

POSTĘPY NAUKI I TECHNOLOGII PRZEMYSŁU ROLNO-SPOŻYWCZEGO

t. 75 nr 1-2

Warszawa 2020

Rada Programowa

prof. dr hab. Włodzimierz Bednarski
dr hab. inż. Piotr Kielczyński, prof. IPPT PAN
prof. dr hab. Agnieszka Kita
prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska
dr hab. inż. Iwona Konopka, prof. UWM
prof. dr hab. Józef Korczak
prof. dr hab. Grażyna Podolska
prof. dr hab. Zdzisław Targoński

Kolegium Redakcyjne

Redaktor Naczelny – dr hab. inż. Renata Jędrzejczak, prof. IBPRS

Redaktorzy tematyczni:

dr Beata Bartodziejska
dr hab. inż. Andrzej Baryga
dr inż. Katarzyna Kotarska
dr hab. inż. Dariusz Lisiak, prof. IBPRS
dr inż. Katarzyna Piasecka-Józwiak
dr inż. Elżbieta Polak
dr hab. inż. Stanisław Ptasznik, prof. IBPRS
dr inż. Sylwia Skąpska
dr hab. inż. Barbara Sokółowska, prof. IBPRS
dr inż. Anna Szafrńska
dr inż. Elżbieta Wojtowicz

Sekretarz Redakcji Działu Biotechnologia i Działu Żywność Pochodzenia Roślinnego
– mgr Lila Nabialek

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waława Dąbrowskiego
ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa
tel. 22 606 36 99, lila.nabialek@ibprs.pl

Sekretarz Redakcji Działu Żywność Pochodzenia Zwierzęcego i Działu Tłuszcze Jadalne
– dr inż. Halina Makala

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waława Dąbrowskiego,
Zakład Technologii Mięsa i Tłuszczu
ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa
tel. 22 509 70 26, halina.makala@ibprs.pl

Czasopismo wydawane jest w wersji pierwotnej drukowanej
Czasopismo recenzowane
Wydawnictwo Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
im. prof. Waława Dąbrowskiego

ISSN 2083-5809
Projekt graficzny okładki – INNOVA
nakład 80 egz.

SPIS TREŚCI

Antyoksydacyjne i przeciwrodnikowe właściwości ekstraktów z suszu skórek jabłek odmian Papierówka, Kosztela oraz Gold Milenium Akimowicz M., Samsonowicz M.	5
Badanie zmienności wybranych parametrów produktów chmielowych otrzymanych z uprawianych w Polsce odmian chmielu Semeniuk T., Stepnevskaja J.	23
Wpływ terminu zbioru i sposobu przechowywania korzeni buraków cukrowych na wartość przerobową surowca Baryga A., Połec B.	34
Wyznaczanie współczynnika emisyjności w warunkach chłodniczych w przemyśle rolno-spożywczym Wróbel-Jędrzejewska M., Włodarczyk E., Stęplewska U., Polak E.	56
Izomery trans kwasów tłuszczowych w diecie człowieka i ich wpływ na zdrowie Makała H.	71
Informacje dla autorów	87

CONTENTS

Antioxidant and antiradical properties of extracts from the dried apple skins of varieties Papierówka, Kosztela and Gold Milenium Akimowicz M., Samsonowicz M.	5
Test of variability of selected parameters of hop products obtained from hop varieties cultivated in Poland Semeniuk T., Stepnevskaja J.	23
Effect of sugar beet roots harvesting date and storage method on processing value of the raw material Baryga A., Połec B.	34
Determination of the emissivity factor under cooling conditions in the agri-food industry Wróbel-Jędrzejewska M., Włodarczyk E., Stęplewska U., Polak E.	56
Trans fatty acids isomers in the diet and their effect on human health Makała H.	71

ANTYOKSYDACYJNE I PRZECIWRODNIKOWE WŁAŚCIWOŚCI EKSTRAKTÓW Z SUSZU JABŁEK ODMIAN PAPIERÓWKA, KOSZTELA ORAZ GOLD MILENIUM

Monika Akimowicz¹⁾, Mariola Samsonowicz²⁾

¹⁾Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska,
Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii,
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok

obecnie jest pracownikiem Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
im. prof. Wacława Dąbrowskiego, Zakład Mikrobiologii
ul. Rakowiecka 36, 05-232 Warszawa

²⁾Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska,
Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii,
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok

monika.akimowicz@ibprs.pl

Streszczenie

Liczne doniesienia literaturowe wskazują, że jabłka posiadają szereg właściwości zdrowotnych, dzięki zawartym w nich związkom fenolowym. Celem pracy było zbadanie właściwości antyoksydacyjnych i przeciwrodnikowych ekstraktów z suszu skórek jabłek odmian Papierówka (ekstrakt etanolowy), Kosztela (ekstrakt wodny) oraz Gold Milenium (ekstrakt wodny). Określono stężenie związków fenolowych w ekstraktach metodą Folin-Ciocalteu'a, zdolność ekstraktów do chelatowania jonów żelaza(II), redukcji jonów żelaza(III) metodą FRAP, a także zdolność do hamowania utleniania kwasu linolowego metodą rodankową.

Badane ekstrakty posiadały różną koncentrację związków fenolowych, zależną od odmiany jabłka oraz rozpuszczalnika użytego do sporządzenia ekstraktu. Największym stężeniem polifenoli charakteryzował się ekstrakt etanolowy z suszu skórek jabłek odmiany Papierówka ($9,273 \pm 0,075$ mg_{GA}/g_{s.m.}). Ekstrakty wykazywały słabą zdolność chelatującą (3-7%), a także miały różną zdolność do redukowania jonów żelaza(III). Najwyższą aktywność antyoksydacyjną, oznaczoną metodą FRAP, posiadał ekstrakt wodny z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela ($0,134 \pm 0,004$ mmol_{Fe(II)}/g_{s.m.}; $15,802 \pm 0,388$ mg_{troloksu}/g_{s.m.}). Wszystkie wodne ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela i Gold Milenium, niezależnie od stężenia i odmiany jabłka, miały podobną zdolność do inhibicji utleniania kwasu linolowego. Aktywność przeciwutleniająca tych ekstraktów utrzymywała się na wysokim poziomie (około 90%) od drugiej doby inkubacji.

Słowa kluczowe: jabłka, polifenole, stres oksydacyjny, właściwości przeciwdrobnoustrojowe

ANTIOXIDANT AND ANTIRADICAL PROPERTIES OF EXTRACTS FROM THE DRIED APPLE SKINS OF VARIETIES PAPIERÓWKA, KOSZTELA AND GOLD MILENIUM

Summary

Numerous literature reports indicate that apples have a number of health properties, thanks to the phenolic compounds they contain. The aim of the study was to examine the antioxidant and antiradical properties of extracts from the dried apple skins of the varieties Papierówka (ethanol extract), Kosztela (aqueous extract) and Gold Milenium (aqueous extract). The concentration of phenolic compounds was determined in extracts by the Folin-Ciocalteu assay, the ability of the extracts to chelate iron (II) ions, reduction of iron (III) ions by the FRAP method, as well as the ability to inhibit oxidation of linoleic acid by the method with ammonium thiocyanate.

The tested extracts had a different concentration of phenolic compounds, depending on the apple variety and the solvent used to make the extract. The highest concentration of polyphenols was found in the ethanol extract from the dried apple skins of the Papierówka variety (9.273 ± 0.075 mg_{GAE}/g_{d.w.}). The extracts showed poor chelating ability (3-7%) and also had different ability to reduce iron (III) ions. The highest antioxidant activity, determined by the FRAP method, was found in the aqueous extract from the dried apple skins of the Kosztela variety (0.134 ± 0.004 mmol_{Fe(II)}/g_{d.w.}; 15.802 ± 0.388 mg_{trolox}/g_{d.w.}). All aqueous extracts from the dried apple skins of varieties Kosztela and Gold Milenium, regardless of the concentration and variety of apple, had similar ability to inhibit linoleic acid oxidation. The antioxidant activity of these extracts was maintained at a high level (about 90%) from the second day of incubation.

Key words: apples, polyphenols, oxidative stress, antimicrobial properties

WSTĘP

Rozwój wielu różnych chorób, m.in. otyłości, cukrzycy, układu sercowo-naczyniowego, pokarmowego, oddechowego oraz nowotworów jest efektem bardzo szybkiego postępu cywilizacyjnego w XXI w. Stało się to powodem prowadzenia badań mających na celu

poszukiwanie nowych substancji, które mogłyby zostać wykorzystane w profilaktyce i leczeniu wymienionych chorób. Związki biologicznie czynne zawarte w materiałach roślinnych, takich jak jabłka stanowią przedmiot zainteresowania środowiska naukowego ze względu na ich właściwości antyoksydacyjne i przeciwrodnikowe. Znajdują one zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym oraz farmaceutycznym [Paszkiwicz i in. 2012].

Jabłka stanowią bardzo ważny element diety człowieka. Są źródłem witamin rozpuszczalnych w tłuszczach i w wodzie, cukrów prostych, składników mineralnych oraz wielu związków fenolowych (epikatechina, kwercetyna), działających antyoksydacyjnie [Zdrojewicz i in. 2015, Kołodziejczyk i in. 2010].

Rodzaj jabłoni (*Malus*) należy do rodziny *Rosaceae* (rózowate). Scharakteryzowano około 30 gatunków jabłoni (uprawnych i dziko rosnących). Wśród nich wyróżnia się tysiące odmian [Pieniążek 1978, Czynczyk i in. 1985]. Zalicza się do nich m.in. Papierówkę, Kosztelę oraz Gold Milenium.

Papierówka (Oliwka Inflancka, Biały Nalew) jest wczesną odmianą pochodzenia rosyjskiego. Owoce są małej lub średniej wielkości, o kształcie stożka, z jednym wyraźnie zaznaczonym żebrzem przebiegającym przez cały owoc. Skórka jest zielonożółta, a miąższ zielonkawobiały. Jest to odmiana deserowa o kwaskowatym smaku. Owocuje obficie, co drugi rok [Tomala, Szymanderska 1994].

Kosztela jest późną odmianą pochodzenia polskiego. Owoce tej deserowej odmiany, o słodkim smaku są średniej wielkości, mają kulistospłaszczony kształt. Skórka jest twarda i zielona, a w miarę dojrzewania owocu staje się żółta. Kosztela owocuje bardzo obficie, co drugi rok [Tomala, Szymanderska 1994].

Gold Milenium (Early Freegold, Wczesna Kosztela, Kosztela Wczesna) jest wczesną odmianą, wyhodowaną w Polsce. Ta odmiana deserowa i przerobowa, o słodkim, lekko kwaskowatym posmaku, owocuje średnio obficie. Posiada duże lub bardzo duże owoce, o kształcie kulisto-wydłużonym, z czterema dużymi żebrami. Zielonkawożółta skórka jest gładka, bez nalotu, od strony nasłonecznionej pokryta rumieńcem. Owoce tej odmiany mają kruchy i kremowy miąższ [Kruczyńska 2013].

Zawarte w jabłkach związki fenolowe należą do grupy wtórnych metabolitów roślinnych. Posiadają różne właściwości biologiczne, fizyczne, chemiczne, odmienną strukturę i masę cząsteczkową. Są obecne we wszystkich częściach roślin, takich jak liście, kora, korzenie, owoce, nasiona, kwiaty, a także zdrewniałe części roślin [Jeszka i in. 2010]. Związki polifenolowe powstają w roślinach, które zostały narażone na stres, taki jak susza, atak patogenu, czy silne promieniowanie słoneczne. Polifenole tworzą się również w czasie

fizjologicznego rozwoju rośliny [Kosmala, Kołodziejczyk 2006]. Są odpowiedzialne za ochronę rośliny przed reaktywnymi formami tlenu (RFT), promieniowaniem ultrafioletowym, a także mikroorganizmami oraz owadami. Zapewniają one ułatwiony transport glukozydów z liści do różnych części rośliny, chronią aparat fotosyntetyczny przed uszkodzeniem oraz pozwalają na regulację ciśnienia osmotycznego w komórkach roślinnych w warunkach suszy i niskiej temperatury [Wołonciej, Roszkowska-Jakimiec 2017, Piekut i in. 2014].

W jabłkach występują związki fenolowe, takie jak kwasy hydroksycynamonowe i pochodne (kwas kawowy, chlorogenowy), kwasy hydroksybenzoesowe (kwas galusowy, p-hydroksybenzoesowy), monomeryczne flawanole (epikatechina, katechina), oligomeryczne flawanole (procyjanidyny), antocyjanidyny (cyjanidyna, glikozydy cyjanidyny), flawonole (kwercetyna, glikozydy kwercetyny), a także dihydrochalkony (floretyna, glikozydy floretyny). O rodzaju związków polifenolowych w jabłkach decydują odmiana, stopień dojrzałości owoców, warunki uprawy, wzrostu, zbioru, przechowywania oraz choroby [Kalinowska 2012].

Związki fenolowe nadają jabłkom właściwości zdrowotne i lecznicze. Dzięki temu spożywanie jabłek może przyczyniać się do obniżania ciśnienia tętniczego krwi, zmniejszania ryzyka pojawienia się chorób oczu (zaćma), układu sercowo-naczyniowego (miażdżyca), neurodegeneracyjnych (choroba Parkinsona, Alzheimer) oraz udaru mózgu. Składniki wchodzące w skład jabłek hamują utlenianie lipidów, a także wspomagają leczenie cukrzycy typu II oraz nowotworów. Regularna konsumpcja jabłek wzmacnia odporność, sprzyja utracie masy ciała, polepsza wygląd skóry, hamuje rozwój próchnicy oraz pomaga usuwać z organizmu metale ciężkie i toksyny [Zdrojewicz i in. 2015]. Właściwości antyoksydacyjne jabłek to bardzo ważna ich cecha, która ściśle związana jest z pojęciem wolnych rodników.

Wolne rodniki są to atomy lub cząsteczki posiadające jeden lub więcej niesparowanych elektronów w orbitalach atomowych lub molekularnych. Charakteryzują się wysoką reaktywnością. W celu osiągnięcia stabilności przyłączają elektrony pochodzące od innych cząsteczek, powodując powstawanie kolejnych nowych rodników bądź oddają niesparowane elektrony [Valko i in. 2007]. Gdy w organizmie człowieka występuje nadmierna ilość wolnych rodników pojawia się stres oksydacyjny [Wołonciej, Roszkowska-Jakimiec 2017]. Zbyt duża ilość reaktywnych form tlenu powoduje peroksydację lipidów, zmienia strukturę i modyfikuje funkcje białek, niszczy węglowodany, nukleotydy oraz DNA, czego efektem jest powstawanie mutacji, co prowadzi do rozwoju chorób nowotworowych. Wolne rodniki zwiększają przepuszczalność błon komórkowych poprzez ich utlenianie, uszkadzają

mitochondrialny DNA (mtDNA), a także elementy łańcucha transportu elektronów. Przyczyniają się do zmniejszenia poziomu ATP w komórce i zatrzymują proces glikolizy, co w konsekwencji skutkuje śmiercią komórki [Czajka 2006]. Szkodliwemu działaniu wolnych rodników zapobiegają przeciwutleniacze.

Antyoksydanty są to związki chemiczne, których bardzo małe stężenia hamują reakcje utleniania bądź istotnie opóźniają utlenianie substratu [Zych, Krzepińko 2010]. Zapewniają fizjologiczny poziom reaktywnych form tlenu w organizmie człowieka [Wołoncej, Roszkowska-Jakimiec 2017]. Do grupy przeciwutleniaczy należą związki polifenolowe, które zapobiegają reakcjom utleniania poprzez oddawanie atomu wodoru pochodzącego od grupy hydroksylowej. W wyniku utleniania związków fenolowych powstają rodniki fenoksyłowe, które są stabilne od kilku minut do kilku dni [Piekut i in. 2014].

