. J. Food Sci.*, 2003a, n. 1, vol. 15, 49-62.
20. Pillonel L., Ampuero S., Tabacchi R., Bosset J. O. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003b, 216, 179–183.
21. Pillonel L., Badertscher R., Bütikofer U., Casey M., Dalla Torre M., Lavanchy P., Meyer J., Tabacchi R., Bosset J. O. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmentaler cheese. Main framework of the project; chemical, biochemical, microbiological, colour and sensory analyses. *Eur. Food Res. Technol.*, 2002, 215, 260–267.
22. Pillonel L., Badertscher R., Casey M., Meyer. J., Rossmann A., Schlichtherle-Cerny H., Tabacchi R., Bosset J. O. Geographic origin of European Emmental cheese: Characterisation and descriptive statistics. *Int. Dairy J.*, 2005, 15, 547–556.
23. Redruello B., Ladero V., Cuesta I., Álvarez-Buylla J. R., Cruz Martín M., Fernández M., Alvarez M. A. A fast, reliable, UHPLC method for the simultaneous determination of amino acids, biogenic amines and ammonium ions in cheese, using diethyl ethoxymethylenemalonate as a derivatising agent. *Food Chem.*, 2013, 139, 1029–1035.
24. Rychlik M., Warmke R., Grosch W. Ripening of Emmental Cheese Wrapped in Foil with and without Addition of *Lactobacillus casei* subsp. *casei*. III. Analysis of Character Impact Flavour Compounds. *LWT*, 1997, 30, 471–478.
25. Silla Santos M. H. Biogenic amines: their importance in foods. *Int. J. Food Microbiol.*, 1996, 29, 213-231.

26. Szoltyś M., Żelazko M., Dąbrowska A., Połomska X., Wojtatowicz M., Chrzanowska J. Porównanie profili związków zapachowych serów handlowych i wytwarzanych z udziałem drożdży *Yarrowia lipolytica*. Acta Sci. Pol., Biotechnol., 2007, 6 (3), 33-43.
27. Thierry A., Deutsch S.-M., Falentin H., Dalmaso H., Cousin F. J., Jan G. New insights into physiology and metabolism of *Propionibacterium freudenreichii*. Int. J. Food Microbiol., 2011, 149, 19–27.
28. Thierry A., Maillard M.-B., Le Quéré J.-L. Dynamic headspace analysis of Emmental aqueous phase as a method to quantify changes in volatile flavour compounds during ripening. Int. Dairy J., 1999, 9, 453-463.
29. Warmke R., H.-D. Belitz, Grosch W. Evaluation of taste compounds of Swiss cheese (Emmentaler). Z. Lebens. Unters. For., 1996, 203, 230-235.
30. Wunderlichová L., Buňková L., Koutný M., Jaňcová P., Buňka F. Formation, Degradation, and Detoxification of Putrescine by Foodborne Bacteria: A Review. Compr. Rev. Food Sci. F., 2014, 13, 1012-1030.

Rozdział 7

Katarzyna Turek

*Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie.*

Kierownik katedry: Prof. dr hab. inż. Jacek Domagała

Promotor: dr hab. inż. Monika Wszolek, prof. UR

TWORZENIE SKONIUGOWANYCH FORM KWASÓW TŁUSZCZOWYCH PRZEZ BAKTERIE KWASU MLEKOWEGO

Streszczenie

W pracy omówiono sprzężone dieny kwasu linolowego (CLA) i sprzężone trieny kwasu linolenowego (CLnA) pod względem budowy chemicznej, występowania i właściwości prozdrowotnych. Przedstawiono syntezę CLA z kwasów tłuszczowych w żwaczu i gruczole mlecznym. Zaprezentowano mechanizm, rodzaj i cel produkcji sprzężonych dienów i trienów kwasów tłuszczowych przez bakterie kwasu mlekowego z rodzaju *Propionibacterium*, *Bifidobacterium* i *Lactobacillus*. Posłużono się w tym celu publikacjami naukowymi na temat właściwości i możliwości syntezy CLA i CLnA przez bakterie obecne w serach, mleku i mlecznych napojach fermentowanych.

Słowa kluczowe: kwas linolowy, kwas linolenowy, CLA, CLnA, bakterie kwasu mlekowego.

CLA czyli sprzężone dieny kwasu linolowego to grupa pozycyjnych i geometrycznych izomerów kwasu linolowego. W cząsteczce tych związków wiązania podwójne izolowane są tylko jednym wiązaniem pojedynczym - znajdują się w formie sprzężonej. Podwójne wiązania w CLA występują najczęściej w pozycjach 8 i 10, 9 i 11, 10 i 12 oraz 11 i 13, cis lub trans. Skoniugowane wiązania podwójne mogą przyjmować konfigurację cis, cis; trans, trans; trans, cis lub cis, trans. Najbardziej aktywne biologicznie formy to: cis-9, trans-11-18:2 oraz trans-10, cis-12-18:2. Sprzężony kwas linolowy występuje głównie w mięsie (w ilości od 3,1 do 8,5 mg/g tłuszczu) i tłuszczu mlecznym przeżuwaczy (w ilości od 2,9 do 11,3 mg/g tłuszczu) z wyraźną przewagą

izomeru cis-9, trans-11-18:2 w ilości 60-90%. Występuje także w niewielkich ilościach w tłuszczach roślinnych [Ciołowska i in., 2012].

CLA jest syntetyzowany w wyniku dehydrogenacji kwasu linolowego i α -linolowego w tłuszczu. Proces ten odbywa się to w wyniku produkcji enzymów (izomerazy i hydratazy) głównie przez bakterie z rodzaju *Butyrivibrio fibrisolvens*. Zhydrolizowane przez lipazy tłuszcza wolne kwasy tłuszczowe: α -linolenowy, linolowy i oleinowy wskutek biouwodoriania i izomeryzacji są przekształcane w odrębne izomery cis i trans. Z kwasu wakcenenowego w gruczole mlekowym pod wpływem enzymu $\Delta 9$ -desaturazy powstaje CLA [Kowalska i Cichosz, 2013].

Odkrycie antynowotworowego efektu działania CLA zostało dokonane przez Pariza i in. [1979] w trakcie pracy nad tworzeniem się heterocyklicznych amin podczas grillowania wołowiny. W wyniku obróbki cieplnej produktów bogatych w białko tworzą się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz aminy heterocykliczne o działaniu karcynogennym i mutagennym. Testem Amesa oznaczono w wołowinie związek który hamował mutagenezę - CLA. W badaniach nad rozwojem komórek rakowych wykazano, że kwas wakcenenowy (prekursor CLA) zwłaszcza o izomerii trans wpływał na ograniczenie przekazywania sygnałów do inicjacji transformacji nowotworowej.

Potwierdzono również działanie antymutagenne CLA (w badaniach in vivo i in vitro) na zwierzętach modelowych. Wykazano, że wywołane chemicznie nowotwory u myszy i szczurów są hamowane przez CLA zawarty w diecie na różnych etapach rozwoju komórek. Właściwości antynowotworowe tego związku są także wynikiem jego wysokiej aktywności antyoksydacyjnej, hamowania syntezy eikozanoidów oraz modulacji obronnych systemów komórkowych [Kritchewsky, 2000].

W badaniach przeprowadzonych przez Miller i in. [2003], dotyczących hamowania przez CLA rozwoju komórek MCF-7 i SW480 w linii komórkowej ludzkiego raka, zaobserwowano zmniejszenie ilości komórek rakowych do 61% w wyniku inkubacji linii komórkowych przez 4 dni w tłuszczu mlecznym.

CLA wykazuje także właściwości przeciwmiażdżycowe. W badaniach przeprowadzonych przez Munday i in. [1999] na myszach oraz przez Nicolosi i in. [1997] na chomikach, stwierdzono, że podawanie CLA tym zwierzętom korzystnie kształtowało profil lipidowy surowicy krwi, powodowało zwiększenie frakcji cholesterolu HDL, obniżało poziom trójglicerydów we krwi i pasm tłuszczowych w aorcie.

Jak podaje zespół Arbones – Mainaar [2006] poszczególne izomery CLA mogą różnić się między sobą zakresem działania na organizm. Przypuszcza się, że izomer cis-9, trans-11 może oddziaływać przeciwmiażdżycowo, natomiast izomerowi trans-10, cis-12 przypisuje się głównie działanie odchudzające.

Głównym przedmiotem badań nad wpływem CLA na organizm ludzki jest redukcja tkanki tłuszczowej, przy jednoczesnym zwiększeniu masy mięśniowej i poprawie metabolizmu lipidów. Związek ten działa hamująco na enzymy odpowiedzialne za odkładanie się tkanki tłuszczowej, jednocześnie ogranicza jej syntezę oraz intensyfikuje procesy lipolizy. Wnioskuje się, że CLA obniża masę tkanki tłuszczowej poprzez wzrost wydatku energetycznego, modyfikację metabolizmu adipocytów i uwalnianie z nich glicerolu, modyfikację cytokin i wzrost β -oksydacji kwasów tłuszczowych. Efekty wywierane przez sprzężony kwas linolowy na odkładanie się tkanki tłuszczowej i metabolizm tłuszczu zależą min.: od rodzaju izomeru, dawki, czasu stosowania, gatunku zwierzęcia, a także jego genetycznych predyspozycji. Suplementacja CLA może być przydatna w leczeniu i zapobieganiu otyłości [Hennessy i in., 2011].

Wiele badań na zwierzętach i ludziach dowodzi również przeciwcukrzycowe działanie izomerów CLA w wyniku obniżania poziomu glukozy we krwi i zwiększania wrażliwości na insulinę [Khanal, 2004]. Udowodniono przeciwwzapalne i antyoksydacyjne działanie CLA oraz wykazano wpływ na poprawę mineralizacji kości [Cook i in., 1997].

Sprzężony kwas α -linolenowy (CLnA) to grupa pozycyjnych i geometrycznych izomerów kwasu α -linolenowego, występujących w postaci sprzężonych trienów tego kwasu. Izomery 8,10,12-18:3 i 9,11,13-18:3 występują naturalnie w olejach roślinnych między innymi z nasion przepęklej ogórkowatej (*Momordica charantia*), czy granatowca właściwego (*Punica granatum*).

W wielu badaniach *in vitro* i *in vivo* stwierdzono pozytywne oddziaływanie CLnA na organizm. Sprzężony kwas α -linolenowy wykazuje silne działanie przeciwwzapalne, immunomodulujące, antynowotworowe i przeciwutleniające. Wpływa na obniżenie przyrostu tkanki tłuszczowej, reguluje metabolizm lipidów oraz ma zdolność do zwiększania biomarkerów sercowo-naczyniowych [Hennessy i in., 2011; Yuan i in., 2014]. W badaniu przeprowadzonym przez Dhar i in. [2006], sprawdzano antyoksydacyjną aktywność CLnA, czyli porównywano krew pobraną od ludzi chorych na cukrzycę i od tych, o właściwym poziomie glukozy we krwi. Określano stopień peroksydacji osocza oraz podatność lipoprotein na oksydację. W wyniku tego badania stwierdzono, że traktowanie próbek krwi CLnA powoduje zmniejszenie stopnia peroksydacji i ilości produktów peroksydacji lipidów zarówno ludzi chorych na cukrzycę, jak i zdrowych. Można zatem przypuszczać, że CLnA poprawia profil lipidowy krwi i może być stosowany jako czynnik zapobiegający rozwojowi chorób sercowo-naczyniowych.

Badania przeprowadzone przez Miranda i in. [2011], polegały na podawaniu szczurom płci męskiej CLnA przez 7 tygodni a następnie sprawdzeniu zmian w ilości

tkanki tłuszczowej, cholesterolu całkowitego, frakcji cholesterolu HDL, triacylogliceroli oraz stężenia insuliny i glukozy we krwi. Zaobserwowano zmniejszenie frakcji LDL cholesterolu oraz zwiększenie insulinooporności. Nie odnotowano zmian w ilości tkanki tłuszczowej badanych szczurów.

Yang i in. [2005] podając chomikom wyizolowany CLnA z oleju tungowego i granatu właściwego w ilości 10 g/kg pokarmu, zaobserwowali obniżenie cholesterolu w wątrobie przy jednoczesnym braku wpływu CLnA na profil lipidowy krwi.

Badania prowadzone w celu wykazania antynowotworowego działania sprzężonych trienów kwasu α -linolenowego przez Grossmann i in. [2010], potwierdzają zahamowanie apoptozy i angiogenezy komórek nowotworowych, przy czym działanie CLnA jest silniejsze niż CLA. Przeprowadzone badania *in vitro* na dwóch liniach komórek nowotworowych MDA-ER α 7 i MDA-MB-231, będącymi liniami raka gruczołu sutkowego kobiet, wykazały że kwas punikowy (jeden z kwasów CLnA), hamował proliferację obu linii komórkowych i indukował apoptozę komórek nowotworowych raka jelita grubego (DLD-1).

Shinohara i in. [2012] sprawdzili, jak wysokie jest działanie hamujące rozwój i wzrost komórek nowotworowych przez kwasy CLnA. Do badań użyto siedmiu kwasów CLnA: α -eleostearynowego (α -ESA), β -eleostearynowego (β -ESA), jakarandowego (JA), α -kalendulowego (α -CDA), punikowego (PA), katalpowego (CPA), i β -kalendulowego (β -CDA). Uzyskane wyniki wskazują, że wszystkie badane kwasy CLnA, zmniejszyły przeżywalność komórek nowotworowych raka jelita grubego po 24 h inkubacji. Ponadto, wszystkie zastosowane w badaniach kwasy CLnA, w różnym stopniu indukowały proces apoptozy komórek raka jelita grubego, którego to działania nie stwierdzono w przypadku komórek kontrolnych.

CLnA wykazują także działanie hamujące rozwój raka prostaty. Dowodzą tego badania przeprowadzone przez Gasmi i Senderson [2013], którzy badali wpływ CLnA na hormonozależne i hormononiezależne typy komórek nowotworowych raka prostaty. Badane trieny zmniejszały przeżywalność komórek nowotworowych obu linii, z czego najskuteczniejsze okazały się kwas jakarandowy i punikowy. Jednocześnie, nie wykazywały hamującego działania na zdrowe komórki nabłonka, co świadczy o ich selektywnym działaniu. Potwierdzono także odchudzające działanie sprzężonych trienów kwasu linolenowego, analogiczne do działania CLA [Koba i in., 2002].

Przedstawione wyniki badań nad działaniem CLA i CLnA ukazują bardzo szerokie zastosowanie tych kwasów w zapobieganiu tzw. chorobom cywilizacyjnym. W ostatnich latach zidentyfikowano wiele szczepów bakterii fermentacji mlekowej (szczególnie probiotycznych), mających zdolność do przekształcania kwasu linolenowego i α -linolenowego do sprzężonych dienów i trienów tych kwasów tłuszczowych.

Są to bezwzględne lub względne beztlenowce głównie z rodzaju *Propionibacterium*, *Bifidobacterium* i *Lactobacillus*. Uważa się, że izomeryzacja nienasyconych kwasów tłuszczowych i ich sprzężanie jest możliwe dzięki izomerazie kwasu linolowego, enzymu wywarzanego przez różne szczepy bakterii, głównie probiotycznych. Tworzenie skoniugowanych form kwasów tłuszczowych z kwasu linolowego jest mechanizmem detoksyfikacji, ponieważ kwas ten w wysokich stężeniach może działać hamująco na rozwój bakterii [Ciołkowska i in., 2012]. Bakterie z rodzaju *Bifidobacterium* mają szczególną zdolność do przekształcania nienasyconych kwasów tłuszczowych w formy sprzężone. Aktywność tą potwierdzono w licznych badaniach i wykazano, że *Bifidobakterie* są skutecznymi producentami sprzężonych kwasów tłuszczowych cis-9, trans-11 i trans-9, cis-12 CLA oraz cis-9, trans-11, cis-15 CLnA. Szczep *Bifidobacterium breve* DPC6330 produkuje formy sprzężone kwasu linolowego, α -linolenowego, γ -linolenowego i stearydonowego (SDA 18:4,n-3). Testy przeprowadzone z udziałem tych bakterii wykazały że są one zdolne do biokonwersji 90% kwasu α -linolenowego w formę sprzężoną. Szczep *Bifidobacterium breve* LMC520 przekształca 99% kwasu α -linolenowego w izomer cis-9, trans-11, cis-15 CLnA. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że *Bifidobakterie* są lepszymi producentami sprzężonych trienów kwasu α -linolenowego, niż skoniugowanych dienów kwasu linolowego [Gorissen i in., 2010; Gorissen i in., 2012; Hennessy i in., 2012; Park i in., 2012].

Van Nieuwenhove i in. [2007] badając wpływ bakterii kultur startowych i dodatku oleju słonecznikowego na stężenie CLA w serze z mleka bawolego, uzyskali zwiększenie zawartości CLA w serach z dodatkiem szczepów bakterii *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus rhamnosus* i *Bifidobacterium bifidum*, jednocześnie nie uzyskując zwiększenia stężenia CLA w serze z dodatkiem *Streptococcus thermophilus*.

Badania in vitro przeprowadzone przez Jiang i in. [1998] na 19 różnych szczepach bakterii z rodzaju *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Streptococcus* i *Propionibacterium* wykazały, iż zdolne do produkcji CLA z wolnego kwasu linolenowego są jedynie trzy szczepy bakterii propionowych tj. *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *freudenreichii* ATCC 6207, *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *freudenreichii*-Propioni-6 i *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *shermanii* 9093. Bakterie kwasu mlekowego nie były zdolne do produkcji sprzężonych dienów kwasu linolowego. Produktami biokonwersji kwasu linolowego przez szczepy bakterii propionowych były sprzężone dieny o konfiguracji cis-9, trans-11 oraz trans-9, cis-11.

Bzducha-Wróbel i Obiedziński [2009], wyprodukowali sery dojrzewające z dodatkiem bakterii z rodzaju *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* R-603 (kontrola) oraz z dodatkiem bakterii probiotycznych *Lactobacillus acidophilus* La-5 i *Bifidobacterium*

animalis ssp. *lactis* Bb-12. Poddali badaniu tłuszcz wyekstrahowany z serów z dodatkiem bakterii probiotycznych i stwierdzili zwiększoną zawartość CLA (do 150 mg/100g tłuszczu) w porównaniu z serem kontrolnym.

Florence i in. [2012] w swoich badaniach nad zmianą profilu kwasów tłuszczowych, kwasu wakcenenowego, CLA i ALA (α -linolenowego) w organicznym i konwencjonalnym mleku fermentowanym w wyniku obecności bakterii z rodzaju *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus*, *Streptococcus thermophilus* oraz *Bifidobacterium animalis* ssp. *lactis*, zaobserwowali wzrost ilości CLA zarówno w mleku organicznym jak i konwencjonalnym. Większą ilość CLA odnotowali w fermentowanym mleku organicznym, co może wynikać z początkowej większej ilości CLA w mleku. Stwierdzili także, że bakterie z rodzaju *Bifidobacterium animalis* ssp. *lactis* nie miały wpływu na zawartość CLA. Stężenie ALA nie zmieniło się istotnie w wyniku fermentacji, lecz wzrosło podczas przechowywania przez okres 7 dni w warunkach chłodniczych w mleku organicznym i zmniejszyło się w mleku konwencjonalnym. W pracy Kim i Liu [2002] stwierdzono, że produkcja CLA przez *Lactococcus lactis* w mleku fermentowanym jest uzależniona od stężenia substratu, czasu inkubacji, kondycji kultury bakteryjnej i pH. Substratem w tym badaniu był olej słonecznikowy o 66% zawartości kwasu linolowego. Bakterie produkowały największe ilości CLA w fazie wzrostu (inkubacja 8 h) i w fazie stacjonarnej (inkubacja 12 h), przy czym kiedy dodawano olej 10 lub 60 minut przed końcem inkubacji większe ilości CLA produkowały bakterie w fazie stacjonarnej.

Lin [2003], badał produkcję izomeru cis-9, trans-11-18:2 w beztłuszczowym jogurcie przez *Lactobacillus acidophilus* CCRC 14079 i bakterie jogurtowe (*Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* oraz *Streptococcus thermophilus*) z dodatkiem 0,1% kwasu linolowego. Tylko w przypadku użycia szczepionki jogurtowej zaobserwowano statystycznie istotny wzrost zawartości CLA (od 0,93 μ g/g do 2,95 μ g/g).

Wzrost zainteresowania sprzężonymi dienami i trienami kwasów tłuszczowych spowodował poszukiwanie możliwości ich produkcji przez mikroorganizmy z kwasu linolowego i linolenowego. Przedstawione wyniki badań wielu autorów ukazują szerokie możliwości produkcji CLA i CLnA przez szczepy bakterii z rodzaju *Bifidobacterium*, *Lactobacillus* i *Propionibacterium*. Niektóre badania nie potwierdziły produkcji CLA przez bakterie kwasu mlekowego. Może być to spowodowane użyciem niewłaściwych szczepów bakterii oraz pochodzeniem i sezonową zmiennością mleka. CLA i CLnA posiadają liczne właściwości odżywcze, więc istotne jest zwiększenie ich udziału w diecie na drodze jak najbardziej naturalnej. Jednym ze sposobów zwiększenia poziomu CLA i CLnA w mleku jest manipulacja dietą przeżuwaczy oraz zwiększanie udziału tych

kwasów w mleku i jego przetworach w wyniku dodatku kultur starterowych o wysokim potencjale sprzęgania nienasyconych kwasów tłuszczowych. Badania nad produkcją CLA i CLnA przez bakterie powinny bardziej szczegółowo dotyczyć mlecznych napojów fermentowanych o wysoce zróżnicowanej biologicznie mikroflorze oraz serów z porostem i przerostem pleśni o wysokiej aktywności lipolitycznej.

Literatura

1. Arbones-Mainar J.M., Navarro M.A., Acin S., Guzman M.A., Arnal C., Surra J.C., Carciner R., Roche H.M., Osada J. Trans-10, cis-12- and cis-9, trans-11- conjugated linoleic acid isomers selectively modify HDL-apolipoprotein composition in apolipoprotein E knockout mice. *J. Nutr.*, 2006, 136(2), 353-359.
2. Bzducha-Wróbel A., Obiedziński M. Zmiany zawartości CLA w układach serów modelowych z dodatkiem *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis* i *Lactobacillus acidophilus*. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009, 3, 241-246.
3. Ciołkowska A., Kozioł J., Gustaw W. Sprzężony kwas linolowy (CLA) – bioaktywny składnik tłuszczu mlekowego. *Przegląd Mleczarski*, 2012, 8, 10-15.
4. Cook M. E., Jerome D. L., Pariza M. W. Broilers fed conjugated linoleic acid had enhanced bone ash. *Poultry Science*, 1997, 76(Supp. 1), 41.
5. Dhar P., Chattopadhyay K., Bhattacharyya D., Roychoudhury A., Biswas A., Ghosh S. Antioxidative effect of conjugated linolenic acid in diabetic and non-diabetic blood: an in vitro study. *J. Oleo Sci.*, 2006, 56, 19-24.
6. Florence A. C. R., Oliveira R. P. S., Silva R. C., Soares F. A. S. M., Gioielli L. A., Oliveira M. N. Organic milk improves *Bifidobacterium lactis* counts and bioactive fatty acids contents in fermented milk. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2012, 49, 89-95.
7. Gasmi J., Sanderson J.T. Jacaric acid and its octadecatrienoic acid geoisomers induce apoptosis selectively in cancerous human prostate cells: a mechanistic and 3-D structure-activity study. *Phytomedicine*, 2013, 20, 734-742.
8. Gorissen L., De Vuyst L., Raes K., De Smet S., Leroy F. Conjugated linoleic and linolenic acid production kinetics by bifidobacteria differ among strains. *Int. J. Food Microbiol.*, 2012, 155(3), 234-240.
9. Gorissen L., Raes K., Weckx S., Dannenberger D., Leroy F., De Vuyst L., De Smet S. Production of conjugated linoleic acid and conjugated linolenic acid isomers by *Bifidobacterium* species. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, 87(6), 2257-2266.
10. Grossmann M.E., Mizuno N.K., Schuster T., Cleary M.P. Punicic acid is an ω -5 fatty acid capable of inhibiting breast cancer proliferation. *Int. J. Oncol.*, 2010, 36, 421-426.

11. Hennessy A.A., Barrett E., Paul Ross R., Fitzgerald G.F., Devery R., Stanton C. The production of conjugated α -linolenic, γ -linolenic and stearidonic acids by strains of *bifidobacteria* and *propionibacteria*. *Lipids*, 2012, 47(3), 313-327.
12. Hennessy A.A., Ross R.P., Devery R., Stanton C. The health promoting properties of the conjugated isomers of α -linolenic acid. *Lipids*, 46(2), 105-119.
13. Jiang J., Bjorck L., Fonde'n R. Production of conjugated linoleic acid by dairy starter cultures. *Journal of Applied Microbiology*, 2011, 85, 95-102.
14. Khanal R.C. Potential health benefits of conjugated linoleic acid (CLA): A review. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 2004, 17, 1315-1328.
15. Kim, Y. J., Liu, R. H. Increase of conjugated linoleic acid content in milk by fermentation with lactic acid bacteria. *J. Food Sci.*, 2002, 67, 1731-1737.
16. Koba K., Akahoshi A., Yamasaki M., Tanaka K., Yamada K., Iwata T., Kamegai T., Tsutsumi K., Sugano M. Dietary conjugated linolenic acid in relation to CLA differently modifies body fat mass and serum and liver lipid levels in rats. *Lipids*, 2002, 37, 343-350.
17. Kowalska M., Cichosz G. Produkty mleczarskie-najlepsze źródło CLA. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2013, 1, 1-12
18. Kritchevsky D. Antimutagenic and some other effects of conjugated linoleic acid. *Br. J. Nutr.*, 2000, 83, 459-465.
19. Lin T. Y. Influence of lactic cultures, linoleic acid and fructo-oligosaccharides on conjugated linoleic acid concentration in non-fat set yogurt. *Australian Journal of Dairy Technology*, 2003, 58, 11-14.
20. Miller A., Stanton C., Murphy J., Devery R. Conjugated linoleic acid (CLA)-enriched milk fat inhibits growth and modulates CLA-responsive biomarkers in MCF-7 and SW480 human cancer cell lines. *Br. J. Nutr.*, 2003, 90, 5: 877-885.
21. Miranda J., Lasa A., Fernández-Quintela A., Garcia-Marzo C., Ayo J., Dentin R., Portillo M.P. Cis-9,trans-11,cis-15 and cis-9,trans-13,cis-15 CLNA mixture activates PPAR α in HEK293 and reduce triacylglycerols in 3T3-L1 cells. *Lipids*, 2011, 46: 1005-1012.
22. Munday J.S., Thompson K.G., James K.A.C. Dietary conjugated linoleic acids promote fatty streak formation in the C57BL/6 mouse atherosclerosis model. *Br. J. Nutr.*, 1999, 81, 251-255.
23. Nicolosi R.J., Rogers E.J., Kritchevsky D., Scimeca J.A., Huth P.J. Dietary conjugated linoleic acid reduces plasma lipoproteins and early atherosclerosis in hypercholesterolemic hamsters. *Artery*, 1997, 22, 266-277.
24. Pariza M. W., Ashoor S. H., Chu F. S., Lund D. B. Effects of temperature and time on mutagen formation in pan-fried hamburger. *Cancer Letters*, 1979, 7, 63-69.

25. Park H.G., Cho H.T., Song M.C., Kim S.B., Kwon E.G., Choi N.J., Kim Y.J. Production of a conjugated fatty acid by *Bifidobacterium breve* LMC520 from α -linolenic acid: conjugated linolenic acid (CLnA). *J. Agric. Food Chem.*, 2012, 60(12), 3204-3210.
26. Shinohara N., Tsuduki T., Ito J., Honma T., Kijima R., Sugawara S., Arai T., Yamasaki M., Ikezaki A., Yokoyama M., Nishiyama K., Nakagawa K., Miyazawa T., Ikeda I. Jacaric acid, a linolenic acid isomer with a conjugated triene system, has a strong antitumor effect invitro and in vivo. *Biochim. Biophys. Acta*, 2012, 1821, 980-988.
27. Van Nieuwenhove C.P., Oliszewski R., Silvia N. González S. N., Pérez Chaia A.B. Influence of bacteria used as adjunct culture and sunflower oil addition on conjugated linoleic acid content in buffalo cheese. *Food Res. Int.*, 2007, 40 (559–564).
28. Yang L., Leung K.Y., Cao Y., Huang Y., Ratnayake W.M., Chen Z.Y. α -Linolenic acid but not conjugated linolenic acid is hypocholesterolaemic in hamsters. *Br. J. Nutr.*, 2005, 93, 433-438.
29. Yuan G.F., Chen X.E., Li D. Conjugated linolenic acids and their bioactivities: a review. *Food Func.*, 2014, 4 (24).

Rozdział 8

Magdalena Kostrz, Paweł Satora

*Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Technicznej, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

Kierownik katedry/promotor: dr hab. inż. Paweł Satora

ZWIĄZKI LOTNE DESTYLATÓW OWOCOWYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono związki odpowiedzialne za aromat znajdujące się w destylatach owocowych z uwzględnieniem substancji pozytywnie wpływających na ocenę sensoryczną produktu finalnego, oraz komponenty niepożądane, takie jak HCN, metanol czy karbaminian etylu. Różnorodność związków lotnych obecnych w spirytusach jest zależna nie tylko od składu aromatu owoców, ale również działalności mikroflory biorącej udział w procesie spontanicznej fermentacji. Cukry zawarte w owocach wykorzystywane są przez drobnoustroje nie tylko do wytworzenia etanolu, a także metabolizowane są do prostszych związków, które wpływają na skład lotnych substancji w destylatach.

Słowa kluczowe: destylaty owocowe, związki lotne, estry, terpeny, alkohole fuzlowe, związki karbonylowe, kwasy organiczne, metanol.

Destylaty owocowe

Destylat owocowy jest wysokoprocentowym napojem alkoholowym uzyskanym w wyniku destylacji rozdrobnionych, przefermentowanych owoców (nastaw fermentacyjny) zawierających znaczne ilości cukrów. Wg. Dziennika Ustaw nr 120 z dnia 12 maja 2011r. o wyrobie i rozlewie wyrobów winiarskich, obrotie tymi wyrobami i organizacji rynku wina, destylat owocowy to destylat uzyskany z owoców innych niż winogrona lub z wina owocowego [Dziennik Ustaw Nr 120, 2011; Pischl, 2010]. W gorzelniach przemysłowych spirytus można również otrzymać między innymi ze zboża i ziemniaków, z których masa- zwana zacierem, przygotowywana jest w procesie zacierania podczas którego skrobia rozkładana jest do prostszych

cukrów przyswajalnych przez drożdże. Stężenie otrzymanego alkoholu w nastawie jest zależne między innymi od zawartości cukru w surowcu oraz od wydajności fermentacji. Pożądana ilość cukru i odpowiedni aromat posiadają owoce zdrowe i dojrzewające w słońcu. W źle odfermentowanym nastawie pozostaje cukier, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia wydajności destylacji. W procesie fermentacji, oprócz etanolu powstają również inne substancje, między innymi alkohole fuzlowe, które w większym stężeniu mogą wpływać negatywnie na walory sensoryczne destylatu. W wyniku procesu destylacji można zmniejszyć ich ilość poprzez ostrożne podgrzewanie kotła destylacyjnego oraz wykorzystując różne temperatury wrzenia. Podczas ogrzewania nastawu, powstają pary, przechodzące do chłodnicy, w której są ponownie skraplane (kondensowane). Otrzymany alkohol nazywa się destylatem, a produkt uboczny- odwarem gorzelnicznym [Pischl, 2010].

Destylaty owocowe są cenione na świecie, ze względu na ich walory smakowo-zapachowe. Do czynników wpływających na finalną jakość produktu należy przede wszystkim rodzaj i jakość przetwarzanych surowców, warunki przebiegu procesu fermentacji, rodzaj użytych drożdży, jak również ich skład jakościowy i ilościowy, warunki procesu destylacji, maturacji, a także leżakowania spirytusów. Uzyskane dotychczas rezultaty przeprowadzonych analiz wskazują na różnorodność prekursorów i dróg powstawania związków smakowo-zapachowych destylatów. Substancje odpowiedzialne za aromat można podzielić na dwie grupy, z których pierwsza obejmuje związki naturalnie występujące w surowcu, a drugą tworzą składniki powstałe w procesach fermentacji, destylacji, maturacji czy leżakowania. Skład ilościowy i jakościowy związków lotnych destylatów owocowych jest bardzo zróżnicowany. Oprócz szeregu komponentów wpływających pozytywnie na spirytus, można znaleźć niepożądane składniki, takie jak HCN, metanol, karbaminianu etylu. Różnorodność związków lotnych obecnych w spirytusach wiąże się nie tylko z bogatym składem aromatu występującego w różnych odmianach owoców, jak na przykład w gruszkach odmiany Williams czy w jabłkach odmiany Golden Delicious. Niektóre komponenty obecne w destylatach powstają w wyniku działalności mikroorganizmów, drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, w przypadku fermentacji szczepionej, lub innych prowadzących fermentację spontaniczną [Balcerek, 2013; Gogulski, 1988; Nykanen i Suomalainen, 1983; Pielech-Przybylska i in., 2014].

Związki karbonylowe

W skład związków karbonylowych występujących w napojach alkoholowych wchodzi kilkanaście różnych substancji, z których najbardziej znane to formaldehyd, acetaldehyd, akroleina, aceton, aldehyd propionowy, aldehyd masłowy, aldehyd izomasłowy, aldehyd krotonowy, 2-butanon, aldehyd walerianowy, aldehyd izowalerianowy, aldehyd kapronowy, furfural, diacetyl, acetyloaceton i glioksal [Goj, 1992]. Stężenie ich w napojach alkoholowych jest stosunkowo niewielkie, lecz ze względu na niskie progi wyczuwalności mogą znacząco wpływać na cechy sensoryczne destylatu. Przy wyższych stężeniach, związki te nadają napojom alkoholowym często nieprzyjemny smak i aromat [Tarko, 2006]. Średnie zawartości aldehydu octowego, dominującego związku karbonylowego, w spirytusach owocowych mieszczą się w granicach 13–597 mg/dm³, akroleiny 0,25–3 mg/dm³, diacetylu 0,25–30 mg/dm³ a acetonu 3–10 mg/dm³ [Christoph i Bauer-Christoph, 2007; Winterova i in., 2008; IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 1989].

