

## **CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH NAPOJÓW ALKOHOLOWYCH**

**Anna Dworska, Teresa Zalewska, Marta Kupryś, Krystyna M. Stecka,  
Krzysztof Przygoński**

Institut Biotechnologii Przemysłu Rolno Spożywczego

Zakład Technologii Fermentacji

ul. Rakowiecka 36

02-532 Warszawa

anna.dworska@ibprs.pl

### **Streszczenie**

Celem pracy była charakterystyka jakości napojów alkoholowych – nalewek, poprzez wyznaczenie wyróżników decydujących o ich wartości biologicznej i wskazanie warunków pozwalających na utrzymanie tych wskaźników na najwyższym możliwym do osiągnięcia poziomie.

W ramach niniejszej pracy wartość biologiczna nalewek została zdefiniowana zawartością witaminy C, witamin z grupy B, polifenoli. Podjęte zostały także próby określenia zawartości związków eterycznych, a także związków smakowo-zapachowych, decydujących o charakterze badanych wyrobów.

**Słowa kluczowe:** nalewki, polifenole, przeciwutleniacze, witaminy, wartość biologiczna

### **CHARACTERISTICS OF ALCOHOLIC BEVERAGES**

#### **Summary**

The aim of this study was to characterize the quality of alcoholic beverages – tinctures, by setting their parameters which determining the biological value and indication of the conditions for the maintenance of these indicators to achieve the highest possible level.

The biological value was defined tinctures containing vitamin C, B vitamins, polyphenols. The attempts have been made to specify the correlation between flavor compounds, which determining the nature of the tested products.

**Key words:** tincture, polyphenols, antioxidants, vitamins, biological value

## **WSTĘP**

Celem pracy była charakterystyka wyróżników jakościowych decydujących o wartości biologicznej nalewek, a poprzez to dążenie do poprawy jakości oraz wartości biologicznej tych wyrobów.

Nalewki w całym swoim bogactwie odmian i rodzajów są ściśle związane z obszarem I Rzeczypospolitej. W dawnej Polsce pijano piwo, miody sycone i oczywiście, nalewki. Każdy dom mieszczkański, szlachecki czy magnacki, posiadał swoje przepisy na najlepszą tarninówkę, dereniówkę, śliwówkę, morelowkę, nalewkę wiśniową, z czarnej porzeczki, orzechówkę, piołunówkę itp. Przepisy te były ściśle strzeżone i przekazywane z pokolenia na pokolenie. Często osoba posiadająca taki przepis mogła go przekazać tylko jednej osobie. Stąd tak słabo udokumentowane są przepisy na nalewki, a także brak opisu procesów technologicznych.

W przemyśle spirytusowym, nalewy na świeże lub suszone owoce są ważnym składnikiem wódek owocowych, jako czynnik uzupełniający właściwości zapachowo-smakowe danego wyrobu. Poza tym mogą być również składnikiem podstawowym w nalewkach owocowych. Przemysł niechętnie jednak produkuje takie nalewki, gdyż otrzymywanie nalewów trwa o wiele dłużej niż uzyskanie morsów i powoduje konieczność zwiększenia pojemności leżakowni. Poza tym produkcja nalewów jest o wiele bardziej pracochłonna, niż morsów, wymaga bowiem ładowania surowców do maceratorów, wyładowywania pozostałości po nalewie, tłoczenia jej i wyciskania, filtrowania [Cieślak, Łasik, 1979].

W ostatnich latach w Polsce zauważalny jest trend odchodzenia od spożycia wódek czystych, wzrasta natomiast spożycie wódek gatunkowych, w tym również nalewek. Wiąże się to zarówno poszukiwaniem przez klientów nowych smaków i form spożycia, jak również z modą na powrót do swojskich, staropolskich klimatów. W te klimaty doskonale wpisują się nalewki, których receptury oparte są o staropolskie przepisy przekazywane z pokolenia na pokolenie. Wielbiciele nalewek twierdzą, że Polacy będą po nie sięgać coraz częściej. Produkty stają się wyszukany, ekskluzywnym towarem, który cieszy się rosnącym powodzeniem nie tylko w naszym kraju, ale i za granicą.