Oprócz właściwości antyoksydacyjnych i przeciwrodnikowych związki fenolowe działają także przeciwbakteryjnie, przeciwgrzybiczo oraz antywirusowo [Fратиanni i in. 2007]. Powstałe w wyniku utleniania związków fenolowych rodniki fenoksyłowe uszkodzają materiał genetyczny oraz lipidy błon komórkowych drobnoustrojów. Kwercetyna poprzez wbudowanie się w błonę biologiczną mikroorganizmów zmienia jej przepuszczalność, co powoduje wypływ z komórki istotnych substancji i prowadzi do zaburzenia wzrostu drobnoustrojów. Ponadto kwercetyna i mirycetyna zakłócają funkcje integrazy HIV, która uczestniczy w łączeniu DNA wirusa (powstałego w procesie odwrotnej transkrypcji) z DNA komórki gospodarza. Flawanony i flawony skutecznie ograniczają wzrost *Candida albicans* i *Aspergillus flavus*. Związki fenolowe wykazują negatywne działanie wobec wirusów, takich jak wirus polio oraz wirus opryszczki (HSV) [Paszkievicz i in. 2012]. Badania przeprowadzone przez Efenberger-Szmechtyk i in. [2016] dowodzą, że wodne ekstrakty z liści jabłoni, zawierające duże stężenie kwasów fenolowych i flawan-3-oli, skutecznie ograniczyły wzrost *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli* (ATCC 10536), *Pseudomonas fluorescens* (PCM 2123) oraz *Brochothrix thermosphacta* (MMA4). Z kolei 60% etanolowy ekstrakt z liści jabłoni o wysokiej koncentracji flawonoli i chalkonów najbardziej zahamował wzrost *Lactobacillus rhamnosus* (ŁOCK 908), *Enterobacter aerogenes* (PCM 532) oraz *Proteus mirabilis* (ATCC 12453). Natomiast polifenole obecne w skórkach jabłek odmiany *Annurca* miały zdolność do hamowania wzrostu *Escherichia coli* O157:H7 i *Bacillus cereus*, ale nie wykazały działania antymikrobiologicznego wobec probiotycznych bakterii z rodzaju *Lactobacillus*, a także *Staphylococcus aureus* [Efenberger-Szmechtyk i in. 2016]. Fattouch i in. [2008] określili metodą studzienkową wpływ ekstraktów, sporządzonych w rozpuszczalniku aceton:woda (3:1), ze skórek i miąższu jabłek odmian Red Delicious oraz

Golden Delicious na wybrane mikroorganizmy. Największe ograniczenie wzrostu mikroorganizmów *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 i *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 spowodował ekstrakt ze skórek jabłek odmiany Red Delicious. Średnice strefy zahamowania wzrostu (łącznie ze średnicą studzienki) wynosiły odpowiednio $31,2 \pm 2,6$ mm, $29,3 \pm 1,5$ mm i $29,2 \pm 2,7$ mm. Natomiast ekstrakt ze skórek jabłek odmiany Golden Delicious w największym stopniu działał na *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 oraz *Staphylococcus epidermidis* CIP 106510. Średnice strefy zahamowania wzrostu (łącznie ze średnicą studzienki) były równe $12,8 \pm 2,6$ mm i $11,5 \pm 2,6$ mm. Dodatkowo Fattouch i in. [2008] wyznaczyli MIC, czyli minimalne stężenie ekstraktu hamujące wzrost drobnoustrojów za pomocą metody mikrorozcieńczeń w bulionie, stanowiącej metodę alternatywną do metody studzienkowej. MIC ekstraktów ze skórek jabłek odmian Red Delicious i Golden Delicious znajdował się w zakresie $0,1-10$ mg/cm³ [Fattouch i in. 2008].

Celem pracy było oznaczenie właściwości antyoksydacyjnych i przeciwrodnikowych ekstraktów z suszu skórek jabłek odmian Papierówka (ekstrakt etanolowy), Kosztela (ekstrakt wodny) oraz Gold Milenium (ekstrakt wodny). Zakres pracy obejmował określenie stężenia związków fenolowych w badanych ekstraktach (metoda Folina-Ciocalteu'a), a także ich zdolność do chelatowania jonów żelaza(II), redukcji jonów żelaza(III) (metoda FRAP) oraz inhibicji peroksydacji kwasu linolowego (metoda rodankowa).

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły etanolowe ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Papierówka oraz wodne z suszu skórek jabłek odmian Kosztela oraz Gold Milenium. Do sporządzenia ekstraktów zastosowano różne rozpuszczalniki, by sprawdzić czy mają one wpływ na ilość wyekstrahowanych polifenoli, a w rezultacie na aktywność antyoksydacyjną ekstraktu. Jednakże z uwagi na ograniczoną ilość materiału badawczego oraz odczynników, susz skórek jabłek odmiany Papierówka wykorzystano tylko do przygotowania ekstraktów etanolowych, natomiast susze skórek jabłek odmiany Kosztela oraz Gold Milenium – do ekstraktów wodnych.

Jabłka odmiany Papierówka otrzymano w 2016 r. z ekologicznego gospodarstwa znajdującego się w pobliżu miejscowości Kolno, natomiast jabłka odmiany Gold Milenium, również w 2016 r., z gospodarstwa „Sajsad” mieszczącego się we wsi Kuriany w województwie podlaskim. Z kolei jabłka odmiany Kosztela zakupiono w 2017 r. w sklepie

warzywnym w Białymstoku.

Umyte jabłka wytarto do sucha papierowym ręcznikiem i obrano ze skórki. Potem skórki jabłek suszono w suszarce laboratoryjnej przez tydzień w temp. 40°C (do wilgotności około 8-9%). Tak przygotowane skórki jabłek przechowywano w papierowej torebce w lodówce.

W celu otrzymania badanych ekstraktów wykorzystano metodę trzykrotnej ekstrakcji. W butelkach z ciemnego szkła próbkę suszu skórek jabłek (wcześniej zmielonych w młynku do kawy) o masie około 1 g zalewano 25 cm³ 80% etanolu lub wody dejonizowanej doprowadzonej do wrzenia. Następnie butelki wytrząsano w temp. 60°C (ekstrakty etanolowe) lub w temp. 94°C (ekstrakty wodne) przez 30 min. Drugi i trzeci etap ekstrakcji polegał na ponownym zalaniu suszu tę samą ilością rozpuszczalnika. Każdy etap ekstrakcji kończył się sączeniem roztworów pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera i ich łączeniem. Doświadczenie wykonano w trzech powtórzeniach. Ekstrakty przechowywano w lodówce.

Metodę Folina-Ciocalteu'a zastosowano, by określić całkowitą zawartość związków fenolowych w ekstrakcie [Cybul, Nowak 2008]. Do 0,1 cm³ ekstraktu z suszu skórek jabłek dodano 0,3 cm³ odczynnika Folina-Ciocalteu'a rozcieńczonego wodą dejonizowaną w stosunku 1:1. Następnie po upływie 3 min. dodano 0,5 cm³ węgla sodu oraz 4 cm³ wody dejonizowanej. Próbkę inkubowano w ciemności w temp. pokojowej przez godzinę. Absorbancję odczytano przy długości fali $\lambda=764$ nm wobec ślepej próbki (zamiast 0,1 cm³ ekstraktu użyto 0,1 cm³ 80% etanolu lub wody dejonizowanej, w zależności od rozpuszczalnika zastosowanego do przygotowania ekstraktu). Doświadczenie powtórzono pięciokrotnie. Z krzywej wzorcowej kwasu galusowego wyznaczono zawartość polifenoli w ekstrakcie. Wynik wyrażono w mg kwasu galusowego przypadającego na gram suszu skórek jabłek. Wykorzystano metodykę oznaczenia całkowitej zawartości związków fenolowych opisaną w pracy Samsonowicz [2016].

Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów etanolowych i wodnych oceniono przez określenie zdolności związków fenolowych obecnych w próbce do chelatowania jonów żelaza(II) [Kusztal, Mielczarek 2011]. Przygotowano po 5 próbek badanych i 5 próbek kontrolnych. Do 0,5 cm³ ekstraktów (próbki badane) lub 0,5 cm³ rozpuszczalnika (80% etanolu lub wody dejonizowanej, próbki kontrolne) dodano 3,7 cm³ wody dejonizowanej; 0,1 cm³ 1 mmol/dm³ FeCl₂ oraz 0,2 cm³ 2,5 mmol/dm³ ferrozyny. Inkubację próbek prowadzono przez 10 min. w temp. pokojowej. Zmierzono absorbancję przy długości fali $\lambda=562$ nm wobec próbki zerowej (woda dejonizowana). Zdolność polifenoli zawartych w próbce do chelatowania jonów żelaza(II) wyznaczono korzystając z równania 1.

$$[\%] \text{ chelatowania } Fe^{2+} = \frac{A_{kontrol} - A_{próba}}{A_{kontrol}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: $A_{kontrol}$ – średnia arytmetyczna absorbancji z pięciu próbek kontrolnych, $A_{próba}$ – absorbancja próbki badanej

Korzystano z metodyki określenia zdolności chelatującej ekstraktów przedstawionej w pracy Gawęł-Bęben i in. [2016].

Kolejną metodą, która pozwoliła na oszacowanie aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów wodnych i etanolowych była metoda FRAP. Umożliwiła ona określenie zdolności związków fenolowych zawartych w próbce do redukcji jonów Fe(III) do Fe(II) [Cybul, Nowak 2008]. Do 2,5 cm³ roztworu roboczego TPTZ dodano 0,05 cm³ ekstraktu z suszu skórek jabłek. Próby wymieszano i przechowywano w temp. pokojowej przez 15 min. Absorbancję próbek odczytano przy długości fali $\lambda=595$ nm względem ślepej próbki (zamiast 0,05 cm³ ekstraktu użyto 0,05 cm³ 80% etanolu lub wody dejonizowanej, w zależności od rozpuszczalnika zastosowanego do przygotowania ekstraktu). Wykonano pięć powtórzeń dla każdego sporządzonego ekstraktu. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktów została wyrażona w mmolach jonów Fe(II) oraz mg troloksu na gram suszu skórek jabłek. W tym celu skorzystano z wyznaczonych wcześniej krzywych wzorcowych Fe(II) i na troloks. Zastosowano metodykę oznaczenia zdolności ekstraktów do redukcji jonów Fe(III) do Fe(II) przedstawioną w pracy Samsonowicz [2016].

Zdolność związków fenolowych zawartych w wodnych, zatężonych ekstraktach z suszu skórek jabłek odmian Kosztela i Gold Milenium do hamowania utleniania lipidów określono przy użyciu metody rodankowej [Zahin i in. 2009]. Oszacowano procent zahamowania peroksydacji kwasu linolowego przez wodne ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela o stężeniach 3,62 mg/cm³; 7,25 mg/cm³ i 14,49 mg/cm³ oraz odmiany Gold Milenium o stężeniach 3,61 mg/cm³; 7,22 mg/cm³ i 14,43 mg/cm³. W probówkach zmieszano 0,5 cm³ 2,51% kwasu linolowego w czystym metanolu z 1 cm³ 0,05 mol/dm³ buforu fosforanowego o pH=7. Emulsję kwasu linolowego wymieszano na vortexie. Do próbki z kwasem linolowym, przeznaczonej na próbkę kontrolną, dodano 1 cm³ wody dejonizowanej, natomiast do pozostałych próbek z kwasem linolowym, przeznaczonych na próbki badane, dodano po 1 cm³ ekstraktów. Probki wymieszano i inkubowano w temp. 40°C. Następnie z próbek pobrano 0,1 cm³ mieszaniny i dodano 4,7 cm³ 75% metanolu oraz 0,05 cm³ 30% NH₄SCN, a po 3 minutach 0,05 cm³ 0,02 mol/dm³ FeCl₂ w 3,5% HCl. Absorbancję roztworów zmierzono przy $\lambda=500$ nm wobec 75% metanolu. Odczyty wykonywano przez 5 dni. Probki wykonano w trzech powtórzeniach. Stopień zahamowania

peroksydacji kwasu linolowego obliczono korzystając ze wzoru 2 [Zahin i in. 2009, Yassa i in. 2008].

$$\%P = \frac{A_{kontrola} - A_{próba}}{A_{kontrola}} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: $A_{kontrola}$ – średnia arytmetyczna wartości absorbancji próby kontrolnej, $A_{próba}$ – absorbancja próby badanej

Do przeprowadzenia analizy statystycznej zastosowano program Microsoft Excel 2010. Wyniki badań zaprezentowano jako średnie arytmetyczne z co najmniej trzech pomiarów wraz z odchyleniem standardowym. Jednoczynnikową analizę wariancji przy poziomie istotności $p \leq 0,05$ wykorzystano w celu porównania wartości średnich.

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1 przedstawiono zawartość związków fenolowych wyrażonych w $\text{mg}_{\text{GA}}/\text{g}_{\text{surowca}}$ w badanych ekstraktach z suszu skórek jabłek trzech odmian.

Tabela 1. Zawartość związków fenolowych [$\text{mg}_{\text{GA}}/\text{g}_{\text{surowca}}$] w ekstraktach etanolowych i wodnych z suszu skórek jabłek odmian Papierówka, Kosztela oraz Gold Milenium
The content of phenolic compounds [$\text{mg}_{\text{GAE}}/\text{g}_{\text{d.w.}}$] in ethanol and aqueous extracts from the dried apple skins of the varieties Papierówka, Kosztela and Gold Milenium

Ekstrakt z suszu skórek jabłek odmian	Zawartość związków fenolowych $\bar{x} \pm \text{SD}$ [$\text{mg}_{\text{GA}}/\text{g}_{\text{surowca}}$]
Papierówka (ekstrakt etanolowy)	9,273 ± 0,075
Kosztela (ekstrakt wodny)	7,764 ± 0,086
Gold Milenium (ekstrakt wodny)	4,538 ± 0,064

Największą zawartość związków fenolowych stwierdzono w ekstrakcie etanolowym z suszu skórek jabłek odmiany Papierówka, z kolei najmniejszą w ekstrakcie wodnym z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium. Uzyskane wyniki stężenia związków fenolowych w badanych ekstraktach różniły się istotnie statystycznie. Ponadto etanol jest rozpuszczalnikiem, dzięki któremu można wyekstrahować więcej związków fenolowych w porównaniu z wodą [Gaweł-Bęben i in. 2016].

W tabeli 2 zaprezentowano zdolność chelatującą [%] ekstraktów z suszu skórek jabłek odmian Papierówka, Kosztela oraz Gold Milenium.

Tabela 2. Zdolność do chelatowania jonów żelaza(II) [%] przez ekstrakty z suszu skórek jabłek
Ability to chelate iron (II) ions [%] by the dried apple skins extracts

Ekstrakt z suszu skórek jabłek odmian	Efekt chelatowania jonów żelaza(II) $\bar{x} \pm SD$ [%]
Papierówka (ekstrakt etanolowy)	6,82 ± 0,35
Kosztela (ekstrakt wodny)	2,99 ± 0,38
Gold Milenium (ekstrakt wodny)	6,65 ± 0,71

Podobną zdolność chelatującą wykazał ekstrakt etanolowy z suszu skórek jabłek odmiany Papierówka oraz wodny z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium. Uzyskane wyniki nie różniły się istotnie statystycznie, pomimo, że ekstrakty zostały sporządzone za pomocą różnych rozpuszczalników. Najniższą zdolność do chelatowania jonów żelaza(II) posiadał ekstrakt wodny z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela. Na podstawie wyników przedstawionych w tabelach 1 i 2 stwierdzono, że zdolność chelatująca ekstraktów zależy nie tylko od zawartości związków fenolowych, ale również od ich rodzaju.

W tabeli 3 pokazano zdolność badanych ekstraktów etanolowych i wodnych do redukcji jonów żelaza(III) wyrażoną w $\text{mmol}_{\text{Fe(II)}/\text{g}_{\text{surowca}}}$ oraz $\text{mg}_{\text{troloksu}}/\text{g}_{\text{surowca}}$.

Tabela 3. Zdolność do redukcji jonów żelaza(III) [wyrażona w $\text{mmol}_{\text{Fe(II)}/\text{g}_{\text{surowca}}}$ oraz $\text{mg}_{\text{troloksu}}/\text{g}_{\text{surowca}}$] przez ekstrakty z suszu skórek jabłek
The ability to reduce iron(III) ions [expressed in $\text{mmol}_{\text{Fe(II)}/\text{g}_{\text{d.w.}}$ and $\text{mg}_{\text{trolox}}/\text{g}_{\text{d.w.}}$] by extracts from the dried apple skins

Ekstrakt z suszu skórek jabłek odmian	Zdolność do redukcji Fe(III) $\bar{x} \pm SD$ [$\text{mmol}_{\text{Fe(II)}/\text{g}_{\text{surowca}}$]	Zdolność do redukcji Fe(III) $\bar{x} \pm SD$ [$\text{mg}_{\text{troloksu}}/\text{g}_{\text{surowca}}$]
Papierówka (ekstrakt etanolowy)	0,105 ± 0,011	8,737 ± 0,841
Kosztela (ekstrakt wodny)	0,134 ± 0,004	15,802 ± 0,388
Gold Milenium (ekstrakt wodny)	0,047 ± 0,002	3,35 ± 0,106

Najwyższą aktywność przeciwutleniającą wykazał ekstrakt wodny z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela, a najniższą ekstrakt wodny z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium. Uzyskane wyniki zdolności redukującej ekstraktów różniły się istotnie statystycznie. Wyniki przedstawione w tabelach 1 i 3 wskazują, że na zdolność do redukcji jonów żelaza(III) przez ekstrakty ma wpływ nie tylko zawartość związków fenolowych, ale również ich skład, który jest inny w zależności od odmiany jabłka.