Aldehydy i ketony występujące w napojach alkoholowych tworzą się przede wszystkim na skutek utleniania alkoholi, odpowiednio pierwszorzędowych i drugorzędowych. Do czynników wpływających na ich stężenie należy zaliczyć głównie rodzaj i jakość użytego surowca, przebieg procesu parowania, scukrzania oraz prowadzenia procesu fermentacji alkoholowej [Goj, 1990a; Gogulski, 1998]. Aldehyd octowy stanowi prawie 90% wszystkich związków karbonylowych w destylacie.

Głównymi determinantami wpływającymi na jego zawartość, są temperatura i skład zacieru. Nielepkowicz- Charczuk i in. [1996] określili zawartość aldehydu octowego w Śliwowicy Paschalnej, na poziomie 87–127 mg/dm³ 100°. Stężenie aldehydu octowego zwiększa się również w czasie dojrzewania spirytusu w środowisku beztlenowym. W trakcie przetwarzania surowców zawierających duże ilości ołowiu, należy pamiętać że pierwiastek ten może znacząco wpływać na wzrost zawartości aldehydu octowego. Również drożdże mogą zawierać duże ilości ołowiu, dlatego przemywa się je w kwasie, co obniża poziom metali ciężkich. Większe ilości aldehydu octowego powstają w wyniku inaktywacji dehydrogenazy alkoholowej, odpowiedzialnej za przeprowadzenie redukcji aldehydu octowego do alkoholu etylowego. Mechanizm hamujący dehydrogenazę obserwuje się także w przypadku innych metali ciężkich. Ponadto, negatywne działanie może wywołać także niska zawartość niektórych jonów, w tym magnezu, których niedobór utrudnia przebieg procesu fermentacji, a w konsekwencji może wpłynąć na gromadzenie się aldehydów w napojach alkoholowych [Bachman i in., 1958; Miecznikowski, 1997].

Metanol

Metanol jest alkoholem toksycznym i szkodliwym dla zdrowia i życia człowieka, dlatego też kontroluje się jego ilość powstałą w trakcie procesów fermentacyjnych. Jego wysoka koncentracja w większości destylatów owocowych wynika z obecności pektyn wysokometylowanych [Nykänen i Suomalainen, 1983]. Pektyny stanowią grupę związków roślinnych należących do heteropolisacharydów, występują między innymi w ścianach komórek oraz przestrzeni międzykomórkowej roślin. Kwas D-galakturonowy, który jest głównym monosacharydem wchodzącym w skład pektyn, jest w różnym stopniu zestryfikowany metanolem. Na jego uwolnienie z cząsteczki wpływa głównie aktywność pektynoesterazy owoców, proces fermentacji oraz obróbka termiczna surowca [Stanisz i in., 2009]. Metanol może także powstawać na drodze rozkładu glukozy przez grzyby *Mucor racemosus*, a także z estrów metylowych kwasów tłuszczowych, barwników, garbników, polifenoli, lignin czy dimetylowęglań [Tarko, 2006]. Enzymy pektynoesterazy charakteryzuje wysoka specyficzność, atakują cząsteczkę pektyny od redukującego końca lub obok wolnej grupy karboksylowej. Niskie pH środowiska ogranicza aktywność pektynoesterazy [Nowak i Mitka, 2004]. Metanol występuje w największych ilościach w destylatach owocowych, przykładowo spirytus gronowy zawiera go od 0,13 do 0,67 g/dm³ 100°, wiśniowy od 0,44 do 5,29 g /dm³ 100°, morelowy od 2,61 do 10,81 g/dm³ 100°, śliwkowy od 1,41 do 8,85 g/dm³ 100°. Maksymalna dopuszczalna zawartość metanolu w spirytusach owocowych na terenie Unii Europejskiej wynosi 10 g/dm³ 100° alkoholu [Nykänen i Suomalainen, 1983; Winterova i in., 2008]. Obecność metanolu w destylatach śliwkowych uważana jest za dowód naturalnego pochodzenia ich z owoców i jest wskaźnikiem autentyczności tych produktów [Filajdić i Djuković, 1973].

Alkohole fuzlowe

Alkohole wyższe powstają w trakcie procesu fermentacji, a ich ilość wynosi od 0,1 do 0,7% w stosunku do wytworzonego alkoholu etylowego. Związki te odgrywają znaczącą rolę w kształtowaniu cennych walorów organoleptycznych wódek i spirytusów. Najbardziej intensywne zapachy posiadają alkohole o budowie cyklicznej, takie jak alkohol fenyloetylowy o zapachu róży [Tuszyński i Tarko, 2000]. Alkohole fuzlowe zostały po raz pierwszy zidentyfikowane przez Sheele w 1785 r., który zaobserwował ich obecność podczas fermentacji zacierów skrobiowych. Ehrlich zauważył, że oleje fuzlowe tworzą się w wyniku dekarboksylacji, a następnie dezaminacji egzogennych

aminokwasów, lub anabolicznie w skutek tworzenia aminokwasów. Potwierdzono, że obecność fuzli w destylatach jest odpowiednio wynikiem obecności aminokwasów, cukrów oraz ich produktów przemiany materii. Odmienną teorię powstawania alkoholi fuzlowych zaprezentował Genevois, który tłumaczył ich formowanie z cukrów, poprzez wytworzenie ketokwasów, ich dekarboksylację, a następnie redukcję. Równocześnie udowodniono tworzenie się określonych alkoholi wyższych (wykazujących przyjemny, owocowy zapach) z konkretnych aminokwasów, na przykład z leucyny powstaje 3-metylo-1-butanol, z izoleucyny 2-metylo-1-butanol czy z waliny izobutanol [Jarosz, 1957; Stanisławski i in., 2009; Tarko, 2006]. Przyjmuje się, że w grupie tych związków przeważają alkohole amylove (do 80% wszystkich fuzli), izobutanol (do 25%) oraz propanol (do 7%), lecz ich proporcje zależą w dużej mierze od składu fermentowanego medium, warunków procesu oraz rasy użytych drożdży. W wyższych stężeniach obecność tych związków w destylatach i wódkach jest niepożądana, dlatego znacznie większa część olejów fuzlowych zostaje oddzielona na drodze destylacji i rektyfikacji. Niewielkie ilości tych związków wpływają pozytywnie na dany rodzaj trunku, poprawiając jego walory sensoryczne i nadając charakterystyczny aromat, przykładowo w koniakach znajduje się od 1,3 do 3 g/dm³ alkoholi fuzlowych, a w destylatach owocowych nawet do 7 g/dm³ [Kłosowski i in., 2003; Stanisławski i in., 2009; Tarko, 2006]. W oznaczeniach przeprowadzonych przez Filajdića i Djukovića (1973) wykazano, że w przemysłowych spirytusach śliwkowych występuje od 0,10 do 0,67 g/dm³ 1-propanolu, izobutanolu od 0,03 do 0,18 g/dm³, 2-metylobutanolu od 0,03 do 0,11 g/dm³ i izopentanolu od 0,09 do 0,33 g/dm³. Natomiast w spirytusach wytwarzanych w warunkach domowych wartości te były wyższe, a mianowicie: 0,05-0,85 g/dm³ 1-propanolu, 0,07-0,25 g/dm³ izobutanolu, 0,04-0,15 g/dm³ 2-metylobutanolu, 0,09-0,47 g/dm³ izopentanolu oraz 20–83 mg/dm³ 1-heksanolu.

Cyjanowodor i karbaminian etylu

Glikozydy cyjanogenne to pochodne cyjanohydryn, w których do grupy hydroksylowej przyłączony jest cukier, zwykle glukoza, w owocach pestkowych (migdały, brzoskwinie, morele, śliwy, wiśnie) najliczniej występuje amygdalina. Reakcja tworzenia cyjanowodoru rozpoczyna się od hydrolizy glikozydu cyjanogennego przy udziale β -glukozydazy do α -hydroksynitryli (cyjanohydryn) i cukru, a kończy na rozkładzie cyjanohydryn do związków karbonylowych i cyjanowodoru katalizowanym przez nitylazę [Balcerk, 2013]. Zgodnie z Polską Normą dla napojów spirytusowych dopuszczalna zawartość cyjanowodoru wynosi 0,3 mg/dm³ 100°

w destylatach z owoców pestkowych [Polska Norma PN-A-79529-2, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15:2005].

Karbaminian etylu (EC), zwany uretanem występuje w napojach alkoholowych, bezalkoholowych i innych produktach spożywczych, produkowanych z udziałem drobnoustrojów (chleb, sery, jogurty, kiszona kapusta), a jego obecność stwierdzono już w latach 70. XX w. Liczne badania potwierdziły rakotwórczy wpływ karbaminianu etylu na zwierzęta doświadczalne. Został on również sklasyfikowany przez International Agency for Research on Cancer, jako czynnik prawdopodobnie kancerogenny dla człowieka. Prekursorem karbaminianu etylu jest karbamylofosforan syntezowany z jonów amonowych, dwutlenku węgla, przez niektóre szczepy drożdży i pleśni przy udziale ATP. Wyjątkowo szybkie przemianie do karbaminianu etylu ulega mocznik, powstający w trakcie fermentacji z dwutlenku węgla i związków azotowych. Pozostałości mocznika można usuwać preparatem kwaśnej ureazy, pochodzącej z *Lactobacillus fermentum*. Znaczący wpływ na podwyższenie zawartości EC w napojach alkoholowych mają warunki ich przechowywania, szczególnie światło słoneczne, wyższa temperatura magazynowania i wysokie stężenie etanolu [Balcerek i Szopa, 2006].

Balcerek i Szopa (2006) wykazali, że największe stężenia cyjanowodoru $4,42 \text{ mg/dm}^3$ spirytusu 40% oraz karbaminianu etylu $2,41 \text{ mg/dm}^3$ znajdują w się w spirytusie wiśniowym, nieco mniejsze w śliwkowym, natomiast najniższe wartości otrzymali dla destylatów jabłkowych $1,07 \text{ mg/dm}^3$ cyjanowodoru i $0,20 \text{ mg/dm}^3$ karbaminianu etylu [Balcerek i Szopa, 2006; Nielepkowicz-Charczuk i Balcerek, 1996].

Kwasy organiczne

Mikroflora drożdżowa, wytwarza w procesach metabolicznych liczne kwasy organiczne, głównie mlekowy, octowy, masłowy, a w trakcie nieprawidłowo przeprowadzonego procesu odpędu, mogą ponadto zająć procesy utleniania wytworzonego etanolu do aldehydu octowego, a następnie do kwasu octowego [Stanisz i in., 2009]. Oprócz obecności kwasu octowego, często stwierdzanymi kwasami są kaprylowy, kapronowy, mirystynowy oraz laurynowy, które występują w napojach alkoholowych w bardzo niskich stężeniach i odpowiedzialne są głównie za mydlany posmak napojów. Pomimo to, obecność kwasów palmitynowego i palmitooleinowego może wpływać korzystnie na ocenę organoleptyczną napojów [Tarko, 2006]. Zauważono także, że kwasy takie, jak laurynowy, palmitynowy, oleinowy oraz stearynowy mogą gromadzić się w komórkach drożdży, co w przypadku prowadzenia destylacji w ich obecności w konsekwencji prowadzi do przechodzenia tych kwasów

do destylatu [Stanisz i in., 2009]. Ściśle określona ilość kwasów tłuszczowych w napojach alkoholowych jest charakterystyczna dla danego typu trunku, szczególnie dla wódek gatunkowych oraz destylatów owocowych. Tabela 1 przedstawia zawartość kwasu octowego występującego w spirytusach owocowych.

Tabela 1. Zawartość kwasu octowego w destylatach owocowych [Sponholz i in., 1989]

Destylat	Zawartość w mg/dm ³ 100° etanolu
Jabłkowy	114 – 849
Gruszkowy	119 – 403
Morelowy	157 – 1303
Śliwkowy	148 – 938

Estry

Estry są produktami tworzącymi się przede wszystkim na etapie burzliwej fermentacji oraz w procesie dojrzewania spirytusów, poprzez kondensacje alkoholi i kwasów. Związki te w największej mierze wpływają na walory zapachowe napojów alkoholowych. Charakterystyczny przyjemny zapach koniaku pochodzi od kaprynianu etylu, trwały zapach owocowy napojów- kapronianu etylu (aromat jabłkowy), aromat kwiatowy- laurynianu etylu, bananowy- octanu izoamylu, a owocowy z nutą miodową- octanu 2-feniloetylu [Stanisz i in., 2009]. Istotny wpływ na tworzenie się estrów mają mikroorganizmy, a przede wszystkim drożdże biorące udział w procesie fermentacji. Wykazano również znaczny wpływ acylo-koenzymu A, na syntezę tych związków. Stężenie oraz skład jakościowy estrów w napojach alkoholowych jest uwarunkowany najczęściej przez surowiec użyty do produkcji napoju, rodzaj szczepu drożdży, czystość mikrobiologiczną środowiska oraz jego pH i ilość dwutlenku siarki. Natomiast ich poziom w spirytusach surowych związany jest w największej mierze z procesem przeprowadzonej destylacji korekcyjnej [Lilly i in., 2000; Stanisz i in., 2009]. Najbardziej powszechnym estrem obecnym w napojach alkoholowych jest octan etylu (zwykle ponad 50% wszystkich estrów, charakteryzujący się przyjemnym, owocowym zapachem), octan propylu (o zapachu gruszek) oraz maślan etylu (kojarzony z aromatem

ananasów). Estry butylowe i amyłowe kwasów tłuszczowych występujące w mniejszych stężeniach nadają spirytusom oraz wódkom gatunkowym charakterystyczny zapach [Tarko, 2006]. Winterova i in. (2008) w swoich badaniach wykazali, że stężenie octanu etylu w spirytusie śliwkowym wynosi 0,56-2,35 g/dm³ 100°, natomiast Filajdici i Djokovic (1973) wykryli nawet większe ilości tego związku, bowiem 4,69 g/dm³ 100°.

Terpeny

Skład olejków eterycznych stanowi co najmniej kilkanaście związków chemicznych, należących przeważnie do grupy terpenów, tj. połączeń hydroaromatycznych oraz do grupy związków alifatycznych o długich łańcuchach węglowych, nazywanych również terpenami alifatycznymi [Andriyevska i in., 2008]. Terpeny (izoprenoidy) zalicza się do dużej grupy substancji naturalnych pochodzących od tak zwanego aktywnego izoprenu (izopentylodifosforanu) lub jego izomeru – dimetyloallilodifosforanu [Kohlmünzer, 2003]. Poprzez połączenie dwóch lub więcej jednostek tych pięciowęglowych prekursorów tworzą się cząsteczki, w których liczba atomów węgla jest wielokrotnością 5, na przykład C₁₀-monoterpeny, C₁₅-seskwiterpeny, C₂₀-diterpeny. Terpeny mogą wykazywać charakter węglowodorów, alkoholi, aldehydów, ketonów, estrów lub tlenków. Występują w wielu odmianach izomerycznych. W wyniku uwodornienia jednego z podwójnych wiązań lub przeniesienia grupy alkoholowej, a także jej utlenienia do grupy aldehydowej, ketonowej czy karboksylowej powstają liczne monoterpeny. Spośród nich warto wymienić: cytronelol i linalol (alkohole), cytral i cytronelal (aldehydy), tageton, mircenon i o-cymenon (ketony) oraz kwas geraniowy. Inną reakcją ich tworzenia jest odwodnienie (z grup -OH), które prowadzi do wytworzenia dodatkowego podwójnego wiązania, w wyniku którego powstają np.: β-mircen, o-cymen. Znane są również monoterpeny nietypowe, powstające według odmiennego mechanizmu kondensacji jednostek C₅, oraz grupa monoterpenów cyklicznych, tworzących się w wyniku cyklizacji, często wzbudzanej przez światło [Cal, 2006; Pracownia studencka, Zakład Analizy Środowiska, 2013].

Seskwiterpeny powstają z kondensacji trzech reszt hemiterpenowych. Znanych jest około 200 podstawowych struktur seskwiterpenów, w obrębie których występują związki o różnym stopniu utlenienia, wchodzące dodatkowo w połączenia o charakterze estrów, eterów itp., a niezależnie od tego występują liczne laktony seskwiterpenów. Jednym z najprostszych jest γ-bisabolen izolowany ze skórek owoców cytryny. Laktony seskwiterpenów występują powszechnie w roślinach wyższych i niższych, są substancjami bezbarwnymi, gorzkimi, rozpuszczalnymi w tłuszczach,

wywodzącymi się od difosforanu trans-transfarneszyłu i powstającymi w wyniku enzymatycznej cyklizacji oraz utlenienia zmieniającego ich konformację [Pracownia studencka, Zakład Analizy Środowiska, 2013].

Diterpeny to związki o rozmaitej funkcji i budowie, takie jak: hormony (gibereliny), witaminy (grup A, E i K), chromoforowe składniki purpury wzrokowej (retynina), alkoholowy składnik chlorofilów (fitol), kwasy żywiczne (kwas abietynowy), alkaloidy (koniina), czynniki słodzące (stewiozyd) i inne o nieokreślonych właściwościach. Zgodnie z przyjętym schematem biosyntezy diterpeny pochodzą od geranylogeraniolu, powstającego w reakcji przedłużania łańcucha prenylowego z udziałem difosforanu farneszyłu i IPP. Reakcja katalizowana jest transferazą prenylową wyizolowaną z różnych organizmów żywych, m.in. z drożdży. Związkiem o strukturze niecyklicznej, wykazującą duże znaczenie biologiczne jest fitol – alkohol będący składnikiem chlorofilów [Pracownia studencka, Zakład Analizy Środowiska, 2013].

Różne ekstrakty roślinne i olejki eteryczne są wykorzystywane do produkcji napojów alkoholowych. Przykładem może być *H. odorata* – turówka wonna (gatunek trawy zwany potocznie żubrówką), której głównym komponentem jest kumaryna stanowiąca około 60% całkowitej zawartości lotnych związków, czy anetol o silnym zapachu anyżu występujący szczególnie w likierach. W destylatach śliwkowych i jabłkowych przeważa eugenol, będący pochodną gwajakolu i podstawowym składnikiem olejku z goździków, o słodkim, korzennym zapachu i progu wyczuwalności 5 g/dm³ oraz izoeugenol charakteryzujący się goździkowo-cynamonowym aromatem, o progu wyczuwalności 6 g/dm³, a w destylatach z aronii: karwon o zapachu kminku, linalool i farnesol kojarzony z aromatem konwalii [Balcerek i Szopa, 2005; Pracownia studencka, Zakład Analizy Środowiska, 2013; Teevi i in., 2005; Xu i in., 2007].

Podsumowanie

Profil związków lotnych destylatów jest istotnym czynnikiem wpływającym na ich jakość. Warto pamiętać, że wymienione związki lotne stanowią tylko część z szerokiej gamy substancji występujących w destylatach owocowych. Zasadnym wydaje się kontynuowanie badań nad składem destylatów i właściwościami poszczególnych związków, aby poprzez modyfikację warunków fizyko-chemicznych procesów fermentacji, destylacji, leżakowania, bądź użytego szczepu drożdży i surowca, móc ograniczyć występowanie komponentów obniżających jakość spirytusów, a zwiększyć stężenie pożądanych.

Literatura

1. Andriyevska L., Juraszka B., Kowalczyk A., Piecuch T., Pol K., Zimoch A. Neutralizacja przykrych zapachów poprzez rozpylanie roztworów powstałych na bazie ekstraktów z owoców cytrusowych, imbiru oraz goździków. Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, 2008, tom 1, 707-725.
2. Bachman B., Bieńkiewicz K., Jarosz K., Włodarczyk Z. Technologia spirytusu i drożdży. PWN, Łódź, 1958.
3. Balcerek M. Karbaminian etylu i jego prekursorzy w spirytusach owocowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, 2013, 1180, 15-17.
4. Balcerek M., Szopa J. Optimization of the technology of Aronia spirit production – Part 2. Influence of the fermentation conditions on the aroma compounds. Dtsch Lebensmitt Rundsch, 2005, 101,16-9.
5. Balcerek M., Szopa J. Zawartość karbaminianu etylu w destylatach owocowych. Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 2006, 1 (46), 91-101.
6. Cal K. Skin penetration of terpenes from essential oils and topical vehicles. Planta Medica, 2006, 72, 311-316.
7. Christoph N., Bauer-Christoph C. Flavour of spirit drinks: raw materials, fermentation, distillation, and ageing. Flavours and Fragrances, 2007, 219-239.
8. Dziennik Ustaw Nr 120 o wyrobie i rozlewie wyrobów winiarskich, obrotie tymi wyrobami i organizacji rynku wina. 12 maja 2011.
9. Filajdić M., Djuković J. Gas-chromatographic determination of volatile constituents in Yugoslav plum brandy. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1973, 24, 835-842.
10. Gogulski W. Badanie procesu fermentacji alkoholowej, destylacji i rektyfikacji spirytusu w celu poprawy jakości spirytusu rektyfikowanego. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 1988, 5, 15-17.
11. Goj T. Skład związków karbonylowych w spirytusach surowych i rektyfikowanych różnego pochodzenia surowcowego oraz ich wpływ na właściwości sensoryczne. Cz. I. Związki karbonylowe w spirytusach surowych. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 1990a, 8-9, 6-8.
12. Goj T. Związki karbonylowe najczęściej występujące w spirytusach i wyrobach alkoholowych. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 1992, 2, 5-7.
13. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1989, 44, 71-99.
14. Jarosz K. Na fuzle należy zwrócić większą uwagę. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 1957, 1, 2-4.

15. Kłosowski G., Czupryński B., Sieliwanowicz B., Kotarska K., Wolska M. Charakterystyka zanieczyszczeń chemicznych obniżających jakość spirytusu surowego (2). *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2003, 9, 37.
16. Kohlmünzer S. *Farmakognozja. Podręcznik dla studentów farmacji. Naturalne związki organiczne*. PWN, Warszawa, 1993, 488–489.
17. Lilly M., Lambrechts M.G., Pretorius I.S. Effect of increased yeast alcohol acetyltransferase activity on flavour profiles of wine and distillates. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66 (2), 744-753.
18. Miecznikowski A., Zielińska K. Wpływ gęstości zacierów gorzelnicznych na jakość spirytusu surowego (1). *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 1997, 5, 27-29.
19. Nielepkowicz-Charczuk A., Balcerek M., Zawartość cyjanowodoru w spirytusach śliwkowych uzyskanych w różnych warunkach fermentacji. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 1996, 9, 24-26.
20. Nielepkowicz- Charczuk A., Kałużka S., Goj T., Marańda D. Wpływ warunków leżakowania spirytusu śliwkowego na zawartość w nim związków karbonylowych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 1996, 3, 15-17.
21. Nowak K., Mitka K. Pektyny – polisacharydy pochodzenia naturalnego. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2004, 7-8, 69-70.
22. Nykänen L., Suomalainen H. *Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages*. Akademie- Verlag, Berlin, 1983.
23. Pielech- Przybylska K., Balcerek M., Patelski P. *Związki lotne w zacierach i spirytusach śliwkowych*. Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Oddział Małopolski, 2014.
24. Pischl J. *Destylaty alkoholowe. Wytwarzanie, teoria i praktyka*. Warszawa. 2010.
25. Pracownia studencka, Zakład Analizy Środowiska, Olejki eteryczne i terpeny. *Ćwiczenia laboratoryjne- teoria. Analiza produktów pochodzenia Gdańsk* 2013.
26. Sponholz W.R., Dittrich H.H., Bausch N. *Fluchtige Fettsauren in Obstweinen. Obstdessertweinen und Obstbranntweinen*. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1989, 85 (8), 247-251.
27. Stanisław M., Sapnińska E., Pelech-Przybylska K. Charakterystyka zanieczyszczeń chemicznych obniżających jakość spirytusu surowego. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej - Chemia Spożywcza i Biotechnologia*, 2009, 73, 105-121.
28. Tarko T. *Komponenty aromatu napojów alkoholowych*. *Laboratorium*, 2006, 11, 3942.
29. Tuszyński T., Tarko T. Lotne komponenty C6 w winach i innych napojach alkoholowych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 2000, 6, 18-21.

30. Teevi, N. Jovanovi A., Djokovi D., Vujisi L., Vukovi I., Boni M.. Volatile Components from old plum brandies. *Food Technology and Biotechnology*, 2005, 43 (4), 367- 372.
31. Winterova R., Mikulikova R., Mazac J., Havelec P. Assessment of the authenticity of fruit spirits by gas chromatography and stable isotope ratio analyses. *Czech Journal of Food Science*, 2008, 26, 368–375.
32. Xu Y., Fan W., Qian M. Characterization of aroma compounds in apple cider using solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55, 3051-3057.

Rozdział 9

Maciej Kabziński

*Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

Kierownik Katedry: Prof. dr hab. inż. Mirosław Grzesik

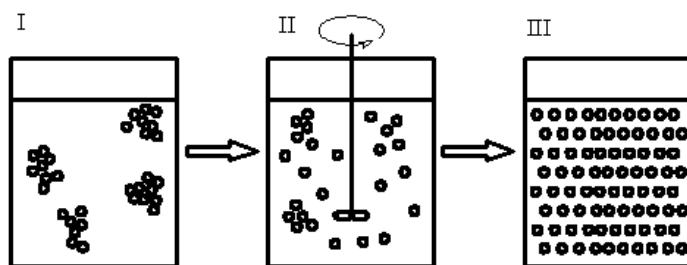
WYBRANE ZAGADNIENIA DOTYCZĄCE KONSTRUKCJI I EKSPLOATACJI MIESZADEŁ W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

Streszczenie

Praca przedstawia podstawowe wiadomości na temat rodzajów mieszadeł stosowanych w przemyśle spożywczym. Omówiono cele mieszania oraz zastosowanie mieszania w przetwórstwie spożywczym. Następnie podano podział mieszadeł oraz przedstawiono różnorodne ich rozwiązania konstrukcyjne. Ponadto, omówiono zastosowania poszczególnych typów mieszadeł.

Wstęp

Mieszanie jest operacją mającą bardzo duże znaczenie w przemyśle, zarówno spożywczym jak i chemicznym, a także farmaceutycznym. Operacja ta definiowana jest tradycyjnie jako: „łączenie dwóch porcji różnych substancji w celu uzyskania jednolitej mieszaniny” [Stręk, 1971], poprzez redukcję niejednorodności lub gradientów stężeń składników i temperatury [Cullen, 2009] (rys. 1).



Rysunek 1. Istota operacji mieszania

Tak rozumiane mieszanie ma na celu: wytworzenie jednorodnego roztworu lub zawiesiny, intensyfikację procesów wymiany ciepła, lub też intensyfikację procesów wymiany masy (zarówno czysto fizycznej, jak i połączonej z reakcją chemiczną). Ponadto, mieszanie wpływa niejednokrotnie na zmiany strukturalne mieszanego ośrodka [Stręk, 1971].

Operację tę można prowadzić za pomocą różnych metod, takich jak: mieszanie mechaniczne, mieszanie pneumatyczne, a także mieszanie wibracyjne (hydrauliczne) [Pikoń, 1979]. Wśród powyżej wymienionych metod, najbardziej rozpowszechnione jest mieszanie mechaniczne, to znaczy prowadzone przy użyciu mieszadeł różnej konstrukcji.

Mieszanie można prowadzić zarówno w układach jedno- jak i wielofazowych (zwanym także niejednorodnymi bądź heterogenicznymi). Wśród układów wielofazowych występują następujące układy dwufazowe: ciało stałe-ciało stałe, ciało stałe-ciecz, ciecz-ciecz, gaz-ciecz, a także układy trójfazowe, na przykład ciecz-ciało stałe-gaz [Kamieński, 2004].

Opisywana operacja ma bardzo istotne znaczenie w przemyśle spożywczym, ponieważ stanowi podstawę wielu procesów technologicznych. W technologii żywności, mieszanie stosowane jest w celu: „zapewnienia możliwie jednolitego składu produktów ciekłych lub stałych, szczególnie tam, gdzie stosuje się kilka składników, zabezpieczenia przed rozdzieleniem się komponentów” oraz w celu zapobieżenia przegrzewaniu się produktu [Pijanowski i in., 1996]. Ponadto, mieszanie można wykorzystywać w celu zainicjowania niektórych zjawisk fizycznych, bądź fizykochemicznych, takich jak: zmaślanie śmietany, wytwarzanie emulsji lub też zapoczątkowanie krystalizacji. Co więcej, w przetwórstwie spożywczym operacja ta umożliwia kształtowanie właściwości sensorycznych i teksturalnych produktu.

W praktyce przemysłowej, mieszanie wykorzystywane jest między innymi szeroko w produkcji różnorodnych ciast [Shehzad i in., 2012], sosów, musztard, a także koncentratów zup [Martinez-Padilla i in., 1998]. Ponadto, jest stosowane w procesie produkcji kremów, margaryn i past. Operacja ta znalazła również szerokie zastosowania w przetwórstwie mięsa, jak i w technologii mleczarskiej [Popko i Popko, 1997].

Rodzaje mieszadeł i ich zastosowanie

Operacja mieszania przebiega w aparatach zwanych mieszalnikami (w przypadku mieszania płynów) bądź mieszarkami (przy mieszaniu ciał stałych).

Ponadto, do mieszania ciał plastycznych wykorzystuje się specyficzne urządzenia, zwane zagniatarkami [Lewicki, 2005].

W skład mieszalnika mechanicznego wchodzi najczęściej zbiornik oraz mieszadła [Pikoń, 1979], a także układ napędowy mieszadła, aparatura sterująco-kontrolna i inny osprzęt. Zbiorniki mieszalników mogą być sytuowane zarówno poziomo jak i pionowo, ponadto wewnątrz mogą mieć zamontowane przegrody zapobiegające wirowaniu cieczy i tworzeniu się leja [Kamieński, 2004].

Zasadniczymi zaś elementami wywołującymi przepływ ośrodka w mieszalniku są mieszadła. Ze względu na roboczą liczbę obrotów mieszadła dzieli się na:

- a. mieszadła wysokoobrotowe,
- b. mieszadła niskoobrotowe.

Do grupy mieszadeł wysokoobrotowych zalicza się mieszadła: śmigłowe, turbinowe, a także dyskowe i tarczowe. Grupę mieszadeł niskoobrotowych tworzą natomiast mieszadła: łapowe, ramowe i kotwicowe, a także mieszadła wstęgowe (taśmowe) [Kuncewicz, 2012; Stręk, 1971]. Dodać należy, że mieszadła wysokoobrotowe pracują najczęściej w zbiornikach z przegrodami.

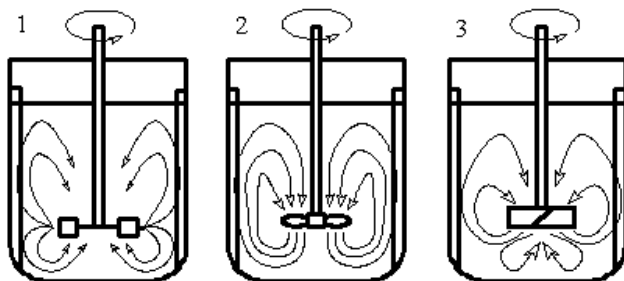
Dobór rodzaju mieszadła jest, w głównej mierze, podyktowany względami technologicznymi, takimi jak cel mieszania i właściwości obrabianego ośrodka. I tak, w przypadku wytwarzania roztworu bądź zawiesiny, lub też dyspersji gazu zaleca się stosowanie mieszadeł wysokoobrotowych. Natomiast gdy celem mieszania jest podtrzymanie układu w ruchu, wskazane jest użycie mieszadeł wolnoobrotowych. Kolejnymi ważnymi czynnikami, decydującymi o wyborze rozwiązania konstrukcyjnego, są: ilość, rodzaj i temperatura mieszanego ośrodka, jak również: wielkość ciśnienia, wymagana intensywność mieszania oraz kształt i wymiary aparatu [Lewicki, 2005].

Niemniej istotnym wskaźnikiem decydującym o użyciu mieszadła wysoko- bądź niskoobrotowego jest lepkość mieszanego ośrodka. I tak, mieszadła wysokoobrotowe wykorzystuje się do mieszania cieczy o niskich lepkościach, natomiast dla cieczy wysokolepkich stosuje się mieszadła niskoobrotowe [Pikoń, 1979; Stręk, 1971]. Ponadto, w przypadku mieszania znacznych objętości układów ciekłych o dużych lepkościach (dochodzących niekiedy do 200 Pa·s), zastosowanie znalazły mieszadła mechaniczne o ruchu planetarnym [Lewicki, 2005].

Innym podziałem jest podział ze względu na generowany przez mieszadło strumień cieczy, w którym wyróżniamy (rys. 2.):

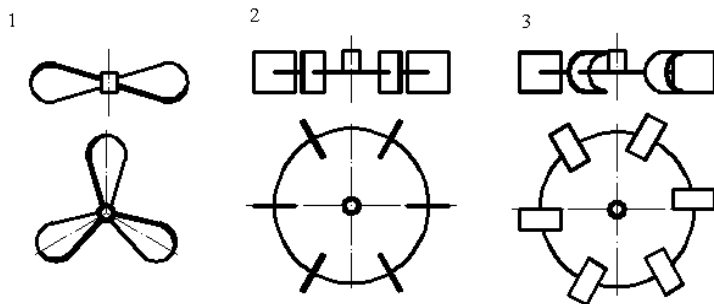
- a. mieszadła promieniowe,
- b. mieszadła osiowe,

- c. mieszadła promieniowo-osiowe [Kamiński, 2004],
- d. mieszadła generujące strumień okrężny [Lewicki, 2005].



Rysunek 2. Strumienie cieczy generowanych przez mieszadła:
1 – promieniowy, 2 – osiowy, 3 – mieszany

Zazwyczaj mieszadła generujące cyrkulację promieniowo-osiową są zaliczane do grupy wysokoobrotowych. Należą tutaj mieszadła o różnorodnej konstrukcji, na przykład: łopatkowe, śmigłowe oraz turbinowe (rys. 3.)