Nalewka jest wyciągiem alkoholowym ze świeżych lub suszonych owoców, jagód, ziół, nasion, korzeni, skórek owoców, itp. odpowiednio dosłodzonym i ewentualnie przyprawionym miodem lub karmelem. Nalewka, oprócz alkoholu zawiera wszystko to, co zawierają owoce i zioła, a co jest cenne dla zdrowia człowieka. Nalewki charakteryzują się dobroczynnym działaniem na organizm, a także dobrym smakiem, wyglądem i zapachem.

Znajdujące się w owocach i innych częściach roślin substancje biologicznie czynne pomagają w przywracaniu prawidłowego funkcjonowania organizmu, zapobiegając powstawaniu chorób i wspomagając jego siły obronne [Sarwa, 2000].

W owocach maliny występują m.in.: prowitamina A, witamina B<sub>2</sub>, C, PP, a także substancja antymiażdżycowa, barwnik antocyjanowy, lotne substancje zapachowe, związki śluzowe, sole mineralne (zawierające żelazo, potas, miedź), cukry, pektyny i kwasy organiczne (m. in. salicylowy i jabłkowy). Nalewka wiśniowa działa przeciwgorączkowo, zalecana jest w przeziębieniu, grypie, anginie i pomocniczo w anemii.

Jądra owoców orzecha włoskiego zawierają: białko, tłuszcze, prowitaminę A, witaminy B<sub>1</sub>, E, P, sole mineralne (zawierające kobalt i żelazo); natomiast w zielonej owocni występują: witamina C, olejek eteryczny, kwasy organiczne (elagonowy i kawowy), flawonoidy i garbniki. Nalewka na orzechach włoskich jest skutecznym środkiem zalecanym przy bólach żołądka i wątroby.

W pączkach sosny zwyczajnej występują m. in. żywice, kwasy organiczne i witamina C. Nalewka sosnowa ma działanie przeciwkaszlowe i ogólnie wzmacniające.

Nasiona owoców pestkowych (m. in. moreli, brzoskwiń, śliwek, czy czereśni) zawierają witaminę B<sub>17</sub>, która wyróżnia się szczególnymi właściwościami uodparniającymi na nowotwory i zapobiegającymi ich rozrostowi. Jednak nasiona w/wym cenionych owoców pestkowych zawierają cyjanek, który spożyty w zbyt dużych ilościach może być szkodliwy dla organizmu.

Cyjanowodór (kwas pruski) należy do trucizn o najbardziej gwałtownym działaniu. Jest cieczą bezbarwną o zapachu gorzkich migdałów, bardzo lotną. Zatrucia powodować mogą nie tylko pary cyjanowodoru, lecz także jego sole tzw. cyjanki, które w połączeniu z kwasem rozpadają się i tworzą wolny cyjanowodór. W przyrodzie cyjanowodór znajduje się w gorzkich migdałach, w pestkach wiśni, oliwek, brzoskwiń i moreli. Dlatego przy produkcji nalewek z wiśni konieczne jest określenie dodatku pestek do nastawu, tak aby uzyskać w produkcji pożądany lekko migdałowy posmak, konieczna jest kontrola zawartości cyjanowodoru [Praca zbiorowa, 2000].

W ostatnich czasach wzrasta zainteresowanie zastosowaniem owoców jagodowych i ich składników w związku z rosnącą świadomością o ich pozytywnym wpływie na zdrowie człowieka. Jagodowe są bogatym źródłem różnych związków bioaktywnych. Charakteryzują się najwyższą aktywnością antyoksydacyjną ze wszystkich roślin i owoców [Bartnikowska, 1995]. Antyoksydanty (przeciwutleniacze) to grupa związków chemicznych (głównie fenole, aminofenole, aminy aromatyczne), będących inhibitorami reakcji utleniania. Zmniejszają one

szybkość utleniania substancji organicznych, głównie tworzyw sztucznych i gum, a także tłuszczów, mydeł, smarów, kosmetyków i środków farmaceutycznych. Chronią komórki organizmu ludzkiego przed szkodliwym działaniem wolnych rodników. Wolne rodniki to atomy lub cząsteczki, które pozbawione jednego albo więcej elektronów dążą do ich uzupełnienia, pobierając je z cząsteczek związków znajdujących się najbliżej w komórkach. Wchodzą w reakcje z cząsteczkami w zdrowych tkankach i „zabierają” potrzebny elektron. Powoduje to uszkodzenia białek, tłuszczów i kwasów nukleinowych zdrowych komórek, a także spustoszenie w zasobach tlenowych organizmu [Targoński, Maniak, 1996].