Tabela 4 przedstawia zdolność do hamowania utleniania kwasu linolowego przez wodne ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela w trzech stężeniach w czasie 5 dni.

Tabela 4. Zdolność do inhibicji utleniania kwasu linolowego [%] przez ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela podczas 5-dniowej inkubacji
The ability to inhibit linoleic acid oxidation [%] by extracts from the dried apple skins of Kosztela variety during a 5-day incubation

Dzień	Stężenie ekstraktu [mg/cm ³]		
	3,62	7,25	14,49
	Stopień inhibicji utleniania kwasu linolowego		
1	26,82 ± 5,39	31,03 ± 3,66	32,76 ± 3,34
2	95,34 ± 0,49	95,04 ± 0,40	95,47 ± 0,42
3	93,61 ± 0,31	94,32 ± 0,40	93,67 ± 0,50
4	93,89 ± 0,42	94,26 ± 0,27	94,17 ± 0,42
5	92,76 ± 0,17	92,72 ± 0,21	92,45 ± 0,41

Już po 20-minutowej inkubacji próbek w temp. 40°C peroksydacja kwasu linolowego została zahamowana przez wodne ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela (niezależnie od ich stężenia) w około 30%. Ekstrakty, w trzech różnych stężeniach, miały najwyższą zdolność do hamowania utleniania kwasu linolowego, wynoszącą około 95%. Aktywność przeciwutleniająca wszystkich ekstraktów utrzymywała się na stałym, wysokim poziomie, powyżej 90%.

W tabeli 5 zaprezentowano zdolność do hamowania utleniania kwasu linolowego przez wodne ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium w trzech stężeniach w czasie 5 dni.

Tabela 5. Zdolność do inhibicji utleniania kwasu linolowego [%] przez ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium podczas 5-dniowej inkubacji
The ability to inhibit linoleic acid oxidation [%] by extracts from the dried apple skins of Gold Milenium variety during a 5-day incubation

Dzień	Stężenie ekstraktu [mg/cm ³]		
	3,62	7,25	14,49
	Stopień inhibicji utleniania kwasu linolowego		
1	16,09 ± 3,76	19,54 ± 2,58	22,41 ± 3,23
2	94,70 ± 0,33	94,48 ± 0,35	94,73 ± 0,24
3	91,54 ± 0,35	92,81 ± 0,38	92,61 ± 0,39
4	89,31 ± 0,42	92,09 ± 0,25	92,06 ± 0,19
5	83,72 ± 0,44	89,09 ± 0,35	89,98 ± 0,78

Po 20 min inkubacji próbek, wodne ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium, niezależnie od stężenia, zahamowały w około 19% peroksydację kwasu linolowego. Wszystkie ekstrakty wykazały najwyższą aktywność antyoksydacyjną wynoszącą około 94%. W kolejnych dniach zdolność badanych ekstraktów do hamowania utleniania kwasu linolowego również była wysoka (około 91%). Jedynie aktywność przeciwutleniająca ekstraktu w stężeniu 3,61 mg/cm³ w piątej dobie inkubacji znacznie zmalała.

Z wyników przedstawionych w tabelach 4 i 5 wynika, że ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela posiadały wyższą zdolność do hamowania peroksydacji kwasu linolowego niż ekstrakty z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium w tym samym czasie. Niezależnie od zastosowanego stężenia wszystkie ekstrakty (zarówno z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela, jak i Gold Milenium), podczas tej samej doby inkubacji, wykazywały podobną aktywność antyoksydacyjną. Na podstawie tabeli 4 i 5 można stwierdzić, że istnieje takie stężenie ekstraktu z suszu skórek jabłek danej odmiany, powyżej którego aktywność antyoksydacyjna nie zwiększa się.

Przeprowadzone testy wskazują, że skórki jabłek odmiany Kosztela (stara odmiana) mają większe stężenie związków fenolowych niż skórki jabłek odmiany Gold Milenium (nowa odmiana). Z badań Rembiałkowskiej i in. [2007] wynika, że musy jabłkowe przygotowane z nowych odmian jabłoni posiadają mniejszą koncentrację polifenoli niż musy jabłkowe sporządzone ze starych odmian jabłoni. Natomiast Wojdyło i in. [2008] donoszą, że stężenie związków bioaktywnych w jabłkach nowych odmian jest takie samo bądź wyższe w porównaniu z owocami starych odmian jabłoni. Wiele testów potwierdziło, że miąższ jabłek posiada znacznie mniejszą koncentrację związków fenolowych niż skórki jabłek [Henríquez i in. 2010, Kalinowska i in. 2014, Wolfe, Liu 2003]. W pracy Kołodziejczyka i in. [2010] wykazano, że miąższ jabłek odmiany Gold Milenium zebranych w 2007 i 2008 roku zawierał odpowiednio 0,231 i 0,254 mg związków fenolowych na gram świeżej masy. W niniejszej pracy uzyskano większe stężenie związków fenolowych w ekstraktach z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium, które wynosiło 4,538±0,064 mg_{GA}/g_{surowca} (tabela 1). Według badań Wojdyło i in. [2008] stężenie związków fenolowych w jabłkach nowych odmian, takich jak Freedom i Elise oraz starych odmian Idared i Cortland wynosiła odpowiednio 9,762; 12,095; 13,343 oraz 10,106 mg/g suchej masy. Pomimo, iż były to ekstrakty z całych jabłek, które jak wynika z doniesień literaturowych powinny posiadać mniejsze stężenie związków polifenolowych niż ekstrakty ze skórek jabłek, Wojdyło i in. [2008] osiągnęli większe stężenia polifenoli w ekstraktach niż w tej pracy (tabela 1).

Pewne metale, takie jak np. żelazo mogą wykazywać przeciwstawne działanie. Z jednej strony katalizują reakcje utleniania, w wyniku których powstają wolne rodniki, natomiast z drugiej strony są kofaktorami enzymów, np. katalazy, a więc działają antyoksydacyjnie [Mendoza-Wilson i in. 2016]. Związki polifenolowe zawarte w skórkach jabłek hamują reakcje utleniania poprzez chelatowanie jonów żelaza(II). Według danych literaturowych niektóre odmiany jabłek uzyskują ponad 50% zdolność chelatującą [Pirlak i in. 2017], z kolei inne nie posiadają mierzalnej zdolności do chelatowania jonów żelaza(II) [Bouayed i in. 2011]. W pracy Pirlak i in. [2017] wykazano aktywność chelatującą metanolowych ekstraktów z miąższu jabłek odmian Fuji, Pink Lady, Granny Smith, Galaxy Gala oraz Scarlet Spur w zakresie stężeń 6-45 mg/cm³, wynoszącą odpowiednio 47,85%; 53,18%; 40,21%; 47,82% oraz 55,50%. W tej pracy wykazano, że ekstrakty z suszu skórek jabłek odmian Papierówka, Kosztela oraz Gold Milenium posiadają bardzo słabą aktywność chelatującą w zakresie od 3% do 7% (tabela 2).

W pracy Wojdyło i in. [2008] stwierdzono, że aktywność antyoksydacyjna, oznaczona metodą FRAP, jabłek odmiany Papierówka była około dwukrotnie niższa niż jabłek odmiany Kosztela. W niniejszej pracy potwierdzono, że zdolność przeciwutleniająca ekstraktu z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela była około 2 razy wyższa niż ekstraktu z suszu skórek jabłek odmiany Papierówka (tabela 3). Wysoka aktywność antyoksydacyjna jabłek odmiany Kosztela wynika z bardzo dużej zawartości kwasu chlorogenowego, epikatechiny, katechiny oraz antocyjanin. Związki fenolowe, takie jak glikozydy kwercetyny, florydzyne, kwas chlorogenowy, cyjanidyno-3-galaktozyd oraz procyanidyny w głównej mierze nadają jabłkom właściwości przeciwutleniające, oznaczane metodą FRAP [Wojdyło i in. 2008]. W pracy Mitić i in. [2013] wykazano, że zdolność redukująca metanolowych ekstraktów z całych jabłek odmian Idared, Golden Delicious, Red Delicious, Jonathan oraz Granny Smith wynosiła odpowiednio 0,008; 0,01; 0,005; 0,007 oraz 0,01 mmol_{Fe(II)}/g świeżej masy. Wyniki te różniły się do tych uzyskanych w tej pracy i dla ekstraktów z suszu skórek jabłek odmian Papierówka, Kosztela i Gold Milenium były równe 0,105±0,011; 0,134±0,004 i 0,047±0,002 mmol_{Fe(II)}/g_{surowca} (tabela 3). Z kolei w pracy Huber i Rupasinghe [2009] wykazano, że zdolność do redukcji jonów żelaza(III) ekstraktów ze skórek jabłek odmian Empire, Cortland, Antonówka, Royal Gala oraz Red Delicious wynosiła odpowiednio 14,3; 17,3; 12,5; 17,4 oraz 21,7 mg_{troloksu}/g suchej masy. Ekstrakty z suszu skórek jabłek odmian Papierówka i Gold Milenium wykazały niższą aktywność antyoksydacyjną, odpowiednio 8,737±0,841 i 3,35±0,106 mg_{troloksu}/g_{surowca} (tabela 3) niż wszystkie ekstrakty badane przez Huber i Rupasinghe. Natomiast ekstrakt z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela (15,802 mg_{troloksu}/g

suchej masy) charakteryzował się wyższą zdolnością do redukcji jonów żelaza(III) niż metanolowe ekstrakty ze skórek jabłek odmian Empire i Antonówka.

W trzecim dniu inkubacji wodne ekstrakty ze skórek jabłek odmiany Red Delicious w stężeniach 0,25 i 0,5 mg/cm³ wykazały aktywność antyoksydacyjną, mierzoną stopniem zahamowania peroksydacji kwasu linolowego, wynoszącą odpowiednio 74,63% i 91,94% [Mendoza-Wilson i in. 2013]. W niniejszej pracy zastosowano znacznie wyższe stężenia wodnych ekstraktów z suszu skórek jabłek odmian Kosztela i Gold Milenium. Ich zdolność przeciwutleniająca kształtowała się na poziomie około 93%. Mendoza-Wilson i in. [2013] donoszą, że za zdolność do hamowania peroksydacji kwasu linolowego w największym stopniu odpowiadają związki, takie jak cyjanidyno-3-glukozyd, 3-glukozyd kwercetyny oraz 3-galaktozyd kwercetyny [Mendoza-Wilson i in. 2013].

W pracy nie stwierdzono zależności pomiędzy zawartością związków fenolowych w ekstraktach etanolowych i wodnych z suszu skórek jabłek, a ich zdolnością do chelatowania jonów żelaza(II) i redukcji jonów żelaza(III). Nie wskazano również korelacji pomiędzy stężeniem polifenoli w ekstraktach wodnych z suszu skórek jabłek odmian Kosztela i Gold Milenium, a stopniem zahamowania peroksydacji kwasu linolowego (wyniki zdolności do inhibicji utleniania kwasu linolowego nie różniły się istotnie statystycznie). Doniesienia literaturowe wskazują, że badacze nie zawsze odnajdują związek pomiędzy stężeniem polifenoli w żywności, a ich aktywnością przeciwutleniającą [Wojdyło i in. 2008].

WNIOSKI

1. Ekstrakty z suszu skórek jabłek odmian Papierówka, Kosztela oraz Gold Milenium zawierały różne stężenie związków fenolowych, zależące od odmiany jabłka oraz użytego rozpuszczalnika do przygotowania ekstraktu. Najwyższą koncentrację polifenoli posiadały ekstrakty etanolowe z suszu skórek jabłek odmiany Papierówka ($9,273 \pm 0,075$ mg_{GA}/g_{s.m.}), natomiast najniższą, ekstrakty wodne z suszu skórek jabłek odmiany Gold Milenium ($4,538 \pm 0,064$ mg_{GA}/g_{s.m.}).
2. Badane ekstrakty wykazały słabą zdolność chelatującą w zakresie od 3% do 7%. Nie stwierdzono zależności pomiędzy stężeniem związków polifenolowych w ekstrakcie a jego zdolnością do chelatowania jonów żelaza(II).
3. Najwyższą aktywność antyoksydacyjną, oznaczoną metodą FRAP, wykazał ekstrakt wodny z suszu skórek jabłek odmiany Kosztela ($0,134 \pm 0,004$ mmol_{Fe(II)}/g_{s.m.}; $15,802 \pm 0,388$ mg_{troloksu}/g_{s.m.}). W badaniach nie stwierdzono korelacji pomiędzy stężeniem związków polifenolowych a zdolnością do redukcjonowania jonów żelaza(III).

4. Wodne ekstrakty z suszu skórek jabłek odmian Kosztela i Gold Milenium charakteryzowały się podobną zdolnością do inhibicji utleniania kwasu linolowego. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktów była najwyższa w drugiej dobie inkubacji i pozostała na wysokim poziomie (około 90%).

PIŚMIENNICTWO

1. Bouayed J., Hoffmann L., Bohn T. (2011). Antioxidative mechanisms of whole-apple antioxidants employing different varieties from Luxembourg. *Journal of Medicinal Food*, 14(12), 1631-1637
2. Cybul M., Nowak R. (2008). Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Herba Polonica*, 54(1), 68-78
3. Czajka A. (2006). Wolne rodniki tlenowe a mechanizmy obronne organizmu. *Nowiny Lekarskie*, 75(6), 582-586
4. Czynczyk A., Lange E., Mika A., Smolarz S., Smolarz K., Soczek Z., Suski Z., Zagaja S. (1985). *Sadownictwo i szkółkarstwo. Podręcznik dla techników ogrodniczych i policealnych studiów zawodowych. Wydanie I. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, ISBN 83-09-00437-0, 286 s.*
5. Efenberger-Szmechtyk M., Nowak A., Czyżowska A. (2016). Aktywność przeciwbakteryjna ekstraktów polifenolowych pozyskanych z liści jabłoni. W: *Rola procesów technologicznych w kształtowaniu jakości żywności*. A. Duda-Chodak, D. Najgebauer-Lejko, I. Drożdż, T. Tarko (red.). Oddział Małopolski Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, Kraków
6. Fattouch S., Caboni P., Coroneo V., Tuberoso C., Angioni A., Dessi S., Marzouki N., Cabras P. (2008). Comparative analysis of polyphenolic profiles and antioxidant and antimicrobial activities of Tunisian pome fruit pulp and peel aqueous acetone extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(3), 1084-1090
7. Fratianni F., Sada A., Cipriano L., Masucci A., Nazzaro F. (2007). Biochemical characteristics, antimicrobial and mutagenic activity in organically and conventionally produced *Malus domestica*, Annurca. *The Open Food Science Journal*, 1, 10-16
8. Gawel-Bęben K., Rybczyńska K., Bujak T., Jakubczyk A., Nizioł-Łukaszewska Z. (2016). Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wybrane biologiczne właściwości ekstraktów z liści pietruszki zwyczajnej *Petroselinum crispum* (Mill). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1, 104, 142-154