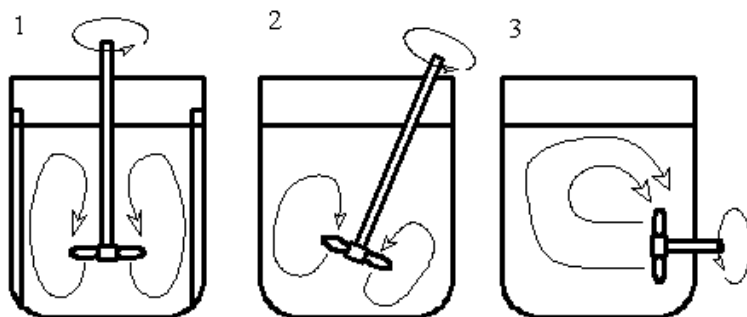
Rysunek 3. Przykłady mieszadeł wysokoobrotowych: 1 – mieszadło śmigłowe, 2 – mieszadło turbinowe z łopatkami płaskimi, 3 – mieszadło turbinowe z łopatkami wygiętymi wklęsłymi

Mieszadła promieniowe generują strumień cieczy, który po opuszczeniu mieszadła przemieszcza się początkowo prostopadle w kierunku ścianki aparatu. Taki przepływ cieczy wytwarzają mieszadła turbinowe z łopatkami pionowymi: płaskimi, wygiętymi, bądź zakrzywionymi, zamontowanymi zarówno na tarczy, jak i bezpośrednio do piasty. Należy dodać, że mieszadła z łopatkami przymocowanymi bezpośrednio do piasty mogą generować przepływ cieczy promieniowy, jak też i promieniowo-osiowy – zależny od kąta pochylenia łopatek. Mieszadła promieniowe wykorzystuje się przede wszystkim do mieszania układów, w których w cieczy jest

rozpraszany gaz [Kamieński, 2004], jak również przy rozpuszczaniu ciał stałych w cieczach i tworzeniu zawiesin [Lewicki, 2005].

Mieszadła wzbudzające w mieszalniku przepływ, w którym w trakcie ruchu ciecz zakreśla pętle cyrkulacyjne, nazywa się mieszadłami osiowymi. Do tej grupy zaliczyć należy przede wszystkim mieszadła śmigłowe, a także hydrofoilowe (z łopatkami przypominającymi kształtem płyty nośne wodolotu) [Kamieński, 2004]. Mieszadła osiowe wykorzystuje się głównie do mieszania układów ciecz-ciało stałe, gdyż przepływ przez nie generowany intensyfikuje podnoszenie cząstek ciała stałego z dna aparatu. Mieszadła te nie są natomiast wykorzystywane do dyspergowania cieczy i gazów.

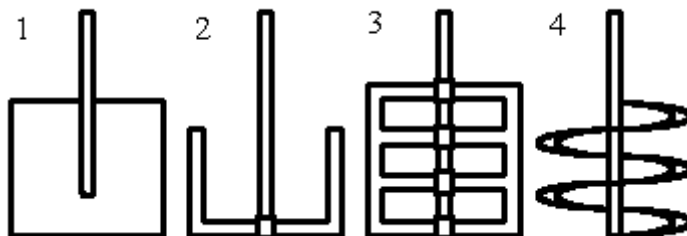
Należy ponadto zwrócić uwagę, że zastosowanie mieszadeł wysokoobrotowych niesie za sobą zjawisko zwiększonego wirowania ośrodka w mieszalniku, objawiające się tworzeniem lejka. Jest to szczególnie niekorzystne, ponieważ obniża efektywność mieszania przy jednoczesnym braku zmniejszenia energochłonności prowadzonej operacji. Aby zapobiec opisanej sytuacji, oprócz instalowania w zbiorniku przegród, stosuje się „umieszczenie wału mieszadła ekscentrycznie lub pod pewnym kątem do osi mieszalnika” [Stręk, 1971] (rys. 4).



Rysunek 4. Zamontowanie mieszadeł wysokoobrotowych w mieszalniku:

1 – centryczne, 2 – ekscentryczne, 3 – boczne

Jak już wspomniano, do mieszania układów o dużej lepkości stosuje się mieszadła wolnoobrotowe (rys. 5.). Urządzenia takie najczęściej są mieszadłami wąskoprześwitowymi, co oznacza, że odległość między ścianą zbiornika (mieszalnika) a krawędzią elementu mieszającego jest nieznaczną. Co istotne, wytwarzają one w mieszalniku przepływ okrężny [Kuncewicz, 2012]. Mieszadła tej grupy są wykorzystywane głównie do mieszania układów o wysokiej lepkości w przepływie laminarnym [Triveni i in., 2010].



Rysunek 5. Mieszadła wolnoobrotowe wytwarzające w mieszalniku przepływ okrężny:
1 – łapowe, 2 – kotwicowe, 3 - ramowe, 4 – wstęgowe

Mieszadła kotwicowe i ramowe są szczególnie popularne ze względu na łatwość ich wykonania. Ponadto zastosowanie tego typu mieszadeł zapobiega powstawaniu nagaru na ściankach aparatu, szczególnie podczas operacji mieszania połączonej z ogrzewaniem. Wadą mieszadeł kotwicowych i ramowych jest: „mała cyrkulacja wtórna w mieszalniku, co bezpośrednio wiąże się z dużymi czasami zmieszania” [Kuncewicz 2012]. Jednakże, poprawę intensywności mieszania można uzyskać albo poprzez zwiększenie liczby obrotów mieszadła w czasie, lub też poprzez zastosowanie dodatkowych elementów konstrukcyjnych likwidujących martwe strefy w pobliżu osi mieszalnika.

Kolejnym rodzajem mieszadeł wykorzystywanych do mieszania układów o dużej lepkości są mieszadła wstęgowe. Mieszadła te, ze względu na swoją dużą średnicę wymagają zwykle dużej mocy mieszania. Co więcej, warunkują dobrą efektywność mieszania, szczególnie przy ściance aparatu [Rai i in., 2000]. Ponadto, w przypadku ogrzewania, zapewniają: „wysokie współczynniki wnikania ciepła od ścianki mieszalnika do cieczy mieszanej” [Kuncewicz, 2012].

Podsumowując, konstrukcja tak mieszadła, jak i mieszalnika zależy od wielu czynników, w tym od przeznaczenia danego urządzenia. Najważniejszym jednakże wyznacznikiem, decydującym o doborze najistotniejszego elementu mieszalnika – mieszadła, są właściwości substancji poddawanej mieszaniu. To one mają decydujący wpływ na dobór rodzaju i geometrii mieszadła, co więcej wymuszają stosowanie określonej częstości obrotów.

Podsumowanie

Właściwy dobór rodzaju mieszadła ma bardzo duże znaczenie jeśli chodzi o przebieg nie tylko ściśle operacji mieszania, ale i całości prowadzonych procesów przetwórczych. Ponadto, wpływa znacząco na zapotrzebowanie energii elektrycznej linii technologicznych. Należy również mieć na uwadze, że konstrukcja mieszadła

i mieszalnika, w przypadku tak zwanych „trudnych mediów”, występujących w dużej ilości w przemyśle spożywczym, może wywołać negatywne zmiany strukturalne.

Powiązanie czynników konstrukcyjnych z właściwościami mieszanego medium jest niejednokrotnie warunkiem koniecznym do uzyskania produktu, o akceptowalnej przez konsumenta, szeroko pojmowanej jakości wyrobu spożywczego, jak również ważną składową prowadzenia właściwej gospodarki energetycznej

Literatura

1. Cullen P.J. Food Mixing: Principles and Applications. Wiley-Blackwell Publishing Ltd, 2009, 1-110.
2. Kamieński J. Mieszanie układów wielofazowych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2004, 13-36.
3. Kuncewicz Cz. Mieszanie cieczy wysokolepkich. Podstawy procesowe. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2012, Łódź, 28-215.
4. Lewicki P. (red.) Inżynieria procesowa i aparatura przemysłu spożywczego. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2005, 163-184.
5. Martinez-Padilla L.P., Cornejo-Romero L., Cruz-Cruz C.M., Jaquez-Huacuja C.C. Rheological characterization of a model food suspension containing disc using three different geometries. Journal of Food Process Engineering, 1998, 22, 55-79.
6. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A. Ogólna technologia żywności. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996, 161-164.
7. Pikoń J. Podstawy konstrukcji aparatury chemicznej. Cz. II. Elementy aparatury chemicznej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979, 415-439.
8. Popko H., Popko R. Maszyny przemysłu spożywczego. Przemysł mleczarski. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 1997, 19-38, 239-240.
9. Rai C.L., Devotta I., Rao P.G. Heat transfer to viscous Newtonian and non-Newtonian fluid using helical ribbon agitator. Chemical Engineering Journal, 2000, 79, 73-77.
10. Shehzad A., Chiron H., Della Valle G., Lamrini B., Lourdin D. Energetical and rheological approaches of wheat dough mixing with a spiral mixer. Journal of Food Engineering, 2012, 210, 60-70.
11. Stręk F. Mieszanie i mieszalniki. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1971, 17-119.
12. Triveni B., Vishwanadham B., Madhavi T., Venkateshvar S. Mixing studies of non-Newtonian fluids in an anchor agitated vessel. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88, 809-818.

Rozdział 10

Celina Habryka

*Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydział Technologii Żywności
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

*Kierownik katedry: Prof. dr hab. Teresa Fortuna
Promotor: dr hab. inż. Lesław Juszczak prof. UR*

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH MIODÓW ODMIANOWYCH

Streszczenie

Miód pszczeli powstaje z nektaru kwiatów i ze spadzi. Rozróżnia się trzy typy miodów: nektarowy, spadziowy oraz nektarowo-spadziowy. Wśród tych typów rozróżnia się gatunki miodów i jest ich niemal tyle, ile jest nektarujących roślin. Wśród miodów nektarowych należy wymienić: rzepakowy, akacjowy, lipowy, gryczany, wrzosowy oraz wielokwiatowy (mieszanina wielu gatunków miodu). Miody spadziowe można podzielić na miody ze spadzi liściastej oraz ze spadzi iglastej z jodły, świerka, modrzewia itp. Istnieją też miody nektarowo-spadziowe. Miód pszczeli to mieszanina węglowodanów głównie cukrów prostych, glukozy i fruktozy, w ilości około 70%. Kwasy organiczne sprawiają, że miody mają odczyn kwaśny. Właściwości zdrowotne miodu zależą w głównej mierze od odmiany rośliny, z których jest zbierany nektar lub spadź.

Wstęp

Jakość pożytku pszczelego jest jednym z czynników decydujących o wielkości produkcji pasiek, dlatego pszczelarze poszukują pożytków, które mogą poprawić wydajność pasiek i pozwolą uzyskać różne miody odmianowe [Trzybiński, 2006]. W zależności od pochodzenia rozróżnia się trzy typy miodu: nektarowy, spadziowy i nektarowo-spadziowy. Miody nektarowe są uzyskiwane z nektaru kwiatowego, a ich nazwa pochodzi od gatunku rośliny, której pyłku dany miód zawiera najwięcej. Miody spadziowe są wytwarzane przez pszczoły głównie z wydalin owadów ssących soki żywych części roślin lub wydzielin żywych części roślin. Miody nektarowo-spadziowe są wytwarzane przez pszczoły z nektaru roślin i z wydalin owadów ssących soki żywych części roślin lub wydzielin żywych części roślin [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa

i Rozwoju i Rozwoju Wsi z dnia 3 października 2003 roku]. Wszystkie odmiany miodu mają ogólne działanie biologiczne jednakowe, chociaż w jednych odmianach zaznaczają się one silniej, w drugich słabiej. Uzależnione to jest w dużej mierze od swoistych składników biologicznie aktywnych danej rośliny, z której pszczoły zebrały nektar [Hołderna- Kędzia i Kędzia, 2002].

Charakterystyka miodu pszczelego

Miód w zależności od odmiany różni się barwą, smakiem, aromatem, konsystencją, kwasowością oraz ciężarem właściwym. Pochodzi on z nektarów i spadzi zbieranych przez pszczoły w okolicy pasieki, w różnych porach dnia i roku, z kwiatów, drzew, krzewów rosnących w odmiennych warunkach klimatycznych. Właściwości zdrowotne miodu zależą w głównej mierze od gatunku roślin, z których jest zbierany nektar i spadz. Miody nektarowe w większości przypadków są jasne, niekiedy odznaczają się zabarwieniem ciemnożółtym, brązowym lub brunatnoczerwonym. Miody wiosenne są jaśniejsze, łagodne w smaku, zachowują aromat kwiatów, z których nektarów pochodzą, wykazują niewysoką kwasowość, niską aktywność enzymatyczną, są ubogie w sole mineralne. Kolor, smak i zapach miodów letnich jest zróżnicowany. Są bogatsze w sole mineralne od miodów wiosennych, zawierają najwięcej kwasów organicznych. Dla miodów jesiennych charakterystyczna jest wysoka aktywność enzymatyczna oraz najwyższa zawartość soli mineralnych. Miody spadziowe są ciemne, ich barwa jest od zielonkawej aż do prawie czarnej. Jeżeli chodzi o smak to istnieją miody o smaku łagodnym, a nawet mdłym np.: koniczynowy czy akacjowy, a także miody o smaku ostrym jak lipowy czy gryczany. Aromat w dużym stopniu związany jest z gatunkiem rośliny, z której został zebrany nektar lub spadz. Miody świeże odznaczają się przyjemnym i łagodnym aromatem [Hołderna-Kędzia i Kędzia, 2005; Noskowicz-Bieronowa, 2010].

Nektarowe miody odmianowe

Dotychczas wszystkie miody nektarowe były określane jako wielokwiatowe. Do miodów nektarowych zaliczany jest miód wielokwiatowy i miody odmianowe określane nazwą roślin, z nektaru których pochodzą. Odmian miodów nektarowych może być tyle, ile jest roślin miododajnych. Obecnie miody nektarowe mogą występować pod swoimi nazwami, ale muszą spełniać określone właściwości fizykochemiczne, nie mogą mieć domieszek innych produktów spożywczych i powinny być pozyskiwane, przechowywane i konfekcjonowane we właściwych warunkach sanitarno-higienicznych [Trzybiński, 2006]. Miody różnią się między sobą smakiem, zapachem, ciężarem

właściwym, konsystencją oraz oddziaływaniem na organizm człowieka. Różnice te wynikają głównie rodzaju roślin miododajnych oraz pory miodobrania. Ponadto miody pochodzące z różnych rejonów danego kraju różnią się także właściwościami organoleptycznymi [Hołderna-Kędzia, 2001a; Kolanowski, 2011].

Miód rzepakowy

Jest typowym miodem wiosennym pozyskiwanym w maju. Ma on barwę jasną, kremowosłomkową z lekkim zielonkawym odcieniem, jest prawie bezbarwny lub lekko słomkowy. Po krystalizacji przybiera barwę białą lub szarokremową. Należy do miodów najszybciej krystalizujących, a po krystalizacji konsystencją przypomina bardzo gęstą pastę. Miód krystalizuje drobnokrystalicznie, co sprawia wrażenie aksamitności. Szybkie tempo krystalizacji tej odmiany jest spowodowane małą zawartością wody i przede wszystkim stosunkiem glukozy do fruktozy. Proporcje tych dwu cukrów decydują o tempie krystalizacji. Przewaga glukozy nad fruktozą jest główną przyczyną bardzo szybkiego krystalizowania miodu rzepakowego. Ponad 50% zawartość glukozy w tym miodzie determinuje jego wyjątkowe właściwości lecznicze i profilaktyczne. Miód ten zawiera głównie cukry proste: glukozę w około 50-52% i fruktozę w 45-47%. Pozostałe cukry to: sacharoza 0,2-1,0%, maltoza maksymalnie do 5% oraz niecałe 0,5% melecytoza.

Ta odmiana, jak większość miodów wiosennych, posiada niską zawartość kwasów wolnych, około 15 do 17 meq/kg. Charakterystyczne jest także, iż miód ten nie wykazuje wysokiej aktywności enzymatycznej i antybiotycznej. W profilaktyce prozdrowotnej zaleca się miód rzepakowy dla wzmocnienia serca i układu wieńcowego, dla poprawy funkcjonowania wątroby i w stanach zapalnych dróg oddechowych oraz niedoborach boru, wapnia i magnezu. [Hołderna-Kędzia, 2001b; Okniański, 2006]

Miód akacjowy

Jest wytwarzany w połowie czerwca przez pszczoły z nektaru robinii akacjowej, popularnie nazywanej akacją. Patoka, czyli miód płynny ma barwę jasną, niekiedy bezbarwna, jasnosłomkową do jasnobursztynowej z lekkim odcieniem zielonkawym. Po krystalizacji przyjmuje barwę kremową lub białą z lekkim zielonkawym odcieniem. Krystalizuje drobnokrystalicznie, lecz po krystalizacji ma gęstszą konsystencję niż miód rzepakowy. Patoka w smaku jest bardzo słodka i przypomina barwą i konsystencją syrop cukrowy. Miód ten należy do delikatnych, wręcz mdławych w smaku. Odmiana ta posiada wyraźny aromat kwiatów robinii. Świeży miód bezpośrednio po odwirowaniu jest silnie napowietrzony, dodatkowo cedzenie powoduje, że drobne pęcherzyki

powietrza są rozprowadzone w całej objętości produktu. Dopóki taki świeży miód się nie odstoi, barwą przypomina mleko. Po odstaniu na jego powierzchni zbiera się gęsta biała pianka przesycona olejkami eterycznymi. Pianka ta jest niezwykle aromatyczna i smaczna, niestety jest traktowana jako odpad lub produkt uboczny dostępny tylko dla pszczelarza i jego bliskich. Miód akacyjny, w przeciwieństwie do rzepakowego, bardzo długo nie krystalizuje, co zawdzięcza odwrotnej proporcji glukozy do fruktozy, przy której fruktoza może stanowić ponad 65-70% do cukrów prostych. Jako jeden z nielicznych miodów odmianowych pozyskiwanych w Polsce posiada naturalnie podwyższoną zawartość sacharozy od 8-12%. W świeżym miodzie może być nieco wyższe stężenie sacharozy, które z czasem spada za sprawą enzymów w nim zawartych. Polska norma dopuszcza do 10% sacharozy dla tej odmiany. Miód akacyjny zawiera także pewne ilości olejków eterycznych, flawonoidów, śluzów i enzymów. Mimo dość znacznego stężenia lizozymu, miód ten ogólnie charakteryzuje się słabą aktywnością antybiotyczną. Pomimo powyższego wykazuje specyficzną, szczególną aktywność antybiotyczną w stosunku bakterii gram-dodatnich. Znalazł zastosowanie we wszelkich dolegliwościach układu pokarmowego i pomocniczo w schorzeniach układu moczowego. Ze względu na dużą zawartość fruktozy polecany jest osobom z lekką nieinsulinozależną postacią cukrzycy. Tradycyjnie jest stosowany w różnych chorobach górnych dróg oddechowych i jako swoista odżywka regenerująca. Tak jak większość jasnych miodów wiosennych wykazuje niską zawartość kwasów wolnych do 18 meq/kg i niską aktywność enzymatyczną. Zawiera flawonoidy (robininę i akacetyzę), olejek eteranol, kwas syringowy i śluzy. Bardzo niska zawartość związków mineralnych jest typowa dla tego miodu.

Miód akacyjny jest niezwykle ceniony przez konsumentów nie tylko ze względu na walory smakowe, ale także właściwości fizyczne (pozostaje płynny nawet przez rok). Ze względu na delikatny smak i aromat oraz długo utrzymywany stan patoki jest popularnym środkiem słodzącym do wielu potraw, napojów, a zwłaszcza deserów [Hołderna-Kędzia, 2001c; Okniański, 2006]

Miód lipowy

Jest on najpopularniejszym polskim miodem pozyskiwanym pod koniec czerwca i w lipcu. Źródłem nektaru, z którego powstaje ten wyjątkowo aromatyczny miód, jest lipa szerokolistna i drobnolistna. Pierwszy z rodzimych gatunków lip kwitnie zaraz po robinii akacyjowej, drugi pod koniec czerwca lub w pierwszych dniach lipca. Częstym zjawiskiem jest także obfita spadź na liściach lip, co w efekcie możemy zaobserwować w barwie miodu. Miód czysto odmianowy posiada barwę jasnożółtą do jasnoburszynowej

z możliwym zielonkawym odcieniem spowodowanym domieszką spadzi lipowej. Charakteryzuje się on silnym aromatem kwiatu lipy, a w smaku często jest lekko gorzkawy i ostry, lekko piekący. Ze względu na tę specyficzną ostrość, określaną przez konsumentów jako drapanie w gardle nie jest szczególnie lubiany przez dzieci i osoby preferujące łagodne odmiany miodu. Zawiera olejki eteryczne, flawnoidy, glikozydy (tiliacytyna), garbniki, związki goryczkowe, saponiny. W odróżnieniu od miodów wiosennych miód lipowy cechuje wysoka aktywność antybiotyczna, enzymatyczna i wyższa zawartość kwasów wolnych nawet ponad 30 mval/kg średnio około 15 meq/kg. Miód ten posiada do 74% cukrów redukujących i od 1,5 do 3% sacharozy. Ze względu na swe właściwości antybiotyczne jest tradycyjnie uważany za najlepszy naturalny lek na wszelkie przeziębienia i nawet zalecany pomocniczo w przypadku zapalenia płuc i oskrzeli. Działa napotnie, przeciwgorączkowo, wykrztuśnie i lekko uspakajająco. Posiada także lekkie działanie moczopędne i przeciwzapalne oraz rozkurczające i lekko nasenne. Generalnie jest polecany jako skuteczny środek łagodzący skutki stresu i napięcia nerwowego. Posiada również korzystny wpływ na układ krążenia i serce. Silne właściwości antybiotyczne predysponują tę odmianę miodu do leczenia i profilaktyki wszelkich zakażeń bakteryjnych. Miód lipowy jest najlepiej rozpoznawaną i uznawaną przez polskiego konsumenta odmianą miodu. [Hołderna-Kędzia, 2001d; Okniański, 2006]

Miód gryczany

Jest miodem pozyskiwanym w końcu drugiej dekady lipca, a nawet na początku sierpnia. Rośliną zapewniającą pszczołom nektar i pyłek, a nam wyjątkowy ciemny i aromatyczny miód jest gryka zwyczajna. Miód gryczany jest charakterystyczny w smaku, zapachu i barwie. Odmiana ta cechuje się ciemną, od jasnobrunatnej do ciemnobrunatnej z czekoladowym odcieniem, barwą. Wraz z czasem, pod wpływem światła słonecznego jeszcze ciemnieje, przybierając niemal czarną barwę. Proces krystalizacji przebiega bardzo powoli i nierzadko w sposób nierównomierny. Miód gryczany potrafi się w trakcie tego procesu rozwarstwić na dolną skryształizowaną i górną płynną warstwę. Posiada swoisty silny aromat kwiatu gryki, lekko amoniakalny. Mimo tego jest to woń przyjemna. W smaku ostry, charakterystyczny, lekko piekący, przypominający przyprawy korzenne. Dawniej uważany za najgorszy, obecnie jest niezwykle ceniony nie tylko za oryginalne walory smakowe, ale także za właściwości lecznicze. Charakterystyczna dla tej odmiany jest nieco większa zawartość wody do 18 %, a warstwie płynnej, nad skryształizowanym miodem, nawet do 20-22 % oraz niska zawartość sacharozy do 0,8-1%. Cukry redukujące stanowią do 78 %, glukoza 45 %, fruktoza 52 %. Polski miód gryczany bogaty jest w witaminę C, witaminy z grupy B

oraz witaminę PP. Miód ten cechuje również duża zawartość łatwo przyswajalnego żelaza. Posiada także wysoką aktywność antybiotyczną i enzymatyczną. Liczne związki wchodzące w skład miodu gryczanego stanowią o jego oddziaływaniu biologicznym i dużym spektrum leczniczym. Zarówno w profilaktyce, jak i wleczeniu zaleca się ten miód w przypadku chorób układu krążenia i miażdżycy, niedomagań wątroby i zatruc, w niedokrwistości i niedoborze żelaza [Hołderna-Kędzia, 2001e; Okniański, 2006].

Miód wrzosowy

Jest jednym z najpóźniej pozyskiwanych miodów w Polsce i jednocześnie jednym z najcenniejszych polskich miodów. Odmiana ta nastęrcza niemało trudności pszczelarzom w jej pozyskaniu i w odpowiednim przygotowaniu pszczoł do zimowli. Barwa świeżego miodu przypomina ciemny bursztyn z jaśniejszym lub ciemniejszym czerwonym odcieniem. Po krystalizacji przyjmuje konsystencję krupowatą lub masłowatą w zależności od temperatury otoczenia podczas tego procesu. Patoka odznacza się wyjątkową galaretowatą konsystencją, która utrudnia jego pozyskanie. Zapach tej odmiany jest silny, aromatyczny, przypominający woń kwiatu wrzosu. W smaku jest charakterystyczny, mało słodki, lekko gorzki, a nawet cierpki. Smakowo jest bardzo przyjemny, a przez wielu uznawany za najsmaczniejszy. Miód wrzosowy posiada średnią aktywność antybiotyczną i wysoką aktywność enzymatyczną. Zawiera około 70 -75 % cukrów redukujących i sacharozy od 0,5-1,5%, a zawartość kwasów wolnych waha się między 18-38 meq/kg. Z powodu swojej aktywności biologicznej i działania przeciwzapalnego i bakteriobójczego polecany jest na schorzenia nerek i dróg moczowych, w stanach zapalnych jamy ustnej i gardła. Szczególnie jest polecany w profilaktyce przerostu gruczołu krokowego. Znalazł również zastosowanie w leczeniu stanów zapalnych żołądka i jelit. Ten interesujący smakowo miód jest bogatym źródłem biopierwiastków niektórych witamin (A, B2, B6, C, PP). Należy wspomnieć, iż ze względu na swoją konsystencję zawiera nawet do 20-23% wody [Hołderna-Kędzia, 2001f; Okniański, 2006].

Miód wielokwiatowy

Miód ten pozyskiwany jest przez pszczoły z różnych gatunków roślin. Nie sposób więc traktować go jako odmianowy. Generalnie miody wielokwiatowe można podzielić ze względu na porę pozyskania na: wiosenne, letnie, późno letnie i jesienne oraz ze względu na źródło nektaru na: łąkowe, leśne, górskie, polne (z chwastów pól uprawnych). Różnorodność tych miodów jest tak wielka jak liczba pasiek. Są one niepowtarzalne, typowe dla danego miejsca. Barwa tych miodów może być

od jasnokremowej do ciemnoherbacianej. W smaku są bardzo zróżnicowane, od delikatnych do ostrych, lekko piekących. Zróżnicowane są także parametry jakościowe i ilościowe. Zlecany jest on w szeroko pojętej profilaktyce zdrowotnej, zwłaszcza w alergiach wziewnych, wyczerpaniu fizycznym i psychicznym oraz przy przeziębieniach. Do mniej znanych i rzadko spotykanych miódów odmianowych należą: wierzbowy, malinowy i jeżynowy (prawie bezbarwny, o delikatnym aromacie), tymiankowy, kolendrowy (ostrzy aromat swoisty dla tego zioła), ogórecznikowy (bardzo delikatny), szałwiowy, faceliowy, nostrzykowy (z waniliowym aromatem), gorczycowy, ostropestowy, lebiodkowy (silny aromat ziołowy) i z chabru polnego zwany bławatkowym (piękna złocistozielonkawa barwa i wyjątkowy aromat).

Wśród miódów odmianowych w ostatnich latach lokalnie pojawiły się miody z fasoli wielkokwiatowej oraz miód słonecznikowy, a także miód z malwy pensylwańskiej i nawłoci. Ta ostatnia odmiana jest czasami błędnie określana przez konsumentów jako miód cytrynowy z racji swoich walorów smakowych (ponad 40 meq/kg wolnych kwasów). Możemy także spotkać pasieki pozyskujące miód odmianowy z wierzbowki kiprzyicy, klonu czy żmijowca lekarskiego. Ewenementem w skali kraju są miody odmianowe pozyskiwane z plantacji ziół. Do najciekawszych i najoryginalniejszych smakowo należą miód z cząbrku (smak ostry, pieprzowy), tymianku (kwaskowy i wyraźny lekko ostry, ziołowy posmak) fenkułu włoskiego (aromat i smak orzecha włoskiego), serdecznika lekarskiego (subtelny aromat kwiatowy i niewiarygodnie jedwabista konsystencja), naparstnicy, żmijowca (bardzo przyjemny, swoisty kwiatowy aromat) czy majeranku (ziołowy aromat i słonawy posmak). Unikalnymi odmianami są miody ziołowe pozyskiwane z naturalnych siedlisk jak miód z ostrożeń, mięty długolistnej, macierzanki piaskowej czy z nostrzyku lekarskiego oraz z górskich ziół. Do ciekawostek można zaliczyć miody z niektórych warzyw nasiennych lub roślin przemysłowych. Przykładem są miody z kwiatów cebuli nasiennej, pory lub czosnku, a także miód z domieszką nektaru z kwiatów tytoniu (gorzki i ciemny) [Hołderna-Kędzia, 2001g; Okniański, 2006].

Miody spadziowe

Spadz jest przezroczystą słodką cieczą, wydalaną przez mszyce oraz czerwce miodówki. Pojawia się po ciepłych, parnych nocach, najczęściej latem na liściach, igliwiu, zielonych pędach i gałązkach drzew szpilkowych, liściastych oraz drzew i krzewów owocowych. Miód spadziowy jest gęstszy od miódów nektarowych, zawiera więcej związków mineralnych, szczególnie potasu, fosforu, chloru, siarki, wapnia, magnezu i żelaza. W zależności od pożytku ma różne zabarwienie, najczęściej

ciemnobrunatne z odcieniem szarym lub zielonkawym. Miody spadziowe różnią się także smakiem, aromatem, konsystencją i szybkością krystalizacji. Krystalizuje wolno, średnio lub drobnoziarniście. Jest mało słodki o posmaku lekko gorzkawym, o żywicznym, korzennym aromacie. Charakteryzuje się wysoką zdolnością antybiotyczną i bakteriobójczą, ma działanie antyseptyczne, przeciwzapalne i wykrztuśne. Wśród miodów spadziowych rozróżnia się miód ze spadzi iglastej oraz ze spadzi liściastej [Noskowicz-Bieronowa, 2010].

Miód spadziowy ze spadzi iglastej

Jego smak jest słodki, łagodny, o lekko korzennym lub żywicznym aromacie. Barwa miodu jest od szarozielonkawej, poprzez brązową, aż do prawie czarnej. Po skryształowaniu przyjmuje barwę ciemnobrązową. Barwa jest uzależniona od rodzaju wykorzystanego pożytku, miody wiosenne są jaśniejsze od miodów późniejszych. Jest to gęsta ciecz odznaczająca się dużą lepkością i większą gęstością w porównaniu z miodami spadziowymi. Wolno i nierównomiernie krystalizuje, przyjmując postać drobnoziarnistą, a kryształy mogą tworzyć zlepy. Odmiany miodu spadziowego różnią się między sobą szybkością krystalizacji. Czynnikiem sprzyjającym temu procesowi jest trójcukier melecycydoza, który sprawia, że miód szybko krystalizuje. W porównaniu z miodami nektarowymi odznaczają się wyższą zawartością takich grup związków jak: azotowe, mineralne, dekstryny, enzymy, kwasy organiczne, substancje antybiotyczne. Cenną grupę stanowią biopierwiastki, miód spadziowy z drzew iglastych charakteryzuje się wyższą kwasowością niż miody nektarowe. Duża ilość składników biologicznie czynnych warunkuje jego częste wykorzystanie w odżywianiu, profilaktyce i leczeniu [Czerwińska, 2009, Hołderna-Kędzia i Kędzia, 2002].

Miód spadziowy ze spadzi liściastej

Ta odmiana miodu występuje rzadko w Polsce i pochodzi głównie ze spadzi topoli, brzozy i lipy oraz tzw. rosy miodowej, wytwarzanej głównie przez zboża i trawy oraz drzewa owocowe. Odznacza się łagodnym, cierpkawym lub żywicznym posmakiem i lekko korzennym zapachem. Miód ze spadzi liściastej ma barwę od zielonkawoherbacianej do jasnobrązowej, a pozyskana z dębu jest ciemnobrązowa. Po skryształowaniu jest ciemniejszy, na ogół szarobrązowy z odcieniem szarozielonym do brązowego. Podobnie jak miód ze spadzi iglastej jest ceniony z uwagi na wysoką zawartość biopierwiastków, enzymów i kwasów organicznych. Zakres działania jest zbliżony do miodu spadziowego z drzew iglastych. Ponadto znajduje zastosowanie

w leczeniu stawów, układu moczowego, chorób dróg żółciowych, wątroby i jelit [Czerwińska, 2009; Hołderna-Kędzia i Kędzia, 2002].

Podsumowanie

Miód jest bardzo cennym surowcem i produktem spożywczym. Ze względu na jego bogaty skład chemiczny stanowi cenne źródło składników oraz substancji bioaktywnych w diecie człowieka. Różnorodność odmian miódów o zróżnicowanych właściwościach profilaktyczno-leczniczych oraz sensorycznych pozwala konsumentom na odpowiedni dobór tego produktu według własnych potrzeb i upodobań. Natomiast zadaniem pszczelarzy i producentów oraz jednostek działających w ramach urzędowej kontroli żywności jest dbałość i zapewnienie, że najwyższe standardy jakościowe i higieniczne są odpowiednio respektowane, a konsumenci otrzymują produkt bezpieczny i najlepszy jakościowo.

Literatura

1. Czerwińska D. Miodowy miesiąc. Przegląd Gastronomiczny, 2009, 12, 6-7.
2. Hołderna-Kędzia E., Kędzia B. Leki z pasieki. Produkty pszczele w profilaktyce i leczeniu. Wydawnictwo Duszpasterstwa Rolników, Włocławek 2005.
3. Hołderna-Kędzia E., Kędzia B. Miody odmianowe i ich znaczenie lecznicze. Wydawnictwo Duszpasterstwa Rolników, Włocławek 2002.
4. Hołderna-Kędzia E. Charakterystyka miodu akacjowego. Pasieka, 2001c, 5, 8.
5. Hołderna-Kędzia E. Charakterystyka miodu gryczanego. Pasieka, 2001e, 7, 6.
6. Hołderna-Kędzia E. Charakterystyka miodu lipowego. Pasieka, 2001d, 6, 6.
7. Hołderna-Kędzia E. Charakterystyka miodu rzepakowego. Pasieka, 2001b, 4, 7.
8. Hołderna-Kędzia E. Charakterystyka miodu wielokwiatowego. Pasieka, 2001g, 9, 6.
9. Hołderna-Kędzia E. Charakterystyka miodu wrzosowego. Pasieka, 2001f, 8, 10.
10. Hołderna-Kędzia E. Charakterystyka ogólna miódów odmianowych. Pasieka, 2001a, 3, 7-8.
11. Kolanowski W. Szlachecki trunek. Przegląd Gastronomiczny, 2011, 09, 32-33.
12. Noskowicz-Bieronowa H. Co może miód. Agencja Wydawniczo Usługowa „Emilia”, Kraków 2010.
13. Okniański P. Polskie płynne złoto. Miody odmianowe. Pasieka, 2006, 5, 14-17.
14. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3 października 2003 roku w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu. Dz.U. z 2003r., nr 181, poz. 1773, z późniejszymi zmianami.
15. Trzybiński S. Zioła i miody. Pszczelarstwo, 2006, 8, 19.