Antyoksydanty występują w naturze w postaci naturalnych związków zawartych w roślinach. Substancje barwnikowe i aromatyczne znajdują się przeważnie w skórkach owoców i wpływają w znacznym stopniu na właściwości organoleptyczne i jakość nalewek. Najważniejszymi barwnikami są antocyjany i karotenoidy [Oszmiański, 1995].

Antocyjany wykazują szereg pozytywnych właściwości farmakologicznych. Obniżają kruchość naczyń włosowatych i polepszają jakość widzenia wzmagając ukrwienie oka i stymulując syntezę istotnej w procesie widzenia rodopsyny. Wyraźne jest również przeciwzapalne i przeciwutleniające działanie antocyjanów. Barwniki te wydatnie zmniejszają utlenianie LDL. Antocyjany są związkami glikozydowymi, które w roztworze kwaśnym owoców barwią je na czerwono, jak np. keracyjanina w wiśniach czy ideina w czarnych jagodach. Obecne są m.in. w cytrynach, brzoskwiniach, aronii, wiśniach, żurawinie, winogronach, czarnych jagodach, czarnym bzie [Targoński, Maniak, 1996].

Charakterystyczny, delikatny aromat owoców zależy od zawartości związków aromatycznych (przeważnie w postaci olejków eterycznych), których skład chemiczny jest różnorodny; są to połączenia o charakterze węglowodorów, alkoholi, ketonów, aldehydów i estrów. Bardzo ważną wspólną cechą olejków eterycznych jest ich duża skuteczność antyseptyczna i brak potwierdzonych przypadków uodpornienia się bakterii na ich działanie. Duża grupa olejków eterycznych wykorzystywana jest w leczeniu schorzeń układu oddechowego, np.: olejek sosnowy. Pobudza on czynność wydzielniczą górnych dróg oddechowych, rozrzedza śluz, działa wykrztuśnie i przeciwdrobnoustrojowo. Olejek ten występuje w pędach sosny i jego smak i aromat jest dominujący w nalewce na pędach sosny [Praca zbiorowa, 2000].

Owoce są bogatym źródłem witaminy C (szczególnie czarne porzeczki), poza tym zawierają pewne ilości witaminy A (jako prowitaminy – karotenu) oraz witamin z grupy B (witaminy B<sub>1</sub> – tiaminy i witaminy B<sub>2</sub> – ryboflawiny), a poza tym witaminy PP – czyli kwasu nikotynowego [Praca zbiorowa, 2000].

Sam alkohol, spożywany niezbyt często i w niewielkich ilościach, oddziałuje dobroczynnie na organizm człowieka. Między innymi działa dezynfekująco, rozszerza naczynia krwionośne, podnosi ciśnienie krwi, pobudza pracę serca, pomaga w leczeniu dolegliwości sercowych, ułatwia trawienie, podnosi poziom tzw. dobrego cholesterolu, poprawia nastrój, działa przeciwstresowo [Sarwa, 1999].

## **MATERIAŁY I METODY BADAŃ**

Do przygotowania nalewów użyto owoców (wiśni, orzechów, malin) i pędów sosny oraz alkoholu etylowego, a także cukru.

W ramach niniejszej pracy zastosowano następujące metody badań:

- Analiza chromatograficzna spirytusu - chromatografia gazowa zgodnie z procedurą badawczą nr PB-ZF/GS-01:2008.
- Badania nad zmianami zawartości cyjanowodoru - zgodnie z normą PN-A-79529-13:2005 *Napoje spirytusowe i spirytus butelkowany. Metody badań. Część 13: Oznaczanie zawartości cyjanowodoru.*
- Badania komponentów smakowo-zapachowych - chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas, zgodnie z opracowaną metodyką chromatografii GC-MS [Zbieć, 2005].
- Oznaczanie zawartości związków fenolowych - metoda Singletona i Rossiego [1965].
- Oznaczenie aktywności przeciwutleniającej testem z DPPH [Nuutila i wsp., 2003].
- Oznaczenie aktywności przeciwutleniającej testem z ABTS [Re i wsp., 1999].
- Oznaczanie flawonoidów – procedura analityczna w oparciu o zmodyfikowaną metodę Hertoga. Analizę chromatograficzną flawonoidów wykonano w oparciu o zmodyfikowaną metodę podaną przez Hiroyuki Sakakibara i wsp. [2003].
- Oznaczanie wolnych i związanych kwasów fenolowych - procedura analityczna w oparciu o zmodyfikowaną metodę Hatchera i Krugera oraz metodę opisaną przez Krygiera i wsp. [1982].
- Oznaczanie zawartości witamin B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub> - wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) w odwróconym układzie.
- Oznaczanie zawartości witaminy C - wysokosprawna chromatografia cieczowej (HPLC) w odwróconym układzie faz.