9. Henríquez C., Almonacid S., Chiffelle I., Valenzuela T., Araya M., Cabezas L., Simpson R., Speisky H. (2010). Determination of antioxidant capacity, total phenolic content and mineral composition of different fruit tissue of five apple cultivars grown in Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 70(4), 523-536
10. Huber G.M., Rupasinghe H.P.V. (2009). Phenolic profiles and antioxidant properties of apple skin extracts. *Journal of Food Science*, 74(9), C693-700
11. Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K. (2010). Związki fenolowe - charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. *Nauka Przyroda Technologie*, 4(2), 1-13
12. Kalinowska M. (2012). Prozdrowotne właściwości jabłek oraz metody izolacji i identyfikacji związków biologicznie czynnych z jabłek. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 17(3), 37-44
13. Kalinowska M., Bielawska A., Lewandowska-Siwkiewicz H., Priebe W., Lewandowski W. (2014). Apples: content of phenolic compounds vs. variety, part of apple and cultivation model, extraction of phenolic compounds, biological properties. *Plant Physiology and Biochemistry*, 84, 169-188
14. Kołodziejczyk K., Milala J., Sójka M., Markowski J. (2010). Polyphenol oxidase activity in selected apple cultivars. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 18(2), 51-61
15. Kosmala M., Kołodziejczyk K. (2006). Procyjanidyny najpopularniejszych w Polsce deserowych odmian jabłek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(47) Supl., 124-134
16. Kruczyńska D. (2013). *Ilustrowany katalog odmian jabłoni*, Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice, ISBN 978-83-89800-51-0, 85 s.
17. Kuszal D., Mielczarek C. (2011). Chelatowanie jonów żelaza (II) jako metoda badania właściwości antyoksydacyjnych herbaty. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 44(4), 1097-1104
18. Mendoza-Wilson A.M., Armenta-Vázquez M.E., Castro-Arredondo S.I., Epinosa-Plascencia A., Robles-Burgueño M. del R., González-Ríos H., González-León A., Balandrán-Quintana R.R., (2013). Potential of polyphenols from an aqueous extract of apple peel as inhibitors of free radicals: An experimental and computational study. *Journal of Molecular Structure*, 1035, 61-68
19. Mendoza-Wilson A.M., Castro-Arredondo S.I., Epinosa-Plascencia A., Robles-Burgueño M. del R., Balandrán-Quintana R.R., Bermúdez-Almada M. del C. (2016). Chemical composition and antioxidant-prooxidant potential of a polyphenolic extract and a proanthocyanidin-rich fraction of apple skin. *Heliyon*, 2(2)

20. Mitić S.S., Stojanović B.T., Stojković M.B., Mitić M.N., Pavlović J.Lj. (2013). Total phenolics and antioxidant activity of different apple cultivars. *Bulgarian Chemical Communications*, 45(3), 326-331
21. Paszkiewicz M., Budzyńska A., Różalska B., Sadowska B. (2012). Immunomodulacyjna rola polifenoli roślinnych. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 66, 637-646
22. Piekut J., Samsonowicz M., Angielczyk M. (2014). Ocena zmian wyznaczników potencjału przeciwutleniającego wybranych ziół poddanych suszeniu. W: *Właściwości produktów i surowców żywnościowych. Wybrane zagadnienia*. T. Tarko, A. Duda-Chodak, M. Witczak, D. Najgebauer-Lejko (red.). Oddział Małopolski Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, Kraków
23. Pieniążek S.A. (1988). *Sadownictwo. Podręcznik dla studentów akademii rolniczych*. Wydanie IX poprawione i uzupełnione. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, ISBN 83-09-01251-9, 824 s.
24. Pirlak L., Ünüvar G., Ersoy N. (2017). Determination of antioxidant activities of some apple cultivars. *Horticultural Science (Prague)*, 44(3), 120–125
25. Rembiałkowska E., Hallmann E., Kaproń L., Rusaczonek A. (2007). Ocena wartości przeciwutleniającej oraz zawartości związków bioaktywnych w kremogenach wykonanych z owoców starych i nowych odmian jabłoni. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1(50), 105-112
26. Samsonowicz M. (2016). Ocena właściwości prozdrowotnych tradycyjnych kaw zbożowych produkowanych na Podlasiu. W: *Rola procesów technologicznych w kształtowaniu jakości żywności*. A. Duda-Chodak, D. Najgebauer-Lejko, I. Drożdż, T. Tarko (red.). Oddział Małopolski Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, Kraków
27. Tomala K., Szymanderska H. (1994). *Jabłka w sadzie i kuchni*. Wydanie I. Prószyński i S-ka, Warszawa, ISBN 83-85661-34-4, 127 s.
28. Valko M., Leibfritz D., Moncol J., Cronin M.T., Mazur M., Telser J. (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 39, 44-84
29. Wojdyło A., Oszmiański J., Laskowski P. (2008). Polyphenolic compounds and antioxidant activity of new and old apple varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(15), 6520-6530
30. Wolfe K.L., Liu R.H. (2003). Apple peels as a value-added food ingredient. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1676-1683

31. Wołonciej M., Roszkowska-Jakimiec W. (2017). Polifenole w walce ze stresem oksydacyjnym. *Gazeta Farmaceutyczna*, 5/2017, 24-26
32. Yassa N., Beni H.R., Hadjiakhoondi A. (2008). Free radical scavenging and lipid peroxidation activity of the Shahani black grape. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 11(21), 2513-2516
33. Zahin M., Aqil F., Ahmad I. (2009). The *in vitro* antioxidant activity and total phenolic content of four Indian medicinal plants. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 1(1), 88-95
34. Zdrojewicz Z., Cabała K., Pypno D., Bugaj B. (2015). Jedz jabłka - będziesz zdrowszy. *Medycyna Rodzinna*, 3(18), 131-136
35. Zych I., Krzepiło A. (2010). Pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów metodą redukcji rodnika DPPH. *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, 15(1), 51-54

BADANIE ZMIENNOŚCI WYBRANYCH PARAMETRÓW PRODUKTÓW CHMIELOWYCH OTRZYMANYCH Z UPRAWIANYCH W POLSCE ODMIAN CHMIELU

Tomasz Semeniuk, Jana Stepnevskaja

SCF Natural Sp. z o.o., Centrum Produkcyjno-Logistyczne,
Suchodoły 120, 21-060 Fajslawice

jstepnevskaja@scfnatural.pl

Streszczenie

W artykule omówiono wyniki badania granulatów chmielowych typu 90, wyprodukowanych z najczęściej uprawianych w Polsce odmian chmielu, pod kątem m. in. zawartości kwasów goryczkowych, żywic chmielowych miękkich i twardych oraz procentowego udziału żywic twardych w żywicach chmielowych ogółem i stabilności w czasie, czyli cech najistotniejszych z punktu widzenia przydatności tych odmian dla przemysłu piwowarskiego. Badania wykazały, że prognozowane pogarszanie się jakości surowca chmielowego w związku ze zmianami klimatycznymi w okresie 2012-2019 nie potwierdziło się. Najbardziej wartościowym surowcem ze względu na procentowy udział żywic twardych w żywicach chmielowych ogółem oraz stosunek kwasów goryczkowych, był chmiel ze zbioru 2016 i 2017 r. Wykazano ponadto, że okres przetwarzania, jeżeli nie przekracza pół roku, a chmiel przechowywany jest w optymalnych warunkach, prawie nie wpływa na jakość produktów chmielowych.

Słowa kluczowe: granulaty chmielowe typu 90, kwasy goryczkowe, żywice chmielowe

TEST OF VARIABILITY OF SELECTED PARAMETERS OF HOP PRODUCTS OBTAINED FROM HOP VARIETIES CULTIVATED IN POLAND

Summary

The article discusses the results of the study of type 90 hop pellets, produced from the most commonly cultivated hop varieties in Poland, in terms of e.g. the content of bitter acids, soft and hard hop resins and the percentage of hard resins in the total hop resins and stability over time, which are the most important features from the point of view of the suitability of these varieties for the brewing industry. Studies showed that the forecast for the deterioration

of the hop raw material quality due to climate change throughout the 2012-2019 period has not been confirmed. The most valuable raw material due to the percentage of hard resins in total hop resins and the ratio of bitter acids were the hops from 2016 and 2017 harvest. Proof that the processing period, if it does not turn half a year, and the hop for processing is stored under optimal conditions, does not affect hop product quality.

Keywords: type 90 hop granules, bitter acids, hop resins

WSTĘP

Chmiel zwyczajny (*Humulus lupulus* L.) to unikalna wieloletnia roślina należąca do rodziny konopiowatych (*Cannabaceae*). Jego unikalność polega na tym, że zawiera mnóstwo różnych związków chemicznych, które umożliwiają szerokie zastosowanie szyszek chmielu i produktów ich przetworzenia. Wykorzystywany jest najczęściej w medycynie oraz przemyśle kosmetycznym i spożywczym, w tym piwowarskim, gdyż chmiel jest niezbędnym składnikiem do produkcji piwa.

Dla piwowarstwa najważniejszymi składnikami szyszek chmielu są tzw.: żywice chmielowe, olejki eteryczne oraz polifenole. Są to grupy związków powiązanych biochemicznie, a ich zawartość oraz wzajemny stosunek zależy od wielu czynników – prędkości przekształcenia trzech ważnych grup wtórnych metabolitów oraz obecności pirofosforanów allilu o dłuższych łańcuchach utworzonych z difosforanu dimetyloallilu oraz difosforanu izopentenylu [Gołąbczak, Gendaszewska-Darmach 2010]. Dlatego na potrzeby przemysłu piwowarskiego niezbędne są w Polsce ciągłe badania odmian chmielu i jego produktów m. in. na zawartość kwasów goryczkowych i ich stabilność w czasie. Baranowski [2008] w latach 2004-2007 przeprowadził badania, w których odnotował obniżenie zawartości α -kwasów o 10-20 % w większości uprawianych odmian chmielu w Polsce. Na ich podstawie prognozował stałe pogarszanie się parametrów jakościowych głównych odmian chmielu w Polsce w związku z zachodzącymi zmianami klimatycznymi (wzrost średniej temperatury, susze). Nie musi to być jednak regułą, gdyż np. zmniejszenie się zawartości jednego składnika może wpływać na wzrost zawartości innych składników. Na przykład zawartość α -kwasów w chmielu odmiany *Klon-18* z 2003 roku była mała i wynosiła 1,1% [Liaszenko, Wienger 2003], natomiast zawartość polifenoli była wtedy najwyższa i wynosiła 8,2% [Liaszenko 2004]. Chociaż większa zawartość polifenoli nie może zrekomensować niższej zawartości α -kwasów, to istotnie zatrzymuje proces ich utlenienia. Oprócz warunków klimatycznych na zmienność parametrów jakościowych chmielu może wpływać położenie

plantacji, a nawet stanowisko na plantacji oraz szereg innych czynników, takich jak zabiegi agrotechniczne oraz obecność osobników męskich, mających wpływ na jakość uzyskanego granulatu spełniającego wymagania producentów piwa [Forster 2003, Skomra 2015, Mikińska, Krofta 2012, Jamroz 2005, Liaszenko 2004].

Dla uzyskania odpowiedniego harmonijnego smaku i aromatu piwa należy stosować do jego produkcji optymalną dawkę granulatu chmielowego, zarówno odmian goryczkowych jak i aromatycznych. W Polsce do najbardziej popularnych odmian chmielu można zaliczyć: Lubelski (odmiana super aromatyczna), Sybilla (odmiana aromatyczna), Marynka (odmiana goryczkowa) oraz Hallertauer Magnum (odmiana super goryczkowa). Prognozuje się, że są to odmiany, których produkcja będzie miała tendencję wzrostową [Dwornikiewicz 2010, Skomra 2015, Trojnar 2020].

Prognozowane zmiany surowcowe skłoniły Centrum Produkcyjno-Logistycznym SCF Natural do przeprowadzenia wieloletnich badań pod względem zmian składu granulatów chmielowych typu 90 otrzymanych z głównych odmian chmielu uprawianego w Polsce w latach 2012-2019.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badaniami zostały objęte granulaty chmielowe typu T-90 uzyskiwane z czterech najczęściej uprawianych w Polsce odmian chmielu [Trojnar 2020]: dwa z odmian goryczkowych – Hallertauer Magnum i Marynka oraz dwa z odmian aromatycznych – Lubelski i Sybilla. Pochodziły ze zbiorów 2012-2019 w województwie lubelskim, a przechowywane i przetwarzane były w firmie SCF Natural Sp. z o.o., Centrum Produkcyjno-Logistyczne Suchodoły 120, 21-060 Fajslawice.

Szyszki chmielu zbierano w fazie dojrzałości technologicznej, certyfikowano i do czasu przetwarzania przechowywano w workach prostopadłościennych w temperaturze nie wyższej niż +5°C. Poziom wilgotności chmielu, oznaczony według metody EBC 7.2 Analytica EBC wynosił 10%-13%. Zawartości α - i β - kwasów oraz żywic w granulacie typu 90 oznaczano według metody 7.5 Analytica EBC (metoda Wöllmera).

Każdy etap produkcyjny przeprowadzano z uwzględnieniem zaleceń, takich jak przechowywanie szyszek chmielowych w temperaturze 4°C oraz bez obecności tlenu i światła przez okres nie więcej 6 miesięcy, granulaty pakowane próżniowo w worki aluminiowe w atmosferze dwutlenku węgla [Forster 2003, Skomra 2015, Mikińska, Krofta 2012], które pozwalają minimalizować zmiany składników surowca i zabezpieczają go przed szybką degradacją związków istotnych dla branży browarniczej. Granulaty ze wszystkich odmian

produkowany był przy użyciu jednej linii technologicznej i według tego samego procesu przetwórczego.

Badania obejmowały ocenę zawartości substancji goryczkowych, żywic chmielowych miękkich i twardych oraz procentowego udziału żywic twardych w żywicach chmielowych ogółem, będącego miarą stopnia starzenia granulatów chmielowych w zależności od odmiany surowca, roku zbioru i terminu przetwarzania chmielu w granulatach typu 90.

Wyniki oznaczania zawartości α - i β - kwasów, miarę starzenia oraz procentowy udział żywic twardych w żywicach ogółem podano jako średnia z co najmniej dwóch równoległych próbek, po zaokrągleniu do pierwszego miejsca dziesiątego. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 0,3%.

WYNIKI I DYSKUSJA

W ocenie jakości granulatu jako najważniejsze wskaźniki jakościowe przy produkcji piwa przyjęto zawartości α - i β -kwasów, ich stosunek i miarę starzenia produktów chmielowych.

Jak wiadomo, zawartość α -kwasów jest cechą odmianową. Według danych statystycznych [Trojnar K. 2020] – dla odmiany Magnum średnia ich zawartość wynosi 11%-16%, natomiast druga odmiana goryczkowa – Marynka powinna zawierać 7%-10% [Skomra 2015], przy czym w zależności od sezonu ten sam gatunek chmielu może zawierać odmienne ilości α -kwasów. W latach 2004-2007 odnotowano obniżenie zawartości α -kwasów o 10-20% w większości uprawianych odmian chmielu i prognozowano dalsze pogarszanie się tego parametru [Baranowski 2008]. Mając to na uwadze, w Centrum Produkcyjno-Logistycznym SCF Natural, zdecydowano o przeprowadzeniu wieloletnich badań pod względem zmian składu głównych odmian chmielu uprawianych w Polsce w latach 2012-2019.

W całym okresie badań zawartość α -kwasów w granulatach z odmian goryczkowych całkowicie odpowiadała wymaganiom norm piwowarskich EBC i MEBAC (tabela 1). Ze względu na jakościowe parametry piwowarskie chmielu najbardziej wartościowym surowcem okazał się chmiel ze zbioru 2016 i 2017 r. Były także przypadki kiedy surowiec odmiany Hallertauer Magnum (zbiory 2018 r.), z którego był produkowany granulata typu 90 zawierał mniej α -kwasów (10,1%), ale udział β -kwasów, które dla produkcji piwowarskiej mają nieco mniejsze znaczenie, wynosił 11,4%. Prawdopodobnie wynikało to z nieprawidłowo dobranego okresu zbierania chmielu [Liana-Claudia Salanță, i in. 2015], ponieważ frakcje β -kwasów w okresie dojrzewania szyszek chmielu częściowo przekształcają

się w bardziej pożądaną dla browarów frakcję. Stosunek α - i β - kwasów w badanym terminie wynosił 0,9-1,4 (tabela 1).

Surowiec odmiany Marynka ze zbioru 2013 r., 2014 r., 2015 r., 2016 r. i 2017 r. ogólnie wyróżniał się podwyższoną zawartością α -kwasów, odpowiednio 8,0%-10,0%, 8,5%-9,6%, 9,4%-10,5%, 7,5%-9,1% i 7,5%-10,1%. Poziom α -kwasów w żadnym przypadku nie wynosił mniej niż 7,5%, mimo tego, że średnia ich zawartość dla odmiany Marynka zazwyczaj wynosi 7,0%-10,0%. Chociaż przeanalizowanie stosunku α - i β -kwasów (od 0,7 do 1,2) w tym terminie świadczy, że intensywność przemian składników szyszek chmielu nie zawsze odpowiada okresowi ich dojrzewania (tabela 1). Wiadomo, że im więcej β -kwasów przekształciło się w α -kwasy w okresie dojrzewania, tym wyższy będzie stosunek α - i β -kwasów.