Rozdział 11

Maria Brzegowy, Agnieszka Filipiak-Florkiewicz

*Katedra Technologii Gastronomicznej i Konsumpcji, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

Kierownik Katedry: Prof. dr hab. inż. Ewa Cieślik

SOJA – SKUTECZNA PROFILAKTYKA CHORÓB PRZEWLEKŁYCH NIEZAKAŻNYCH?

Streszczenie

Nasiona soi są bogatym źródłem składników odżywczych. Badania epidemiologiczne wykazały, że zawarte w nich fitoestrogeny wywierają korzystny wpływ na organizm człowieka. Spożycie produktów sojowych wiąże się m.in. z możliwością zmniejszenia ryzyka rozwoju chorób układu krążenia i łagodzenia u kobiet objawów związanych z okresem okołomenopauzalnym. Potencjalne negatywne skutki nadmiernej konsumpcji soi wciąż pozostają nie do końca poznane.

Słowa kluczowe: soja, fitoestrogeny, choroby serca, nowotwory, zespół metaboliczny.

Soja – klasyfikacja i ogólna charakterystyka

Soja (*Glycine max* L. Merr) należy do grupy roślin jednorocznych z rodziny bobowatych (*Fabaceae*) pochodzących z rejonów Azji Wschodniej, gdzie uprawiana jest od czasów starożytnych [Nowak, 2011]. Jej nasiona stanowią jeden z pięciu produktów roślinnych będących podstawą diety Chińczyków - zaraz obok ryżu, pszenicy, jęczmienia i prosa [Fen-Jin He i in., 2013]. Tradycyjnie spożywa się ją w formie m.in. tofu, tempehu, miso i natto [Fakushima, 2001]. Rosnące zainteresowanie jej uprawą jest związane przede wszystkim z bogatym składem chemicznym, dzięki któremu soja stanowi cenny surowiec pod względem dietetycznym i zdrowotnym (tab. 1). Nasiona zawierają blisko 40% białka, które wśród roślin wyróżnia się bogatym składem aminokwasowym i często uważa się je za substytut białka mleka krowiego w żywieniu człowieka. O wartości biologicznej tego białka decyduje wspomniany wcześniej skład aminokwasowy, który w tym przypadku charakteryzuje się znaczną zawartością aminokwasów egzogennych. Drugim

ważnym składnikiem nasion jest tłuszcz. Jego zawartość wynosi średnio około 18%. Lipidy soi zawierają m.in. niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT), tj. kwas linolowy oraz kwas α -linolenowy [Jaśkiewicz i in., 2010; Nowak, 2011]. Obok tych podstawowych komponentów, szczególną uwagę należy zwrócić również na zawartość składników mineralnych takich jak wapń, fosfor i potas, a także fitoestrogeny, które w znacznym stopniu decydują o wysokiej wartości prozdrowotnej soi i jej przetworów [Nowak, 2011].

Soja jest spożywana w Azji od 5000 lat. Największą jej konsumpcję obserwuje się w niektórych regionach Indii oraz Ameryki Łacińskiej. W krajach zachodnich wskaźnik ten jest znacznie mniejszy, np. w Polsce nie przekracza on średnio 0,3% spożywanej żywności w ciągu dnia [Rogalska-Niedźwiedz, 2000].

Tabela 1. Skład chemiczny różnych nasion soi [Jaśkiewicz, 2010]

Składnik	Zawartość [g/kg]
Sucha masa	915,0-929,0
Białko ogółem	327,0-342,5
Tłuszcz surowy	172,0-181,0
Popiół	50,4-60,1
Ca	2,47-2,64
P	6,40
Mg	2,58-2,83
K	15,67-17,12
Fe	78,09-94,96
Metionina	4,7-5,8
Cysteina	4,1-4,9
Kwasy tłuszczowe	[% sumy FA]
Kwas palmitynowy	11,90-12,05
Kwas stearynowy	4,40-4,73
Kwas oleinowy	22,90-25,43
Kwas linolowy	48,11-48,69
Kwas linolenowy	8,67-10,05

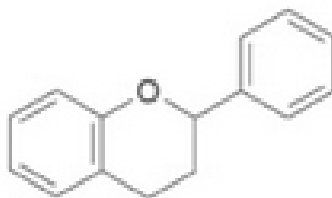
Najważniejszym czynnikiem powodującym ograniczanie spożycia soi, jest stosunkowo duża zawartość w surowcu tzw. substancji anty-odżywczych. Do takich substancji należą m.in. inhibitory proteaz i amylaz, fityniany, hemaglutyniny, czynniki goitrogenne, a także oligosacharydy fermentujące w przewodzie pokarmowym.

Odpowiednia obróbka kulinarna ziaren może zmniejszyć ilość tych substancji, a nawet całkowicie wyeliminować je z gotowej potrawy. Technikami, które przynoszą najlepsze rezultaty są te, który wykorzystują wysoką temperaturę, np. moczenie w gorącej wodzie czy gotowanie [Filipiak-Florkiewicz i in., 2011; Nowak, 2011].

Fitoestrogeny – budowa, klasyfikacja, występowanie

Budowa i klasyfikacja

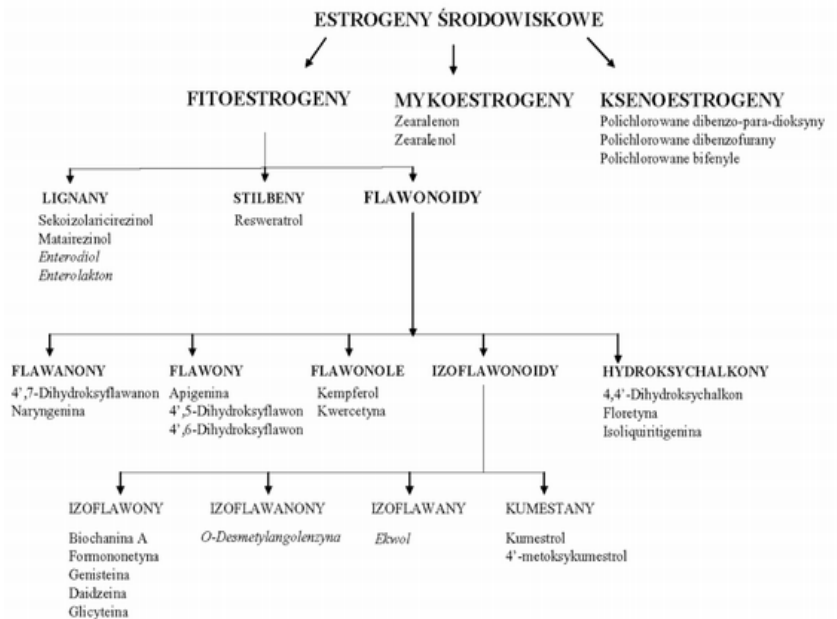
Fitoestrogeny należą do grupy izoflawonoidów, stanowiących pochodne flawonoidów, których obecność stwierdza się w warzywach i owocach, jak również produktach z pełnego ziarna powszechnie spożywanych przez ludzi [Nowak, 2011; Sirotkin i in., 2014]. Budową oraz pełnionymi funkcjami zbliżone są do estrogenów naturalnych. Ich szkielet tworzą dwa pierścienie benzenowe połączone łańcuchem trójwęglowym, który u większości izoflawonoidów tworzy trzeci pierścień (rys. 1) [Nowak, 2011].



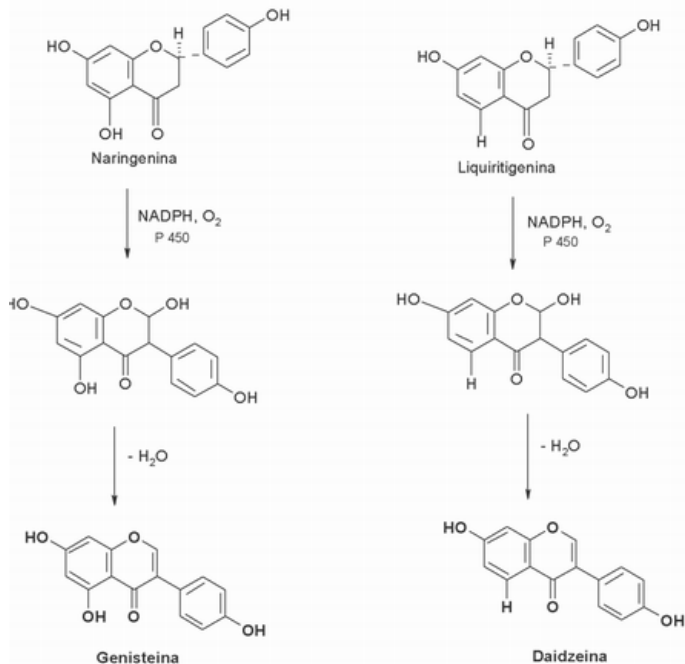
Rysunek 1. Ogólny wzór izoflawonoidów [Nowak, 2011]

Fitoestrogeny pełnią w roślinach funkcje: grzybobójcze, antyutleniające i budulcowe. Mogą one również stanowić barwnik kwiatów i chronić roślinę przed działaniem promieniowania UV. Wyróżnia się trzy podstawowe klasy fitoestrogenów: lignany, stilbeny i flawonoidy (rys. 2) [Kraszewska i in., 2007].

W roślinach, izoflawonoidy powstają na drodze biosyntezy flawonoidów. Dwa podstawowe izoflawony sojowe - genisteina i daidzeina - pośrednio wywodzą się odpowiednio: z naringeniny i z liquiritigeniny (rys. 3). Genisteina i daidzeina występują w soi w postaci β -D-glikozydów, tj. biologicznie nieaktywnej genistyny i daizyny, które dopiero w jelitach hydrolizują do aktywnych biologicznie aglikonów [Nowak, 2011].



Rysunek 2. Klasyfikacja estrogenów środowiskowych [Kraszewska i in., 2007]



Rysunek 3. Enzymatyczne powstawanie izoflawonoidów z flawanonów [Nowak, 2011]

Występowanie w produktach spożywczych

Jak już wcześniej wspomniano, soja oraz jej przetwory stanowią jedno z najlepszych źródeł fitoestrogenów. Analizy chemiczne związków w niej zawartych wykazały obecność zwłaszcza dwóch podstawowych: genisteiny i dadzeiny. Ich zawartość zmienia się zwykle wraz ze stopniem przetworzenia surowca, zatem największą ilość fitoestrogenów będzie zawierała mąka sojowa oraz ziarno soi, a najmniej napoje sojowe, makarony i sery typu Mozzarella (tab. 2) [Kwiatkowska, 2007].

Tabela 2. Zawartość izoflawonów w przykładowych produktach spożywczych z nasionami soi [Kwiatkowska 2007]

Rodzaj produktu sojowego	Ogólna zawartość izoflawonów (mg/100 g)
Mąka sojowa pełnotłusta	177,89
Ziarno soi	128,34
Natto	58,93
Miso	42,55
Kiełki sojowe	40,71
Tofu świeże przygotowywane z siarczanem wapnia	23,61
Mleko sojowe	9,65
Makaron sojowy	8,50
Ser sojowy Mozzarella	7,70

Najwyższe spożycie izoflawonów odnotowuje się w krajach azjatyckich i szacuje na 20 do 200 mg dziennie. W Japonii – kształtuje się ono na poziomie od 23 do 200 mg/dzień. Dzielne spożycie w Korei wynosi średnio 14,99 mg, z czego 94% pokrywane jest wraz z samą soją i trzema tradycyjnymi jej produktami: tofu, pastą sojową i kiełkami sojowymi. Dla porównania: Japończycy, którzy wyemigrowali do USA spożywają już tylko 10 mg izoflawonów/dziennie, co związane jest zapewne z faktem, że w krajach zachodnich podstawę diety stanowią produkty węglowodanowe i mięso, a znacznie rzadziej produkty strączkowe, w tym soja [Kwiatkowska, 2007].

Fitoestrogeny – znaczenie w profilaktyce chorób przewlekłych niezakaźnych

Wiele badań sugeruje, że dieta obfitująca w produkty sojowe związana jest z ich korzystnym wpływem na zdrowie, głównie ze względu na zawartość fitoestrogenów, a zwłaszcza genisteiny i daidzeiny [Keinan-Boker i in., 2002]. Wymienione izoflawony wykazują m.in. działanie ochronne w stosunku do mięśnia sercowego i kości. Przypuszcza się również, że poprawiają pracę układu odpornościowego, jak również posiadają zdolność obniżenia ryzyka rozwoju wielu chorób nowotworowych.

Do najważniejszych funkcji pełnionych przez fitoestrogeny w organizmie należy:

- hamowanie onkogenów,
- hamowanie karcinogenezy chemicznej,
- działanie estrogenowe,
- działanie przeciwnowotworowe,
- działanie przeciwutleniające,
- działanie antymutagenne [Kwiatkowska 2007].

Wpływ fitoestrogenów na łagodzenie objawów menopauzy

Uważa się, że fitoestrogeny, a zwłaszcza genisteina i daidzeina odgrywają ważną rolę w łagodzeniu objawów przekwitania. Literatura tłumaczy ten fakt ich dużym podobieństwem do naturalnych estrogenów, które pełnią ważną rolę w zachowaniu zdrowia kobiety, zwłaszcza w okresie menopauzalnym, kiedy to endogennych estrogenów jest zauważalnie mniej [Rotsztejn, 2005]. Ich niedobór w tym czasie może być przyczyną uciążliwych uderzeń gorąca, ale może także stać się przyczyną ubytku masy kostnej i zwiększonego ryzyka chorób sercowo-naczyniowych. W przeprowadzonych przez Guthrie i in. [2000] badaniach, kobietom w wieku od 51-62 lat podawano izoflawonoidy pochodzenia sojowego w dwóch dawkach: jedna grupa kobiet spożywała je w ilości średnio 17mg/dzień, druga – 40mg dziennie. Porównując obydwie grupy stwierdzono, że kobiety otrzymujące większą dawkę izoflawonoidów cechowała większa gęstość mineralna kości, mniejsza masa ciała, a także rzadziej występujące negatywne odczucia związane z okresem okołomenopauzalnym [Guthrie, 2000].

W przypadku kobiet odczuwających pierwsze objawy związane z okresem menopauzalnym zaleca się aby ich spożycie mieściło się w zakresie 40-100 mg aglikonów dziennie, zaś w przypadku kuracji mającej na celu poprawić gęstość mineralną

kości – od 60 do 100 mg aglikonów na dzień. Aby takie ilości były bezpieczne dla organizmu, w obydwu sytuacjach nie zaleca się już równoczesnej konsumpcji białka sojowego [Brouns, 2002].

Znaczenie fitoestrogenów w profilaktyce chorób układu krążenia

Długoterminowe spożywanie produktów sojowych wiąże się również z redukcją ryzyka chorób sercowo-naczyniowych. Przyczyny tego zjawiska doszukuje się w zmianie metabolizmu lipoprotein (redukcji frakcji LDL i VLDL oraz wzrostem frakcji HDL), co w rezultacie miałyby poprawić wzajemne proporcje lipidów we krwi, a tym samym zmniejszyć ryzyko rozwinięcia się chorób układu krążenia [Nowak, 2011]. Inne możliwe działanie to redukcja proliferacji mięśni gładkich w komórkach naczyń, redukcja agregacji płytek krwi, szybsza regeneracja naczyń krwionośnych oraz łączenie się z receptorami estrogenu [Brouns, 2002]. Korzystnie na profil lipidowy wpływa również obecność w produktach sojowych niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT), które mogą powodować obniżenie stężenia cholesterolu całkowitego we krwi oraz frakcji LDL i VLDL [Nowak, 2011]. W profilaktyce chorób układu krążenia, w tym miażdżycy, istotną rolę odgrywa również białko sojowe. W przeprowadzonym przez Hermansena i in. [2001] badaniu wśród chorych cierpiących na cukrzycę typu 2 wykazano bowiem, że spożycie tych białek poprawia profil lipidowy krwi. W badaniu trwającym 6 tygodni, pierwszej grupie chorych zaproponowano dietę zawierającą preparat białka sojowego w ilości 50g/dzień, druga grupa pacjentów otrzymywała placebo zawierające 50g/dzień kazeiny. W pierwszej grupie zaobserwowano zmniejszenie stężenia cholesterolu frakcji LDL o 10%, wskaźnika LDL/HDL o 12% i triglicerydów o 22%, z kolei stężenie frakcji HDL pozostało bez zmian [Hermansen, 2001].

Wpływ fitoestrogenów na rozwój nowotworów

Liczne badania epidemiologiczne wykazały, że pomiędzy spożywaniem diety bogatej w produkty sojowe, a zmniejszoną zachorowalnością na niektóre nowotwory również istnieje pewna ścisła zależność. W populacjach w których panuje zwyczaj spożywania potraw zawierających soję i jej przetwory ludność rzadziej zapada na nowotwory. Przykładem mogą być wspomniane na początku kraje azjatyckie i skala ryzyka zachorowania tamtejszych kobiet na nowotwór piersi. Na podstawie pomiaru genisteiny w płynach ustrojowych różnych grup kontrolnych sformułowano wniosek, że w populacjach azjatyckich obserwuje się wielokrotnie wyższe stężenie genisteiny we krwi (od 7 do nawet 110 razy), aniżeli wśród populacji zamieszkujących kraje

zachodnie [Kwiatkowska, 2007]. Dostępne dane epidemiologiczne dowodzą, że przykładowo rak piersi występuje nawet czterokrotnie rzadziej u kobiet azjatyckich niż mieszkanki krajów zachodnich, co oczywiście może mieć również podłoże genetyczne. Jednakże zaobserwowano, że czynniki żywieniowe odgrywają tu znaczną rolę, ponieważ kobiety, które wyjechały z Azji do USA, nie były już tak odporne na rozwój nowotworów, jak te zamieszkujące Azję [Kwiatkowska, 2007]. Dodatkowo stwierdzono, że obok diety bogatej w białko sojowe, równie ważne dla profilaktyki nowotworów jest zmniejszenie ilości spożywanego białka zwierzęcego na korzyść roślinnego. Już od lat 90-tych ubiegłego wieku wiadomo bowiem, że wzrost ryzyka rozwoju raka piersi wiąże się także z dużym spożyciem przez kobiety m.in. mięsa i jego przetworów [Lee i in., 1991].

Zdolność diety bogatej w produkty sojowe do hamowania procesu kancerogenezy wykazano również na modelach zwierzęcych [Sarkar i in., 2003]. Efekt ten tłumaczy się przede wszystkim obecnością w soi wspomnianej genisteiny, która hamuje aktywność kinazy tyrozynowej odpowiedzialnej za podział komórkowy m.in. w komórkach nowotworowych [Wyk i in., 2004]. Genisteina, podobnie jak inne polifenole, jest również bardzo dobrym przeciwutleniaczem, zatem chroni organizm przed negatywnym wpływem wolnych rodników. Badania z ostatnich lat wykazały także, że genisteina jest w stanie hamować powstawanie nowych naczyń krwionośnych (angiogeneza) odgrywających znaczącą rolę w rozwoju nowotworów. Uniemożliwiając ich powstawanie, genisteina doprowadza zatem do śmierci komórek nowotworowych z powodu braku tlenu i substancji odżywczych [Cassidy, 2003; Sarkar i in., 2003].

Wpływ fitoestrogenów na układ kostny

Wraz z wiekiem zmniejsza się gęstość mineralna kości (ang. *bone mineral density*, BMD), co może stać się przyczyną rozwoju m.in. osteoporozy oraz niebezpiecznych i bolesnych urazów. Przypuszcza się, że dieta bogata w soję i jej przetwory może być czynnikiem redukującym to ryzyko, m.in. u kobiet w okresie menopauzalnym [Kanadys i in., 2007]. Zdolność ta wynika m.in. z podobieństw działania fitoestrogenów, a zwłaszcza izoflawonu genisteiny do estrogenów ludzkich, a tym samym możliwością przeciwdziałania resorpcji tkanki kostnej. Izoflawony mają zdolność do hamowania działania osteoklastów i pobudzania osteoblastów [Cassidy, 2003].

Według Pottera i in. [1998] spożycie izoflawonów rzędu 90 mg dziennie zmniejszało utratę kości w odcinku lędźwiowym. W późniejszym okresie wnioski te potwierdził również Atkinson i in., [2001], który dowiódł, że wyższe spożycie izoflawonów rzędu 56 mg, 90 mg i więcej, przez sześć miesięcy, powodowało

zwiększenie mineralizacji kości o 2,4%, a także zwiększenie gęstości kości o 2,2% w odcinku lędźwiowym kręgosłupa [Atkinson, 2001]. Z kolei według Branca i in. [2005] korzystny efekt dla układu kostnego wywierało już 60-100 mg aglikonów na dzień przez okres co najmniej 6-12 miesięcy [Branca, 2005].

Fitoestrogeny, a zespół metaboliczny

Zespół metaboliczny związany z otyłością i cukrzycą typu 2 jest poważnym problemem zdrowia publicznego na całym świecie. Wykazano, że izoflawon genisteina może chronić przed otyłością, m.in. hamując namnażanie się adipocytów, zapobiegając stresowi oksydacyjnemu oraz chroniąc komórki beta trzustki [Behloul i in., 2013]. Ponadto, izoflawony mogą zwiększać stężenie frakcji HDL cholesterolu, zmniejszać LDL, zwiększać beztłuszczową masę ciała i zmniejszać akumulację tłuszczu [Cave i in., 2007].

Skuteczność i bezpieczeństwo spożywania fito estrogenów w kontekście aktualnych badań

W piśmiennictwie światowym dostępne są także prace przedstawiające wnioski, które zdają się przeczyć wszystkim dotychczasowo wysuniętym teoriom jakoby produkty sojowe będące źródłem fitoestrogenów miały zapobiegać rozwojowi niektórych chorób. Zarzuty jakie stawia się autorom badań sprzed kilku lat dotyczą przede wszystkim krótkiego czasu ich trwania, zbyt małej ilości obserwacji i prób kontrolnych. Niektórzy autorzy podkreślają również fakt zbyt częstego i dosłownego ekstrapolowania wniosków wysnutych na podstawie obserwacji mieszkańców Azji na rasę białą. Ta bowiem nie miała historycznego kontaktu z soją i produktami sojowymi, zatem pozytywne korzyści osiągnane w przypadku spożycia produktów sojowych przez Azjatów nie są już tak oczywiste w odniesieniu do mieszkańców przykładowo Europy czy Stanów Zjednoczonych [Sergei, 2014]. Pod wątpliwość stawia się również zastępowanie terapii hormonalnej fitoestrogenami w okresie menopauzy. Odnotowano bowiem przypadki działań niepożądanych i interakcji z lekami [Haimov-Kochman i in., 2008]. Według szeregu badań istotne skutki biologiczne są zatem niewystarczająco potwierdzone lub nie występują wcale [Baber, 2010; Gold i in., 2013]. W przypadku mieszanek mlekozastępczych do produkcji których wykorzystuje się białko sojowe, pojawiają się obawy związane z jednoczesnym występowaniem u dziecka alergii na białko krowie i sojowe. U pacjentów u których stwierdza się alergię na białko sojowe mogą wystąpić bowiem ostre objawy w ciągu kilku godzin od spożycia soi takie jak: pokrzywka, wymioty, biegunka, a nawet wstrząs anafilaktyczny [ESPGHAN, 2006].

Oczywiste wydaje się jednak, że pacjenci leczeni w ramach konkretnej terapii farmakologicznej muszą zwrócić szczególną uwagę na swoją dietę i ewentualne niekorzystne współdziałanie pewnych produktów z przyjmowanymi lekami, nie tylko w odniesieniu do soi. Również nagłe zmiany diety, wprowadzenie nowości lub wyeliminowanie jakiś produktów bez konsultacji lekarskiej mogą nie przynieść pożądaných efektów leczenia. Tylko urozmaicona i odpowiednio zbilansowana, indywidualnie dopasowana do każdej jednostki chorobowej dieta zapewni korzyści zdrowotne, bez ryzyka nadmiaru lub niedoboru składników odżywczych.

Literatura

1. Atkinson SA., Ward WE. Clinical nutrition: 2. The role of nutrition in the prevention and treatment of adult osteoporosis, Canadian Medical Association, 2001, 165 (11), 1511-1514.
2. Baber R. Phytoestrogens and post reproductive health. *Maturitas*, 2010, 66(4), 344-349.
3. Barnes S. Phytoestrogens and osteoporosis: what is a safe dose? *British Journal of Nutrition*, 2003, 39, 101-108.
4. Behloul N., Wu G. Genistein: A promising therapeutic agent for obesity and diabetes treatment, *European Journal of Pharmacology*, 2013, 698, 31-38.
5. Branca, F., Lorenzetti, S., Health effects of phytoestrogens, *Forum of Nutrition*, 2005, 57, 100–111.
6. Brouns F. Soya isoflavones: a new and promising ingredient for the health food sector. *Food Research International*, 2002, 35, 18–193.
7. Cassidy A. Potential risk and benefits of phytoestrogen-rich diets. *International Journal for Vitamin Nutrition Research*, 2003, 73 (2), 120-126.
8. Cave N.J., Backus R.C., Marks S.L., Klasing K.C. Oestradiol, but not genistein, inhibits the rise in food intake following gonadectomy in cats, but genistein is associated with an increase in lean body mass. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 2007, 91, 400-410.
9. ESPGHAN Committee on Nutrition: Agostoni C., Axellson I., Goulet O., Koletzko B., Michaelsen K.F. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 2006, 42, 352-361.
10. Fen-Jin He, Jin-Qiang Chen. Consumption of soybean, soy foods, soy isoflavones and Breast cancer incidence: Differences between Chinese women and women in Western countries and possible mechanisms. *Food Science and Human Wellness*, 2013, 2, 146-161.

11. Filipiak-Florkiewicz A., Florkiewicz A., Cieslik E., Walkowska I., Walczycka M., Leszczynska T., Kapusta-Duch J. Effects of various hydrothermal treatments on selected nutrients in legume seeds. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2011, 61, 3, 181-186.
12. Fukushima D. Recent progress in research and technology on soybeans. *Food Science and Technology Research*, 2001, 7, 8–16.
13. Gold EB., Leung K., Crawford SL., Huang MH., Waetjen LE., Greendale GA. Phytoestrogen and fiber intakes in relation to incident vasomotor symptoms: results from the Study of Women's Health Across the Nation. *Menopause*, 2013, 20 (3), 305-314.
14. Guthrie J., Ball M., Murkies A., Dennerstein L. Dietary phytoestrogen intake in mid-life Australian-born women: relationship to health variables. *Climacteric*, 2000, 3, 250-261.
15. Haimov-Kochman R., Brzezinski A., Hochner-Celnikier D. Herbal remedies for menopausal symptoms: are we cautious enough? *European Journal of Contraception and Reproductive Health Care*, 2008, 13(2), 133–137.
16. Hermansen K., Søndergaard M., Høie L., Carstensen M., Brock B. Beneficial effects of a soy-based dietary supplement on lipid levels and cardiovascular risk markers in type 2 diabetic subjects. *Diabetes Care*, 2001, 24 (2), 228-233.
17. Jaśkiewicz T., Sagan A., Masłowski A. Wpływ czasu autoklawowania nasion krajowych odmian soi na zawartość lizyny reaktywnej. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2010, 4 (71), 73-80.
18. Kanadys W., Oleszczuk J. Izoflawony a utrata masy kostnej u kobiet w okresie pomenopauzalnym. I. Wpływ produktów i preparatów z soi na metabolizm kostny. *Postępy Fitoterapii*, 2007, 3, 136-144.
19. Kraszewska O., Nynca A., Kamińska B., Ciereszko R. Fitoestrogeny. I. Występowanie, metabolizm i znaczenie biologiczne u samic. *Postępy biologii komórki*, 2007, 34, 1, 189-205.
20. Kwiatkowska E. Fitoestrogeny sojowe w profilaktyce chorób cywilizacyjnych. *Postępy Fitoterapii*, 2007, 4, 207-211.
21. Keinan-Boker L., Peeters PHM., Mulligan AA., Navarro C., Slimani N. i inni. Soy product consumption In 10 European countries: the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC) study. *Public Health Nutrition*, 2002, 5 (6B), 1217-1226.
22. Lee HP., Gourley L., Duffy SW., Esteve J., Lee J., Day NE. Dietary effects on breast-cancer risk In Singapore. *The Lancet*, 1991, 18, 337 (8751), 1197-2000.

23. Nowak A. Nasiona soi zwyczajnej - cenny surowiec dietetyczny i leczniczy. Kosmos. Problemy nauk biologicznych, 2011, 1-2 (290-291), 179-187.
24. Potter S.M, Baum J.A., Teng H., Stillman R. J., Shay N. F., Erdman J. W. Jr. Soya protein and isoflavones: their effect on blood lipids and bone density in postmenopausal woman. The American Journal of Clinical Nutrition, 1998, 68, 6, 1375S-1379S.
25. Rogalska-Niedźwiedź M. Białko sojowe. Debata, 2000, 2, 120-132.
26. Rotsztejn H. Znaczenie fitoestrogenów w świetle obecnej wiedzy. Przegląd menopauzalny, 2005, 4, 4-50.
27. Sarkar, F.H., Li Y. Soy isoflavones and cancer prevention. Cancer Invest, 2003, 21, 744–757.
28. Sergei V. Jargin. Soy and phytoestrogens: possible side effects German Medical Science, 2014, DOI: 10.3205/000203.
29. Sirotkin A.V., Harrath A.H. Phytoestrogens and their effects. European Journal of Pharmacology, 2014, 741, 230-236.
30. Wyk B., Wink M. Rośliny w porządku alfabetycznym, Rośliny lecznicze świata, MedPharm Polska, 2004, 159.

Rozdział 12

Maja Dymińska, Agnieszka Filipiak-Florkiewicz

*Katedra Technologii Gastronomicznej i Konsumpcji, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

Kierownik Katedry: Prof. dr hab. inż. Ewa Cieślik

ZALECENIA I WIELKOŚĆ SPOŻYCIA JAJ W POLSCE

Streszczenie

Jaja są doskonałym źródłem łatwo przyswajalnego białka, kwasów tłuszczowych, witamin i składników mineralnych niezbędnych w prawidłowym żywieniu. Spożycie jednego jaja pokrywa w około 25 % zapotrzebowania dorosłego człowieka na pełnowartościowe białko. Ocena jaj w żywieniu człowieka jest zazwyczaj zdominowana przez wysoką zawartość w nich cholesterolu a w konsekwencji obawą o podwyższanie stężenie cholesterolu w surowicy krwi. Na zalecenia dietetyczne wpływały przez stulecia zarówno zmiany w zakresie ochrony zdrowia, jak i postępy w nauce o żywieniu. Badania naukowe z ostatnich lat wskazują, że spożywanie jaj może wręcz zmniejszać ryzyko wystąpienia wielu chorób. Skład chemiczny jaj można bowiem stosunkowo łatwo zmieniać i uzupełnić w składniki korzystnie oddziałujące na organizm człowieka. Opierając się na licznych badaniach i obserwacjach American Heart Association - stowarzyszenie medyczne promujące zdrowy styl życia, nie wymienia już jaj wśród żywności, której należy unikać, lub którą powinno się ograniczać w codziennej diecie.

Słowa kluczowe: jaja kurze, spożycie, żywność funkcjonalna.

Charakterystyka jaj kurzych

W przeciwieństwie do ssaków, zarodki ptaków nie są karmione przez matkę w czasie ich rozwoju i nie mają możliwości eliminacji produktów przemiany materii [Huopalahti i in., 2007]. W związku z tym, jajo dostarcza niezbędnych składników odżywczych, które są bardzo dobrze metabolizowane przez zarodek kurzy. Jajo jest doskonałym źródłem łatwo przyswajalnych białek, kwasów tłuszczowych, witamin,

i składników mineralnych [Song i Kerver, 2000], które są niezbędne w prawidłowym żywieniu (tab.1). Wartość biologiczna białek jaj jest wyższa od białek mleka [Ayim-Akonor i Akonor, 2014]. Jajo składa się w 58 % z białka, w 30 % z żółtka, w 11 % ze skorupy i w 1% z błon podskorupowych. Białko jaja kurzego zawiera blisko 88 % wody, 10,5 % białek, 1 % węglowodanów i 0,5 % związków mineralnych. Pod względem żywieniowym zasobniejsze w składniki odżywcze jest żółto jaja (tab. 1). Poza wysoką wartością żywieniową, jajo kurze jest składnikiem strukturotwórczym, powszechnie wykorzystywanym w wielu produktach spożywczych, takich jak majonezy, sosy do sałatek, ciasta, makarony, kremy itp. [Ayim-Akonor i Akonor, 2014].

Tabela 1. Przeciętna zawartość składników odżywczych w 100g części jadalnych jaja

Nazwa produktu	Woda g	Białko g	Tłuszcz g	Ca mg	P mg	Fe mg	Wit. A	Wit. B ₁	Wit. B ₂	Wit. PP
Jajo całe	76,2	12,5	9,7	47	204	2,2	272	0,064	0,542	0,06
Białko	87,4	10,9	0,2	6	17	0,2	0	0,006	0,429	0,07
Żółtko	54,5	15,5	28,2	147	587	7,2	886	0,173	0,810	0,03

Opracowanie własne na podstawie: Flis i Konaszewska [2009], Przybylski [2012]

Wartość odżywcza jaj

Białko jaja kurzego składa się z około 15 białkowych składników, różnych pod względem budowy, funkcji i znaczenia. Spożycie jednego jaja pokrywa w około 25 % zapotrzebowanie dorosłego człowieka na pełnowartościowe białko. Przez wiele lat białko jaja było międzynarodowym wzorcem żywieniowej wartości białka ze względu na skład i proporcję zawartych w nim aminokwasów (FAO/WHO). Białko jaja jest łatwo trawione zarówno przez dzieci, jak i osoby starsze. W diecie kobiet ciąży ciężarnych jaja są źródłem pełnowartościowego białka. Białko jaja wykazuje działanie bakteriobójcze lub bakteriostatyczne dzięki zawartym w nich składnikom takim jak lizozym, konalbumina i awidyna oraz inhibitorów różnych enzymów [Kritchevsky i Kritchevsky, 2000]. Żółtko jaj jest szczególnie cennym źródłem składników odżywczych dla człowieka. Zawiera łatwo przyswajalne tłuszcze (32,6%), w tym lipoproteiny, fosfolipidy, triacyloglicerole (trójglicerydy) i cholesterol [Faitarone, 2013]. Ponadto zawiera znaczne ilości białka – 16,6%. W mniejszym stopniu występują węglowodany – 1%, związki mineralne – 1%, enzymy, barwniki i witaminy. Ocena jaj w żywieniu człowieka jest zazwyczaj zdominowana przez wysoką zawartość cholesterolu a w konsekwencji obawy o zwiększanie jego stężenia w surowicy krwi [Huopalahti i in., 2007]. Ilość cholesterolu

w jajach i jego znaczenie w całkowitej absorpcji tego składnika w organizmie człowieka jest nadal przedmiotem wielu badań.. Powszechnie wiadomo, że wysokie stężenie cholesterolu LDL w surowicy krwi zwiększa ryzyko wystąpienia zdarzeń sercowo-naczyniowych. Ponadto udowodniono, że obniżenie stężenia lipoprotein o niskiej gęstości może istotnie zmniejszyć ryzyko wystąpienia choroby wieńcowej i udarów oraz śmiertelność z ich powodu. Chociaż dieta, w niektórych przypadkach, ma istotny wpływ na stężenie cholesterolu we krwi, cholesterol przyjmowany z pożywieniem prawdopodobnie w niewielkim stopniu warunkuje poziom LDL w surowicy. Z drugiej strony, cholesterol zawarty w pokarmach może przyspieszyć utlenianie LDL i zwiększyć poposiłkową lipemię (zaburzenie stężenia lipoprotein we krwi) [Rong i in., 2013].