## WYNIKI I DYSKUSJA

### 1. Badanie jakości surowców i przygotowanie nalewów na wiśniach, orzechach, pędach sosny i malinach.

W ramach tego etapu pracy oznaczono podstawowe składniki charakterystyczne w odniesieniu do danego surowca, m.in. zawartość suchej masy, zawartość cukrów redukujących, kwasowość ogólną owoców; ponadto przeprowadzono ocenę wyglądu ogólnego, zawartości owoców uszkodzonych lub nadpsutych, a także smaku i zapachu wybranych owoców. Na podstawie otrzymanych wyników analiz i oceny sensorycznej wytypowano najlepsze odmiany owoców - wiśnia odrostówka z rejonu Mazowsza, orzechy i maliny z upraw ekologicznych, które następnie zostały zastosowane do przygotowania nalewów na wybranych odmianach wiśni, orzechów, malin i na pędach sosny.

Ponadto przeprowadzono analizę chromatograficzną (metodą chromatografii gazowej zgodnie z procedurą Zakładu Technologii Fermentacji nr PB-ZF/GS-01:2008) używanego w procesie technologicznym alkoholu etylowego, ze szczególnym uwzględnieniem produktów ubocznych fermentacji.

### 2. Badania nad zmianami zawartości cyjanowodoru po różnych okresach przechowywania nalewów wiśniowych i nalewów na pestkach wiśni.

Badania nad zmianami zawartości cyjanowodoru przeprowadzono po różnych okresach - po 4, 6 i 8-miu tygodniach - przechowywania nalewów wiśniowych i nalewów na pestkach wiśni, które to nalewy były przygotowane z zastosowaniem alkoholu etylowego o różnej mocy: 40 oraz 70% obj.

**Tabela 1.** Zawartość cyjanowodoru w nalewach na wiśnie po różnym czasie przechowywania

| Czas przechowywania nalewu | Zawartość cyjanowodoru<br>(g/hl spir. 100% obj.) |      |                 |      |                 |      |
|----------------------------|--|------|-----------------|------|-----------------|------|
|                            | po 4 tygodniach                                  |      | po 6 tygodniach |      | po 8 tygodniach |      |
| Rodzaj nalewu              | 40   | 70   | 40              | 70   | 40              | 70   |
| Moc alkoholu, % obj.       | 40   | 70   | 40              | 70   | 40              | 70   |
| Wiśnie z pestkami          | 3,5  | 0,27 | 2,0             | 0,22 | 1,9             | 0,22 |
| Wiśnie + 10% pestek        | 3,5  | 0,17 | 2,8             | 0,17 | 4,0             | 0,17 |
| Wiśnie                     | 0,6  | 0,02 | 0,5             | 0,02 | 0,6             | 0,01 |
| Pestki                     | 6,0  | 0,54 | 4,5             | 0,36 | 1,5             | 0,19 |

Otrzymane wyniki wskazują na wyższą zawartość cyjanowodoru w nalewach przygotowanych z użyciem 40% alkoholu etylowego, niż w nalewach przygotowanych z użyciem 70% alkoholu etylowego, co wskazuje na zasadność stosowania mocniejszego alkoholu w procesie technologicznym ze względu na mniejszą ilość wymywanego cyjanowodoru z pestek wiśni. Czas przechowywania również wpływał na zawartość cyjanowodoru w badanych nalewach, a mianowicie zawartość ta do 6 tygodnia lekko malała lub utrzymywała się na zbliżonym poziomie, a następnie malała aż do ósmego tygodnia przechowywania nalewów. Otrzymane wyniki wskazują na konieczność dłuższego niż w praktyce przemysłowej (ok. 4 tygodni) przechowywania nalewów na owocach oraz pestkach wiśni, co będzie korzystnie wpływało na poprawę zdrowotności nalewek poprzez zmniejszenie zawartości szkodliwego cyjanowodoru, a nie obniży walorów smakowo-zapachowych. Zapach gorzkich migdałów jest bardzo charakterystyczny i nieodłącznie związany z nalewkami wiśniowymi.