Tabela 1. Zawartość α - i β -kwasów oraz procentowy udział żywic twardych w żywicach ogółem w granulacie chmielowym T-90 wyprodukowanym z odmian goryczkowych w zależności od roku zbioru i terminu jego przetwarzania
Content of α - and β -acids and percentage share of hard resins in total resins in hop granulate T-90 produced from bitter varieties depending on the year of harvest and the date of its processing

Rok zbioru	Okres przetwarzania	Żywice twarde/ogółem [% (m/m)]	Zawartość α - β -kwasów [% (m/m)]	Miara starzenia, %	Rok zbioru	Okres przetwarzania	Żywice twarde/ogółem [% (m/m)]	Zawartość α - β -kwasów [% (m/m)]	Miara starzenia, %
Hallertauer Magnum					Marynka				
2013	listopad 2013	2,6/26,9	12,3/12,0	9,7	2012	marzec 2013	3,0/21,9	9,4/9,5	13,7
	grudzień 2013	2,4/28,3	13,7/12,2	8,5			2,8/18,8	8,0/7,8	14,9
		2,6/27,7	12,5/12,6	9,4	2013	listopad 2013	2,0/18,3	8,0/8,3	10,9
		2,7/28,4	13,0/12,7	9,5			2,7/20,2	10,0/7,5	13,4
		2,9/27,1	13,3/10,9	10,7			2,4/19,3	8,9/8,0	12,4
		2,6/27,4	12,7/12,1	9,5			2,2/20,4	9,2/9,0	10,8
		2,4/24,6	10,7/11,5	9,8			2014	grudzień 2013	2,3/20,1
		2,3/25,3	11,2/11,8	9,1	2,2/19,9	9,2/8,5			11,1
	2,7/27,8	12,7/12,4	9,7	2,8/20,9	9,0/9,1	13,4			
	2014	grudzień 2014	2,3/25,8	11,8/11,7	8,9	2015	październik 2014	2,8/20,8	8,5/9,5
2015	październik 2015	1,9/21,8	10,6/9,3	8,7	2,9/19,5			8,5/8,1	14,9
	grudzień 2015	2,3/24,8	12,1/10,4	9,3	2014	listopad 2014	2,6/20,1	9,6/7,9	12,9
2016	październik 2016	2,1/26,1	12,6/11,4	8,1		listopad 2014	2,4/19,4	8,6/8,4	12,4
		2,2/28,4	14,4/11,8	7,8	grudzień 2014	2,6/19,6	8,5/8,5	13,3	
	listopad 2016	2,9/30,2	15,7/11,6	9,6	2015	październik 2014	1,8/19,5	9,5/8,2	9,2
		2,4/26,0	13,3/10,3	9,2		listopad 2015	1,9/20,2	9,4/8,9	9,4
	grudzień 2016	2,3/27,5	14,0/11,2	8,4	2016	listopad 2015	2,0/21,1	10,5/8,6	9,5
		2,3/26,6	13,0/11,3	8,7			październik 2016	2,1/20,1	8,4/9,6
	styczeń 2017	2,4/26,5	12,7/11,4	9,1	2016	listopad 2016	2,4/19,7	8,7/8,6	12,2
		2,3/27,1	13,0/11,8	8,5			2,7/20,2	8,7/8,8	13,4
		2,7/28,0	14,1/11,2	9,6		styczeń 2017	2,8/20,8	8,7/9,3	13,5
		2,5/27,8	14,1/11,2	9,0			2,9/18,7	7,5/8,3	15,5
2017	grudzień 2017	2,3/26,3	12,1/11,9	8,8	2017	listopad 2017	3,2/21,3	8,4/9,7	15,0
	styczeń 2018	2,4/25,6	13,0/10,2	9,4			2,3/22,1	9,1/10,7	10,4
	luty 2018	2,3/25,7	11,5/11,9	9,0	luty 2017	2,2/19,4	7,6/9,6	11,3	
		2,6/27,7	12,4/12,7	9,4		2,2/18,9	7,8/8,9	11,6	
	marzec 2018	2,4/26,0	11,6/11,7	9,2	grudzień 2017	2,2/21,2	10,1/8,9	10,4	

2018	listopad 2018	1,9/26,9	12,7/12,3	7,1	2017	styczeń 2018	2,4/19,4	7,5/9,5	12,4	
		1,9/25,4	11,5/12,0	7,5		luty 2018	3,1/20,5	8,3/9,1	15,1	
		2,3/26,1	11,2/12,6	8,8			2,4/20,4	8,9/9,1	11,8	
		1,9/23,4	10,1/11,4	8,1			2,0/21,6	7,7/11,9	9,3	
	grudzień 2018	2,1/25,3	11,7/11,5	8,3	2018	październik 2018	2,4/19,5	8,2/8,9	12,3	
	styczeń 2019	2,5/26,9	12,9/11,5	9,3		listopad 2018	2,3/18,7	7,1/9,3	12,3	
		2,1/24,9	11,3/11,5	8,4		2,2/18,6	6,8/9,6	11,8		
		2,1/26,1	13,1/10,9	8,0		grudzień 2018	2,5/18,8	6,7/9,6	13,3	
	luty 2019	2,0/27,0	12,9/12,1	7,4			2,3/19,5	7,2/10,0	11,8	
		2,7/25,6	10,7/12,2	10,5			2,2/19,4	7,5/9,7	11,3	
2019	październik 2019	1,4/24,6	10,8/12,4	5,7		2019	styczeń 2019	2,8/19,7	7,2/9,7	14,2
		1,6/25,6	11,6/12,4	6,3				2,3/17,5	6,3/8,9	13,1
		2,2/25,1	11,4/11,5	8,8				2,5/18,6	6,5/9,6	13,4
		1,6/26,0	12,5/11,9	6,2			listopad 2019	2,8/18,4	5,7/9,9	15,2
		2,6/26,1	12,3/11,2	10,0	2,0/18,3			7,8/8,5	10,9	
		2,1/24,8	11,2/11,5	8,5	grudzień 2019			2,4/18,3	7,2/8,7	13,1
	listopad 2019	1,8/24,7	11,0/11,9	7,3		2,4/18,0	6,7/8,9	13,3		
		2,9/25,5	11,8/10,7	11,4		2,2/18,2	7,1/8,9	12,1		
		2,5/23,5	10,7/10,3	10,6		2,1/18,8	7,7/9,0	11,2		
		2,4/26,1	12,5/11,2	9,2		2,5/19,4	8,2/8,7	12,9		
		2,2/26,9	13,0/11,7	8,2		2,9/18,5	7,1/8,5	15,7		
		2,3/25,4	11,6/11,5	9,1	2,4/19,1	8,4/8,3	12,6			
	styczeń 2020	2,4/26,1	11,8/11,9	9,2	styczeń 2020	2,8/19,9	8,3/8,8	14,1		
		2,1/26,5	13,1/11,3	7,9		2,3/18,4	7,8/8,8	12,5		
		2,7/26,3	11,9/11,7	10,3						

Chmiel odmian aromatycznych w porównaniu z goryczkowymi charakteryzuje się znacznie mniejszym poziomem α -kwasów. Typowa średnia zawartość α -kwasów w odmianie Lubelski wynosi 3,0%-5,5% i Sybilli – 6,5%-8,0%. Najbardziej wartościowym wskaźnikiem dla odmian aromatycznych jest stosunek β - do α -kwasów, który powinien być powyżej 1,1. W badanym terminie stosunek ten wynosił 1,8-3,0 – dla odmiany Lubelski i 1,3-2,0 – dla odmiany Sybilla (tabela 2). Ogólnie badany chmiel odmian aromatycznych zawierał niezbędny poziom α -kwasów oraz stosunek β - do α -kwasów wynosił 1,3-3,0 (tabela 3).

Niezbędny do oceny jakości surowca dla branży browarniczej jest również procentowy udział żywic twardych w żywicach chmielowych ogółem, zwany także miarą starzenia się chmielu i jego produktów. Według metody Wöllmera, granulaty chmielowy powinien wykazywać wartość miary starzenia od 9% do 18 % [Forster 2003]. Wiele badań wskazuje, że wskaźnik starzenia odmian aromatycznych i goryczkowych jest bardzo podobny i wynosi 10%-17%. Jamroz i in. [2005] w swoich badaniach wykazali, że odmiana Magnum ma większą tendencję do starzenia w porównaniu z odmianą Marynka. Odnotowano także [Wenher i in. 2006], że chmiel odmian aromatycznych starzeje się szybszej i dlatego musi być wcześniej przetworzony niż goryczkowy.

W tabeli 1 i 2 przedstawiono wyniki badań miary starzenia granulatów chmielowych, z których wynika że wskaźnik ten nie jest zależny wyłącznie od odmiany i roku zbioru, zależy, także od warunków przetwarzania i przechowywania. W całym okresie badań odmian

goryczkowych i aromatycznych nie odnotowano stabilnego wzrostu miary starzenia wyprodukowanych granulatów. Na przykład przetworzony w listopadzie i styczniu chmiel odmiany Magnum ze zbioru 2013 roku miał taki sam poziom tego parametru – 9,7%. Granulat wyprodukowany w październiku (15,4%) i listopadzie (14,1%) z chmielu odmiany Lubelski ze zbioru 2015 roku w ogóle miał większą miarę starzenia od produkowanego w końcu grudnia – 13,4%.

Tabela 2. Zawartość α - i β -kwasów oraz procentowy udział żywic twardych w żywicach ogółem w granulacie chmielowym T-90 wyprodukowanym z odmian aromatycznych w zależności od roku zbioru i terminu jego przetwarzania
Content of α - and β -acids and percentage share of hard resins in total resins in hop granulate T-90 produced from aromatic varieties depending on the year of harvest and the date of its processing

Rok zbioru	Okres przetwarzania	Żyvice twarde/ogółem [% (m/m)]	Zawartość β - α -kwasów [% (m/m)]	Miara starzenia, %	Rok zbioru	Okres przetwarzania	Żyvice twarde/ogółem [% (m/m)]	Zawartość β - α -kwasów [% (m/m)]	Miara starzenia, %		
Lubelski					Sybilla						
2012	marzec 2013	2,2/16,0	8,2/5,8	13,8	2013	listopad 2013	1,8/15,9	8,2/5,9	11,3		
2013	listopad 2013	2,0/15,7	9,1/4,7	12,7			2,0/16,5	8,2/6,3	12,1		
		1,6/14,6	8,8/4,2	11,0			2,2/17,7	9,1/6,4	12,4		
		1,9/14,2	7,8/4,5	13,4			2,2/17,5	8,9/6,4	12,6		
		2,2/14,1	7,7/4,2	15,6			2,0/16,7	8,2/6,5	12,0		
	grudzień 2013	2,0/15,2	8,1/5,1	13,2		styczeń 2014	2,2/17,9	8,5/7,2	12,3		
2014	styczeń 2014	2,5/14,2	7,7/4,0	17,6		marzec 2014	2,1/19,4	9,2/8,1	10,8		
		1,8/14,7	8,0/4,9	12,2			2,4/19,3	9,3/7,7	12,4		
2014	październik 2014	1,6/12,2	8,1/2,5	13,1		2014	październik 2014	2,1/19,3	9,4/7,8	10,9	
	grudzień 2014	1,8/13,4	7,9/3,7	13,4				1,9/17,5	9,1/6,5	10,9	
2015	październik 2015	2,0/13,0	7,6/3,4	15,4			listopad 2014	2,1/16,9	8,6/6,2	12,4	
	listopad 2015	1,8/12,8	6,7/4,3	14,1		2015	październik 2015	1,8/14,3	7,0/5,5	12,6	
	grudzień 2015	1,7/12,9	7,6/3,6	13,2				1,7/16,5	9,5/5,3	10,3	
1,8/13,4		7,8/3,8	13,4	listopad 2015			1,7/14,0	7,3/5,0	12,1		
2016	grudzień 2016	1,9/15,4	8,5/5,0	12,3	grudzień 2015	1,8/15,7	8,0/5,9	11,5			
		1,8/14,6	8,4/4,4	12,3		2016	grudzień 2016	2,1/17,5	8,9/6,5	12,0	
	styczeń 2017	2,5/15,7	8,6/4,6	15,9	2,2/17,5			8,6/6,7	12,6		
		2,4/15,2	8,7/4,1	15,8	luty 2017		2,3/17,6	8,7/6,6	13,1		
		1,9/17,3	10,1/5,3	11,0		2,3/17,7	8,8/6,6	13,0			
	luty 2017	1,9/16,3	9,0/5,4	11,7	2,2/15,1	8,8/4,1	14,6	2016	grudzień 2016	1,9/17,6	8,8/6,9
2,0/15,5		9,1/4,4	12,9	2017	listopad 2017	1,6/14,1	7,9/4,6			11,4	1,9/17,8
listopad 2017	1,8/14,9	8,4/4,8	12,1			2,3/14,1	8,1/3,8	16,3			
	2,3/14,1	8,1/3,8	16,3			2,1/13,2	8,0/3,1	15,9			
	2,1/13,2	8,0/3,1	15,9			luty 2018	1,8/15,7	9,9/4,0	11,5		
2017	luty 2018	2,3/14,7	8,6/3,8	15,6	luty 2018	2,2/17,8	9,1/6,5	12,4			
		2,1/14,5	8,5/3,9	14,5		2,1/17,1	8,9/6,1	12,3			
	2,2/14,4	8,5/3,7	15,3	2018	listopad 2018	2,0/18,1	9,2/6,9	11,1			
	2,1/14,6	8,9/3,6	14,4			1,8/14,7	8,8/4,1	12,2			
	2,2/14,5	8,8/3,5	15,2								

2018	listopad 2018	2,1/14,0	8,7/3,2	15,0	2018	styczeń 2019	1,9/14,8	8,7/4,2	12,8	
		1,7/13,2	8,7/2,8	12,9			2,0/15,8	8,7/5,1	12,7	
	grudzień 2018	1,7/13,0	8,6/2,7	13,1			1,7/14,7	8,7/4,3	11,6	
	styczeń 2019	1,8/12,8	8,2/2,8	14,1		2019	listopad 2019	1,7/14,8	7,9/5,2	11,5
		1,9/13,3	8,6/2,8	14,3				grudzień 2019	1,8/15,2	8,0/5,4
		1,5/11,6	7,8/2,3	12,9			1,9/17,2		9,1/6,2	11,0
marzec 2019	2,1/14,4	8,9/3,4	14,6	1,9/17,0	8,9/6,2		11,2			
	grudzień 2019	1,7/15,0	8,9/4,4	11,3	2,0/16,6		8,4/6,2		12,0	
2019	grudzień 2019	2,4/17,1	9,4/5,3	14,0	2,1/17,9		8,9/6,9	11,7		
		styczeń 2020	1,7/15,6	9,3/4,6	10,9	styczeń 2020	1,8/15,5	7,9/5,8	11,6	
	1,9/16,2	9,4/4,9	11,7							

Brak niekorzystnych zmian parametrów chemicznych surowca wynikał najprawdopodobniej z jego przechowywania w optymalnych warunkach (temperatura +5°C, wilgotność surowca 10%-12%, bez dostępu tlenu) i okresu przetwarzania nie przekraczającego pół roku.

Wśród granulatów wyprodukowanych z chmielu odmian goryczkowych, granulaty odmiany Magnum miał najmniejszy poziom miary starzenia, od 5,7% do 11,4%. W przypadku kiedy miara starzenia była najniższa, stosunek α - i β -kwasów świadczył, że poziom biochemicznych naturalnych przemian kwasów goryczkowych w surowcu nie odpowiadał okresowi jego dojrzewania dlatego że poziom β -kwasów był za wysoki. Odmiana Marynka miała poziom miary starzenia od 9,2% do 15,8%. Średni wskaźnik dla odmiany Magnum wyniósł 8,8%, a dla odmiany Marynka – 12,5% co oznacza, że odmiana Magnum wcale nie jest szczególnie podatna na szybkie utlenianie kwasów goryczkowych.

Spośród granulatów odmian aromatycznych, granulaty odmiany Lubelski miał wskaźnik starzenia 10,9%-17,6%, średnio 13,6%, niezależnie od okresu przetwarzania. W odmianie Sybilla natomiast, 10,3%-13,1%, średnio 11,8%. Wyższe na ogół wskaźniki miary starzenia się granulatów odmian aromatycznych w porównaniu do goryczkowych powodują, że są one w pierwszej kolejności zalecane do przerobu.