Zalecenia żywieniowe dotyczące spożycia jaj

Na zalecenia dietetyczne wpływały przez stulecia zarówno zmiany w zakresie ochrony zdrowia, jak i postępy w nauce o żywieniu. Ewolucję zaleceń żywieniowych zaobserwowano w Stanach Zjednoczonych w XX wieku. W tym okresie znacznie wydłużyła się średnia życia. W roku 1900 długość życia wynosiła tylko 49,2 lata, podczas gdy sto lat później było to już 76,9 lat . W tym czasie, jako główne przyczyny śmierci podawano choroby zakaźne i choroby przewlekłe. Problem, zwłaszcza w czasie II wojny światowej i po jej zakończeniu, stanowiły niedobory żywieniowe. Wczesne wytyczne z tego okresu podkreślają, że istotą właściwego odżywiania jest zachowanie równowagi składników pokarmowych w diecie. Po II wojnie światowej środowisko naukowe musiało zmierzyć się z narastającymi problemami zdrowotnymi, zwłaszcza chorobami serca. Przeprowadzane wówczas badania takie jak Seven Countries Study wykazały, że stężenie cholesterolu w surowicy związane jest z występowaniem choroby wieńcowej. W latach 60-tych potwierdzono rolę cholesterolu w procesie miażdżycowym. W związku z powyższym, w roku 1961 American Heart Association (AHA) zaleciło zmniejszenie całkowitej zawartości tłuszczu, nasyconych kwasów tłuszczowych i cholesterolu, a zwiększenie spożycia wielonienasyconych kwasów tłuszczowych [Kritchevsky, 2004].

Zdaniem niektórych naukowców istnieje wiele powodów, aby wyeliminować z diety jaja [De Reu i in., 2006]. Badania wskazują, że u osób spożywających duże ilości jaj zwiększone jest ryzyko chorób układu krążenia o 19%, a u osób chorych na cukrzycę nawet o 83%. Konsumpcja jaj może powodować choroby serca i układu krążenia, także cukrzycę, a nawet raka. Zagrożeniem dla zdrowia mogą być zanieczyszczenia mikrobiologiczne. Porowate i kruche skorupki jaj są często zanieczyszczone bakteriami *Salmonella*, najczęstsza przyczyną zatrucia pokarmowych. Physicians' Health Study I,

podaje, że osoby, które spożywały siedem lub więcej jaj tygodniowo miały prawie o 25% większe ryzyko zgonu niż ci z najniższym wskaźnikiem konsumpcji jaj. Ponadto konsumpcja jaj zwiększa ryzyko cukrzycy ciężawej. Według badań opublikowanych przez *American Journal of Epidemiology* kobiety, które spożywały duże ilości jaj były aż o 77% bardziej narażone na cukrzycę [Zhang i in., 2011]. Związek między ilością jaj a rozwojem cukrzycy może być spowodowany obecnością w nich cholesterolu lub dietą o wysokiej zawartości tłuszczu. W jednym z badań wykazano, że ludzie, którzy spożywają zaledwie 1,5 jajka tygodniowo są prawie pięć razy bardziej narażeni na ryzyko raka jelita grubego, w porównaniu z tymi, którzy spożywają mniej niż 11 jaj rocznie. Analizując dane z 34 krajów, Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) znalazła dowody, że jedzenie jaj jest związane z rakiem okrężnicy i odbytnicy. Badania opublikowane w *International Urology and Nephrology* sugerują, że nawet umiarkowane spożycie jaj może potrójnie zwiększyć ryzyko zachorowania na raka pęcherza moczowego. W 2011 roku, przeprowadzone na Uniwersytecie Harvarda badania finansowane przez *National Institutes of Health* dowiodły, że jedzenie jaj jest związane z rozwojem raka prostaty. U mężczyzn spożywających 2,5 jaja tygodniowo, wzrosło ryzyko śmiertelnej postaci raka prostaty o 81%, w porównaniu z mężczyznami, którzy spożywali mniej niż pół jajka na tydzień [Richman i in., 2011].

Wielu konsumentów zastanawia się, czy spożycie większej liczby jaj kurzych stwarza ryzyko dla ich zdrowia. Obawy pojawiły się już w latach 70-tych, na skutek rozpowszechniania przez *American Heart Association* oświadczenia o charakterze rekomendacji żywieniowej, że tygodniowo nie należy spożywać więcej niż 3 jaja. W 1970 roku *Inter-Society Commission for Heart Disease Resources* podało do wiadomości, że: "Spożycie dwóch jaj dziennie ... poważnie utrudnia programy żywieniowe, mające na celu zmniejszenie stężenia cholesterolu w surowicy..." [Kritchevsky, 2004]. Forsowano wówczas opinię, że cholesterol w diecie wpływa na jego podwyższoną zawartość we krwi. Misją społeczną AHA, jako stowarzyszenia medycznego, było i jest dbanie o zdrowy styl życia, ograniczający choroby układu sercowo-naczyniowego i przypadki zawałów. Stowarzyszenie to, zrzeszające głównie autorytety medyczne, zrewidowało po kilkudziesięciu latach podejście do konsumpcji jaj przedstawianych jako źródło cholesterolu, tłuszczu i kalorii [Kritchevsky i Kritchevsky, 2000]. W oficjalnych oświadczeniach AHA nie wymienia już jaj wśród żywności, której należy unikać lub którą powinno się ograniczać w codziennej diecie oraz nie traktuje ich jako czynnika wzrostu ryzyka chorób serca i układu naczyniowego [Appel i in., 2006; Mc Namara, 2000; Mc Namara, 2010]. Aby uniknąć wzrostu stężenia LDL we krwi oraz zmniejszyć ryzyko wystąpienia chorób naczyniowych *American Heart Association* zaleca spożywanie nie więcej niż 300 mg

cholesterolu w całej diecie lub nie więcej niż 1 jajko dziennie [Huopalahti i in., 2007]. Wprawdzie jaja są głównym źródłem cholesterolu pobieranego z pokarmem ale również są niedrogim i niskokalorycznym źródłem białka i nienasyconych kwasów tłuszczowych, witamin i składników mineralnych, przy stosowaniu diety niskowęglowodanowej. Cholesterol w nich zawarty może spowodować wzrost stężenia HDL w krwi, zmniejszając ryzyko wystąpienia chorób naczyniowych. Wiele prac wskazuje, że cholesterol pochodzący z jaj nie ma negatywnego wpływu na stężenie cholesterolu w surowicy krwi [cyt. za Huopalahti i in., 2007] oraz, że nie ma istotnego związku między spożyciem cholesterolu zawartego w jajach a częstością występowania wieńcowej choroby serca. Zdaniem niektórych autorów, zwiększone ryzyko chorób serca związane z bardzo wysokim stężeniem cholesterolu, może wynikać z niedoboru różnych składników odżywczych (witamin przeciwutleniających i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych), spowodowanych dietą bogatą w produkty pochodzenia zwierzęcego. Próbowano zatem podważyć kwestię negatywnego wpływu cholesterolu zawartego w jajach na zdrowie człowieka, a tym samym zwiększyć popularność i częstotliwość występowania jaj w diecie [Huopalahti i in., 2007]. Wyniki badań naukowych prowadzonych przez ostatnie 50 lat w Japonii, USA, Kanadzie i w Europie zmieniły poglądy w kwestii ilości spożywanych jaj [Froning, 2006; Nakamura, 1994]. Średniej wielkości jajo kurze zawiera około 200 - 215 mg cholesterolu w żółtku. Zastosowanie metod hodowlanych i biologicznych lub zmiana żywienia kur pozwala zmniejszyć jego zawartość w jajach o ok. 25 - 30 % [Kovac-Nolan, 2005; Seuss-Baum, 2007]. Do ras kur znoszących jaja o mniejszej zawartości cholesterolu (rzędu 150 mg), należy hodowana w Polsce Zielononóżka kuropatwana. Z drugiej jednak strony zmniejszanie zawartości cholesterolu w jajach znacznie ogranicza wylęgowość jaj, co świadczy o istotnej biologicznej roli cholesterolu w tworzeniu nowego życia [Botsoglou, 1998]. Z zapłodnionego jaja w ciągu 18 - 21 dni wykluwa się pisklę w pełni zdolne do samodzielnego życia. Oznacza to, że jajo zawiera odpowiedni zestaw naturalnych składników niezbędnych do powstania nowego życia. Z uwagi na cenne składniki i znaczącą prozdrowotną wartość dla organizmu człowieka jajo może być przykładem żywności funkcjonalną [Kijowski i in., 2013].

Zalecenia dotyczące spożycia jaj są różne. Z uwagi na zawartość cholesterolu, polskie rekomendacje wskazują na ograniczenie spożywania jaj do 2 tygodniowo w profilaktyce chorób sercowo-naczyniowych. Postępowanie takie jest szczególnie istotne dla osób, które mają skłonność do hipercholesterolemii. Jednak część badań sugeruje, że cholesterol zawarty w jajach nie stanowi zagrożenia dla organizmu, a osoby zdrowe mogą bezpiecznie zwiększyć spożycie tego produktu do 3-4 sztuk tygodniowo. Niektóre zalecenia wskazują nawet, że spożycie jednego jaja dziennie nie prowadzi

do negatywnych zmian w profilu lipidowym krwi. Może to wynikać z faktu, że poza cholesterolem, jajo zawiera wiele składników wpływających pozytywnie na gospodarkę lipidową, również takich, które przeciwdziałają hipercholesterolemii. Z powyższego wynika, że zalecenia dotyczące spożycia jaj przez osoby dorosłe są sporne, jednak zwiększenie spożycia jaj przez dzieci jest już bardziej uzasadnione, ponieważ cholesterol zawarty w tym produkcie nie tylko nie jest groźny dla młodych organizmów, ale jest niezbędny dla ich prawidłowego rozwoju. Dlatego dzieci mogą spożywać nawet 4-5 jaj tygodniowo [Siuba, 2012; Szablewski i in., 2013].

Konsumpcja jaj różni się znacznie w poszczególnych krajach. Ich spożycie na jednego mieszkańca jest największe w krajach wysokorozwiniętych. Wielkość konsumpcji jest ciągle związana z obawą o wzrost stężenia cholesterolu w surowicy i pojawianiem się chorób układu sercowo-naczyniowego [Kritchevsky and Kritchevsky, 2000]. Te spekulacje nadal są rozpowszechnione, do tego stopnia, że mimo wzrostu produkcji jaj [FAOSTAT, 2013], ogólne ich spożycie jest raczej niskie.

Badania przeprowadzone w Akrze (Ghana) pokazują, że 94,2% mieszkańców spożywa jaja, co najmniej raz w miesiącu. Respondenci, którzy często spożywają jaja ("Więcej niż jeden raz dziennie" lub "raz dziennie"), stanowią mniejszość w porównaniu do tych, którzy liczą ilość spożycia jaj w odstępach tygodniowych lub miesięcznych. [Ayim-Akonor i Akonor, 2014]. Zaobserwowano, że konsumpcja jaj i jej częstotliwość są uzależnione od wieku. Wyższy wskaźnik ich spożycia odnotowano w młodszych kategoriach wiekowych; 29% stanowiły w osoby do 30 roku życia, które spożywały jaja, co najmniej raz dziennie. Taki stan mógł być spowodowany faktem, że starsi ludzie częściej stosują różnego rodzaju ograniczenia żywieniowe z uwagi na swój stan zdrowia. Z przytoczonego doświadczenia wynika, że kluczowym czynnikiem decydującym o spożyciu jaj jest obawa o negatywny wpływ zawartego w nich cholesterolu na organizm [Ayim-Akonor i Akonor, 2014]. Badania przeprowadzone wśród mieszkańców USA (Framingham) wykazały, że ze względu na stosunkowo wysoki poziom cholesterolu w żółtkach jaj (250 do 300 mg) zaleca się ograniczenie ich konsumpcji. Według badanych nadmierna konsumpcja jaj prowadzi do hipercholesterolemii. Utrzymywali oni, że dodanie 1 jaja do dziennej racji pokarmowej podniesie stężenie cholesterolu w surowicy krwi zarówno u zwierząt, jak i ludzi od 4 do 6 mg / 100 ml a spożycie 6 jaj na dzień spowoduje wzrost poziomu cholesterolu w surowicy krwi 20 do 30 mg / 100 ml. Jednak wśród badanych były również osoby, zdaniem których umiarkowane spożycie jaj nie ma wpływu na poziom cholesterolu w surowicy [Dawber i in., 1982].

Kolejne próby wykazania związku między spożyciem jaj a chorobami układu krążenia dotyczyły mieszkańców krajów śródziemnomorskich. Obserwacje prowadzono przez 6 lat wśród hiszpańskich absolwentów szkół wyższych (kobiet i mężczyzn),

wolnych od chorób przewlekłych. Na podstawie tychże badań nie stwierdzono związku pomiędzy konsumpcją jaj a częstością występowania chorób sercowo-naczyniowych. Pojawiające się problemy mogły mieć związek z paleniem tytoniu i spożyciem żywności wysokoprzetworzonej. Zdaniem badaczy zwiększone ryzyko chorób sercowo-naczyniowych po spożyciu większej ilości jaj (ok. 40/tydzień) może dotyczyć chorych na cukrzycę (w różnym wieku) i osób z wyższym wyjściowym stężeniem cholesterolu we krwi [Zazpe i in., 2011]. Autorzy doświadczenia podkreślają rzetelność swoich badań z uwagi na stosunkowo dużą wielkość próby (14 185 uczestników), wysoki wskaźnik odpowiedzi i wystarczająco długi okres obserwacji [Zazpe i in., 2011].

Tabela 2. Spożycie jaj w Polsce w latach 2005-2013

a) Spożycie jaj w przeliczeniu na 1 mieszkańca							
Jednostka miary	2005	2010	2011	2012	2013		
szt.	215	202	172	140	148		
b) Przeciętne miesięczne spożycie jaj na 1 osobę w gospodarstwach domowych							
Jednostka miary	2010	2013	2010	2013			
	ogółem		w tym gospodarstwa domowe				
szt.			rolników				
	12,91	12,17	15,83	14,81			
c) Przeciętne miesięczne spożycie jaj na 1 osobę w gospodarstwach domowych wg wielkości gospodarstwa w 2013 r.							
Jednostka miary	ogółem	Gospodarstwa domowe o liczbie osób					
		1	2	3	4	5	6 i więcej
szt.	12,17	18,54	15,68	11,73	10,11	10,46	9,59

Opracowanie własne na podstawie Rocznika Statystycznego Rolnictwa 2014 (GUS)

Spożycie jaj w Polsce

Analizując dane GUS [Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2014] dotyczące spożycia jaj w poszczególnych latach widać, że rok 2010 był ostatnim, w którym spożycie jaj kurzych wynosiło ponad 200 sztuk. Od tego czasu obserwuje się zmniejszenie ich konsumpcji. Dane przedstawione w tabeli 2, uwzględniają zarówno spożycie na 1 mieszkańca w wybranych latach, jak i w gospodarstwach domowych z uwzględnieniem wielkości danego gospodarstwa. Za przełomowe należy uznać lata 2011 i 2012 gdy spadek spożycia jaj w stosunku do 2010 roku kształtował się

odpowiednio na poziomie: 15% i 30,9%. Nieznaczny wzrost konsumpcji odnotowano w 2013 (o około 5,7%) w stosunku do roku 2012.

Jaja jako żywność funkcjonalna – możliwości modyfikacji składu jaj

Mając na uwadze właściwości żywieniowe i technologiczne, przy definiowaniu zaleceń dotyczących spożywania jaj w zależności od wieku i stanu zdrowia należałoby koncentrować się na wartości odżywczej i właściwościach funkcjonalnych składników występujących naturalnie w jajach, lub w które jaja mogą być wzbogacone. Na przykład wzbogacenie jaj w kwasy tłuszczowe omega-3 przyciąga uwagę zarówno naukowców, jak i przemysłu spożywczego, ponieważ kwasy te są niezbędne dla normalnego rozwoju organizmu i odgrywają ważną rolę w profilaktyce chorób serca, cukrzycy, chorób zapalnych, auto-immunologicznych i nowotworów oraz poprawiają ukrwienie mózgu a także usprawniają przepływ bodźców nerwowych między substancją szarą i białą. Wprowadzenie do codziennej diety jaj, zwłaszcza tzw. projektowanych, funkcjonalnych o zwiększonych właściwościach prozdrowotnych, jest bardzo korzystne [Sim, 2006; Surai i in. 2006; Surai i Sparks, 2001; Trziszka, 2009]. Doniesienia naukowe z ostatnich lat wskazują, że jaja mogą zmniejszyć ryzyko wystąpienia wielu chorób. Substancje odżywcze w nich zawarte mogą poprawiać kondycję i uzupełniać dietę w zalecane składniki [Kritchevsky i Kritchevsky, 2000; Seuss-Baum, 2007; Sim, 2006]. W jajach można stosunkowo łatwo uzupełnić te składniki, których brakuje w pożywieniu całych populacji. Okazuje się bowiem, że zwiększenie zawartości określonych substancji w paszy dla drobiu może znacząco zwiększyć ich ilość w treści jaja [Grabowski, 2006; Sim, 2000; Wężyk, 2007].

Opierając się na powyższym odkryciu, kilka lat temu w produkcji żywności zastosowano procedury wzbogacania jej w pożądane składniki. Z technicznego punktu widzenia dosyć łatwo jest zmodyfikować skład kwasów tłuszczowych żółtka poprzez podawanie odpowiednich komponentów noskom w paszy. Dzięki temu można w znacznym stopniu podwyższyć poziom określonych składników [Nain i in., 2012; Sim, 2000; Surai i Sparks, 2001; Yannakopoulos, 2007]. Głównym źródłem pasz wzbogaczanych w kwasy polienowe omega-3 są względnie tanie mączki rybne, inne produkty pochodzenia morskiego, fitoplankton oraz ziarna lnu [Grabowski, 2006; Nain i in., 2012]. Zapobiegawczo podaje się ściśle określone ilości przeciwutleniaczy, głównie tokoferoli, w celu ochrony przed pojawianiem się w jaju obcego, niepożądanego zapachu i smaku. Na międzynarodowym rynku żywności jest już wielu producentów tak zmodyfikowanych jaj, np. jaja Omega, Columbus, super-egg, greckie jaja [Froning, 2006]. Wzbogacanie zawartości jaj stosowane już w praktyce obejmuje:

wielonienasycone kwasy tłuszczowe, kwasy polienowe omega-3, witaminy A, D, E, K i mikroelementy, jak selen i jod [Surai i in., 2007; Surai i in., 2006]. Kierunek projektowanych, wzbogacanych jaj, może odnosić się do wieku, stanu zdrowia, kondycji organizmu, rodzaju wykonywanej pracy, indywidualnego zapotrzebowania na konkretne składniki odżywcze. Na przykład jaja dla seniorów wzbogaca się w DHA, kofeinę, witaminy B₁₂ i D [Sirri i Barroetta, 2007]. Podobne produkty mogą też być kierowane do kobiet w ciąży, karmiących matek i młodych sportowców, w tym kulturystów budujących większą masę mięśni. Zapotrzebowanie na żywność wygodną, bezpieczną i wspomagającą zdrowie wciąż rośnie. Jaja mogą być żywnością o charakterze nutraceutyków, tj. żywności o funkcjach prozdrowotnych, a nawet leczniczych, które można w bardzo naturalny sposób pobierać [Nain i in., 2012; Trziszka, 2009]. Jaja wzbogacone mogą zawierać kilkakrotnie więcej cennych biologicznie aktywnych składników [Mc Namara, 2010], np.: 6 razy więcej kwasu α -linolowego (15 % Rekomendowanego Dziennego Pobrania – RDA), 3 razy więcej DHA – kwasu dokozaheksaenowego (100 % RDA),– 3 razy więcej witaminy D (30 % RDA),– 4 razy więcej kwasu foliowego (70 % RDA),– 6 razy więcej witaminy E (66 % RDA),– 6 razy więcej luteiny i zeaksantyny,– 2,5 razy więcej jodu (100 % RDA),– 4 razy więcej selenu (45 % RDA) [Kijowski i in., 2013].

Literatura

1. Appel L.J, Brands M.,Daniels S., Lichtenstein A.H. American Heart Association Nutrition Committee: Diet and lifestyle recommendations revision 2006: a scientific statement from the American Heart Association Nutrition Committee. *Circulation*, 2006, 114 (1), 82-96.
2. Ayim-Akonor, M., Akonor, P. T. Egg consumption: patterns, preferences and perceptions among consumers in Accra metropolitan area. *International Food Research Journal*, 2014, 21(4), 1457-1463.
3. Botsoglou N.A., Yannakopoulos A.L., Fletouris D.J. Tserveni-Gouissi A.S., Psomas I.E. Yolk fatty acid composition and cholesterol content in response to level and form of dietary flaxseed. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46, 4652-4656.
4. Dawber T.R. MD, MPH, Nickerson R.J., MA, Brand F.N., MD, MPH, Pool J. BA: Eggs, serum cholesterol, and coronary heart disease. *Original Research Communications-surveys. Am J Clin Nutr*, 1982, 36, 617-625.
5. De Reu K, Grijspeerdt K, Messens W., et al. Eggshell factors influencing eggshell penetration and whole egg contamination by different bacteria, including salmonella

- enteritidis (Lurking Beneath the Shell: Health Concerns with Eggs). *Int J Food Microbiol.*, 2006, 112, 253-260.
6. Faitarone ABG, Garcia EA, Roça R de O, Ricardo H de A, Andrade E N de, Pelícia K, Vercese F. Cholesterol Levels and Nutritional Composition of Commercial Layers Eggs Fed Diets with Different Vegetable Oils. *Brazilian Journal of Poultry Science Revista Brasileira de Ciência Avícola*, 2013, 15, 1, 31-38.
 7. FAOSTAT, 2013. FAO Statistic Data Base (on line).
 8. Flis K., Konaszewska W. *Podstawy żywienia człowieka*. WSiP, 2009, ISBN: 9788302028670.
 9. Froning G.M.: The amazing egg. In: *The Amazing Egg*. Eds.: J.S. Sim, H.H. Sunwoo. University of Alberta, Edmonton, Canada, 2006, 17-32.
 10. Grabowski T. Jaja spożywcze Omega-3. *Polskie Drobiarstwo*, 2006, 2, 17-20.
 11. Huopalahti R. López-Fandiño R., Anton M., Schade R., Editors: *Bioactive Egg Compounds*. Springer, 2007, 1-23, 117-140.
 12. Juneja L.R. Biological characteristics of egg components, specifically sialyloligosacchrides in egg yolk. In: *Egg nutrition and biotechnology*. Eds.: J.S. Sim, S. Nakai, W. Guenter. CABI Wallingford, UK, 2000, 233-242.
 13. Kijowski J., Leśnierowski G., Cegielska-Radziejewska R. Jaja cennym źródłem składników bioaktywnych. *ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 5(90), 29– 41.
 14. Kovac-Nolan J., Philips M., Mine Y. Advances in the value of eggs and egg components for human health. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53, 8421-8431.
 15. Kritchevsky S.B., Kritchevsky D. Egg consumption and coronary heart disease: an epidemiologic overview. *J. Am. Coll. Nutr.*, 2000, 19, 549-555.
 16. Kritchevsky S.B. A Review of Scientific Research and Recommendations Regarding Eggs, *Journal of the American College of Nutrition*, 2004, 23, 6, 596S–600S.
 17. Mc Namara D.J.: The impact of egg limitations on coronary heart disease risk: do the numbers add up?. *J. Am. Coll. Nutr.*, 2000, 19 (5), 540S-548S.
 18. Mc Namara D.J. Eggs: A world of possibilities. *World Poultry*, 2010, 26 (7), 36-37.
 19. Nain S., Renema R.A., Korver D.R., Zuidhof M.J. Characterization of the n-3 polyunsaturated fatty acid enrichment in laying hens fed an extruded flax enrichment source. *Poult. Sci.*, 2012, 91, 720- 1732.
 20. Nakamura R. Innovative egg products and future trends in Japan. In: *Egg uses and processing technologies. New developments*. Eds.: J.S. Sim, I.S. Nakai, CABI International, Wallingford, UK, 1994, 34-45.
 21. Przybylski W. *Produkcja jaj w Polsce, wpływ czynników genetycznych, warunków utrzymania i żywienia na jakość jaj*. Wszechnica Żywnościowa, SGGW, 2012.

22. Rong Y., Che L. i współ. Egg consumption and risk of coronary heart disease and stroke: *BMJ*, 2013,346, 8539.
23. Richman EL, Kenfield SA, Stampfer MJ, et al. Egg, red meat, and poultry intake and risk of lethal prostate cancer in the prostate specific antigen-era: incidence and survival. *Cancer Prev Res.*, 2011, 4, 2110-2121.
24. Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2014, GUS.
25. Seuss-Baum I. Nutritional evaluation of egg compounds. In: *Bioactive egg compounds*. Eds.: R. Huopalahti, R. Lopez-Fandiño, M. Anton, R. Schade. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007, 117-144.
26. Sim J.S. Designer egg concept: perfecting egg through diet enrichment with ω -3 PUFA and cholesterol stability. In: *Egg nutrition and biotechnology*. Eds.: J.S. Sim, S. Nakai, W. Guenter. CABI Wallingford, UK, 2000, 135-150.
27. Sim J. Why designer eggs? A Canadian story for egg lovers around the world. In: *The Amazing Egg*. Eds.: J.S. Sim, H.H. Sunwoo. University of Alberta, Edmonton, Canada, 2006, 1-13.
28. Sirri F., Barroetta A. Enrichment in vitamins. In: *Bioactive egg compounds*. Eds.: R. Huopalahti, R. Lopez-Fandiño, M. Anton, R. Schade. Springer-Verlag. Berlin 2007, 171-182.
29. Siuba M. (IŻŻ). Jaja – zapomniane bogactwo, aktywniepozdrowie.pl, 2012.
30. Surai P.F., Papazyan T.T., Speake B.K., Sparks N.H.C. Enrichment in selenium and other trace elements. In: *Bioactive egg compounds*. Eds.: R. Huopalahti, R. Lopez-Fandiño, M. Anton, R. Schade. Springer-Verlag. Berlin 2007, 183-190.
31. Surai P.F., Simons P.C.M., Dvorska J.E., Aradas F., Sparks N.H.C. Antioxidant – enriched eggs: opportunities and limitations. In: *The Amazing Egg*. Eds.: J.S. Sim, H.H. Sunwoo. University of Alberta, Edmonton, Canada, 2006, 68-93.
32. Surai P.F., Sparks N.H.C. Designer eggs: From improvement of egg composition to functional food. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, 12, 7-16.
33. Szablewski T., Gornowicz E., Stuper-Szablewska K., Kaczmarek A., Cegielska-Radziejewska R. Skład mineralny treści jaj kur ras zachowawczych z chowu ekologicznego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 5 (90), 42 – 51.
34. Trziszka T.: Budowa i skład chemiczny jaja. W: *Jajczarstwo*. Red. T. Trziszka. Wyd. AR we Wrocławiu, Wrocław 2000, 147-188.
35. Trziszka T. Nowej generacji nutraceutyki na bazie surowca jajczarskiego. *Mat. Konf. PTTŻ nt. Żywność wzbogacona i nutraceutyki*. Oddz. Małopolski PTTŻ, Kraków 2009, 18-19.
36. Wężyk S. Wpływ paszy na wartość dietetyczną jaj spożywczych. *Polskie Drobiarstwo*, 2007, 3, 51-53.

37. Yannakopoulos A.L. Egg enrichment in omega-3 fatty acids. In: Bioactive egg compounds. Eds.: Huopalahti R, Lopez-Fandiño R., Anton M., Schade R. Springer-Verlag. Berlin 2007, 159-170.
38. Zazpe I, Beunza JJ, Bes-Rastrollo M, Warnberg J, Fuente-Arrillaga C, Benito S, Va'zquez Z. and Marti'nez-Gonza'lez M.A. on behalf of the SUN Project Investigators: Egg consumption and risk of cardiovascular disease in the SUN Project. *European Journal of Clinical Nutrition*, 2011, 65, 672-658.
39. Zhang C, Qiu C, Frederick IO, et al. Risk of gestational diabetes mellitus in relation to maternal egg and cholesterol intake. *Am J Epidemiol.*, 2011, 173, 649-658.

Rozdział 13

Jagoda Majcherczyk, Krzysztof Surówka

*Katedra Chłodnictwa i Koncentratów Spożywczych, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

Kierownik Katedry: Prof. dr hab. inż. Krzysztof Surówka

WALIDACJA METODY OZNACZANIA WYBRANYCH AMIN BIOGENNYCH ZA POMOCĄ WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ Z DETEKTOREM DAD

Streszczenie

Aminy biogenne są to związki powszechnie występujące w żywności, tworzące się na skutek przemian chemicznych lub mikrobiologicznych. Substancje te, w niewielkich ilościach pełnią ważne funkcje biologiczne (np. hormonów), jednak gdy ich stężenie przekracza naturalnie występujący w organizmie poziom fizjologiczny, mogą powodować alergie, zatrucia pokarmowe, a w ostrych przypadkach nawet zejścia śmiertelne. W pracy przeprowadzono adaptację i walidację metody oznaczania dziesięciu amin biogennych w roztworach wzorcowych. Uzyskane parametry walidacyjne potwierdzają, że proponowana metoda pozwala na analizę ilościową i jakościową tych związków z dobrą powtarzalnością i precyzją w zakresie stężeń od 2 do 100 µg/ml. Dodatkowo, zwalidowana metoda została zastosowana do identyfikacji i oznaczania amin biogennych w próbkach żywności poddanej różnym procesom przetwórczym.

Słowa kluczowe: aminy biogenne, żywność, HPLC.

Wstęp

Aminy biogenne należą do organicznych związków azotowych powszechnie występujących w środowisku. Substancje te odpowiedzialne są m.in. za występowanie poważnych zatruc pokarmowych oraz mogą przyczyniać się do nasilania reakcji alergicznych. Ponadto aminy te mogą być również prekursorami nitrozoamin, związków o działaniu rakotwórczym i mutagennym, które są poważnym zagrożeniem dla zdrowia i życia człowieka.

Aminy biogenne, to niskocząsteczkowe zasady organiczne o dużej aktywności biologicznej. Powstają najczęściej w wyniku dekarboksylacji aminokwasów, podczas której dochodzi do usunięcia z nich grupy karboksylowej i wydzielenia dwutlenku węgla. Znane są również inne mechanizmy ich powstawania np. przez aminację i transaminację aldehydów oraz ketonów [Halasz, 1994; Santos, 1996]. Dodatkowo możliwe są reakcje, w których następuje przekształcenie putrescyny, sperminy i spermidyny między sobą. Wiele drobnoustrojów takich jak: pałeczki, laseczki beztlenowe i bakterie kwasu mlekowego posiada zdolność do tworzenia amin biogennych [Brink, 1990; Leuschner, 1998; Maijala, 2002; Roig-Sagues, 1997]. Czynniki sprzyjającymi działalności drobnoustrojów są dostępność substratu, pH środowiska, dostępność wody, stężenie soli i temperatura.

Początkowe stężenie amin biogennych w świeżych surowcach rolniczych jest zazwyczaj niewielkie. Powstawanie tych związków związane jest z rodzajem obróbki jakiej dany surowiec jest poddawany oraz warunkami i czasem przechowywania. Badania prowadzone m.in. na tuńczykach potwierdzają, że początkowo niskie stężenia tych substancji, rosną wskutek niewłaściwego składowania [Ruiz-Capillas, 2004; Veciana-Nogués, 1997]. Podkreślić należy, że aminy biogenne stosowane są także jako wskaźnik świeżości i przydatności do spożycia różnych grup produktów, m.in. ryb i ich przetworów [Stadnik, 2013]. Uważa się, iż obecność tych związków powyżej pewnego naturalnie występującego ich poziomu w żywności niefermentowanej świadczy o zepsuciu powodowanym przez drobnoustroje.

Ze względu na budowę chemiczną, aminy biogenne można podzielić na: alifatyczne (np. kadaweryna, putrescyna, spermidyna, spermina), aromatyczne (np. fenyloetyloamina, tyramina, adrenalina, dopamina) i heterocykliczne (tryptamina, histamina, serotonina). Ze względu na różną ilość grup aminowych niekiedy są dzielone na: monoaminy (np. tyramina, fenyloetyloamina, serotonina), diaminy (np. kadaweryna, putrescyna, tryptamina, histamina) oraz poliaminy (np. agmatyna, spermina, spermidyna) [Ónal, 2007; Rak, 2000].

Aminy biogenne zawdzięczają swoją nazwę temu, że są wytwarzane i metabolizowane w procesie przemiany materii ludzi, zwierząt, roślin jak również drobnoustrojów [Czerniejewska-Surma, 2003]. Spełniają różnorakie funkcje w organizmie (tabela 1). Niektóre z nich uczestniczą w syntezie kwasów nukleinowych oraz białek, regulują też, tak jak np. spermidyna i spermina, procesy wzrostu i namnażania komórek. U zwierząt wspomagają działanie hormonów i czynników wzrostowych. Rośliny dzięki aminom (kadawerynie i agmatynie) modyfikują swoje kwitnienie czy rozwój owoców [Halasz, 1994; Rak, 2000].