### **3. Badania nad określeniem zawartości wybranych składników smakowo – zapachowych.**

Za pomocą opracowanej metodyki GC-MS w badanych nalewkach wykryto naturalne komponenty smakowo – zapachowe, decydujące o charakterystycznym i niepowtarzalnym profilu smakowym i aromacie tych produktów.

W tabeli nr 2 wykryte substancje uszeregowano w kolejności ich występowania na chromatogramach, czyli wg wartości RT – czasów retencji; w kolumnie 3 podano nazwy chemiczne i/ lub ewentualnie nazwy zwyczajowe. W kolumnach 4 i 5 znajdują się odpowiednio masy cząsteczkowe oraz wartości m/z, tj. fragmenty mas obdarzone ładunkiem dodatnim. Dane te związane są z spektrometrią mas, której istota polega na jonizacji cząsteczki, w wyniku czego następuje fragmentacja i tworzenie jonów masowych.

W oprogramowaniu systemu GC-MS znajduje się obszerna biblioteka widm masowych, które służą do porównania z własnymi widmami, a zatem do przeprowadzenia identyfikacji badanych substancji, występujących w postaci pików chromatograficznych. Zawarte w kolumnie 5 wartości m/z pochodzą z widm mas analizowanych próbek i są zgodne z odpowiednimi danymi widm biblioteki NIST zawartej w oprogramowaniu. Jony masowe uszeregowane są tak, że na pierwszym miejscu jest zawsze jon o dominującej intensywności, dalej jony są w kolejności ich malejącej intensywności.

Wszystkie wykryte substancje należą do grupy związków smakowo-zapachowych (Flavor and Fragrances) i mają wpływ na określone walory sensoryczne badanych produktów.

**Tabela 2.** Mikroskładniki wykryte techniką GC-MS w próbkach nalewek

| L.p. | RT    | Nazwa   | MW  | m/z                   |
|------|-------|---|-----|-----------------------|
| 1    | 2     | 3   | 4   | 5                     |
| 1    | 14,30 | 4,4 dimetylo 2,3 didehydro furanodion                 | 128 | 128,69,39,41,43       |
| 2    | 15,13 | Linalol   | 154 | 93, 71, 43, 41        |
| 3    | 15,48 | bursztynian metylowo- etylowy                         | 146 | 115, 55               |
| 4    | 16,62 | Ester dimetylowy kwasu glutarowego                    | 160 | 100, 101, 59,129      |
| 5    | 17,88 | Borneol (kamfol)                                      | 154 | 95, 39, 67            |
| 6    | 17,83 | Benzoesan etylu                                       | 150 | 105, 77, 150          |
| 7    | 18,15 | Bursztynian dietylu                                   | 174 | 101,129, 55, 63, 174  |
| 8    | 18,27 | 4- terpineol (6-hydroksy p- cymen)                    | 150 | 43, 135, 91, 65       |
| 9    | 22,85 | Adypinian etylowo- metylowy                           | 188 | 111,55, 73, 133       |
| 10   | 24,15 | Eugenol (p- allilogwajakol)                           | 164 | 164, 103, 77, 131     |
| 11   | 37,12 | Miristynian etylu (ester etylowy kw. tetradekanowego) | 256 | 88, 55, 155, 213, 256 |
| 12   | 42,12 | Palmitynian etylu (ester etylowy kw. heksadekanowego) | 284 | 88, 55, 157, 241, 284 |

Składniki te występują w badanych próbkach na poziomie 10 – 1000 ppm w zróżnicowanych proporcjach, tworząc niepowtarzalną, charakterystyczną kompozycję smakowo-zapachową każdego rodzaju nalewki. Szczególnie należy podkreślić rolę związków terpenowych (grupa pochodnych izoprenu); związki te występują w wielu naturalnych olejkach roślinnych i charakteryzują się intensywnym aromatem kwiatowym bądź owocowym, a borneol i terpineol wykazują charakterystyczny zapach lasu sosnowego.