Można stwierdzać, że intensywność procesów utleniania w odmianach aromatycznych nie jest konsekwencją wyłącznie przynależności odmianowej chmielu, ale też wyraźnie wpływają na to warunki przechowywania surowca i okres jego zbioru.

Najbardziej wartościowym surowcem ze względu na miarę starzenia oraz stosunek kwasów goryczkowych w granulatach, był chmiel ze zbiorów 2016 i 2017 r.

Zestawienie zasadniczych parametrów granulatu chmielowego wyprodukowanego z odmian goryczkowych i aromatycznych (tabela 3) pokazuje, że ze względu na sumę parametrów produktów chmielowych, do najbardziej udanych lat dla chmielarstwa można zaliczyć 2016 i 2017 r, kiedy surowiec, zarówno odmian goryczkowych tak i aromatycznych

wyróżniał się najwyższym poziomem zawartości α -kwasów oraz sumy α - i β -kwasów.

Tabela 3. Zestawienie zasadniczych parametrów granulatu chmielowego wyprodukowanego z odmian goryczkowych i aromatycznych
Summary of the essential parameters of hop pellets produced from bitter and aromatic varieties

Odmiana/ Typowa średnia zawartość α -kwasów, %	Rok zbioru	Zawartość α -kwasów, %	Średnia zawartość sumy α - i β - kwasów, %	Średnia stosunku α - i β -kwasów*	Średnia miary starzenia, %
Hallertauer Magnum/ 11,0-16,0	2013	10,7-13,7	24,6	1,04	9,5
	2014	11,8	23,5	1,01	8,9
	2015	10,6-12,1	21,2	1,15	9,0
	2016	12,6-15,7	25,0	1,21	8,8
	2017	11,5-13,0	23,8	1,05	9,2
	2018	10,1-13,1	23,6	1,00	8,3
	2019	10,7-13,1	23,4	1,03	8,6
Marynka/ 7,0-10,0	2013	8,0-10,0	17,5	1,06	12,4
	2014	8,5-9,6	17,2	1,08	12,9
	2015	9,4-10,5	18,4	1,15	9,4
	2016	7,5-9,1	17,7	0,90	12,7
	2017	7,5-10,1	17,8	0,91	12,3
	2018	5,7-8,2	16,4	0,73	12,9
	2019	6,7-8,4	16,3	0,88	12,8
Lubelski/ 3,0-5,5	2013	4,0-5,1	12,7	1,82	13,7
	2014	2,5-3,7	11,1	2,55	13,7
	2015	3,4-4,3	11,2	2,03	13,9
	2016	4,1-5,4	13,6	1,92	13,3
	2017	3,1-4,8	12,4	2,24	14,2
	2018	2,3-3,4	11,4	3,00	13,8
	2019	4,4-5,3	14,1	1,93	12,0
Sybilla/ 6,5- 8,0	2013	5,9-8,1	15,5	1,29	12,0
	2014	6,5-7,8	15,9	1,33	11,4
	2015	5,0-5,9	13,4	1,47	11,6
	2016	6,6-6,9	15,4	1,32	12,3
	2017	6,1-6,9	15,1	1,54	11,6
	2018	4,1-5,1	13,2	1,99	12,3
	2019	5,2-6,9	14,4	1,42	11,5

* α/β dla odmian goryczkowych, β/α dla odmian aromatycznych

Granulat Typu 90 wyprodukowany z chmielu aromatycznego i goryczkowego ze zbioru 2014 roku wyróżniał się także najwyższym poziomem zawartości α -kwasów, natomiast średnia zawartość sumy α - i β - kwasów była nieco mniejsza od surowców ze zbiorów 2016 r. i 2017 r.

Surowce odmian Marynka i Lubelski ze zbioru 2013 r. i 2015 r. miały wysoki poziom zawartości α -kwasów, jednak odnotowano obniżenie α -kwasów odmian Hallertauer Magnum i Sybilla.

Można również stwierdzić, że poziom zawartości α -kwasów surowca do granulatów Typu 90 większości uprawianych odmian 2018 r. i 2019 r. zbioru był najmniejszy, ale analiza średniej zawartości sumy i stosunku α - i β -kwasów wyraźnie pokazuje, że zmienność w tym przypadku spowodowana była za wczesnym zbiorem szyszek chmielu i prawdopodobnie błędami w prowadzeniu plantacji.

WNIOSKI

1. Analiza zasadniczych parametrów produktów chmielowych potwierdziła przydatność browarnianą granulatów typu 90 produkowanych z najczęściej uprawianych w Polsce odmian chmielu Hallertauer Magnum, Marynka, Lubelski oraz Sybilla. Badania wykazały, że prognozowanie pogarszania się jakości surowca chmielowego w związku ze zmianami klimatycznymi w okresie 2012-2019 r. nie potwierdziło się. Wręcz przeciwnie: chmiel ze zbioru 2014, 2016 i 2017 r. wyróżniał się najwyższym poziomem zawartości α -kwasów oraz sumy α - i β -kwasów.
2. Udowodniono, że jeżeli okres od zbioru do przetwarzania nie przekracza pół roku a surowiec jest przechowywany w optymalnych warunkach, nie wpływa to na jakość produktów chmielowych dlatego, że surowiec nie wykazuje podatności na procesy starzenia substancji goryczkowych.
3. Analiza procentowego udziału żywic twardych w żywicach chmielowych ogółem, jako miary starzenia chmielu i jego produktów pokazuje, że odmiana super goryczkowa Magnum w całym okresie badań miała najlepsze wartości tego wskaźnika.

PIŚMIENNICTWO

1. Baranowski K. (2008). Zmiany w składzie żywic i olejków chmielowych w odmianach chmielu i ich produktach w ostatnich latach i wynikające z nich konsekwencje. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 12, 8-9
2. Dwornikiewicz J. (2010). Odmiany chmielu i ich specyficzne cechy – aktualne tendencje w Polsce, Unii Europejskiej i świecie. Monografia: Osiągnięcia naukowo-techniczne w słodownictwie i browarnictwie. Wyd. Uniwersytet Rolniczy Kraków, 152-165
3. Forster A. (2003). The quality chain from hops to hop products. *EBC Proceedings 29th Congress. Dublin*, 156-165

4. Gołąbczak J., Gendaszewska-Darmach E. (2010). Ksantohumol i inne prenyloflawonoidy szyszek chmielu – aspekty biologiczne i technologiczne. *Biotech.*, 1(88), 82-96
5. Jamroz J., Mazurek A., Bolibok M., Błaszczak W. (2005). Porównanie wartości wskaźników starzenia w ocenie wybranych produktów chmielowych *Acta Agroph.*, 6(2), 353-357
6. Liana-Claudia Salanță, Maria Tofană, Sonia Socaci, Elena Mudura, Anca Fărcaș, Carmen Pop, Anamaria Pop, Antonia Odagiu. (2015). Characterisation of Hop Varieties Grown in Romania Based on their Contents of Bitter Acids by HPLC in Combination with Chemometrics Approach. *Czech J. Food Sci.*, 33 (2), 148-155
7. Liaszenko M.I., Wienger O.O. (2003). Chimiko-technologiczna ocinka rejestrowanych sortów chmielu. *Wisnyk DAU*, 1, 39-43
8. Liaszenko M.I., Krawczuk N.R., Iwaszczenko I. W. (2004). Polifenolni społuky chmielu i jakist' pywa. *Wisnyk DAU*, 1, 97-103
9. Liaszenko M.I. (2004). Wpływ stroke w zbyrannia aromatycznych i hirkych sortów na pywowarni jakosti chmielu. *Wisnyk DAU*, 1, 19-25
10. Mikiška A., Krofta K. (2012). Assessment of changes in hop resins and polyphenols during long-term storage. *J. Inst. Brew.*, 118, 269-279
11. Skomra U. (2015). Czynniki wpływające na jakość chmielu i jego produktów podczas przetwarzania i przechowywania. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 59 (4), 37-38
12. Skomra U. (2015). *Metodyka integrowanej ochrony chmielu*. Puławy: Wyd. IUNG, 91s
13. Trojnar K. (2020). Rynek Chmielu w Polsce. *Wiedza i Jakość*, 2, 13-15
14. Wienger O.O., Liaszenko M.I., Procenko J.I.B., Barmakowa W.I., Melet'ew A.Je., Woroncowa S.I. (2006). Udoskonalennia technologii zberigannia chmielu u wyrobnyctwi pywa. *Haukowi praci NUCHT*, 18, 46-49

WPLYW TERMINU ZBIORU I SPOSOBU PRZECHOWYWANIA KORZENI BURAKÓW CUKROWYCH NA WARTOŚĆ PRZEROBOWĄ SUROWCA

Andrzej Baryga, Bożenna Poleć

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego,
Zakład Cukrownictwa,
ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa
andrzej.baryga@ibprs.pl

Streszczenie

Celem badań było określenie zmian wartości technologicznej buraków cukrowych, zbieranych z plantacji w zależności od czasu wegetacji roślin i warunków przechowywania surowca przed skierowaniem do przerobu na cukier.

W badaniach stwierdzono istotną zależność między jakością surowca, a czasem trwania wegetacji. W najwcześniej wykopanych burakach nie spełniały wymagań korzystnych dla technologii wskaźniki: przewidywanej ilości cukru w melasie, popiołowy, azotu α -aminokwasowego, niecukrów oraz alkaliczności potasowej i popiołowej. W terminie najpóźniejszym nie spełniały wymagań korzystnych dla technologii wskaźniki: przewidywanej ilości cukru w melasie oraz alkaliczności z uwzględnieniem inwertu i alkaliczności potasowej.

Badania wykazały istotny wpływ sposobu przechowywania surowca na jego jakość. Buraki świeżo wykopane nie spełniały wartości korzystnych dla technologii tylko w przypadku 3 wskaźników: azotu α -aminokwasowego, niecukrów i alkaliczności potasowej. Buraki przechowywane pod przykryciem nie spełniały wartości korzystnych dla technologii w przypadku 6 wskaźników: przewidywanej ilości cukru w melasie, azotu α -aminokwasowego, niecukrów, substancji redukujących, czystości surowca oraz alkaliczności z uwzględnieniem inwertu, potasowej i popiołowej. Buraki przechowywane bez przykrycia przed skierowaniem do przerobu, nie spełniały wartości korzystnych dla technologii w przypadku 8 wskaźników: przewidywanej ilości cukru w melasie, azotu α -aminokwasowego, niecukrów, substancji redukujących, czystości surowca oraz alkaliczności z uwzględnieniem inwertu, potasowej i popiołowej.

Słowa kluczowe: cukrownia, burak cukrowy, termin zbioru, sposób przechowywania, jakość chemiczna buraków, wartość przerobowa buraków

EFFECT OF SUGAR BEET ROOTS HARVESTING DATE AND STORAGE METHOD ON PROCESSING VALUE OF THE RAW MATERIAL

Summary

The aim of the research was to determine the changes in the technological value of sugar beets harvested from plantations depending on the vegetation time of plants and the storage conditions of the raw material before being processed into sugar.

The research showed a significant relationship between the quality of the raw material and the duration of vegetation. In the first beet dug out, the following indicators did not meet the technology-favorable requirements: the expected amount of sugar in molasses and ash, nitrogen α -amino acid, non-sugars, potassium and ash alkalinity. At the latest, the indicators favorable for the technology did not meet the following indicators: expected amount of sugar in molasses and alkalinity, taking into account invert and potassium alkalinity.

The research showed a significant impact of the raw material storage method on its quality. Freshly dug beets did not meet the technology-favorable values only in the case of 3 indicators: α - amino acid nitrogen, non-sugars and potassium alkalinity. Beets stored under a cover did not meet the values favorable to the technology in the case of 6 indicators: the expected amount of sugar in molasses, α -amino acid nitrogen, non-sugars, reducing substances, raw material purity and alkalinity, including invert, potassium and ash. Beets stored without a cover before being sent for processing did not meet the values favorable for technology in the case of 8 indicators: expected amount of sugar in molasses, α -amino acid nitrogen, non-sugars, reducing substances, raw material purity and alkalinity, including invert, potassium and ash.

Key words: sugar factory, sugar beet, harvest time, storage method, chemical quality of beet, processing value of beet

WSTĘP

Wartością technologiczną buraka cukrowego nazywamy zespół cech surowca wpływających na przebieg procesu technologicznego, rodzaj i wielość strat sacharozy oraz wydajność cukru białego. Wartość technologiczna buraków zależy od wielu czynników, w tym: genetycznych, stanowiska, obsady, zabiegów agrotechnicznych, nawożenia, terminów siewu, techniki i terminu zbioru buraków, wystąpienia chorób, chwastów i szkodników, warunków klimatycznych oraz warunków przechowywania buraków [Ostrowska i Artyszak 2005, Gajewnik 2013, Baryga 2019, Wojtczak 2019, 2020].

Ocena buraków z punktu widzenia ich przydatności dla przemysłu cukrowniczego, a także w celu opracowania prognoz przed kampanijnych, prowadzona jest w oparciu o wskaźniki ustalające zależności, jakie zachodzą między składem chemicznym buraków, a ich wartością technologiczną.

Wskazano bardzo różne wskaźniki w celu oszacowania wartości technologicznej korzeni buraka cukrowego. Niektórzy autorzy, brali pod uwagę zawartość potasu, sodu i azotu aminowego, jako związków reprezentatywnych dla tzw. „szkodliwego azotu”. [van der Poel i in. 2000; Huijbregts 1999; Burba i Harling 2003; Dutton i Huijbregts 2006; Hoffmann 2006, 2010]. Często zwracano szczególną uwagę na poważny wpływ, jaki na proces produkcyjny wywierają cukry redukujące [Ruiz-Holst i in. 2003; Burba, Harling 2003; Dutton i Huijbregts 2006; Hoffmann 2006]. Inni autorzy natomiast, jako podstawę dla oceny jakości technologicznej buraków cukrowych, przyjmowali bilans zawartości cukru, niecukrów, azotu α -aminokwasowego i jonów w surowcu, określając w ten sposób przewidywaną jakość soku gęstego [Akyar i in. 1980; Burba, Shiweck 1993]. Z kolei w pracy Jafarnia i in. (2014), oceniano zawartość sodu, potasu, azotu α -aminokwasowego, cukru ogółem i cukru ekstrahowanego oraz oznaczenie zasadowości. Natomiast w doświadczeniach Radivojevica i in. (2008) określano wskaźniki zawartości cukru w melasie, wydajność cukru z buraka, czystość soku gęstego oraz wydatek cukru. Stevanato i in. (2016) wskazywali na konieczność uwzględniania w ocenie jakości przerobowej buraka zawartości azotu i różnorodności mikrobiologicznej gleby. Szczególną uwagę zwracano w badaniach oceniających wartości przerobowe surowca na uwzględnienie strat cukru w melasie [Devillers 1988]. Podkreślano także znaczenie wprowadzenia oznaczenia cukru inwertowanego jako nowego parametru do oceny jakości buraków [Vermeulen 2015]. Pollach i in. (1991) porównywali jakość buraków zdrowych i zakażonych często spotykaną chorobą - rizomanią. Oltmann i in. (1984) podkreślali duże znaczenie uprawy dla jakości surowca do produkcji cukru i opracowali kryteria oceny służące poprawie uprawy buraków cukrowych. Również znaczenie uprawy dla jakości surowca podkreślała Mioduszevska (2020).

W badaniach przechowalniczych prowadzonych przez Ebrachima i in. (2011) do oceny wartości technologicznej surowca brano pod uwagę oznaczenia zawartości popiołu, wilgoci, suchej pozostałości, celulozy i cukrów redukujących. Natomiast w podobnych badaniach prowadzonych przez Stochalską i in. (2014), wartość technologiczna buraków była oceniana poprzez sprawdzenie: ubytku suchej masy, zawartości popiołu, azotu α -aminokwasowego, cukrów redukujących oraz magnezu, wapnia i potasu. Z kolei w badaniach prowadzonych przez Artyszaka i in. (2014) analizowano: świeżą masę korzenia, zawartość sacharozy,

zawartość azotu α -aminokwasowego oraz zawartość sodu i potasu.

Jak wynika z przedstawionego przeglądu piśmiennictwa wskazywane są bardzo różne parametry jakości chemicznej w celu oszacowania wartości technologicznej korzeni buraka cukrowego.