Tabela 1. Rola wybranych amin w organizmie

Amina	Działanie farmakologiczne
Fenyletyloamina	podnoszenie ciśnienia krwi, powodowanie migreny, uwalnianie noradrenaliny we współczulnym systemie nerwowym
Histamina	obniżenie ciśnienia krwi, uwalnianie adrenaliny i noradrenaliny, kontrolowanie wydzielania kwasu solnego w żołądku, stymulowanie neuronów czuciowych i ruchowych, utrzymanie w napięciu mięśni gładkich- pęcherza moczowego, jelit i dróg oddechowych
Noradrenalina Dopamina	przekazywanie impulsów nerwowych przez zakończenia nerwowe, w chorobie Parkinsona stwierdzono obniżenie poziomu dopaminy w niektórych ośrodkach podkorowych mózgu
Putrescyna Kadaweryna	wywołanie szczykościsku, zwalnianie pracy serca, podnoszenie ciśnienia krwi, wzmaganie działania innych amin
Serotonina	zwężenie naczyń krwionośnych, podwyższenie ciśnienia krwi, nadmiar powoduje halucynacje, niedobór stany depresyjne i pobudzenie ośrodkowego układu nerwowego
Tyramina	zwiększanie objętości wyrzutowej serca, zwężanie obwodowych naczyń krwionośnych, wzmaganie respiracji, podnoszenie poziomu cukru we krwi, powodowanie migreny, uwalnianie noradrenaliny we współczulnym systemie nerwowym, zwiększenie wydzielania śliny i łez
Tryptamina	podnoszenie ciśnienia krwi

Pomimo, że aminy biogenne są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka, spożycie produktów zawierających duże ich ilości może wywołać efekt zatrucia pokarmowego, a nawet w skrajnych przypadkach śmierć [Garai, 2006; Rak, 2000]. Dodatkowo, ubocznym działaniem niektórych leków (np. przeciwdepresyjnych) jest inhibicja enzymów monoaminoooksydazy (MAO) i diaminooksydazy (DAO) odpowiedzialnych za metabolizowanie amin. Skojarzenie ich z żywnością zawierającą dużą ilość amin biogennych (głównie histaminy i tyraminy) może prowadzić do akumulacji tych szkodliwych związków w organizmie [Gillman, 2011].

Najbardziej toksyczną aminą jest histamina występująca w większych ilościach w serach lub w rybach. Objawy zatrucia tą aminą występują w ciągu kilku godzin po spożyciu pożywienia. Charakteryzują się one: pokrzywką, spadkiem ciśnienia krwi, przyspieszeniem akcji serca, wymiotami, biegunką, a nawet drgawkami.

Po nadmiernym spożyciu tyraminy, która jest obecna w serach, marynowanych śledziach czy wątróbce drobiowej występują objawy niepożądane w postaci bólów głowy, nudności, wymiotów, silnego wzrostu ciśnienia krwi i niewydolności serca [Fonberg-Broczek, 19954; Ganowiak, 1987; Gillman, 2011]. Z kolei kadaweryna i putrescyna poprzez reakcje z azotynami zawartymi w żywności pod wpływem wysokiej temperatury tworzą rakotwórcze nitrozoaminy. Dlatego też ważne jest, aby zapobiegać kumulowaniu się tych związków w żywności [Halasz, 1994; Rak, 2000].

Zgodnie z rozporządzeniem Europejskiego Urzędu do Spraw Bezpieczeństwa Żywności [EFSA, 2011], w raporcie na temat ryzyka wywołanego obecnością amin biogennych w żywności fermentowanej, za bezpieczną dla zdrowia konsumenta przyjęto jednorazową dawkę histaminy w ilości od 25 do 50 mg, a dla tyraminy 600 mg. Według wiedzy autorów takie limity nie zostały ustalone dla putrescyny i kadaweryny.

Celem pracy była adaptacja metody oznaczania dziesięciu amin biogennych (putrescyny (PUT), kadaweryny (CAD), histaminy (HI), tyraminy (TY), tryptaminy (TR), 2-fenyletyloaminy (PHE), sperminy (SPM), spermidyny (SPD), agmatyny (AG) i dopaminy (DP)) opisanej przez Ozogula i in. [Özogul, 2002], a następnie jej walidacja w celu udokumentowania cech charakterystycznych tej metody. Następnym etapem było potwierdzenie możliwości jej zastosowania do analizowania żywności. Badaniom poddano wyroby mięsne różniące się typem obróbki tj. surowe, nieprzetworzone mięso wieprzowe (schab), wyrób niedojrzewający, poddany standardowemu procesowi wędzenia - kiełbasa wiejska oraz produkt poddany obróbce niskotemperaturowej połączonej z długim czasem dojrzewania – salami.

Materiały i metody

Aparatura

Wysokosprawny chromatograf cieczowy (HPLC) LaChrom firmy Merck-Hitachi. Model wyposażony w pompę gradientową (L-7100), autosampler (L-7250), detektor spektrofotometryczny z matrycą diod (DAD) (L-7450) oraz interfejs (D-7000) współpracujący z programem HSM. Do rozdzielania analitów zastosowano kolumnę chromatograficzną ACE 3 C-18 (150 x 4,6 mm). Analizę jakościową i ilościową prowadzono w 30°C przy gradiencie acetonitrylu i wody opisanym w tab. 2, rejestrując widma przy długości fali 254 nm.

Reagenty

Standardy amin biogennych: dihydrochlorek putrescyny, dihydrochlorek kadaweryny, dihydrochlorek histaminy, hydrochlorek tyraminy, hydrochlorek tryptaminy,

2-fenyletyloamina, tetrachlorek sperminy, trihydrochlorek spermidyny, siarczan agmatyny, hydrochlorek dopaminy i hydrochlorek serotoniny oraz 99% roztwór chlorku benzoilu zostały zakupione w firmie Sigma-Aldrich. Acetonitryl czystości do chromatografii gradientowej zakupiony w firmie Merck, woda czystości HPLC otrzymana z dejonizatora firmy Poolwarer (DL2-50S2PTUM).

Tabela 2. Prędkość przepływu i skład fazy ruchomej zastosowany do separacji amin biogennych

Czas [min]	Woda [%]	ACN [%]	Prędkość przepływu [ml/min]
0	60	40	1
13	25	75	1
16	0	100	1,5
25	60	40	1

Przygotowanie roztworów standardowych amin biogennych

Naważki pochodnych poszczególnych amin zostały rozpuszczone w 10 ml wody o czystości HPLC. Końcowe stężenie każdej aminy wynosiło 10 mg/ml.

Badania kalibracyjne

Badania kalibracyjne zostały oparte na wykreśleniu krzywych kalibracyjnych sporządzonych na roztworach wzorcowych: putrescyny (PUT), kadaweryny (CAD), histaminy (HI), tyraminy (TY), tryptaminy (TR), 2-fenyletyloaminy (PHE), sperminy (SPM), spermidyny (SPD), agmatyny (AG) i dopaminy (DP) w zakresie stężeń 2-100 µg/ml. Analiza ilościowa została przeprowadzona w oparciu o kalibrację metodą wzorca wewnętrznego, stosując serotoninę (50 µg/ml) jako wzorec wewnętrzny (IS). Sygnał analityczny stanowił iloraz powierzchni pod pikiem analitu do powierzchni pod pikiem IS. Wartości LOD (granica wykrywalności) i LOQ (granica oznaczalności) zostały obliczone w oparciu o stosunek sygnału do szumu, odpowiednio 3:1 i 10:1.

Przygotowanie próbek

Wyroby mięsne: wieprzowina (schab) i kiełbasa (wiejska, „Ze Spichrza”) pochodziły z lokalnego sklepu mięsnego. Salami Pick pochodziło z Węgier. Z każdego wyrobu odważano 5 g, które następnie poddawano homogenizacji z 20% roztworem TCA (kwas trichlorooctowy), wirowaniu przez 10 min przy 4000 obr/min w 4°C i filtracji. Roztwór uzupełniano wodą destylowaną do 50 ml. Z każdego homogenatu przygotowywano po trzy próbki do analizy.

Procedura derywatywacji

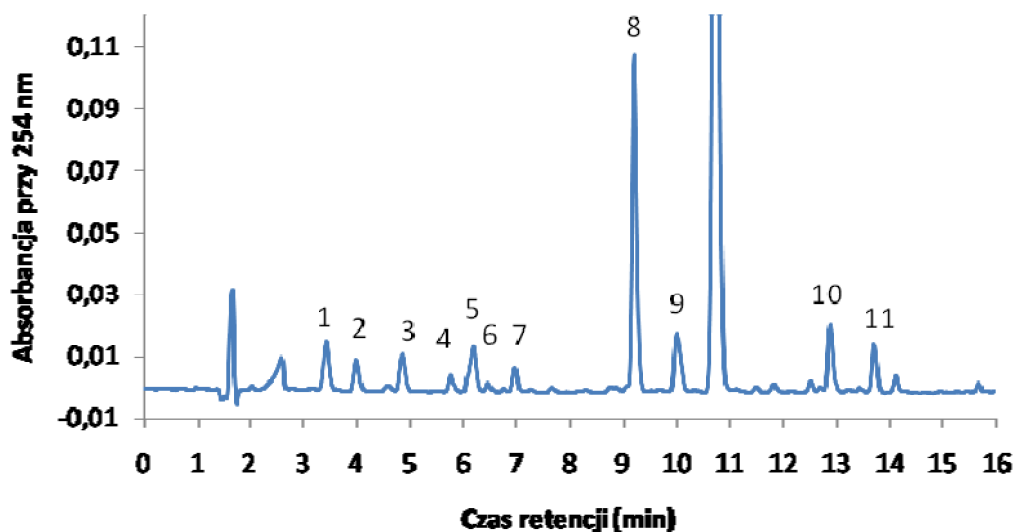
Do derywatywacji roztworów standardowych pobierano po 50 µl każdej aminy (odpowiednio 2 ml ekstraktu mięsnego) z roztworów podstawowych (10 mg/ml).

Następnie dodawano 1 ml 1M NaOH oraz 20 µl 99% chlorku benzoilu, mieszano i inkubowano 30 min. w temp. 24°C. Po tym czasie dodawano 2 ml nasyconego roztworu NaCl i całość dwukrotnie ekstrahowano 2-mililitrowymi porcjami eteru etylowego. Warstwy eterowe łączono i odparowywano w strumieniu azotu. Pozostałość rozpuszczano w 1 ml acetonitrylu, filtrowano przez filtr strzykawkowy 0,45 µm (Millipore) i nastrzykiwano w ilości 10 µl na kolumnę chromatograficzną.

Wyniki i dyskusja

Adaptacja metody Özogul i in. (2002) oznaczania amin biogennych pozwoliła na rozdzielenie i analizę dziesięciu wybranych związków. W toku analizy uzyskano następujące czasy retencji oznaczanych substancji: putrescyna – 3,29 min, kadaweryna – 3,81 min, spermidyna – 4,59 min, tryptamina – 5,48 min, fenyloetyloamina – 5,81 min, spermina – 6,11 min, histamina – 6,57 min, sertonia (IS) – 8,81 min, tyramina – 9,63 min, dopamina – 12,55 min, agmatyna – 13,47 min. Celem potwierdzenia wiarygodności opracowanej metody przeprowadzono szereg badań wyznaczając jej parametry walidacyjne (tabela 3). Przykładowy chromatogram dziesięciu oznaczanych amin wraz ze standardem wewnętrznym zaprezentowano na rysunku 1.

Roztwory wzorcowe amin biogennych



Rysunek 1. Chromatogram roztworów wzorcowych amin biogennych w stężeniu 5 µg/ml. Zidentyfikowane związki: 1-putrescyna, 2-kadaweryna, 3-spermidyna, 4-tryptamina, 5- fenyloetyloamina, 6-spermina, 7-histamina, 8-sertonina (IS), 9-tyramina, 10-dopamina, 11-agmatyna

Tabela 3. Parametry walidacyjne oznaczania dziesięciu amin biogennych w roztworach wzorcowych

Parametry walidacyjne metody	PUT	CAD	SPD	TR	PHE	SPM	HI	TY	DP	AG
Zakres liniowości, µg/ml	2-100	2-100	2-100	2-100	2-100	2-100	2-100	2-100	2-100	2-100
Nachylenie, a	0,07	0,04	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,01	0,07
Przecięcie, b	-0,082	-0,051	-0,069	-0,001	-0,016	-0,072	-0,050	-0,137	-0,015	-0,239
Współczynnik determinacji, R ²	0,999	0,999	0,998	0,998	0,999	0,997	0,995	0,997	0,995	0,993
SD na poziomie 20 µg/ml (n=5)	0,08	0,06	0,05	0,02	0,03	0,08	0,04	0,09	0,005	0,07
SD na poziomie 5 µg/ml (n=5)	0,05	0,04	0,02	0,01	0,001	0,01	0,02	0,02	0,004	0,06
RSD [%] na poziomie 20 µg/ml	8,10	11,38	7,56	7,55	15,91	26,99	8,89	11,43	4,06	7,82
RSD [%] na poziomie 5 µg/ml	27,69	29,43	13,59	15,34	8,70	12,97	19,75	10,55	14,73	26,40
LOD	2,37	3,02	1,44	1,71	0,16	1,04	1,76	1,18	1,64	2,82
LOQ	7,89	10,07	4,79	5,70	0,53	3,45	5,86	3,93	5,47	9,41

Ta część badań pozwoliła na zaadaptowanie szybkiej i ekonomicznej metody rozdzielania i oznaczenia dziesięciu wybranych amin biogennych za pomocą układu HPLC-DAD.

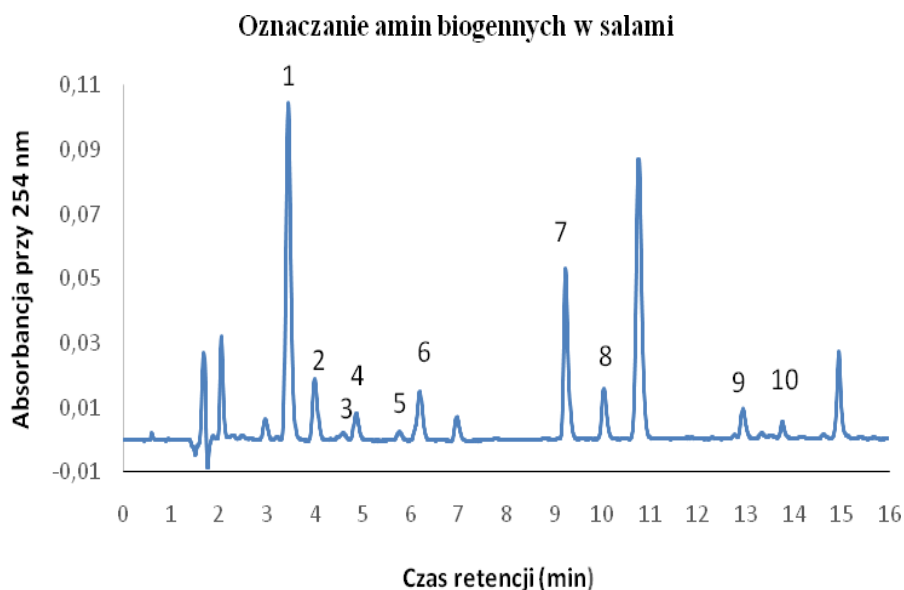
Uzyskane wyniki pokazują, iż zależność kalibracyjna wyznaczona w zakresie stężeń 2-100 µg/ml opisana jest funkcją liniową. Otrzymane współczynniki korelacji dla krzywych kalibracji przekraczają wartość 0,99.

Wyznaczone krzywe kalibracyjne wykorzystano do sprawdzenia powtarzalności oraz precyzji metody na dwóch poziomach stężeń: 20 µg/ml i 5 µg/ml. Dla tych pierwszych uzyskane wyniki są w pełni zadowalające i mieszczą się w granicach zwykle otrzymywanych przy analizie roztworów wzorcowych. Odbiegające od reszty, wysokie wartości RSD wyznaczone dla fenyloetyloaminy i sperminy mogą być wynikiem zbliżonych czasów retencji tych analitów, co w konsekwencji przyczyniało się do nałożenia fragmentów pików tych związków. Powtarzalność wyznaczona dla niskich stężeń większości związków była akceptowalna.

Ponadto zwalidowana metoda cechuje się stosunkowo niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności, zawierającymi się w stężeniach oczekiwanych badanych amin w żywności.

Posługując się zwalidowaną metodą analityczną przeprowadzono analizę wyrobów mięsnych na obecność amin biogennych. Do badań użyto trzy rodzaje

produktów, różniących się między sobą rodzajem obróbki: mięso wieprzowe (schab) – nie przetworzone, kielbasę wiejską – poddaną procesowi wędzenia oraz salami – poddane procesowi wędzenia i dojrzewania. Wyniki identyfikacji i oznaczania dziesięciu amin biogennych zaprezentowano w tabeli 4. Przykładowy chromatogram oznaczania amin biogennych w produktach mięsnych (salami) zaprezentowano na rysunku 2.



Rysunek 2. Chromatogram przedstawiający rozdzielanie i oznaczanie amin biogennych w salami. Zidentyfikowane związki: 1-putresyna, 2-kadaweryna, 3-spermidyna, 4-tryptamina, 5-fenyletyloamina, 6-histamina, 7-serotonina (IS), 8-tyramina, 9-dopamina, 10-agmatyna

Wśród badanych mięsnych produktów spożywczych więcej amin biogennych niż w mięsie zidentyfikowano w kielbasach, czyli produktach poddawanych wędzeniu. Dodatkowo, w salami, a więc wyrobie, którego technologia jest nierozdzielnie związana z procesem dojrzewania, w którym główną rolę odgrywa fermentacja mlekowa, stężenia badanych związków były największe. Otrzymane rezultaty są zbieżne z wynikami innych autorów [Karovičová, 2005]. Potwierdzają one tezę, iż aminy biogenne tworzą się głównie w wysokobiałkowych produktach, w których podczas długiego przechowywania wzrasta ilość bakterii zdolnych do dekarboksylacji aminokwasów. Zawartość amin biogennych zmienia się wraz z rozwojem mikroflory w produkcie. Bakterie odpowiedzialne za psucie się mięsa, powodują wzrost stężeń putrescyny, kadaweryny,

tyraminy i histaminy [Ruiz-Capillas, 2004]. Brak tej ostatniej aminy w świeżym produkcie świadczy o jego dużej czystości mikrobiologicznej, natomiast rosnąca jej zawartość w kielbasach, a szczególnie w kielbasie typu salami jest i tak relatywnie bardzo niska i znajduje się poniżej przedziału zwykle spotykanego w literaturze i wynoszącego od 0,7 do 184 mg/kg. Natomiast uzyskana koncentracja tyraminy mieści się w zakresie wyznaczonym przez innych autorów tj. 0-1237 mg/kg. [Ruiz-Capillas, 2004]. Duże rozpiętości pomiędzy wynikami w ilości amin biogennych uzyskane przez różnych badaczy mogą wynikać z różnic w procesach produkcji oraz z zastosowania innych metod analizy.

Tabela 4. Zawartość [mg/kg] amin biogennych zidentyfikowanych w wybranych mięsnych produktach spożywczych

Produkt	Amina									
	PUT	CAD	SPD	TR	PHE	SPM	HI	TY	DP	AG
Schab	0,30±	0,41±	0,57±	0,25±	4,29±	-	-	0,62±	0,71±	0,76±
	0,04	0,06	0,18	0,12	0,06	-	-	0,08	0,03	0,06
Kielbasa	0,29±	0,28±	0,49±	0,18±	1,49±	0,96±	0,16±	0,58±	0,86±	-
	0,00	0,00	0,04	0,02	0,18	0,30	0,01	0,02	0,19	-
Salami	5,19±	1,59±	0,74±	0,39±	1,61±	-	0,42±	1,57±	6,48±	0,93±
	1,27	0,53	0,35	0,24	0,30	-	0,03	0,11	1,92	0,00

Podsumowanie

Przeprowadzono walidację metody oznaczania amin biogennych w roztworach wzorcowych za pomocą techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem DAD. Otrzymana metoda cechuje się niskimi granicami wykrywalności (od 0,16 µg/ml dla PHE do 3,02 µg/ml dla CAD), których wartości zawierają się w granicach stężeń tych amin zwykle występujących w żywności. Uwagę zwrócić należy również, na satysfakcjonujące wartości powtarzalności metody, podnoszące wiarygodność otrzymywanych wyników analizy.

Ponadto, zaadaptowaną metodę zweryfikowano poprzez przeprowadzenie analizy produktów spożywczych poddawanych różnym rodzajom obróbki, od surowego mięsa (schab) do wyrobów przetworzonych i dojrzewających (kielbasy). Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, iż stosowana metoda w pełni nadaje się do analiz żywności pod kątem oznaczania w niej amin biogennych.

Podziękowania

Niniejsza praca powstała w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich finansowanych w wydziałowym trybie konkursowym Wydziału Technologii Żywności, Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja w Krakowie.

Literatura

1. Brink B., Damink C., Joosten H., Huis int Veld J. Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 1990, 11, 73-84.
2. Czerniejewska-Surma B., Żochowska J. Poziom histaminy w wybranych rodzajach mleka dostępnych w obrocie handlowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, 4, 104-113.
3. EFSA Panel on Biological Hazard (BIOHAZ). Scientific Opinion on risk based control of biogenic amine formation in fermented foods, *EFSA Journal*, 2011, 9, 1-93.
4. Fonberg-Broczek M., Sawilska-Rautenstrauch D. Zawartość histaminy i tyraminy w serach dojrzewających pobranych z obrotu. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 1995, 46, 243-246.
5. Ganowiak Z., Gajewska R., Lebedzińska A. Zawartość histaminy w wybranych importowanych konserwach rybnych oraz w serach produkcji krajowej. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 1987, 38, 44-48
6. Garai. G., Dueñas M.T., Irastorza A., Martín-Álvarez P.J., Moreno-Arribas M.V. Biogenic amines in natural ciders. *Journal of Food Protection*, 2006, 69, 3006-3012.
7. Gillman P.K. Monoamine Oxydase Inhibitors (MAOI), Dietary Restrictions, Tyramine, Cheese and Drug Intreactions V.2.2.1., 2011. http://psychotropic.com/images/pdf-downloads/maois_diet_SO_short.pdf
8. Halasz A., Barath A., Simon-Sarkadi L., Holzapfel W. Biogenic amines and their production by microorganisms in food. *Trends in Food Science & Technology*, 1994, 5, 42-49.
9. Karovičová J, Kohajdová Z. Biogenic amines in food. *Chemical Papers*, 2005, 59, 70-9.
10. Leuschner R., Heidel M., Hammes W. Histamine and tyramine degradation by food fermenting microorganisms. *International Journal of Food Microbiology*, 1998, 39, 1-10.

11. Majjala R., Eerola S. Biogenic amines, [w:] Rogiński H., Fluguay J. W., Fox P.F. (eds): Encyklopedia of Dairy Science. Academic Press, Amsterdam 2002, t. 1, s. 156-162.
12. Özogul F., Taylor K.D.A., Quantick P., Özogul Y. Biogenic amines formation in atlantic herring (*clupea harengus*) stored under modified atmosphere packaging using a rapid HPLC method. *International Journal of Food Science and Technology*, 2002, 37, 15-22.
13. Ónal A. Current analytical methods for the determination of biogenic amines in foods. *Food Chemistry*, 2007, 103, 1475-1486.
14. Rak L. Aminy biogenne w mięsie i przetworach mięsnych. *Postępy Nauk Rolniczych*, 2000, 5, 137-145.
15. Roig-Sagues A., Eerola S. Biogenic amines in meat inoculated with *Lactobacillus sake* starter strains and an amine-positive lactic acid bacterium. *European Food Research and Technology*, 1997, 205, 227-231.
16. Ruiz-Capillas C., Jiménez-Colmenero F. Biogenic amines in meat and meat products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, 44, 489-499.
17. Santos M.H.S. Biogenic amines: their importance in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 1996, 29, 213-231.
18. Stadnik J. Aminy biogenne w wyrobach mięsnych surowo dojrzewających. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, 3, 5-15.
19. Veciana-Nogués M. T., Mariné-Font A., Vidal-Carou M.C. . Biogenic amines as hygienic quality indicators of tuna. relationships with microbial counts, ATP-related compounds, volatile amines, and organoleptic changes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45, 2036-2041.

Rozdział 14

Anna Stępień, Teresa Witczak

*Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie*

Kierownik katedry: Prof. dr hab. inż. Mirosław Grzesik

Promotor: dr hab. inż. Mariusz Witczak

WYKORZYSTANIE WYBRANYCH BIOPOLIMERÓW W PROCESACH SUSZENIA ŻYWNOSCI

Streszczenie

Wzrastające zapotrzebowanie na żywność wysoko przetworzoną warunkuje potrzebę opracowywania nowych rozwiązań technologicznych pozwalających na maksymalne wydłużenie czasu jej trwałości przechowalniczej. Wśród żywności typu instant znaczny udział mają produkty suszone lub liofilizowane, mogące ulegać niekorzystnym przemianom w trakcie przechowywania, co związane jest z charakterystyczną temperaturą przemiany szklistej. W niniejszej pracy dokonano przeglądu badań związanych z poprawą trwałości przechowalniczej produktów suszonych poprzez dodatek substancji wysokocząsteczkowych: maltodekstryny, gumy arabskiej i inuliny.

Słowa kluczowe: biopolimery, suszenie, temperatura przemiany szklistej.

Stan amorficzny żywności

Składniki żywności mogą występować w uporządkowanym stanie krystalicznym lub bezpostaciowej formie amorficznej. Obniżenie temperatury materiału poniżej punktu topnienia lub szybkie usunięcie wody poprzez sublimację lub tworzenie się lodu przyczynia się do powstania struktur amorficznych bądź częściowo amorficznych. Zatem wiele operacji technologicznych takich jak ekstruzja, smażenie, pieczenie czy zamrażanie przyczynia się do zajścia powyższej przemiany [Pałacha, 2013; Roos i Karel, 1991]. Wśród procesów generujących powstawanie formy amorficznej składników żywności zawiera się również jedna z najpowszechniejszych metod konserwacji żywności – suszenie. W przeciwieństwie do kryształów, forma amorficzna pod względem

termodynamicznym nie znajduje się w stanie równowagi, przez co mogą w niej zachodzić przemiany fazowe, wśród których kluczowe znaczenie z punktu widzenia stabilności przechowalniczej ma przemiana szklista [Bhandari i Howes, 1999].

Materiały amorficzne mogą występować w dwóch formach: lepkiego szkła oraz gumy, a główna różnica pomiędzy nimi związana jest z ruchliwością cząsteczek. Wysoka lepkość matrycy (ok. 1012 Pa·s) w stanie szklistym znacznie zmniejsza mobilność cząsteczek i tym samym ogranicza procesy fizykochemiczne i biologiczne w materiale. Przejście w stan gumiasty związane jest natomiast ze zmniejszeniem lepkości, wzrostem ruchliwości cząsteczek, co zwiększa możliwość wystąpienia niekorzystnych zmian obniżających jakość żywności podczas przechowywania, takich jak: zlepianie, zbrylanie, aglomeracja, krystalizacja cukrów, zmniejszenie kruchości oraz utrata substancji lotnych. W związku z powyższym, w celu zapewnienia odpowiedniej trwałości produktów spożywczych, konieczna jest znajomość czynników wpływających na przemianę fazową. Temperatura w której zachodzi przejście ze stanu gumiastego w stan szklisty nazywana jest temperaturą przemiany szklistej T_g i stanowi jeden z najważniejszych parametrów stabilności żywności [Rahman, 2010].

Temperatura w jakiej zachodzi przemiana szklista jest wielkością charakterystyczną dla danego materiału i wiąże się głównie ze stopniem jego uwodnienia. Im wyższa jest zawartość wilgoci, tym niższe wartości przyjmuje T_g . Zakłada się, że T_g czystej wody wynosi -135°C [Johari i in., 1987], dlatego też wśród surowców spożywczych najniższą temperaturą przemiany szklistej cechują się produkty o dużej zawartości wody, takie jak owoce i warzywa. W przypadku żywności suszonej, której finalna wilgotność jest z góry założona, duże znaczenie ma jej skład chemiczny. Jak dotąd wpływ białek i tłuszczów na wartość T_g nie jest do końca jednoznaczny, dlatego też przy przewidywaniu stabilności przechowalniczej uwagę zwraca się głównie na zawartość poszczególnych frakcji węglowodanów. Udowodniono, że w przypadku sacharydów kluczową rolę odgrywa ich masa cząsteczkowa. Duża zawartość cukrów prostych takich jak np. glukoza znacznie obniża wartość T_g danego materiału.

Znaczenie przemiany szklistej w procesie suszenia

W przemyśle spożywczym wykorzystuje się kilka metod pozwalających na konserwację żywności poprzez redukcję zawartości wody. Najpowszechniej stosowaną jest suszenie konwekcyjne (air-drying) polegające na odparowaniu wilgoci w strumieniu gorącego powietrza. Technika wykorzystywana jest głównie do surowców stałych, w porównaniu do innych metod odwadniania jest stosunkowo prosta i nie generuje wysokich kosztów. Odbija się to jednak na jakości suszy, które charakteryzują

się zmienionymi cechami fizykochemicznymi w stosunku do materiału wyjściowego. Alternatywą pozwalającą na maksymalne zachowanie właściwości surowca podczas procesu odwadniania jest liofilizacja (freeze-drying) opierająca się na sublimacji wody po zamrożeniu, przy obniżonym, ciśnieniu. Duże różnice temperatur jakie są konieczne do prowadzenia procesu w przypadku tej metody sprawiają że jest ona uznawana za kosztowną. Przyjmuje się, że w porównaniu do suszenia konwekcyjnego, liofilizacja wymaga od 4 do 8 razy wyższych nakładów energii [Ratti, 2001]. W przypadku produkcji żywności typu instant najpopularniejszą metodą odwadniania jest suszenie rozpyłowe (spray-drying). Technika ta polega na rozpyleniu płynnego surowca w komorze suszarki, gdzie pod wpływem temperatury wilgoć zostaje błyskawicznie odparowana dzięki dużej maksymalnej powierzchni kontaktu cieczy z gorącym medium. Poza klasycznym zastosowaniem, suszenie rozpyłowe wykorzystywane jest również do kapsułkowania labilnych składników aktywnych takich jak witaminy, barwniki oraz aromaty [Samborska, 2008].

Surowce spożywcze zawierające dużo cukrów prostych o niskich wartościach T_g wykazują szczególną tendencję do zlepiania i przywierania do ścian komory podczas suszenia rozpyłowego, co znacznie obniża zarówno jakość produktu, jak i wydajność procesu. Wykazano, że stosowanie temperatur suszenia niższych o 20°C niż T_g suszonego produktu pozwala zapobiegać niekorzystnym zmianom, co jednak nie zawsze jest opłacalne ekonomicznie. Innym powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest dodatek wysokocząsteczkowych polimerów, które podnoszą T_g całego układu, eliminując problem kleistości proszków na etapie produkcji, jak i podczas przechowywania [Bhandari i Howes, 1999]. Rolę stabilizujących nośników w procesie suszenia rozpyłowego pełnić mogą m.in.: skrobie modyfikowane oraz jej pochodne, gумы roślinne i pektyny. Właściwości jakimi powinien charakteryzować się optymalny polimer ochronny to: wysoka temperatura przemiany szklistej, duża ilość grup hydroksylowych, niska higroskopijność. Warunkiem zachowania wyjściowej struktury materiału po wysuszeniu w przypadku polisacharydów jest brak tendencji do krystalizacji [Barclay i in., 2010; Hinrichs i in., 2001].

Podnoszenie temperatury przemiany szklistej poprzez dodatek polisacharydów

Maltodekstryna

Niska cena oraz ogólna dostępność sprawiły, że jednym z najczęściej wybieranych nośników polisacharydowych w procesie suszenia jest maltodekstryna. Jako produkt hydrolizy skrobi, zbudowana jest z jednostek D-glukozy połączonych

wiązaniami α -1,4-glikozydowymi oraz α -1,6-glikozydowymi w miejscach rozgałęzień łańcucha. Poza pochodzeniem botanicznym, głównym parametrem warunkującym właściwości maltodekstryny jest jej stopień zhydrolizowania, wyrażany poprzez równoważnik glukozowy DE (dextrose equivalent) określający procentowy udział cukrów redukujących w przeliczeniu na suchą masę. Przyjmuje się, że wraz ze wzrostem wartości DE rośnie higroskopijność, słodkość, odporność na krystalizację, przyswajalność, rozpuszczalność i podatność na brunatnienie, a spada lepkość i temperatura zamarzania. W przemyśle spożywczym maltodekstryna wykorzystywana jest jako stabilizator i czynnik teksturotwórczy oraz zamiennik skrobi w produktach dla dzieci i niemowląt. Ze względu na zdolność do tworzenia miękkich żeli może być wykorzystywana jako mimetyk tłuszczu. Badania koncentrujące się na wykorzystaniu maltodekstryny jako czynnika obniżającego temperaturę przemiany szklistej żywności suszonej obejmują głównie surowce roślinne: ananasy [Gabas i in., 2007], borojo [Mosquera i in., 2010], truskawki [Mosquera i in., 2012], jagody peruwiańskie [Vega-Galvez i in., 2014], morwę [Jose-Fabra i in., 2011] oraz soki z mango [Cano-Chauca i in., 2005], grejpfrutów [Telis i in., 2009] i acai [Tonon i in., 2009]. Sprawdzono również interakcje maltodekstryny z produktami białkowymi takimi jak sos sojowy [Wang i in., 2013] i hydrolizaty mięsne [Kurozawa i in., 2009].