Spośród badanych próbek, nalewka na pędach sosny zawiera najwięcej substancji z grupy związków terpenowych, w których dominują borneol i terpineol. Stwierdzono ponadto obecność estrów metylowych i etylowych kwasu glutarowego.

W nalewce orzechowej najważniejszą grupę związków smakowo zapachowych stanowią estry: m. in. bursztynian metylowo – etylowy, bursztynian dietylowy; wykryto także eugenol (związek terpenowy) oraz alkohol linalowy (linalol).

W nalewce malinowej dominują estry metylowo etylowe oraz dietylowe kwasu bursztynowego, glutarowego, benzoesowego, adypinowego i palmitynowego.



#### 4. Badania nad zmianami zawartości polifenoli i flawonoidów w procesie technologicznym.

W próbach nalewek oznaczano sumę związków fenolowych (wyrażaną w mg kwasu galusowego/ml nalewki), aktywność antyoksydacyjną testami z odczynnikiem DPPH i ABTS (wyrażanych w mg troloksu/ml nalewki), zawartość związków flawonoidowych (kwercetyny, luteoliny, kempferolu i apigeniny w  $\mu\text{g/ml}$  nalewki) oraz wolnych i związanych w formach glikozydowych kwasów fenolowych, a także katechiny i epi-katechiny.

Najwyższą wartością sumy związków fenolowych charakteryzowały się nalewki z wiśni, przy czym wyższe wartości uzyskano w próbkach nalewek o wyższej zawartości alkoholu, nieco mniejszą zawartością tych związków charakteryzowały się nalewki orzechowe i malinowe. Najniższą (pięciokrotnie) zawartością sumy związków fenolowych charakteryzowały się nalewki z pędów sosny. Podobne zawartości otrzymano w przypadku wyników testów antyoksydacyjnych DPPH i ABTS.

**Tabela 3.** Suma polifenoli w nalewkach (1) oraz aktywność antyoksydacyjna oznaczona testami z odczynnikiem DPPH (2) i ABTS (3)

| Rodzaj nalewki           | 1<br>(mg kwasu galusowego/ml nalewki) | 2<br>(mg troloksu/ml nalewki) | 3<br>(mg troloksu/ml nalewki) |
|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Wiśniowa o mocy 70% obj. | 2,66                                  | 4,01                          | 7,16                          |
| Wiśniowa o mocy 40% obj. | 2,01                                  | 2,89                          | 5,19                          |
| Orzechowa                | 1,41                                  | 2,58                          | 2,00                          |
| Pędy sosny               | 0,48                                  | 0,40                          | 0,39                          |
| Malinowa                 | 0,69                                  | 1,45                          | 1,28                          |

**Tabela 4.** Zawartość związków flawonoidowych w nalewkach

| Rodzaj nalewki           | Kwercetyna<br>$\mu\text{g/ml}$ nalewki | Luteolina<br>$\mu\text{g/ml}$ nalewki | Kempferol<br>$\mu\text{g/ml}$ nalewki | Apigenina<br>$\mu\text{g/ml}$ nalewki |
|--------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Wiśniowa o mocy 70% obj. | 14,0                                   | 7,63                                  | 3,76                                  | 32,0                                  |
| Wiśniowa o mocy 40% obj. | 5,06                                   | 8,16                                  | 3,26                                  | 11,96                                 |
| Orzechowa                | 0,0                                    | 0,0                                   | 0,0                                   | 0,0                                   |
| Pędy sosny               | 0,0                                    | 0,0                                   | 0,0                                   | 0,0                                   |
| Malinowa                 | 0,0                                    | 0,0                                   | 0,0                                   | 0,0                                   |