Najczęściej jednak do wyznaczenia wskaźników technologicznych surowca bierze się pod uwagę następujące oznaczenia jakości chemicznej buraków: zawartość cukru (sacharozy), niecukrów, inwertu, suchej masy, popiołu, azotu α -aminokwasowego, azotu amidowego, sodu i potasu [Vukov 1977; Mc Ginnis. 1982; Dobrzycki 1984; Gajewnik 2013, Baryga 2019].

Określenie wskaźników jakości technologicznej korzeni buraka cukrowego jest kluczowe dla przewidywania przebiegu ich przerobu i wydajności procesu produkcyjnego.

Celem pracy było określenie zmian wartości technologicznej buraków cukrowych zbieranych z plantacji w zależności od czasu wegetacji roślin i warunków przechowywania surowca przed skierowaniem do przerobu na cukier.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiły korzenie buraków cukrowych poddane ocenie jakości chemicznej i wartości przerobowej.

Przeprowadzono badania korzeni buraków odmiany CONTENTA, pobranych z plantacji Cukrowni A w 3 różnych terminach zbioru i tym samym w 3 różnych okresach wegetacji: I termin - 28.08.2019 (ok. 4 miesiące wegetacji), II termin - 27.10.2019 (ok. 6 miesięcy wegetacji) i III termin - 05.12.2019 (ok. 8 miesięcy wegetacji) oraz z plantacji Cukrowni B korzeni buraków odmiany CONVISO, świeżo wykopanych 05.12.2019 oraz przechowywanych przez okres 2 miesięcy od wykopania w przyzmach na skraju pola, pod przykryciem agrowłókniną na przyzmy GEOCOVER o gramaturze $110 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ i bez przykrycia.

Wszystkie próbki buraków pobieranych do badań pochodziły z tej samej plantacji i tej samej odmiany.

Jako nawóz mineralny stosowano granulowany nawóz wieloskładnikowy o nazwie handlowej „Lubofos pod buraki”. Nawóz zawierał: 3,5 % azotu (N), 10%, fosforu (P_2O_5), 21% potasu (K_2O), 6% wapnia (CaO), 2,2% magnezu (MgO), 17% siarki (SO_3) i 0,2% boru oraz 8 mg/kg miedzi i 21 mg/kg manganu. Stosowano go wiosną w dawkach zawierających zawartość azotu $120 \text{ kgN} \cdot \text{ha}^{-1}$.

Warunki pogodowe: średnią temperaturę, liczbę dni słonecznych i średnią wielkość

opadów w okresie wegetacji buraków przedstawia tabela 1 (wg danych z STC, udostępnionych przez IM i GW).

Tabela 1. Warunki pogodowe w sezonie wegetacyjnym 2019 r.
Weather conditions in the growing season of 2019

Wyszczególnienie	Parametry pogodowe w miesiącach III – XII 2019 r.									
	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Średnia temperatura, °C	5,3	9,2	11,6	20,6	18,0	19,1	13,6	10,3	6,0	2,9
Liczba godzin ze słońcem	117	225	152	315	214	219	145	124	50 87	43,0
Opady, mm·m ⁻²	39,6	28,7	91,9	42,5	60,9	66,8	76,3	41,7	49,7	42,0

Każda pobrana próba buraków zawierała 30 szt. korzeni, z których przygotowano miążgę i poddano badaniom jakości chemicznej.

Jakość chemiczną buraka cukrowego określano w oparciu o oznaczenia sacharozy, suchej substancji, miąższu, inwertu, popiołu rozpuszczalnego, sodu, potasu, azotu α -aminokwasowego i azotu amidowego. Oznaczenia te wykonywano wg procedur opracowanych w Instytucie Przemysłu Cukrowniczego, opublikowanych i przekazanych do wszystkich cukrowni [Butwiłowicz 1997].

W oparciu o trzykrotne oznaczenia jakości chemicznej każdej próbki korzeni buraka cukrowego obliczano wskaźniki, określające wartość technologiczną surowca.

Przyjęte w pracy kryteria oceny wartości technologicznej surowca uwzględniają uwagi i doniesienia autorów zagranicznych i polskich. Do oceny wartości technologicznej surowca przyjęto 11 wskaźników określających wartość technologiczną buraka cukrowego, w tym 2 wskaźniki: przewidywanej czystości soku gęstego i przewidywanej ilości cukru w melasie wg Wieningera i Kubadinowa (1971). Pozostałych 9 wskaźników technologicznych przyjęto na podstawie wieloletnich badań przeprowadzonych w Zakładzie Cukrownictwa. Są to: wskaźniki: czystości, alkaliczności z uwzględnieniem inwertu, popiołowy, azotu α -aminokwasowego, azotu amidowego, substancji redukujących, niecukrów, alkaliczności potasowej i alkaliczności popiołowej [Wawrzyńczak 1988; Butwiłowicz 1997, Gajewnik 2013; Baryga 2019].

Do obliczenia wskaźników wartości technologicznej surowca zastosowano wzory:

- Przewidywana czystość soku gęstego: $99,36 - 0,1427 (Na + K + \alpha - N)$;
- Wskaźnik „czystości” buraków: $Ck \times 100/Ss \%$;

- Przewidywana ilość cukru w melasie: $0,349 (Na + K)$;
- Współczynnik alkaliczności z uwzględnieniem inwertu (WAI): $Na+K/\alpha - N +I$;
- Wskaźnik popiołowy: Ck / Pp rozp.;
- Wskaźnik azotu α -aminokwasowego: $Ck / \alpha - N$;
- Wskaźnik azotu amidowego: Ck / N amidowy;
- Wskaźnik substancji redukujących: Ck / I ;
- Wskaźnik niecukrów: Ck / Nc rozp.;
- Wskaźnik alkaliczności potasowej: $K / \alpha - N$;
- Wskaźnik alkaliczności popiołowej: Pp rozp./ $\alpha - N$.

Objaśnienia: Na – zawartość sodu rozpuszczalnego; K - zawartość potasu rozpuszczalnego; $\alpha - N$ - zawartość azotu α -aminokwasowego; Ck – zawartość cukru; Ss – zawartość suchej substancji; I – zawartość inwertu; Pp rozp – zawartość popiołu konduktometrycznego; N amidowy – zawartość azotu amidowego; Nc rozp – zawartość niecukrów rozpuszczalnych.

Obliczone wskaźniki technologiczne porównano z kryteriami określającymi wartości korzystne dla prawidłowego przebiegu cyklu produkcji cukru (tabela 2). W tabeli tej przedstawiono podstawowe dane dot. stosowanych w pracy wskaźników wartości technologicznej buraka cukrowego, wraz z podaniem źródeł tych danych.

Tabela 2. Podstawowe dane dot. wskaźników wartości technologicznej korzeni buraka cukrowego i źródła tych danych
Basic data on indicators of the technological value of sugar beet roots and the sources of these data

Lp.	Wyszczególnienie wskaźnika technologicznego	Wartość wskaźnika korzystna dla technologii	Parametry chemiczne korzeni buraków wpływające na wskaźniki technologiczne	Skutki niekorzystnej wartości wskaźnika dla technologii produkcji cukru	Źródło literatury
1	2	3	4	5	6
1.	Wskaźnik przewidywanej czystości soku gęstego	> 92	Zawartość: sodu, potasu i azotu α -aminokwasowego	Niższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika wskazują na trudności z osiągnięciem wysokiej wydajności cukru.	Wieninger i Kubadinow 1971
2.	Wskaźnik „czystości” buraków	> 70	Zawartość: cukru i suchej substancji	Niższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika świadczą o niewystarczającej dojrzałości buraków, częściowej ich degradacji i/lub zawartości znacznej ilości innych, niż cukier substancji, czyli tzw. niecukrów.	Wawrzyńczak 1988; Butwiłowicz 1997, Gajewnik 2013; Baryga 2019
3.	Wskaźnik przewidywanej ilości cukru w melasie	< 2	Zawartość: sodu i potasu	Wskaźnik ten wskazuje na spodziewaną ilość cukru w melasie, którą w rozliczeniach fabrycznych traktuje się jako straty. Straty w melasie stanowią największą pozycję strat cukru w procesie technologicznym. Wyższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika wskazują na większą od przeciętnej ilość cukru, która podczas przerobu buraka cukrowego przejdzie do melasu.	Wieninger i Kubadinow 1971

1	2	3	4	5	6
4.	Współczynnik alkaliczności z uwzględnieniem inwertu	>1,8 i <2,3	Zawartość: sodu, potasu, azotu α -aminokwasowego i związków redukujących	Liczbowa wielkość wskaźnika, zawartego w zakresie $1,8 < 2,3$, zapewnia alkaliczny odczyn wodnych roztworów sacharozy. Poddawane procesom jednostkowym roztwory sacharozy wymagają utrzymywania środowiska alkalicznego, począwszy od wstępnego nawapniania soku dyfuzyjnego aż do uzyskania klarownego soku rzadkiego. Straty cukru w procesie technologicznym są wówczas najmniejsze. Wartość tego wskaźnika determinuje decyzję o ewentualnej korekcie pH soków środkami chemicznymi.	Wawrzyńczak 1988; Butwiłowicz 1997, Gajewnik 2013; Baryga 2019
5.	Wskaźnik popiołowy	> 40	Zawartość: cukru i popiołu	Niższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika świadczą o niewystarczającej dojrzałości technologicznej surowca, charakteryzującego się wysoką zawartością popiołu. Wpływają na wielkość alkaliczności naturalnej oraz wydajność melasu.	
6.	Wskaźnik azotu α -aminokwasowego	> 800	Zawartość: cukru i azotu α -aminokwasowego	Niższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika wskazują na zbyt wysoki poziom azotu α -aminokwasowego w burakach przekazywanych do przerobu. Wartości takie mogą skutkować spadkiem alkaliczności soków oraz podwyższeniem zawartości soli wapniowych.	
7.	Wskaźnik azotu amidowego	> 750	Zawartość: cukru, azotu amidowego i amonowego	Niższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika świadczą o zbyt wysokim poziomie azotu amidowego w burakach przekazywanych do przerobu. Wartości wskaźnika azotu amidowego poniżej 750, podobnie jak wskaźnika azotu α – aminokwasowego poniżej 800, mogą przyczynić się do spadku alkaliczności soków oraz podwyższenia zawartości soli wapniowych.	

1	2	3	4	5	6
8.	Wskaźnik substancji redukujących	> 750	Zawartość: cukru i związków redukujących	Niższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika występują wówczas, gdy jest zbyt wysoki poziom substancji redukujących w burakach przekazywanych do przerobu. Mogą świadczyć o zwiększonym poziomie inwertu, typowym dla buraków niedojrzałych lub porażonych chorobami w czasie wegetacji, albo też nieprawidłowo przechowywanym.	Wawrzyńczak 1988; Butwiłowicz 1997, Gajewnik 2013; Baryga 2019
9.	Wskaźnik niecukrów	> 10	Zawartość: cukru i niecukrów rozpuszczalnych	Niższe, niekorzystne wartości tego wskaźnika świadczą o wysokiej zawartości niecukrów. Może to powodować poważne problemy technologiczne procesu oczyszczania soku surowego i procesu filtracji, czego skutkiem jest obniżenie efektu oczyszczania soku, obciążenie pracy produktowni na etapie krystalizacji sacharozy oraz zwiększenie ilości melasu.	
10.	Wskaźnik alkaliczności potasowej	> 8	Zawartość: sodu i potasu	Wskaźnik ten informuje o naturalnej alkaliczności soków. Kationy sodu i potasu spełniają pozytywną rolę w technologii przerobu buraków utrzymując alkaliczny, pożądany odczyn soków. Przy wartościach wskaźnika alkaliczności potasowej poniżej 8, niezbędne będzie prowadzenie zabiegu korekty odczynu.	
11.	Wskaźnik alkaliczności popiołowej	> 15	Zawartość: popiołu i azotu α -aminokwasowego	Wskaźnik ten, podobnie jak wskaźnik alkaliczności potasowej, informuje o naturalnej alkaliczności soków. Daje wytyczne do procesu zabielenia cukru w wirówkach. Tylko optymalna ilość zalewki wodnej i splukanie warstewki syropu między kryształowego umożliwia uzyskanie niskiego poziomu popiołu w cukrze.	

Obliczone wskaźniki technologiczne porównano z kryteriami określającymi wartości korzystne dla prawidłowego przebiegu cyklu produkcji cukru (tabela 2).

Wyniki badań poddano analizie wariancji. Wyniki testowano z wykorzystaniem testu Fishera ($P \leq 0,05$). Obliczenia wykonano korzystając z programu Statistica® ver. 12.0 PL W tabelach z oceną statystyczną analizy wariancji uzyskanych wyników badań, indeksy literowe przy wynikach oznaczają:

- różne litery (np. a, b) - różnice istotne statystycznie,
- te same litery (np. a,a) - brak istotnych różnic statystycznych,
- brak liter oznacza - brak zróżnicowania statystycznego średnich.

WYNIKI I DYSKUSJA

Określenie wpływu terminu zbioru buraków cukrowych na wartość przerobową surowca

W tabeli 3 zestawiono wyniki oznaczeń parametrów jakości chemicznej korzeni buraków cukrowych zebranych z plantacji w różnych okresach wegetacji i porównano je z przeciętnymi parametrami, typowymi (wg literatury) dla zdrowego i dojrzałego technologicznie surowca do produkcji cukru.

Tabela 3. Zestawienie parametrów jakości chemicznej buraków cukrowych zebranych z plantacji w różnych okresach wegetacji
List of parameters of chemical quality of sugar beet harvested from plantations in different growing seasons

Lp.	Wyszczególnienie	Parametry, typowe dla zdrowego i dojrzałego surowca	Źródło literatury	Parametry jakości chemicznej buraków cukrowych, pobranych z plantacji *		
				28.08.2019	27.10.2019	05.12.2019
1.	Zawartość suchej substancji	24-25	Hoffmann i in. 2006	26,3 ^c	22,6 ^a	24,5 ^b
2.	Zawartość miąższu	4-5	Kenter i Hoffmann 2009 b	3,9 ^b	3,5 ^a	3,6 ^a
3.	Zawartość cukru	14 - 20	Dobrzycki 1984, McGinnis 1982	19,6 ^c	17,8 ^a	19,0 ^b
4.	Zawartość substancji redukujących	0,02 - 0,10	Dobrzycki 1984, McGinnis. 1982	0,12 ^a	0,16 ^b	0,10 ^a
5.	Zawartość popiołu	0,4 - 0,6	Dobrzycki 1984, McGinnis. 1982	0,54 ^b	0,60 ^c	0,39 ^a
6.	Zawartość potasu	0,1 - 0,3	Dobrzycki 1984, McGinnis. 1982	0,23 ^b	0,23 ^b	0,14 ^a
7.	Zawartość sodu	0,01 - 0,10	Dobrzycki 1984, McGinnis. 1982	0,042 ^a	0,070 ^b	0,070 ^b
8.	Zawartość azotu α -aminokwasowego	$\leq 0,03$	Dobrzycki 1984, Bartnik i in. 2008	0,039 ^b	0,041 ^b	0,030 ^a
9.	Zawartość azotu amidowego	$\leq 0,015$	Dobrzycki 1984, Bartnik i in. 2008	0,028	0,022	0,021

*Objaśnienia: Indeksy literowe oznaczają: różne litery (a, b, c) - różnice istotne statystycznie, brak liter oznacza - brak zróżnicowania statystycznego średnich

Na podstawie danych przedstawionych w tab. 3 stwierdzić można, że jakość surowca nie odpowiadała przeciętnym wymaganiom w zakresie zawartości mięszu i azotu amidowego, niezależnie od terminu zbioru.

Zawartość mięszu w badanych burakach była na poziomie nieco niższym od wartości przeciętnych. Zawartość mięszu determinuje wydajność wysłodków. Z literatury jednak wiadomo, że zawartość mięszu jest obecnie niższa niż była w przeszłości wskazując, że w suchej masie buraka nastąpiły zmiany. Obecnie ta zawartość wynosi ok 4%, a często nawet mniej, natomiast 20 lat temu przekraczała 4,5% [Kenter i Hoffmann 2006]. Mięsz, który jest głównym budulcem wysłodków jest ważnym produktem ubocznym cukrowni i jest po wyżęciu stosowany jako pasza dla zwierząt. Ponieważ jednak w ostatnich latach w cukrowniach wystąpił problem z zagospodarowaniem wszystkich wysłodków (zmniejszenie pogłównia bydła i wprowadzenie innych rodzajów pasz), ilość mięszu nie ma istotnego znaczenia dla cukrowni [Baryga 2019].