Tg bezwodnej maltodekstryny zależy od jej stopnia scukrzenia i zawiera się w granicach od 100 do 180°C. Hydrolizaty o najniższej wartości DE charakteryzują się najwyższą temperaturą przemiany szklistej. Tonon i in. [2009] porównali możliwość wykorzystania skrobi z manioku oraz maltodekstryny jako nośników suszonego soku z acai, w wyniku czego nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach Tg finalnego produktu mimo, iż parametr ten jest zróżnicowany w przypadku czystych polimerów. Według autorów pracy, ma to związek z lepszą rozpuszczalnością hydrolizatów w wodzie, dlatego też w suszeniu rozpyłowym maltodekstryna mimo niższych wartości Tg, sprawdza się lepiej niż skrobia. Wang i in. [2013] zbadali wpływ stopnia scukrzenia na zdolność stabilizacji suszonego sosu sojowego, w wyniku czego otrzymano różnicę w wartościach Tg proszków z dodatkiem hydrolizatów o DE 5 i 15 wynoszącą jedynie 4°C. W tych samych badaniach wykazano, że zwiększenie ilości dodanego nośnika o połowę skutkuje ok. 20 stopniowym podwyższeniem wartości Tg. Można więc stwierdzić, że kluczowym etapem wpływającym na właściwości suszonego produktu jest ustalenie stosunku surowca i polimeru. Jose Fabra i in. [2011] otrzymali sproszkowane owoce morwy z 54 i 72 procentowym dodatkiem maltodekstryny w wyniku czego stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału hydrolizatu w pulpie wartość Tg gotowych proszków wzrosła z 70,5°C do 90,5°C. Yousefi i in. [2011] zastosowali 12% dodatek maltodekstryny (DE 20) podczas suszenia soku z granatu w wyniku czego Tg finalnego

produktu wyniosło 40°C. Natomiast 50% udział polisacharydu (DE 16,5-19,5) w suszonym soku grejpfrutowym gwarantował otrzymanie proszku o Tg równym 69,5°C. Przyjmuje się, że sucha masa soków i pulp owocowych składa się w ok. 90% ze związków o niskich wartościach Tg takich jak cukry proste i kwasy. Pomimo tego, że względu na zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych i profilu cukrowego, rodzaj oraz ilość maltodekstryny dodawanej do suszenia rozpyłowego powinna być dobierana indywidualnie. Wpływ na ostateczne właściwości proszków mają również parametry procesu takie jak czas i temperatura. Wykorzystanie maltodekstryny jako nośnika podwyższającego wartość Tg możliwe jest również w procesie liofilizacji. Mosquera i in. [2012] odnotowali 5 stopniowy wzrost wartości Tg liofilizowanych truskawek w wyniku dodatku hydrolizatu o DE 16,5-19,5. Podobną tendencję wykazano również dla owoców borojo w przypadku których ten sam nośnik podwyższył wartość Tg liofilizatu o 14°C [Mosquera i in., 2010].

Guma arabska

Guma arabska znajduje się na trzecim miejscu najczęściej używanych substancji dodatkowych wśród hydrokoloidów. Pozyskiwana jest jako wyciek z pnia i gałęzi drzew z rodzaju *Acacia*. Pod względem budowy guma arabska jest wysokocząsteczkowym arabinogalaktanem o dużym stopniu rozgałęzienia. Niezależnie od pochodzenia botanicznego gumy, w skład każdej cząsteczki wchodzi: arabinoza, ramnoza, kwas glikuronowy, częściowo w formie soli wapnia, potasu sodu lub magnezu, natomiast główny łańcuch frakcji polisacharydowej zbudowany jest z połączonych ze sobą wiązaniami β -1,3 jednostek galaktopiranozowych. W porównaniu z innymi rozpuszczalnymi w wodzie hydrokoloidami, guma arabska tworzy roztwory o niskiej lepkości, które do stężenia 25% wykazują cechy cieczy niutonowskiej, natomiast powyżej stają się pseudoplastyczne. Właściwości reologiczne uwarunkowane są w tym przypadku mocno rozgałęzioną strukturą, związaną również z wysoką odpornością polisacharydu na hydrolizę i degradację termiczną przez co znajduje on szerokie zastosowanie przemysłowe. W sektorze spożywczym guma arabska spełnia między innymi rolę stabilizatora oraz związku teksturo twórczego [Thevenet, 1995]. Ze względu na bardzo dobre właściwości emulgujące związane z obecnością ok. 2% białka w cząsteczce, głównym jej zastosowaniem w żywności odwodnionej jest rola ochronna w kapsułkowaniu metodą suszenia rozpyłowego. W badaniach nad wykorzystaniem różnych powłok polisacharydowych w stabilizacji karotendoidów udowodniono, że guma arabska tworzy kapsułki o 3-4 razy bardziej trwałe niż maltodekstryna [Barbosa i in., 2005]. Podobne wyniki uzyskano w przypadku utrwalania kwasu linolowego [Minemoto i in., 2002]. W ramach badań nad suszeniem rozpyłowym oleju rozmarynowego

z wykorzystaniem różnych nośników wykazano, że temperatura przemiany szklistej gotowego produktu otrzymanego z wykorzystaniem maltodekstryny była o 14,5 niższa niż oleju kapsułkowanego z gumą arabską [Barros Fernandes i in., 2014]. Podobnie jak maltodekstryna, guma arabska może być stosowana jako nośnik w koncentratkach owocowych. Przydatność hydrokoloidu wykazano m.in. w przypadku suszenia rozpyłowego soku z granatu. Poza najwyższą uzyskaną wydajnością oraz rozpuszczalnością wykazano, że w przypadku zastosowania gumy arabskiej sproszkowany sok charakteryzuje się o połowę wyższą wartością Tg (52,83°C) w porównaniu do koncentratów uzyskanych z dodatkiem skrobi woskowej (25,12°C) [Yousefi i in., 2011]. Podobnie zadowalające wyniki uzyskano w przypadku soków: z jagód acai [Tonon i in., 2010], grejpfrutowego [Telis i in., 2009] oraz czarnego bzu [Murugesan i Orsat, 2011].

Inulina

Pod względem chemicznym inulina składa się z mieszaniny nierozgałęzionych oligo i polisacharydów zbudowanych z jednostek β -D-fruktofuranozy połączonych wiązaniem β -2,1-glikozydowym z jedną terminalnie umieszczoną cząsteczką D-glukozy [Ronkart i in., 2007]. Łańcuch może zawierać od 2 do 60 jednostek monomeru (masa cząsteczkowa: 3500-55000 Da), przy czym przyjmuje się, że fruktany zbudowane maksymalnie z 10 reszt monosacharydu nazywany jest oligofruktozą [Flamm i in., 2001]. Z żywieniowego punktu widzenia inulina klasyfikowana jest jako błonnik pokarmowy wykazujący działanie prebiotyczne poprzez stymulację wzrostu bifidobakterii (*Bifidobacterium* sp.) w jelicie grubym [Hond i in., 2000; Roberfroid i in., 1998]. Ponadto udowodniono jej udział w redukcji cholesterolu [Liong i Shah, 2005] oraz zwiększaniu przyswajania wapnia [Griffin i in., 2003]. Oprócz działania prozdrowotnego, inulina wykorzystywana jest w przemyśle spożywczym jako dodatek funkcjonalny. Dzięki niskiej kaloryczności stanowi dobry substytut cukru oraz ze względu na zdolność do tworzenia kremowej konsystencji może pełnić rolę mimetyku tłuszczu w produktach mleczarskich [Meyer in., 2011]. Dodatek inuliny przy produkcji pieczywa, ciastek i płatków zbożowych poprawia natomiast m.in. strukturę gotowego wyrobu. Poza sektorem spożywczym fruktany wykorzystywane są w farmacji jako substancje ochronne preparatów białkowych oraz wypełniacze [Barclay i in., 2010].

Dzięki cechom użytkowym i działaniu prozdrowotnemu inulina stanowi potencjalny zamiennik popularnych wysokocząsteczkowych biopolimerów stosowanych w suszonej żywności. Saavedra-Leos i in. [2014] zaproponowali wykorzystanie inuliny jako nośnika w rozpyłowym suszeniu soku pomarańczowego. Temperatura przemiany szklistej finalnego proszku uzyskanego z 30% dodatkiem fruktanu wynosiła 90°C.

Shrestha i in. [2006] wyznaczyli T_g równe 66°C soku suszonego z 50% dodatkiem maltodekstryny. Mimo potencjalnego wpływu różnic w składzie surowca na wyniki powyższych dwóch badań, można stwierdzić, że inulina może być rozpatrywana jako zamiennik hydrolizatów skrobiowych gwarantujący stabilność suszonych soków owocowych. Podobne działanie inuliny wykazano również w stosunku do białka. Autorzy badań potwierdzili możliwość stosowania wysoko spolimeryzowanego fruktanu jako skutecznej substancji ochronnej podczas suszenia i przechowywania fosfatazy alkalicznej [Hinrichs i in., 2001]. Potencjalne zastąpienie popularnych polisacharydów inuliną zbadano również w przypadku kapsułkowanych koncentratów spożywczych. W wyniku badań nad utrwalamieniem substancji bioaktywnych opuncji figowej wykazano, że zbliżone właściwości koncentratu suszonego z dodatkiem maltodekstryny, można uzyskać poprzez zastąpienie jej większym dodatkiem inuliny [Saenz i in., 2009]. Paz i in. [2012] zaproponowali natomiast częściową acetylację jako metodę poprawiającą zdolność fruktanu do tworzenia trwałych kapsulek o kontrolowanym uwalnianiu substancji czynnej – kwasu galusowego. Podobne rozwiązanie opracowane przez Beirao da Costa i in. [2013] umożliwiło immobilizację olejku z oregano w osłonkach z inuliny, którego T_g równe 134°C okazało się być zbliżone do wartości charakterystycznej dla czystego polisacharydu.

Literatura

1. Barbosa M.I.M.J., Borsarelli C.D., Mercandante A.Z. Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. *Food Research International*, 2005, 38, 989-994.
2. Barclay T., Ginic-Markovic M., Cooper P., Petrovsky N. Inulin- a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. *Journal of Excipients and Food Chemicals*, 2010, 3, 27-50.
3. Barros Fernandes R.V., Borges S.V., Bortel D.A. Gum arabic /starch /maltodextrin /inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101, 524-532.
4. Beirao da Costa S., Duarte C., Bourbon A.I., Pinheiro A.C., Januario I.N., Vicente A., Beirao da Costa M.L., Delgado I. Inulin potential for encapsulation and controlled delivery of Oregano essential oil. *Food Hydrocolloids*, 2013, 2, 199-206
5. Bhandari B.R., Howes T. Implication of glass transition for food drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*, 1999, 40, 71-79.
6. Blecker C.S., Chevalier J.P., Fournies C., Van Herck J.C., Deroanne C., Paquot M. Characterisation of different inulin samples by DSC: Influence of polymerisation

- degree on melting temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 71, 215-224.
7. Cano-Chauca M., Stringheta P.C., Ramos A.M., Cal-Vidal J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray dryin and its functional characterization. *Innovative Food Science and Engineering Technologies*, 2005, 6, 420-428.
 8. Collares F.P., Finzer J.R.D., Kieckbush T.G. Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates. *Journal of Food Engineering*, 2004, 61, 261-267.
 9. Flamm G., Glinsmann W., Kritchevsky D., Prosky L., Roberfroid M. Inulin and oligofructose as dietary fiber: a reviewof the evidence. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2001, 41, 353-362.
 10. Gabas A.L., Telis V.R.N., Sobral P.J.A., Telis-Romero J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 2007, 82, 246-252.
 11. Griffin I.J., Hicks P.M.D., Heaney R.P., Abrams S.A. Enriched chicory inulin increases calcium absorption mainly in girls with lower calcium absorption. *Nutrition Research*, 2003, 901-909.
 12. Hinrichs W.L.J., Prinsen M.G., Frijlink H.W. Inulin glasses for the stabilization of therapeutic proteins. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 215, 163-174.
 13. Hond E.D., Geypens B., Goos Y. Effect of high performance chicory inulin of constipation. *Nutrition Research*, 2000, 20, 731-736.
 14. Johari G.P., Hallbrucker A., Mayer E. The glass liquid transition of hyperquenched water. *Nature*, 1987, 330, 552-553.
 15. Jose Fabra, M., Marquez, E., Castro, D., Chiralt A. Effect of maltodextrin in the water-content-water activity-glass transition relationships of noni (*Morinda citrifolia* L.) pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 2011, 103, 47-51.
 16. Kurozawa L.E., Park K.J., Hubinger M.D. Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. *Journal of Food Engineering*, 2009, 91, 287-296.
 17. Liong M.T., Shah N.P. Production of organic acids from fermentation of mannitol, fructooligosaccharide and inulin by a cholesterol removing *Lactobacillus acidophilus* strain. *Journal of Applied Microbiology*, 2005, 99, 783-793.
 18. Meyer D., Bayarri S., Terrega A., Costell E. Inulin as a atexture modifier in dairy products. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25, 1881-1890

19. Minemoto Y., Hakamata K., Adachi S., Matsuno R. Oxydation of linoleic acid encapsulated with gum arabic or maltodekstrin spray-drying. *Journal of Microencapsulation*, 2002, 19, 181-189.
20. Mosquera L.H., Moraga G., Martinez-Navarrete N. Critical water activity and critical watercontent of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 2012, 47, 201-206.
21. Mosquera L.H., Moraga G., Martinez-Navarrete N. Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojo (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering*, 2010, 97, 72-78.
22. Murugesan R., Orsat V. Spray drying of Elderberry juice to maintain its phenolic content. *Drying Technology: An International Journal*, 2011, 14, 1729-1740.
23. Pałacha Z. Koncepcje stabilności żywności o małej i średniej zawartości wody. *Przemysł Spożywczy*, 2013, 67, 24-28.
24. Paz R., Garcia P., Reyes N., Chavez J., Santos J. Acetylated starch and inulin as encapsulating agents of gallic acid and their release behaviour in a hydrophilic system. *Food Chemistry*, 2012, 134, 1-8.
25. Rahman M.S. Food stability determination by macro-micro region concept in state diagram by defining a critical temperature. *Journal of Food Engineering*, 2010, 99, 402-416.
26. Ratti C. Hot air and freeze-drying of high value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 2001, 49, 311-319.
27. Roberfroid M.B., van loo J.A., Gibson G.R. The bifidogenic nature of chicory inulin and its hydrolysis products. *The Journal of Nutrition*, 1998, 128, 11-19.
28. Ronkart S.N., Blecker C.S., Fourmanoir H., Fougnes C., Deroanne C., Van Herck J.C., Paquot M. Isolation and identification of inulooligosaccharides resulting from inulin hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 604, 81-87.
29. Roos Y., Karel M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technology*, 1991, 45, 68-71.
30. Saaverda-Leos M.Z., Leyva-Porras C., Martinez-Guerra E., Perez-Garcia S.A., Aguilar-Martinez J.A., Alvarez-Salas C. Physical properties of inulin and inulin-orange juice: Physical characterization and technological application. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 105, 10-19.
31. Saenz C., Tapia S., Chavez J., Paz R. Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear. *Food Chemistry*, 2009, 114, 616-622.
32. Samborska K. Suszenie rozpyłowe w przemyśle spożywczym. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2008, 1, 63-69.

33. Shrestha A.K., Ua-arak T., Adhikari B.P., Howes T., Bhandari B.R. Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). *International Journal of Food Properties*, 2007, 3, 661-673.
34. Telis V.N.R., Martinez-Navarrete N. Collapse and color changes an grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophysics*, 2009, 4, 83-93.
35. Thevenet F. Acacia gums: natural encapsulation agent for food ingredients. W: Risch S.J., Reineccius G.A.(edyt.) *Encapsulation and Controlled Released of Food Ingredients*, American Chemical Society, USA, 1995, 51-59.
36. Tonon R.V., Baroni A.F., Brabet C., Gibert O., Pallet D., Hubinger M.D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried acai juice. *Journal of Food Engineering*, 2009, 94, 215-221.
37. Vega-Galvez A., Lopez J., Ah-Hen K., Jose Torres M., Lemus-Mondaca R. Thermodynamic properties, sorption isotherms and glass transition temperature of cape gooseberry. *Food Technology and Biotechnology*, 2014, 52 (1), 83-92.
38. Wang W., Zhou W. Water adsorption and glass transition of spray-dried soy sauce powders using maltodextrins as carrier. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 6, 2791-2799.
39. Yousefi S., Emam-Djomeh Z., Mousavi S.M. Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties powdered and reconstituted pomegranate juice. *Journal of Food Science Technology*, 2011, 48, 677-684.

Rozdział 15

Anna Tomf, Katarzyna Turek, Jacek Słupski

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

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

BRUKIEW JADALNA - WARZYWO O WŁAŚCIWOŚCIACH PROZDROWOTNYCH

Streszczenie

Warzywa krzyżowe stanowią cenne źródło składników odżywczych, ponadto dzięki zawartym w nich związkom bioaktywnym oraz wtórnym metabolitom wykazują działanie antykancerogenne, przyczyniając się tym samym do zapobiegania, zahamowania lub odwrócenia procesu kancerogenezy. Prócz właściwości prozdrowotnych tych warzyw należy zwrócić uwagę na ich walory smakowe oraz łatwość w przyrządzaniu z nich potraw. Ze względu na zwiększoną zachorowalność na choroby nowotworowe szczególną uwagę zwraca się na dietę bogatą w witaminy, składniki mineralne, przeciwutleniacze, polifenole i inne związki biologicznie aktywne występujące w owocach i warzywach. Chemioprewencja pomaga zapobiegać chorobom nowotworowym układu pokarmowego oraz układu krążenia, pozytywnie wpływa na stan zdrowia oraz ogólnego samopoczucia.

Słowa kluczowe: rośliny krzyżowe, brukiew, wartość odżywcza, glukozytolany, *Brassicaceae*.

Warzywa krzyżowe, w tym brukiew, są cennym źródłem witamin, składników mineralnych i wielu substancji fitochemicznych o właściwościach prozdrowotnych, w tym szczególnie glukozytolanów oraz ich form aktywnych – izotiocyjanianów [Kaładkiewicz i Lange, 2013]. Brukiew jadalna (*Brassica napus* (L.) var. *napobrassica* (L.) Rchb.) jest warzywem docenianym w wielu krajach, a nawet stanowi przysmak. Jako warzywo okopowe jest powszechnie uprawiana, szczególnie w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie oraz krajach skandynawskich, gdzie znajduje również zastosowanie

w przetwórstwie owocowo-warzywnym. Nadaje się do spożycia po ugotowaniu, może być poddana mrożeniu, marynowaniu i kiszzeniu. W Polsce brokiew należy do tradycyjnych specjalistów kuchni warmińsko-mazurskiej podawana jako strawa - duszona na gęsto i okraszona skwarkami, a w dni postne olejem lub masłem [Czarniecka-Skubina, 2011]. Kiszona jako składnik kiszonych mieszanek warzywnych na Bliskim Wschodzie stanowi nieodłączny dodatek kulinarny [Abdalla, 2011]. Brokiew jest warzywem bardzo popularnym w krajach skandynawskich. Fińskim przysmakiem bożonarodzeniowym jest zapiekanka z brukwi „lattulaatikko”. W Norwegii i Szwecji popularnym daniem jest „rotmos” - puree z ziemniaków, brukwi i marchewki. W Szkocji natomiast brokiew i ziemniaki gotuje się i ugniata osobno po czym serwuje się jako „taties and neeps” do tradycyjnego Szkockiego dania „haggis” [Lim, 2014]. Niestety w naszym kraju warzywo to kojarzone jest z okresami wojennymi, głodu, kiedy to przyrządzano z niego dania, głównie zupy, często ze złej jakości surowca.

Brokiew jest warzywem z rodziny kapustowatych i grupy botanicznej rzepowatych. Jest to roślina dwuletnia, która w pierwszym roku uprawy tworzy rozetę liściową i mięsisty korzeń spichrzowy, w drugim rozgałęzione pędy kwiatostanowe. Brokiew jest rośliną chłodnego i wilgotnego klimatu. Optymalna temperatura dla wzrostu to 15-20°C. Roślina odporna na zimno i suszę. Wymagania glebowe nie są wysokie, ale dobre plony brokiew daje tylko na glebie wilgotnej i zasobnej w składniki pokarmowe. Najlepiej rozwija się na glebach średnio głębokich, umiarkowanie suchych, żyznych, lekko kwaśnych, gliniastych i piaszczystych ilów, o pH 6-6,8, nasłonecznionych [Lim, 2014].

Z racji walorów dietetycznych i prozdrowotnych brokiew jest warzywem coraz bardziej docenianym oraz pożądanym przez konsumentów. W krajowym rejestrze odmian gatunków roślin uprawnych (COBORU) znajdują się trzy odmiany brukwi: Kaszubska, Nadmorska i Saba. Tylko Nadmorska określana jest jako jadalna, pozostałe to odmiany pastewne. Warzywo to jest cennym źródłem witamin z grupy B, prowitaminy A, witaminy C, kwasu foliowego oraz kwasu nikotynowego [Jabłońska-Ceglarek i Rosa, 2000; Souci i in., 2000]. W brukwi obecne są sole wapnia, fosforu, sodu, żelaza, manganu i siarki [Doruchowski i Sikora, 2006; Podczaska, 2008]. Rośliny krzyżowe, w tym brokiew, zawierają substancje farmakologiczne czynne wykorzystywane w żywieniu oraz leczeniu człowieka, tj. związki fitochemiczne: fenole, witaminy, składniki mineralne oraz glukozynolany, które w znacznym stopniu odpowiadają za specyficzny smak i zapach roślin krzyżowych i sporządzonych z nich potraw [Oleszek, 1995]. Zawierają też związki fenolowe wpływające na smak i barwę warzyw.

Korzenie brukwi zawierają w 100 g części jadalnych 10-11 g suchej masy, 0,77 mg składników mineralnych, w tym: sodu 5-15 mg, potasu 200-227 mg, magnezu 11 mg, wapnia 40-55 mg, fosforu 31 mg, boru 2,5-7 mg, jodu 4 µg oraz żelaza 400-500 µg. Poza tym brukiew jest cennym źródłem witamin, głównie: witaminy C 33-44 mg, witaminy B₁ 50 µg, witaminy B₂ 58 µg witaminy B₆ 200 µg oraz beta-karotenu 99 µg [Baardseth i in., 2010, Puupponen-Pimiä i in., 2003; Souci i in., 2000]. Korzenie brukwi podobnie jak rzepy i marchwi cechują się wysoką zawartością aminokwasów egzogennych 41-47%, tj. lizyny, leucyny, izoleucyny, treoniny i kwasu glutaminowego [Prośba-Białczyk, 1995].

W badaniach epidemiologicznych i eksperymentalnych wykazano, że spożywanie warzyw z tej grupy ma istotny wpływ na ograniczenie ryzyka zachorowania na choroby nowotworowe [Kwiatkowska i Bawa, 2007; Szwejda-Grzybowska, 2011; Śmiechowska i in., 2008]. Dobroczynne działanie warzyw z rodziny kapustnych na zdrowie człowieka przypisuje się także zawartym w nich związkom o charakterze antyoksydacyjnym. W ostatnich latach znaczną uwagę zwrócono na identyfikację naturalnych przeciwutleniaczy pochodzenia roślinnego, które mogą się przyczyniać do poprawy zdrowia człowieka i zapobiegania chorobom [CALU, 2007]. Aktywność przeciwutleniająca tych związków zależy od ilości oraz lokalizacji grup hydroksylowych w pierścieniach fenolowych, jak również ich połączenia z sacharydami [Cartea i in., 2011; Mitek i Gasik, 2007]. Podstawowymi antyoksydantami znajdującymi się w warzywach krzyżowych są: witamina C, witamina E, karotenoidy oraz polifenole [Kusznierewicz i in., 2007]. Spośród wszystkich składników odżywczych witamina C jest najmniej stabilna i jakiegokolwiek przetwarzanie surowca powoduje obniżenie jej zawartości w produkcie końcowym [Rickmann, 2007]. Wykazuje ona wielokierunkowe prozdrowotne działanie w organizmie człowieka m.in.: efektywnie zmniejsza poziom białek C-reaktywnych (CPR), które mają istotny wpływ na rozwój stanów zapalnych oraz schorzeń serca, uczestniczy w syntezie hormonów, karnityny i neuroprzekaźników, bierze udział w detoksykacji szkodliwych substancji egzogennych, metabolizmie cholesterolu i tyrozyny, zwiększa wchłanianie żelaza [Lee i Kader, 2000; Szymańska i in., 2011]. Zawartość tej witaminy w brukwi mieściła się w zakresie 33-44 mg w 100 g świeżej masy [Puupponen-Pimiä i in., 2003; Souci i in., 2000].

Zawartość polifenoli, związków o charakterze przeciwutleniającym, w warzywach zależy od wielu czynników, takich jak gatunek, odmiana, warunki uprawy czy termin zbioru [Podsędek, 2007]. Zawartość tych związków w warzywach krzyżowych brokule, jarmużu, kapuście brukselskiej, kalafiorze białym i zielonym kształtowała się w zakresie 144-773 mg w 100 g świeżej masy [Korus, 2011; Sikora i in., 2008]. Natomiast ogólna ilość polifenoli w brukwi wynosiła 42 mg/100 g świeżej masy.

Również aktywność przeciwutleniająca świeżej brukwi wobec DPPH - 1,87 $\mu\text{mol trolox/g}$ świeżej masy była niższa niż pozostałych warzywach krzyżowych (20,9-36,2 $\mu\text{mol trolox/g}$ świeżej masy) [Baardseth i in., 2010; Sikora i in., 2008].

Glukozynolany są roślinnymi siarkowymi glikozydami, które zawierają cząsteczkę glukozy (wiązanie β -D-tioglukozydowe), łańcuch boczny, pochodną aminokwasową oraz siarkę. Można je podzielić na trzy podstawowe grupy, w zależności od rodzaju aminokwasu wbudowanego w łańcuch boczny [Sosińska i Obiedziński, 2007]:

- alifatyczne – metionina, alanina, walina, leucyna i izoleucyna,
- aromatyczne – tyrozyna i fenyloalanina,
- indolowe – tryptofan.

Glukozynolany są to wtórne metabolity roślin, których produkty rozkładu, izotiocyjaniany, wykazują znaczną toksyczność w stosunku do szeregu grzybów patogennych, wirusów, bakterii, owadów, roślin wyższych oraz odgrywają rolę w oddziaływaniach allelopatycznych (Oleszek, 1995; Piekarska i in., 2010). Zwiększoną ich zawartość można zaobserwować w roślinach rosnących w warunkach naturalnych niewymagających zastosowania syntetycznych środków ochrony roślin. Produktami hydrolizy enzymatycznej glukozynolanów są związki biologicznie czynne, tj. goitryny, izotiocyjaniany oraz tiocyjaniany, które degradowane są do form prostszych pod wpływem enzymu mirozynazy (tioglukozydazy), aktywnego w wyniku uszkodzenia komórek, np. podczas mechanicznej obróbki żywności, działania drobnoustrojów lub owadów oraz działania mikroflory jelitowej bytującej w przewodzie pokarmowym. Obecność izotiocyjanianów, odpowiada za specyficzny smak i zapach roślin krzyżowych stosowanych powszechnie jako warzywa lub przyprawy, np.: kapusta, rzodkiew czy gorczyca. Izotiocyjaniany uznawane są za czynniki odpornościowe wykazujące właściwości antyrakowe. Badania roślin dzikorosnących oraz teoretyczne przeliczenia zawartości tych związków w roślinach krzyżowych wskazują na wystarczający ich poziom niezbędny do zahamowania wzrostu patogenu. Rośliny reagują na uszkodzenia wzmożoną syntezą glukozynolanów, ponieważ uruchamiany jest naturalny system obronny działający poprzez fitoaleksyny o strukturze indolowej, a glukozynolany są produktami ubocznymi syntezy fitoaleksyn lub ich substratami [Oleszek, 1995]. Ma to głównie związek z obecnością dwóch izotiocyjanianów: sulforafanu (1-izotiocyjano-4-metylo-sulfonylo-butan) i iberynu (1-izotiocyjano-3-metylo-sulfininylo-propan), występujących głównie w brokule, kapuście głowiastej białej, kalafiorze, rzeżusze, brukselce i jarmużu [Sarikamis i in., 2008; 2009]. Zhydrolizowane produkty rozpadu glukozynolanów przed trawieniem mogą być

wchłaniane w jelicie cienkim, a niezhydrolizowane podlegają hydrolizie pod wpływem mikroflory w okrężnicy i są częściowo wchłaniane w jelicie grubym [Robinson, 2002]. Udowodniono także, że uwzględnienie warzyw krzyżowych w diecie co najmniej od 1-3 razy w tygodniu prowadzi do zmniejszenia o 41% ryzyka zachorowania na raka prostaty [Keck i Finley, 2004].

Profil glukozynolanów oraz ich zawartość w warzywach zależy od odmiany oraz warunków uprawy. Czynniki środowiskowe w okresie wzrostu, data sadzenia, długość wegetacji i żyzność gleby mają istotny wpływ na zawartość tioglikozydów, wartość odżywczą oraz wydajność. Warzywa z wczesnego sadzenia charakteryzują się większą zawartością gointryn, zaś mniejszą tiocyjanianów [Charron i in., 2005; Chong i in., 1982]. Całkowita zawartość związków alifatycznych i indolowych była wyższa u warzyw w pełni dojrzałych, niż we wczesnym stadium rozwoju [Sarikamis i in., 2008]. Według Mailera [1988] temperatura nie wpływała na zawartość glukozynolanów w rzepaku i rzodkwi, duży wpływ miała natomiast dostępność wody w związku z pobieraniem i translokacją siarki, w skrajnych przypadkach, tj. nadmiaru lub niedoboru wody, które powodowały spadek ilości tych związków. Nawożenie siarką przyczyniło się do wzrost zawartości niektórych glukozynolanów, głównie glukobrassikonapiny. Jest to związek o znacznej aktywności antygrzybowej, stąd też wyżej wymieniony zabieg agrotechniczny może mieć wpływ na odporność roślin [Oleszek, 1995].

Glukozynolany wraz z rozkładającym je enzymem mirozynazą (β -tioglukozydaza, glukohydrolaza tioglukozydowa EC 3.2.3.1) stanowią system obronny rośliny przeciwko roślinożercom i patogenom [Rask i in., 2000]. Hydroliza wiązania S-glikozydowego glukozynolanu następuje w momencie uszkodzenia komórki rośliny podczas krojenia czy żucia. Wówczas uwalniane są D-glukoza, siarczan oraz aglikon podlegający dalszym nieenzymatycznym przekształceniom. Mirozynaza wstępuje w tkankach roślin w postaci homodimeru. Reakcja hydrolizy glukozynolanów następuje dwuetapowo. Początkowo następuje glikozylacja, podczas której mirozynaza wiąże się kowalencyjnie z resztą glukozy glukozynolanu z jednoczesnym uwolnieniem aglikonu, natomiast w drugiej fazie (deglikozylacja), przy udziale cząsteczki wody zachodzi uwolnienie glukozy oraz regeneracja enzymu [Burmeister i in., 1997]. Podczas izolacji enzymu z tkanek otrzymuje się mieszaninę izoenzymów mirozynazy o masach od 62 do 75 kDa różniących się właściwościami fizyko-chemicznymi i kinetycznymi [Bones i Rossiter, 1996]. Ich optymalne działanie następuje przy pH 4-7. Izoenzymy mirozynazy z roślin różnią się stopniem glikozylacji, reakcją na wysokie i niskie stężenie kwasu askorbinowego, a także szybkością hydrolizy poszczególnych glukozynolanów [James i Rossiter, 1991; Shikita i in., 1999]. W czasie rozwoju rośliny aktywność mirozynazy

zmienia się [Bones, 1990]. W roślinach korzeniowych najwyższą aktywność enzymu stwierdzono w korzeniach, zwłaszcza w ich górnej części (bliżej szyjki korzeniowej), niższą w liściach, natomiast najniższą w łodydze i kwiatostanach [Pihakaski i Pihakaski, 1978]. Wykazano, że na ekspresję genów i aktywność mirozynazy mogą wpływać takie czynniki jak: brak niektórych składników pokarmowych w podłożu, światło niebieskie, kwas salicylowy i absycynowy, a także jasmonian metylu [Blake-Kalff i in., 1998; Hosegawa i in., 2000; Taipalensuu i in., 1997; Visvalingam i in., 1998].

Obróbka cieplna brukwi powoduje inaktywację mirozynazy już po 10 minutach jej gotowania [Adams i in., 2003]. Gotowanie w wodzie, gotowanie na parze czy podgrzewanie w kuchence mikrofalowej warzyw krzyżowych powoduje inaktywację mirozynazy, a tym samym zmniejsza biodostępność izotiocyjanianów [Higdon i in., 2007]. Ugotowanie w wodzie w czasie powyżej 10 minut powoduje też zmniejszenie ilości witaminy C (około 40%) oraz glukozynolanów o połowę [McNaughton i Marks, 2003; Vallejo i in., 2002]. Ponieważ są to związki rozpuszczalne w wodzie, stąd też gotowanie warzyw na parze lub w woreczkach technologicznych (boil-in-bag) znacznie redukuje ich ubytki [Baardseth i in., 2010]. Wśród glukozynolanów największe ubytki dotyczyły neoglukobrasycyny (do 60%), a najmniejsze glukobrasycynapiny (30%) (Tabela 1) [Vos i Blijleven, 1988]. Natomiast w czasie gotowania powstaje heksanal (aldehyd kapronowy) dominujący w częściach lotnych, odpowiedzialny za specyficzny, intensywny zapach tego warzywa, określaną jako zapach skoszonej trawy i owoców [Rosa i Heaney, 1993].

Tabela 1. Zawartość glukozynolanów w brukwi świeżej oraz ugotowanej [De Vos i Blijleven, 1988]

Glukozynolany	Brukiew (mg/kg)	Brukiew ugotowana (pozostałość w %)
Ogółem	560	52
Glukonapina	42	57
Glukobrasycynapina	37	70
Progoitryna	371	56
Glukonapoleiferyna	42	55
Glukoerucyna	46	50
Glukoiberyna	71	55
Glukonasturcyna	97	60
Glukobrasycyna	48	48
Neoglukobrasycyna	96	40

Nadmierna konsumpcja warzyw zawierających glukozytolany, oprócz pozytywnych efektów, może być przyczyną działań wolotwórczych (goitrogennych), a nawet mutagennych [Higdon i in., 2007; Śmiechowska i in., 2008]. Zbyt duża ilość warzyw krzyżowych w diecie może powodować dwuetapowo niedeoczynność tarczycy. W pierwszym okresie przyczynia się do spadku aktywności sekrecyjnej tarczycy poprzez zahamowanie syntezy tyroksyny. Konsekwencją tego etapu jest obniżenie poziomu trijodotyroniny i tetrajodotyroniny we krwi. W drugim etapie następuje wzrost aktywności tyreotropowej przysadki mózgowej, co powoduje przerost masy tarczycy. Zastosowanie mieszanej diety obniża ryzyko negatywnych skutków związanych z nadmierną konsumpcją warzyw krzyżowych [Szwajda-Grzybowska, 2011].

Brukiew jest w Polsce mało znana, w przeciwieństwie do takich krajów jak m.in.: Norwegia i Szwecja, gdzie gatunek ten jest powszechnie wykorzystywany w gospodarstwie domowym i przetwórstwie. Za zainteresowaniem tym gatunkiem przemawia nie tylko wykazana wartość odżywcza, w tym wysoka zawartość składników bioaktywnych i walory smakowe, ale również łatwość jego uprawy, wysokie plonowanie oraz możliwość uprawy jako poplon, co przedłuża kampanię przerobową w bardzo sezonowej gałęzi przemysłu spożywczego, jakim jest przemysł owocowo-warzywny.