**Tabela 5.** Zawartość wolnych kwasów fenolowych oraz katechiny i epi-katechiny

| Rodzaj nalewki      | Galusowy<br>(µg/ml) | 4-OH-b-esowy<br>(µg/ml) | Katechina<br>(µg/ml) | Chlorogenowy<br>(µg/ml) | Cynamonowy<br>(µg/ml) | Syringinowy<br>(µg/ml) | Wanilina<br>(µg/ml) | Epi-katechina<br>(µg/ml) | Kumarowy<br>(µg/ml) | Ferulowy<br>(µg/ml) |
|---------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|
| Wiśniowa (70% obj.) | 0,19                | 4,84                    | 5,59                 | 26,36                   | 2,72                  | 6,68                   | 1,59                | 19,88                    | 1,49                | 0,69                |
| Wiśniowa (40% obj.) | 0,16                | 5,72                    | 2,14                 | 18,60                   | 4,68                  | 5,50                   | 1,52                | 8,71                     | 2,58                | 0,71                |
| Orzechowa           | 5,14                | 2,47                    | -                    | -                       | 1,30                  | -                      | 0,16                | 1,33                     | 0,34                | 0,58                |
| Pędy sosny          | 0,22                | 1,41                    | -                    | -                       | 0,06                  | 0,12                   | 0,28                | -                        | 3,56                | -                   |
| Malinowa            | 13,92               | 0,08                    | -                    | 0,52                    | 0,37                  | 7,41                   | 0,27                | -                        | -                   | -                   |

41

**Tabela 6.** Zawartość związanych w formach glikozydowych kwasów fenolowych oraz katechiny i epi-katechiny

| Rodzaj nalewki      | Galusowy<br>(µg/ml) | 4-OH-b-esowy<br>(µg/ml) | Katechina<br>(µg/ml) | Chlorogenowy<br>(µg/ml) | Cynamonowy<br>(µg/ml) | Syringinowy<br>(µg/ml) | Wanilina<br>(µg/ml) | Epi-katechina<br>(µg/ml) | Kumarowy<br>(µg/ml) | Ferulowy<br>(µg/ml) |
|---------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|
| Wiśniowa (70% obj.) | 0,05                | 1,64                    | 3,28                 | -                       | 34,51                 | 2,78                   | 0,03                | 3,68                     | 30,01               | 0,46                |
| Wiśniowa (40% obj.) | 0,04                | 1,53                    | 1,56                 | 0,20                    | 30,80                 | 1,88                   | 0,03                | 2,00                     | 29,05               | 0,50                |
| Orzechowa           | 3,17                | 0,65                    | -                    | -                       | 0,91                  | 0,10                   | -                   | -                        | 0,27                | 0,14                |
| Pędy sosny          | 0,05                | 0,09                    | -                    | -                       | 0,08                  | 0,03                   | 0,01                | -                        | 0,21                | 0,07                |
| Malinowa            | 8,04                | 0,05                    | -                    | 1,12                    | 6,28                  | -                      | 0,10                | -                        | 4,87                | 0,56                |

Obecność flawonoidów spośród przebadanych nalewek stwierdzono wyłącznie w nalewce z wiśni, przy czym w nalewce przygotowanej przy użyciu 70% alkoholu etylowego oznaczono dwukrotnie więcej kwercetyny i apigeniny w porównaniu do nalewki z zastosowaniem 40% alkoholu etylowego.

Najwyższe zawartości kwasów fenolowych oznaczono w nalewce wiśniowej, gdzie porównując wyniki do soku jabłkowego, suma zawartości wolnych i związanych kwasów fenolowych była dwukrotnie mniejsza w przypadku kwasu chlorogenowego, ale aż trzykrotnie większa w przypadku kwasu kumarowego, nieznacznie większa w przypadku kwasu cynamonowego i porównywalna do zawartości kwasu ferulowego, natomiast w porównaniu z czerwonym winem nalewka ta charakteryzuje się lepszymi właściwościami, gdyż w winie nie stwierdzono obecności kwasu chlorogenowego, czterokrotnie mniej kwasu kumarowego, dwukrotnie mniej kwasu cynamonowego i porównywalną zawartość kwasu ferulowego. Porównanie z sokiem z czarnej porzeczki (sok o zawartości około 90% wody) wypada na korzyść nalewki, gdyż zawiera ona porównywalne ilości kwercetyny i kempferolu oraz ponad trzykrotnie więcej kwasu kumarowego i pięciokrotnie więcej cynamonowego.

#### **5. Badania nad oznaczaniem zmian zawartości witamin z grupy B w procesie technologicznym.**

Witaminy B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub> oznaczano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Badanie zawartości witamin w nalewkach dało następujące rezultaty:

- zawartość witaminy B<sub>1</sub> wynosiła poniżej 0,25 mg/100 ml (poniżej granicy oznaczalności),
- zawartość witaminy B<sub>2</sub> wynosiła 0,07 mg/100 ml,
- zawartość witaminy B<sub>6</sub> wynosiła 0,013 mg/100 ml.