Literatura

1. Abdalla M. Nowe wyroby, Kiszka (tarhana) - nie tylko turecka specjalność. Przegląd Zbożowo-Młynarski, 2011, 12, 55.
2. Adams J.B., Brown H.M., Ledward D.A., Turner R. Heat-inactivated peroxidases and the role of calcium abstraction as a cause of their enhanced lipid oxidation activity: potential effects on the flavour quality of heat-processed vegetables. Food Chemistry, 2003, 80, 499-510.
3. Baardseth P., Bjerke F., Martinsena B., Skrede G. Vitamin C, total phenolics and antioxidative activity in tip-cut green beans (*Phaseolus vulgaris*) and swede rods (*Brassica napus* var. *napobrassica*) processed by methods used in catering. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90, 7, 1245-1255.
4. Blake-Kalff M., Harrison K., Hawkesford M., Zhao F., McGrath S. Distribution of sulfur within oilseed rape leaves in response of sulfur deficiency during vegetative growth. Plant Physiology, 1998, 97, 1337-1344.
5. Bones A. Distribution of β -thoglucosidase activity in intact plants, cell and tissue cultures and regenerated plants of *Brassica napus* L. Journal of Experimental Botany, 1990, 41, 737-744.

6. Bones A., Rossiter J. The myrosinase-glucosinolate system, its organisation and biochemistry. *Physiologia Plantarum*, 1996, 97, 194-208.
7. Burmeister W.P., Cottaz S., Driguez H., Iori R., Palmieri S., Henrissat B. The crystal structures of *Sinapis alba* myrosinase and a covalent glycosyl-enzyme intermediate provide insights into the substrate recognition and active-site machinery of an S-glycosidase. *Structure*, 1997, 5, 663-675.
8. CALU. 2007. Swede. Crop Production Guide. The Centre for Alternative Land Use, <http://www.calu.bangor.ac.uk/Technical%20leaflets/020108%20swedes.pdf>.
9. Cartea M.E., Francisco M., Soengas P., Velasco P. Phenolic compounds in *Brassica* vegetables. *Molecules*, 2011, 16, 251-280.
10. Charron C., Saxton A., Carl E. Relationship of climate and genotype to seasonal variation in the glucosinolate-myrosinase system. I. Glucosinolate content in ten cultivars of *Brassica oleracea* grown in fall and spring seasons. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, 85, 671-681.
11. Chong C., Ju H., Bible B. Glucosinolate consumption of turnip and rutabaga cultivars. *Canadian Journal of Plant Science*, 1982, 62: 533-536.
12. Czarniecka-Skubina E. Na Mazury po kartacze. *Przegląd Gastronomiczny*, 2011, 65, 12, 20-21.
13. Doruchowski R.W., Sikora E. Rzepowate dla zdrowia. *Działkowiec*, 2006, 11, 56-57.
14. Higdon, J. V., Delage, B., Williams, D. E., Dashwood, R. H. Cruciferous vegetables and human cancer risk: epidemiologic evidence and mechanistic basis. *Pharmacological Research*, 2007, 55, 3, 224-236.
15. Hasegawa T., Yamada K., Kosemura S., Yamamura S., Hasegawa K. Phototropic stimulation induces the conversion of glucosinolate to phototropism-regulating substances of radish hypocotyls. *Phytochemistry*, 2000, 54, 275-279.
16. Jabłońska-Ceglarek R., Rosa R. Warzywa rzepkowane. *Działkowiec*, 2000, 3, 47.
17. James D., Rossiter J. Development and characteristic of myrosinase in *Brassica napus* during early seedling growth. *Physiologia Plantarum*, 1991, 82, 163-170.
18. Kałędkiewicz E., Lange E. Znaczenie wybranych związków pochodzenia roślinnego w diecie zapobiegającej chorobom nowotworowym. *Postępy Fitoterapii*, 2013, 1, 42-47.
19. Keck A., Finley J. Cruciferous vegetables: cancer protective mechanisms of glucosinolate hydrolysis products and selenium. *Integrative Cancer Therapies*, 2004, 3, 1, 5-12.

20. Korus, A. Level of vitamin C, polyphenols, and antioxidant and enzymatic activity in three varieties of kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) at different stages of maturity. *International Journal of Food Properties*, 2011, 14, 5, 1069-1080.
21. Kusznierewicz B., Piasek A., Lewandowska J., Śmiechowska A., Bartoszek A. Właściwości przeciwnowotworowe kapusty białej - Żywność. Nauka. Technologia, Jakość, 2007, 6, 55, 20-34.
22. Kwiatkowska E., Bawa S. Glukozynolany w profilaktyce chorób nowotworowych – mechanizmy działania. *Roczniki PZH*, 2007, 58, 1, 7-13.
23. Lee S. K., Kader A. A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharvest biology and technology*, 2000, 20, 3, 207-220.
24. Lim T. 2014. Edible medicinal and non medicinal plants. 9. Modified Stems, Roots, Bulbs. *Brassica napus* var. *napobrassica*. pp.761-767, ISBN: 978-94-017-9510-4.
25. Mailer R. 1988. Environmental influences on rapeseed quality with emphasis on glucosinolate concentration, M. Sc. Thesis, Australian National University, Canberra, Australia, 1-65.
26. McNaughton S. A., G. C. Marks. Development of a food composition database for the estimation of dietary intakes of glucosinolates, the biologically active constituents of cruciferous vegetables. *British Journal of Nutrition*, 2003, 90, 687-697.
27. Mitek M., Gasik A. Polifenole w żywności. Właściwości przeciwutleniające. *Przemysł Spożywczy*, 2007, 9, 36-39.
28. Oleszek W. Glukozynolany – występowanie i znaczenie ekologiczne. *Wiadomości Botaniczne*, 1995, 39, 1-2, 49-58.
29. Piekarska A., Bartoszek A., Namieśnik J., Gdańska P., Analitycznej K. C. Biofumigacja jako alternatywna, przyjazna środowisku technologia ochrony roślin uprawnych. *Ekonatura*, 2010, 79(6), 11-13.
30. Pihakaski K., Pihakaski S. Myrosinase in *Brassicaceae* (*Cruciferae*) II. Myrosinase activity in different organs of *Sinapsis alba* L. *Journal of Experimental Botany*, 1978, 29, 109, 335-345.
31. Podczaska A. Wartościowa rzępa. *Działkowiec*, 2008, 7, 45-47.
32. Podsędek, A. Natural antioxidants and antioxidant capacity of *Brassica* vegetables: A review. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40, 1, 1-11.
33. Prośba-Białczyk U. Porównanie składu aminokwasowego białek gatunków okopowych roślin korzeniowych. *Rocznik Nauk Rolniczych*, 1995, Seria A, T.III Z.3-4, 151-159.

34. Puupponen-Pimiä R., Häkkinen S. T., Aarni M., Suortti T., Lampi A. M., Eurola M., Piironen V., Nuutila A. M., Oksman-Caldentey K. M. Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2003, 83, 14, 1389-1402.
35. Rask L., Andreasson E., Ekbom B., Eriksson S., Pontoppidan B., Meijer J. Myrosinase: gene family evolution and herbivore defense in *Brassicaceae*. *Plant Molecular Biology*, 2000, 42, 93-114.
36. Rickman, J. C., Barrett, D. M., Bruhn, C. M. Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2007, 87, 6, 930-944.
37. Robinson F. Glukozynolany: „Ostra” korzyść z warzyw kapustnych. British Nutrition Foundation, 2002, UK, <http://www.pttz.org/flair/onep/hp/gluko.html>.
38. Rosa E., Heaney R. The effect of cooking and processing on the glucosinolate content: studies on four varieties of Portuguese cabbage and hybrid white cabbage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1993, 62, 259-65.
39. Sarikamis G., Balkaya A., Yanmaz R. Glucosinolates in kale genotypes from the Blacksea region of Turkey. *Biotechnology and Biotechnical Equipment*, 2008, 22, 4, 942-946.
40. Sarikamis G., Balkaya A., Yanmaz R. Glucosinolates within a collection of white head cabbages (*Brassica oleracea* var. *capitata* sub. var. *alba*) from Turkey. *African Journal of Biotechnology*, 2009, 8, 19, 5046-5052.
41. Sarkamis G., Marquez J., MacCormack R., Bennet R., Roberts J., Mithen R. High glucosinolate broccoli: a delivery system for sulforaphane. *Molecular Breeding*, 2006, 18, 219-228.
42. Shikita M., Fahey J., Golden T., Holtzclaw W., Talalay P. An unusual case of ‘uncompetitive activation’ by ascorbic acid: purification and kinetic properties of a myrosinase from *Raphanus sativus* seedlings. *Biochemical Journal.*, 1999, 341, 725-732.
43. Sikora E., Cieślak E., Leszczyńska T., Filipiak-Florkiewicz A., Pisulewski P. M. The antioxidant activity of selected cruciferous vegetables subjected to aquathermal processing. *Food Chemistry*, 2008, 107, 1, 55-59.
44. Sosińska E., Obiedziński M. Badania nad bioaktywnymi glukozynolanami w wybranych odmianach warzyw krzyżowych techniką HPLC. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 2007, 5(54), 129-136.
45. Souci S., Fachmann W., Kraut H. Food composition and nutrition tables. Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, 2000.

46. Szwejda-Grzybowska J. Antykancerogenne składniki warzyw kapustnych i ich znaczenie w profilaktyce chorób nowotworowych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 2011, 44, 4, 1039-1046.
47. Śmiechowska A, Bartoszek A, Namieśnik J. Przeciwrakotwórcze właściwości glukozynolanów zawartych w kapuście (*Brassica oleracea* var. *capitata*) oraz produktów ich rozpadu. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 2008, 62, 125-40.
48. Taipalensuu J., Eriksson S., Rask L. The myrosinase-binding proteins from *Brassica napus* seeds possess lectin activity and has a highly similar vegetatively expressed wound-inducible counterpart. *European Journal of Biochemistry*, 1997, 250, 3, 680-688.
49. Vallejo F., Tomas-Barberan F.A., Garcia-Viguera C. Glucosinolates and vitamin C content in edible parts of broccoli florets after domestic cooking. *European Food Research and Technology*, 2002, 215, 310-316.
50. Visvalingam S., Hrnsi T.G., Bones A.M. Sulphate and micronutrients can modulate the expression levels of myrosinase in *Sinapsis alba* plants. *Physiologia Plantarum*, 1998, 104, 30-37.
51. Vos R. De, Blijleven W. The effect of processing conditions on glucosinolates in cruciferous vegetables, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 1988, 187, 525-529.

Rozdział 16

Ewelina Gwóźdz

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

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

TRADYCYJNE I INNOWACYJNE PRODUKTY Z POMIDORÓW

Streszczenie

Celem artykułu było omówienie przydatności owoców pomidora do przetwórstwa. Przedstawiono nowe rozwiązania stosowane w uprawie pomidora oraz nowe linie hodowlane polecane do przetwórstwa z uwzględnieniem cech istotnych do produkcji określonego typu artykułów pomidorowych. Scharakteryzowano wartość odżywczą oraz właściwości prozdrowotne owoców pomidora. Omówiono poziom produkcji i spożycia pomidorów w Polsce i Unii Europejskiej. Ponadto przedstawiono główne kierunki i tendencje stosowane w przetwórstwie pomidorów oraz innowacje mające na celu podniesienie atrakcyjności otrzymywanych artykułów.

Słowa kluczowe: pomidor, wartość odżywcza, nowe odmiany, przetwórstwo.

Wprowadzenie

Pomidor zwyczajny do Europy trafił w XVI wieku i początkowo był uznawany za roślinę trującą [Bogacz, 2011]. Obecnie cieszy się dużą popularnością, spowodowaną zawartością cennych składników odżywczych. Owoc pomidora jest ceniony za smak, zapach, walory kulinarne, wysoką zawartość witamin, składników mineralnych i substancji biologicznie aktywnych, przy jednoczesnym zachowaniu niskiej wartości energetycznej.

Dużą popularnością cieszą się nie tylko świeże owoce pomidora, ale również produkty otrzymywane na ich bazie. Wzrastający poziom spożycia artykułów pomidorowych jest wynikiem coraz większej świadomości konsumenta na temat racjonalnego odżywiania. Produkty pomidorowe są również cenione za zawartość likopenu, który wykazuje silne właściwości prozdrowotne. Związek ten, należący

do karotenoidów, jest lepiej przyswajalny i występuje w większej ilości w produktach przetworzonych niż w surowcu świeżym [Nowak i Żmudzińska-Żurek, 2009]. Jest to związane z uwalnianiem likopenu zawartego w skórkach poprzez działanie podwyższonej temperatury stosowanej podczas prowadzonych procesów przetwórczych [Zalewska-Korona i in., 2013]. Dzięki temu produkty takie jak przeciery, koncentraty, keczupy, zupy, sosy i soki są równie cennym źródłem likopenu podobnie jak świeże owoce pomidora [Kamiloglu i in., 2014].

Celem pracy było omówienie przydatności owoców pomidora dla przetwórstwa z uwzględnieniem nowych linii hodowlanych oraz pojawieniem się na rynku nowego typu artykułów.

Uprawa, zbiór i przechowywanie owoców pomidora

Pomidor jest rośliną ciepłolubną, wymagającą dużej ilości światła i o małych wymaganiach glebowych. Natomiast duża ilość opadów, wysoka wilgotność powietrza oraz niska temperatura sprzyjają porażeniu owoców pomidora przez choroby. W Polsce pomimo dość chłodnego klimatu najbardziej rozpowszechniona jest polowa uprawa pomidora [Zalewska-Korona i Jabłońska-Ryś, 2012]. Jednak w ostatnich latach powstały nowoczesne szklarnie, z uprawą na wełnie mineralnej, wypierając tym samym tunele foliowe. Dodatkowo producenci częściej decydują się także na uprawę pomidorów w podłożach inertnych z substratem przygotowanym na bazie kokosu, który po zakończonej produkcji trafia na pole i jest traktowany jako nawóz organiczny [Podymniak, 2013]. Coraz większe znaczenie zyskuje uprawa pomidorów dla przetwórstwa, co jest związane z opłacalnością tego typu produkcji. Przetwórcy jak i hodowcy wykazują duże zainteresowanie nowymi odmianami pomidorów, których owoce będą charakteryzowały się wyższą jakością. Od nowych odmian wymaga się odpowiedniego składu chemicznego warunkującego przydatność do przetwarzania, ale również dużej plenności, odporności na choroby, łatwości w zbiorze i wcześniejszego terminu zbioru [Podymniak, 2011]. Zbiór pomidorów może odbywać się ręcznie lub mechanicznie. W Polsce preferowane są odmiany pomidora o dużych, twardych owocach ze względu na ręczne zbiory [Zalewska-Korona i Jabłońska-Ryś, 2012]. Mechaniczny zbiór pomidorów przy zastosowaniu specjalnych kombajnów stosuje się do gruntowych odmian, które przeznaczane są głównie do produkcji soków i przecierów.

Zebrane owoce pomidora, zanim zostaną przetworzone są zazwyczaj przechowywane, na co duży wpływ ma odmiana, stopień dojrzałości oraz sposób postępowania z surowcem po zbiorze. Pomidory przeznaczone do magazynowania powinny być czyste, myte, osuszane, odszypułkowane, składowane w niskich skrzynkach z tworzywa sztucznego. Zastosowane warunki przechowywania zależą od stopnia

dojrzałości owoców. W Polsce, w odróżnieniu do innych krajów, nie praktykuje się przechowywania pomidorów w warunkach kontrolowanej atmosfery.

Pomidor na rynku polskim i europejskim

W ostatnich kilku latach krajowa produkcja owoców pomidora wykazywała tendencję wzrostową. Według danych statystycznych w 2011 r. produkcja kształtowała się na poziomie około 0,7 mln ton. Uzyskiwane plony nie klasyfikują jednak Polski w czołówce krajów europejskich takich jak Włochy, Hiszpania i Portugalia. W krajach Unii Europejskiej produkcja pomidorów wyniosła nieco ponad 16 mln ton [Dmochowska, 2014].

Na przestrzeni ostatnich kilku lat obserwowany jest zdecydowany wzrost spożycia owoców, warzyw oraz ich przetworów. Spośród warzyw polski konsument chętnie sięga po pomidory. Poziom ich konsumpcji w 2012 r. wyniósł 9,84 kg w przeliczeniu na osobę, przy ogólnej ilości spożywanych warzyw równej 59,5 kg [Trajer, 2013]. Stosunkowo wysoki poziom spożycia pomidorów przyczynia się do wzrostu ich produkcji i przetwórstwa. Krajowa produkcja przetworów otrzymywanych na bazie pomidorów bardzo dobrze rokuje na najbliższe lata. Tradycyjne przetwory jak przecier, koncentrat, pomidory w puszkach oraz pomidory mrożone, to produkty których udział w wartości eksportu wciąż wzrasta [Bugala, 2008]. Coraz częściej konsumenci sięgają po nowego typu produkty jak koncentraty, przeciery i soki z dodatkiem ziół lub ich ekstraktów, oraz produkty otrzymywane według zmienionej technologii produkcji, gdzie nasiona i fragmenty skórki pomidora pozostają w produkcie finalnym [Calvo i in., 2008; Garcia i in., 2009; Stasiuk, 2009].

Wartość odżywcza i właściwości prozdrowotne owoców pomidora oraz jego przetworów

Pomidory oraz produkty otrzymywane na ich bazie stanowią dobre źródło związków o właściwościach odżywczych. W 100 g części jadalnych owoców pomidora gruntowego jest od 16,02 do 20,51 mg witaminy C [Zalewska-Korona i in., 2013]. Ponadto stwierdzono, że są one dobrym źródłem witamin rozpuszczalnych w wodzie takich jak tiamina, ryboflawina, biotyna, niacyna, kwas pantotenowy, kwas foliowy oraz rozpuszczalnej w tłuszczach witaminy K1 [Fanasca i in., 2006; Nowak i Żmudzińska-Żurek, 2009]. Pomidory oraz ich przetwory są w diecie głównym źródłem likopenu, a jego zawartość w świeżych owocach pomidora waha się w granicach od 3,1 do 7,74 mg/100g [Campos i in., 2010; Rao i Agarwal, 1999]. Dodatkowo są one bogatym źródłem składników mineralnych, głównie fosforu. Pomidory są nie tylko cenione za smak i zapach, ale również za niską wartość energetyczną, która wynosi 15 kcal/100 g.

Zawartość białka kształtuje się na poziomie 0,9%, węglowodanów ogółem 3,6%, a tłuszczu 0,2%, przy czym w ich składzie przeważają wielonienasycone kwasy tłuszczowe [Kunachowicz i in., 2005].

Właściwości prozdrowotne owoców pomidora oraz jego przetworów wynikają przede wszystkim z zawartości w nich substancji biologicznie aktywnych. Zaliczamy do nich karotenoidy, głównie likopen i beta-karoten, witaminy i polifenole [Zalewska-Korona i in., 2013]. Substancje te odgrywają istotną rolę w profilaktyce chorób cywilizacyjnych takich jak nowotwory, choroby sercowo-naczyniowe, cukrzyca. Likopen charakteryzuje się wysoką aktywnością w walce z rodnikami tlenu azotu [Agarwal i in., 2012]. Ponadto zapobiega utlenianiu lipoprotein LDL cholesterolu, hamuje zdolność namnażania i podziału komórek nowotworowych [Ried i Fakler, 2011; van Breemen i Pajkovic, 2008]. Wyniki badań epidemiologicznych potwierdzają pozytywny wpływ likopenu na spadek występowania nowotworu prostaty u mężczyzn oraz szyjki macicy u kobiet [Zelga i Szostak-Węgierek, 2013].

Cechy pomidora istotne w przemyśle

O przydatności owoców pomidora dla przetwórstwa decyduje szereg cech tego surowca, spośród których najważniejsze to konsystencja i wybarwienie owoców oraz ich skład chemiczny. Owoce pomidora kierowane do przemysłu powinny być twarde, intensywnie wybarwione o dużej zawartości suchej masy. Na jakość produktów pomidorowych wpływa również stopień dojrzałości owoców, warunki transportu i parametry prowadzonego procesu przetwórczego [Zalewska-Korona i Jabłońska-Ryś, 2012]. Istotne znaczenie, z technologicznego punktu widzenia, ma zawartość suchej masy, która dla krajowych odmian wynosi około 5% i obecnie jest to minimalny poziom dla odmian przemysłowych.

Obecnie prowadzone są liczne prace doświadczalne nad zwiększeniem przydatności owoców pomidora kierowanych do przetwarzania. Firmy nasienne, zajmujące się wprowadzaniem na rynek nowych odmian pomidorów, prowadzą badania, na poziomie modyfikacji genetycznych, w celu zwiększenia wydajności plonu, odporności na choroby, poprawy cech jakościowych i sensorycznych. W odpowiedzi na zainteresowanie konsumentów nowymi odmianami do sprzedaży kierowany jest surowiec, którego asortyment jest bardzo zróżnicowany pod względem wyglądu i smaku. Jednak źródła literaturowe dowodzą, iż najchętniej sięgamy po pomidory, które charakteryzują się czerwonym bądź różowo-czerwonym natężeniem barwy i okrągłym kształtem [Rocha i in., 2013]. Mimo to nadal prowadzone są próby otrzymania pomidorów o zmienionych cechach sensorycznych [Davidovich-Rikanati i in., 2007]. Dokonywane są próby w zakresie regulacji biosyntezy flawonoidów w pomidorach

co skutkuje zmianami ich zabarwienia. Maligeppagol i in. [2013] prowadzili badania na transgenicznych owocach pomidora charakteryzujących się wysoką koncentracją barwników antocyjanowych w całej masie owoców, czego efektem był ich intensywny purpurowy kolor. Ponadto, wprowadza się mutacje w obrębie fitoenu, który jest prekursorem powstawania związków karotenoidowych [Machin i in., 2014]. Davidovich-Rikanati i in. [2007] wykazali, iż prowadzone przez nich badania mające na celu poprawę smaku i aromatu owoców pomidora dodatkowo wpłynęły na wydłużenie okresu przydatności pomidorów, a także na zmniejszenie częstotliwości stosowania zabiegów agrochemicznych z użyciem pestycydów. Jednym z najistotniejszych efektów prowadzonych badań w zakresie modyfikacji genetycznych jest podniesienie wartości odżywczej pomidorów, a głównie zawartości w nich substancji biologicznie aktywnych. Na uwagę zasługują próby mutacji, które przyczyniają się do wzrostu zawartości likopenu w dojrzałych owocach pomidora [Butelli i in., 2008]. Natomiast, prowadzone próby nadekspresji genu kukurydzy w pomidorach spowodowały zwiększenie wytworzenia kempferolu w skórce i miąższu o 60% [Forkmann i Martens, 2001]. Ponadto geny pochodzące z kukurydzy doprowadziły do około 20-krotnego wzrostu zawartości flawonoli w pomidorach, w porównaniu do pomidorów odmiany dzikiej [Bovy i in., 2002].

Wykorzystanie pomidora w przemyśle

Przemysł przetwórczy Polsce zagospodarowuje 20-30% produkcji warzyw, a największy wzrost produkcji, w latach 2002-2012, w tym sektorze przetwórstwa odnotowano w przypadku produkcji keczupu i sosu pomidorowego [Filipiak, 2014]. Asortyment produktów wytwarzanych na bazie pomidorów jest jednak bardzo różnorodny. Zainteresowanie konsumentów przetworami pomidorowymi spowodowało pojawienie się w sprzedaży takich produktów jak pomidory sterylizowane w puszcze, pomidory suszone, mrożone, dżem z zielonych pomidorów oraz pomidory suszone i marynowane, z dodatkiem ziół lub owoców, np. żurawiny. Największe znaczenie dla przemysłu mają jednak takie produkty jak sok pomidorowy, koncentrat, keczup, pomidory w puszcze sterylizowane w całości lub rozdrobnione oraz przeciery pomidorowe.

W celu zaspokojenia potrzeb konsumentów oraz w wyniku rosnącego popytu na produkty pomidorowe opracowywane są nowe artykuły. Na uwagę zasługuje sektor soków pomidorowych, w którym nowym trendem jest produkcja soków o interesujących walorach smakowych, na przykład z dodatkiem ziół [Stasiuk, 2009]. Dodatek ten ma na celu nie tylko podniesienie walorów smakowych, ale również zwiększenie wartości żywieniowej. Zioła takie jak oregano, rozmaryn, bazylija są źródłem substancji

przeciwutleniających, wykazują właściwości przeciwbakteryjne oraz prowadzą do spowolnienia i zahamowania wzrostu komórek nowotworowych [Sikora i in., 2008; Weerakkody i in., 2010]. Ponadto w sektorze soków warzywnych pojawiły się nowego typu artykuły, takie jak sok pomidorowy o zwiększonej zawartości likopenu, oraz sok z dodatkiem kielków soi [Morten, 2013; Tiziani i Vodovotz, 2005]. W ofercie handlowej możemy znaleźć, także produkty pomidorowe wzbogacone skórkami pomidorów i nasionami traktowanymi w tradycyjnej technologii przetwórstwa jako surowce odpadowe. Co raz częściej stosuje się dodatek suchej skórki pomidora do produktów mięsnych np. hamburgerów czy też suchych kiełbas fermentowanych [Garcia i in., 2009; Calvo i in., 2008]. Zabieg ten stosuje się w celu podniesienia wartości żywieniowej tych produktów oraz nadania im charakterystycznego koloru związanego z obecnością barwników karotenoidowych [Garcia i in., 2009]. Ponadto w przemyśle mięsnym, wykorzystuje się nasiona pomidora, jako źródło białka ze względu na istotne cechy funkcjonalne oraz zawartość polifenoli [Asarkar i Kaul, 2014]. Również przecier pomidorowy dodany do farszów mięsnych powoduje, nie tylko poprawę takich cech jak kolor i konsystencja, ale również przyczynia się do zmniejszenia utleniania lipidów, a także redukuje ilość azotynów zawartych w mięsie [B'azan-Lugo i in., 2012]. W ofercie handlowej przetwórców pomidorów, w ostatnich latach pojawia się wiele nowych, innowacyjnych produktów przeznaczonych do bezpośredniego spożycia takich jak zupa krem, aromatyczna zupa pomidorowa z bazylią, keczup z dodatkiem chilli i czosnku, oraz o zmniejszonej zawartości soli i cukru [Anonim, 2014; Anonim, 2015; Anthony, 2014].

Podsumowanie

Owoce pomidora oraz ich przetwory powinny stanowić część składową dziennej racji pokarmowej współczesnego konsumenta ze względu na zawartość cennych związków odżywczych o udowodnionych właściwościach prozdrowotnych. Wysoki popyt na produkty pomidorowe spowodował pojawienie się na rynku nowych artykułów pomidorowych, a także zainteresowanie odmianami pomidorów o określonym przeznaczeniu przetwórczym.

Praca zrealizowana w ramach projektu MNiSzW KTOWiG-DS-2015.

Literatura

1. Agarwal M., Parameswari R.P., Vasanthi H.R., Das D.K. Dynamic action of carotenoid in cardioprotection and maintenance of cardiac health. *Molecules*, 2012, 17, 4755-4769.

2. Anonim. Campbell introduces new latin-inspired condensed soups. Food Processing, 2014. Dostęp w Internecie [01.07.2015] <http://www.foodprocessing.com/vendors/produ-cts/2014/campbell-introduces-new-latin-inspired-condensed-soups/>
3. Anonim. New product showcase. Checkout, 2015, 41(4), 76.
4. Anthony M. Replacing salts with umami. Food Processing, 2014. Dostęp w internecie [01.07.2015] <http://www.foodprocessing.com/articles/2014/replacing-salt-with-umami/>
5. Asarkar A., Kaul P. Evaluation of tomato processing by-products: a comparative study in a pilot scale setup. Journal of Food Process Engineering, 2014, 37, 299-307.
6. B'azan-Lugo E., Garc'ia-Mart'inez I., Rosa Hayde Alfaro-Rodr'iguez R.H., Totosaus A. Color compensation in nitrite-reduced meat batters incorporating paprika or tomato paste. Journal Science of Food Agricultural, 2012, 92, 1627-1632.
7. Bogacz K. Pomidor – idealne źródło witamin, substancji odżywczych i prozdrowotnych. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2011, 7, 34-35.
8. Bovy A., de Vos R., Kemper M., Schijlen E., Pertejo M.A., Muir S., Collins G., Robinson S., Verhoeyen M., Hughes S., Santos-Buelga C., van Tunen A. High-flavonol tomatoes resulting from the heterologous expression of the maize transcription factor genes LC and C1. Plant Cell, 2002, 14, 2509-2526.
9. Bugała A. Polski handel zagraniczny przetworami pomidorowymi. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2008, 12, 31-33.
10. Butelli E., Titta L., Giorgio M., Mock H.P., Matros A., Peterek S., Schijlen E.G.W.M., Hall R.D., Bovy A.G., Luo J., Martin C. Enrichment of tomato fruit with health-promoting anthocyanins by expression of select transcription factors. Nature Biotechnology, 2008, 11(26), 1301-1308.
11. Campos F.M., Chaves J.B.P, Raquel M.C., de Azeredo R.M.C., Mata G.M.S.C., Pinherio-Santana H.M. Adequate handling conditions to preserve vitamin C and carotenoids in tomatoes. Journal of Food Quality, 2010, 33, 230-245.
12. Calvo M.M., Garc'ia M.L., Selgas M.D. Dry fermented sausages enriched with lycopene from tomato peel. Meat Science, 2008, 80, 167-172.
13. Davidovich-Rikanati R., Sitrit Y., Tadmor Y., Iijima Y., Bilenko N., Bar E., Carmona B., Fallik E., Dudai N., Simon J.E., Pichersky E., Lewinsohn E. Enrichment of tomato flavor by diversion of the early plastidial terpenoid pathway. Nature Biotechnology, 2007, 8(25), 899-901.
14. Dmochowska H. Rocznik Statystyczny Rolnictwa. Zakład Wydawnictw Statystycznych 2014.
15. Fanasca S., Colla G., Maiani G., Venneria E., Roupheal Y., Azzini E., Saccardo F. Changes in antioxidant content of tomato fruits in response to cultivar and nutrient

- solution composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54, 4319-4325.
16. Filipiak T. Zmiany na rynku warzyw i w gospodarstwach warzywniczych w Polsce po integracji z Unią Europejską. Wydawnictwo Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa 2014.
 17. Forkmann G., Martens S. Metabolic engineering and applications of flavonoids. *Current Opinion Biotechnology*, 2001, 12, 155-160.
 18. García M.L., Calvo M.M., Selgas M.D. Beef hamburgers enriched in lycopene using dry tomato peel as an ingredient. *Meat Science*, 2009, 83, 45-49.
 19. Kamiloglu S., Demirci M., Selen S., Toydemir G., Boyacioglu D., Capanoglu E. Home processing of tomatoes (*Solanum lycopersicum*): effects on in vitro bioaccessibility of total lycopene, phenolic, flavonoids, and antioxidant capacity. *Journal of the Science of Food Agriculture*, 2014, 94, 2225-2233.
 20. Kunachowicz H., Nadolna I., Iwanow K., Przygoda B. Tabele składu i wartości odżywczej żywności. Wydawnictwo Państwowych Zakładów Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 2005.
 21. Machin L., Gimenez A., Vidal L., Ares G. Influence of context on motives underlying food choice. *Journal of Sensory Studies*, 2014, 29, 313-324.
 22. Maligeppagol M., Chandra G.S., Navale P.M., Deepa H., Rajeev P.R., Asokan R., Babu K.P., Babu C.S.B., Rao V.K., Kumar N.K.K. Anthocyanin enrichment of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit by metabolic engineering. *Current Science India*, 2013, 1(105), 72-80.
 23. Morten K. Real-Time Monitoring of Lycopene Content in Tomato-Derived Products During Processing: Implementation of a Novel Double-Slit Raman Spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 2013, 6(67), 681-687.
 24. Nowak K., Żmudzińska-Żurek B. Pomidory najlepsze źródło likopenu. *Przemysł Spożywczy*, 2009, 6, 26-28.
 25. Podymniak M. „Kokos” – dobra alternatywa. *Owoce, Warzywa, Kwiaty*, 2013, 9, 38-40.
 26. Podymniak M. Hodowla pomidorów – ściśle ukierunkowana. *Hasło Ogrodnicze*, 2011, 2, 92-96.
 27. Rao A.V., Agarwal S. Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases; a review. *Nutrition Research*, 1999, 19, 305-323.
 28. Ried K., Fakler P. Protective effect of lycopene on serum cholesterol and blood pressure: Meta-analyses of intervention trials. *Maturitas*, 2011, 68, 299-310.

29. Rocha M.C., Deliza R., Corrêa F.M., Carmo M.G.F., Abboud A.C.S. A study to guide breeding of new cultivars of organic cherry tomato following a consumer-driven approach. *Food Research International*, 2013, 51, 265-273.
30. Sikora E., Cieślik E., Topolska K. The sources of natural antioxidants. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 2008, 7(1), 5-17.
31. Stasiuk E. Zawartość potasu w wybranych siskach pomidorowych. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, 2009, 64, 15-18.
32. Tiziani S., Vodovotz Y. Rheological characterization of a novel functional food: tomato juice with soy germ. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 18(53), 7267-7273.
33. Trajer M., Dyngus M. Krajowa produkcja, spożycie oraz promocja owoców i warzyw. *Biuletyn Informacyjny Agencji Restrukturyzacji Rolnictwa*, 2013, 3, 14-25.
34. Van Breemen R.B., Pajkovic N. Multitargeted therapy of cancer by lycopene. *Cancer Letters*, 2008, 269, 339-351.
35. Weerakkody N.S., Caffin N., Turner M.S., Dykes G.A. In vitro antimicrobial activity of lessutilized spice and herb extracts against food-borne bacteria. *Food Control*, 2010, 21, 1408-1414.
36. Zalewska-Korona M., Jabłońska-Ryś E. Ocena przydatności do przetwórstwa owoców wybranych odmian pomidora gruntowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 2(81), 77-87.
37. Zalewska-Korona M., Jabłońska-Ryś E., Michalak-Majewska M. Wartości odżywcze i prozdrowotne owoców pomidora gruntowego. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 2013, 2(46), 200-205.
38. Zelga J., Szostak-Węgierek D. Żywnienie w profilaktyce nowotworów Cz.I. Polifenole roślinne, karotenoidy, błonnik pokarmowy. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 2013, 94(1), 41-49.