Oznaczone zawartości witamin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> oraz B<sub>6</sub> w nalewkach są ilościami śladowymi. Takie zawartości witamin nie mają znaczenia w odniesieniu do wartości biologicznej nalewek.

#### **6. Badania nad zmianami zawartości przeciwutleniaczy (witamina C) w procesie technologicznym.**

Zawartość witaminy C w nalewkach wynosiła 1,19 mg/100 ml. Oznaczona zawartości witaminy C w nalewkach jest ilością śladową.

## **WNIOSKI**

1. Otrzymane wyniki wskazują na wyższą zawartość cyjanowodoru w nalewach przygotowanych z użyciem 40% alkoholu etylowego, niż w nalewach przygotowanych z użyciem 70% alkoholu etylowego, co wskazuje na zasadność stosowania mocniejszego alkoholu w procesie technologicznym ze względu na mniejszą ilość wymywanego cyjanowodoru z pestek wiśni.
2. Optymalny (ze względu na czas rozkładu cyjanowodoru zawartego w pestkach) czas maceracji pestek wiśniowych to 8 tygodni.
3. Alkohol etylowy o mocy 70% skuteczniej ekstrahuje związki smakowo-zapachowe z owoców przy niższym poziomie cyjanowodoru w nalewkach wiśniowych.
4. Stała temperatura maceracji i przechowywania nalewek (niewielkie wahania w zakresie 20-22°C) przyczynia się do zachowania na niezmiennym poziomie większości przeciwutleniaczy, poprawiając walory zdrowotne nalewek.
5. Zawartość witaminy C w nalewkach występuje na poziomie śladowym.

## **PIŚMIENNICTWO**

1. Bartnikowska E.( 1995): Health Benefits of Dietary Antioxidants. Pol. J. Food Nutr. Sci. Vol. 4/45, No.4, p. 3-22.
2. Cieślak J., Łasik H.( 1979): Technologia wódek. Warszawa: WNT s. 63.
3. Hatcher D.W. i Kruger J.E.( 1997): Simple phenolic acids in flours prepared from Canadian wheat: relationship to ash content, color, and polyphenol oxidase activity. Cereal Chem. 74(3), 337 – 343.
4. Norma PN-A-79529-13 (2005): Napoje spirytusowe i spirytus butelkowany. Metody badań. Część 13: Oznaczanie zawartości cyjanowodoru.
5. Nuutila A. M., Puupponem-Pimia R., Aarni M., Oksman-Caldentey K-M. (2003): Comparision of antioxidant activities of onion and garlic extracts by inhibition of lipid peroxidation and radical scavenging activity. Food Chem. 81; 485-493.
6. Oszmiański J. (1995): Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności. Przem. Spoż. nr 3, s. 94-96.
7. Chemia żywności (2000): Pr. zbior. pod red. Zdzisława E. Sikorskiego: Wyd. trzecie. Warszawa: Wyd.NT, s. 404-406.

8. Przygoński K., Wojtowicz E., Kulczak M., Remiszewski M. (2005): Wykorzystanie metody HPLC z detektorem elektrochemicznym (ECD- CoulArray) do oznaczania polifenoli fasoli kolorowej, Materiały z XXXVI Sesji Naukowej Komitetu Nauk o Żywności PAN pt. „Technologia i biotechnologia żywności – terażniejszość i przyszłość”, Szczecin, 13-14 września r., s. 220.
9. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C., (1999): Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology And Medicine*, nr 26, s. 1231-1237.
10. Sakakibara H., Honda Y., Nakagawa S., Ashida H., Kanazawa K. (2005): Simultaneous determination of all polyphenols in vegetables, fruits, and teas. *J. Agric. Food Chem.* 51, 571 – 581.
11. Sarwa A.: *Lecznicze Nalewki. Książka i Wiedza*, 1999, s.15-21.
12. Singleton V.L., Rossi J.A.jr. (1965): Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144 – 158.
13. Targoński Z., Maniak B. (1996): Przeciwutleniacze naturalne występujące w żywności. *Przem. Ferm. Owoc.– Warz.* nr 4, s. 7-9.