Zawartość związków amidowych przewyższała wartości przeciętne. Ich szkodliwość polega na przemianach, jakim ulegają pod działaniem wysokiej temperatury, szczególnie w środowisku alkalicznym. W efekcie tych przemian uwalnia się amoniak i powstają kwasy silniejsze od pierwotnych amidów. Jeśli przemiany amidów zajdą dopiero w wyparce lub w warkach wówczas nastąpi spadek pH i zanik alkaliczności, co z kolei może doprowadzić do korozji i kwaśnej inwersji sacharozy. Dlatego w procesie oczyszczania soku surowego należy dążyć do maksymalnego rozłożenia amidów aminokwasowych w czasie defekacji głównej [Dobrzycki 1984].

Termin zbioru buraków nie miał wpływu na zawartość cukru, sodu i potasu w surowcu. Wielkość tych parametrów była na przeciętnym poziomie, korzystnym dla przerobu. Jest to pozytywne dla pracy cukrowni, ponieważ zawartość cukru decyduje o wydajności cukru z buraków, a zawartość sodu i potasu decyduje o stratach cukru w melasie [Dobrzycki 1984, McGinnis 1982, Gajewnik 2013].

Wyjaśnienia wymaga stwierdzenie korzystniejszych dla technologii parametrów jakości chemicznej surowca zebranego w III terminie zbioru (w grudniu) niż w teoretycznie optymalnym II terminie zbioru buraków (w październiku). Dotyczy to przede wszystkim wyższej w III niż II terminie zbioru zawartości suchej pozostałości (rzutującej na wielkość plonu) i zawartości cukru (rzutującej na wydajność cukru z buraków), ale też mniejszych ilości substancji redukujących, popiołu, potasu oraz azotu α -aminokwasowego i amidowego (decydujących o alkaliczności soków cukrowych, stratach cukru w melasie i zawartości soli wapniowych). Powodem takiego stanu rzeczy mogły być stosunkowo korzystne warunki

pogodowe w listopadzie, gwarantujące dalszy wzrost buraka (średnia temperatura tylko o ok. 4°C niższa niż w październiku, stosunkowo wysokie nasłonecznienie – 87 godzin ze słońcem i względnie niskie opady – 49,7 mm m⁻² (tabela 1).

Oznaczenia parametrów jakości chemicznej badanych buraków (tabela 3), stanowiły podstawę do obliczenia wskaźników wartości technologicznej korzeni buraków, które porównano z ustalonymi jako korzystne dla technologii produkcji cukru i ustalono ich istotność (tabela 4).

Tabela 4. Zestawienie wskaźników wartości technologicznej buraków cukrowych zebranych z plantacji w różnych okresach wegetacji
List of indicators of technological value of sugar beet harvested from plantations in different growing seasons

Lp.	Wyszczególnienie wskaźników wartości technologicznej buraków cukrowych i jednostki	Wskaźniki wartości technologicznej buraków cukrowych ustalone jako korzystne dla technologii	Wskaźniki wartości technologicznej badanych buraków cukrowych*		
			pobranych z plantacji w terminie:		
			I 28.08.19	II 27.10.19	III 05.12.19
1.	Przewidywana czystość soku gęstego, %	> 92	93,7 ^a	94,9 ^{ab}	95,5 ^b
2.	Wskaźnik „czystości” surowca, %	> 70	75,0 ^a	79,0 ^b	78,0 ^b
3.	Przewidywana ilość cukru w melasie, %	< 2	3,15 ^b	2,97 ^b	2,34 ^a
4.	Współczynnik alkaliczności z uwzględnieniem inwertu, (-)	1,8 - 2,3	2,03 ^a	2,13 ^a	3,50 ^b
5.	Wskaźnik popiołowy, (-)	> 40	36,0 ^a	30,3 ^b	48,7 ^c
6.	Wskaźnik azotu α-aminokwasowego, (-)	> 800	503 ^b	434 ^a	950 ^c
7.	Wskaźnik azotu amidowego, (-)	> 750	891 ^b	636 ^a	905 ^b
8.	Wskaźnik substancji redukujących, (-)	> 100	163 ^b	111 ^a	317 ^c
9.	Wskaźnik niecukrów, (-)	> 10	2,87 ^a	3,70 ^b	10,17 ^c
10.	Wskaźnik alkaliczności potasowej, (-)	> 8	5,7	6,0	7,0
11.	Wskaźnik alkaliczności popiołowej, (-)	> 15	13,7 ^a	14,3 ^a	20,3 ^b

*Objaśnienia jak pod tabelą 3

Podsumowując dane przedstawione w tabeli 4 należy stwierdzić, że wartość 3 z 11 obliczonych wskaźników technologicznych (przewidywanej czystości soku gęstego, „czystości” surowca i substancji redukujących) kształtowała się na poziomie korzystnym dla technologii produkcji cukru, niezależnie od terminu zbioru surowca.

Na 11 obliczonych wskaźników technologicznych nie spełniało wymagań ustalonych jako korzystne dla technologii produkcji cukru:

- 6 wskaźników - w najwcześniej wykopanych burakach (przewidywana ilość cukru w melasie oraz wskaźniki: popiołowy, azotu α -aminokwasowego, niecukrów, alkaliczności potasowej i popiołowej);
- 7 wskaźników - w burakach wykopanych 2 miesiące później (stwierdzonych 6 w I terminie oraz wskaźnik azotu amidowego);
- 3 wskaźniki - w burakach zebranych w ostatnim terminie (przewidywana ilość cukru w melasie oraz wskaźniki alkaliczności z uwzględnieniem inwertu i alkaliczności potasowej).

Biorąc pod uwagę ww. wskaźniki niekorzystne dla technologii można przewidywać pewne zaburzenia w produkcji cukru przy przerobie buraków na cukier.

Przy przerobie korzeni buraków zebranych w I terminie należy przewidzieć wyższe o 2,15% straty cukru w melasie od ustalonych jako korzystne dla technologii. Cukier w melasie, w bilansie cukrowni, traktuje się jako straty. Straty w melasie stanowią największą pozycję w zestawieniu strat cukru w procesie technologicznym, dlatego ten wskaźnik ma dla cukrowni dominujące znaczenie.

Porównując uzyskane wyniki z danymi przedstawionymi przez Gajewnik (2013) w zakresie strat cukru w melasie wynika, że wartości te bardzo różniły się znacznie w różnych kampaniach cukrowniczych i nie zależały tylko od terminów zbioru buraków. Wynosiły na przykład średnio w 1986 r. 2,2%, w 1996 r. 2,1%, w 2006 r. 4,8%, a 2012 r. 2,0%.

Jednym z powodów wysokich strat cukru w melasie może być niekorzystny wskaźnik popiołowy w burakach z I terminu zbioru. Wskaźnik ten wskazuje ile razy wyższa jest zawartość cukru od popiołu. Wielkość korzystna dla technologii produkcji cukru jest wtedy, gdy zawartość cukru jest przynajmniej 40-krotnie wyższa od zawartości popiołu. Wskaźnik ten, wynoszący w badanych korzeniach z I terminu zbioru 36,0 był niekorzystny - niższy od wartości uznawanych za dolne, graniczne wartości. Wskaźnik popiołowy, świadczy o zbyt dużej zawartości popiołu w stosunku do zawartości sacharozy. Popiół rozpuszczalny to nieorganiczne związki chemiczne (głównie sodu i potasu) zawarte w soku komórkowym oraz słabo związane z tkanką buraka cukrowego. Podczas procesu ekstrakcji cukru związki te towarzyszą sacharozie i trafiają do soku dyfuzyjnego, a następnie większość do melasu. W procesie produkcji cukru wpływają wprawdzie korzystnie na utrzymanie alkalicznego odczynu w kolejnych procesach przerobu buraków. Jednocześnie jednak pierwiastki te

wykazują duże powinowactwo do sacharozy i jako tzw. związki melasotwórcze zwiększają ilość sacharozy w melasie, zmniejszając wydajność produkcji cukru.

Należy przewidzieć również przy przerobie buraków najwcześniej zebranych z plantacji niekorzystne obniżanie alkaliczności soków na warsztacie fabrycznym. Rzutują na to zjawisko niekorzystny wskaźnik azotu α -aminokwasowego, niecukrów, oraz alkaliczności potasowej i popiołowej.

Należy podkreślić, że azot α -aminokwasowy, wchodzący w skład tzw. „necukrów szkodliwych”, powoduje spadek alkaliczności oraz występowanie podwyższonej zawartości soli wapniowych. Buraki syntetyzują wówczas więcej białek i aminokwasów zużywając na ten cel bezazotowe kwasy organiczne, które przy właściwym nawożeniu azotowym wzięłyby udział w cyklu syntezy sacharozy [Dobrzycki 1984].

Na niekorzystne obniżanie alkaliczności soków na warsztacie fabrycznym mogą wpływać także zbyt niskie wskaźniki alkaliczności potasowej i popiołowej. Wskaźnik alkaliczności potasowej powinien być wyższy od 8, a wskaźnik alkaliczności popiołowej od 15. Wskaźniki alkaliczności potasowej i alkaliczności popiołowej, obliczone dla badanych buraków z I zbioru były niższe od wymaganego kryterium, mało korzystne dla technologii. Przy przerobie takich buraków niezbędne może być prowadzenie zabiegu uzupełniającego polegającego na wprowadzeniu do oczyszczonych soków, po procesie saturacji II, wodnych roztworów sody, w ilości takiej, ażeby melas, wykazywał pH w zakresie 7,8 – 8,2. Konieczność ta staje się w realiach fabrycznych przyczyną także wzrostu strat cukru w melasie ponieważ powstające w trakcie trwania zabiegu uzupełniającego sole sodowe są bardziej melasotwórcze od soli wapnia czy też magnezu [Gajewnik 2013; Baryga 2019].

Przy przerobie buraków najwcześniej zebranych z plantacji w szczególności należy podkreślić ich niedojrzałość technologiczną, o czym świadczy niekorzystny wskaźnik niecukrów. Wskaźnik ten jest dla produkcji cukru korzystny, gdy przekracza wartość 10. Wskaźnik niecukrów w surowcu z I terminie zbioru był niski (2,87), czyli bardzo niekorzystny dla przetwórstwa. Niższa od 10 wartość tego wskaźnika świadczy o surowcu jeszcze nie w pełni dojrzałym i może spowodować przerób typowy dla wysokiej zawartości niecukrów. Można się wtedy spodziewać problemów technologicznych, które mogą się pojawić już podczas procesu ekstrakcji i w kolejnych procesach jednostkowych otrzymywania cukru [Dobrzycki 1984; McGinnis 1982; Van der Poel i in. 2000; Baryga 2019].

W burakach wykopanych w II terminie, 2 miesiące później, wszystkie stwierdzone w terminie I zbioru wskaźniki technologiczne były niekorzystne dla przerobu na cukier oraz dodatkowo wskaźnik azotu amidowego.

Związki azotu amidowego są niepożądane w przetwórstwie buraków cukrowych, albowiem ich degradacja termiczno-chemiczna przebiega z wydzieleniem amoniaku do fazy gazowej. Zdegradowane amidy powodują spadek odczynu soków, głównie spadek alkaliczności soku gęstego, zanieczyszczanie skroplin w aparatach wyparnych, które kierowane są do kotłów parowych zasilających turbogeneratory, wzrost ilości powstającego kwasu pirolidynokarboksyłowego, który może powodować przyrost zawartości soli wapniowych w soku rzadkim [Dobrzycki 1984].

Należy jednak prognozować, że pomimo podobnej liczby wskaźników niekorzystnych dla technologii produkcji cukru w burakach z I i II zbioru, to ujemne oddziaływanie na przerób buraków z II zbioru będzie łagodniejszy niż z I. Przede wszystkim będzie to wynikało z faktu, że w burakach z II zbioru straty cukru w melasie będą niższe (0,97%), wobec tych strat w terminie I, wynoszących 2,15%.

Podkreślenia wymaga wyższa dojrzałość buraków z II zbioru, o czym świadczy m.in. wyższy wskaźnik niecukrów. W surowcu z I terminu zbioru wskaźnik ten był niski (2,87), bardzo niekorzystny dla przetwórstwa, natomiast w surowcu z II terminu wynosił 3,70.

Buraki zebrane z plantacji w ostatnim (III) terminie były najbardziej dojrzałe i miały najwyższą wartość przerobową. Tylko 3 wskaźniki były niekorzystne dla przerobu na cukier (przewidywana ilość cukru w melasie oraz wskaźniki alkaliczności z uwzględnieniem inwertu i alkaliczności potasowej).

Wskaźnik przewidywanej ilości cukru w melasie, wprawdzie też był wyższy od przyjętego jako optymalny, ale był znacząco korzystniejszy od wartości tego wskaźnika stwierdzonych w burakach z wcześniejszych zbiorów. Należy przewidzieć wyższe tylko o 0,34% straty cukru w melasie od ustalonych jako korzystne dla technologii.

Podobnie wskaźnik alkaliczności popiołowej był wyższy od przyjętego jako optymalny, ale był znacząco korzystniejszy od wartości tego wskaźnika stwierdzonych w burakach z wcześniejszych zbiorów.

Wynosząca w próbie buraków z III zbioru wartość wskaźnika alkaliczności z uwzględnieniem inwertu (3,5) nie mieści się w wymaganym zakresie ($1,8 < \text{WAI} < 2,3$) i wskazuje na wysoką alkaliczność naturalną i możliwość przyrostu alkaliczności podczas zagęszczania soków cukrowych. Podczas zagęszczania soku otrzymanego z badanego surowca może następować konieczność siarkowania soków.

Określenie wpływu sposobu przechowywania buraków cukrowych na wartość przerobową surowca

W tabeli 5 zestawiono parametry jakości chemicznej buraków cukrowych świeżo zebranych z plantacji oraz przechowywanych po zbiorze pod przykryciem i bez przykrycia.

Tabela 5. Zestawienie parametrów jakości chemicznej świeżych korzeni buraka cukrowego oraz przechowywanych pod przykryciem i bez przykrycia
List of parameters of chemical quality of fresh sugar beet roots and stored covered and uncovered

Lp.	Wyszczególnienie	Parametry, typowe dla zdrowego i dojrzałego surowca, %	Źródło literatury	Wyniki badań korzeni buraków, %*:		
				świeżo wykopanych	przechowywanych pod przykryciem agrowłókniną	przechowywanych bez przykrycia
1.	Zawartość suchej substancji	24-25	Hoffmann i in. 2006	24,1 ^a	28,5 ^b	32,4 ^c
2.	Zawartość miąższu	4-5	Kenter i Hoffmann 2009	3,7 ^a	4,7 ^b	5,8 ^c
3.	Zawartość cukru	14 - 19	Dobrzycki 1984, McGinnis 1982	18,4 ^a	20,0 ^b	22,0 ^c
4.	Zawartość substancji redukujących	0,02 - 0,10	Dobrzycki 1984, McGinnis 1982	0,12 ^a	0,18 ^a	0,32 ^b
5.	Zawartość popiołu rozpuszczalnego	0,4 - 0,6	Dobrzycki 1984, McGinnis. 1982	0,33 ^a	0,48 ^b	0,53 ^b
6.	Zawartość potasu	0,1 - 0,3	Dobrzycki 1984, McGinnis 1982	0,136 ^a	0,186 ^b	0,202 ^c
7.	Zawartość sodu	0,01 - 0,10	Dobrzycki 1984, McGinnis 1982	0,011 ^a	0,050 ^b	0,060 ^c
8.	Zawartość azotu α-aminokwasowego	≤ 0,03	Dobrzycki 1984, Bartnik i in. 2008	0,024 ^a	0,030 ^b	0,043 ^c
9.	Zawartość azotu amidowego	≤ 0,015	Dobrzycki 1984, Bartnik i in. 2008	0,017	0,018	0,023

*Objaśnienia jak pod tabelą 3

Analiza jakości chemicznej buraków cukrowych, przedstawionych w tab. 5, wskazała, że wszystkie parametry badanych, świeżo wykopanych korzeniach buraków były na niższym

poziomie niż w przypadku przechowywanych pod przykryciem i bez przykrycia. Wzrost zawartości tych wskaźników w korzeniach buraków przechowywanych w stosunku do świeżych należy wiązać z utratą wody, pomimo zastosowanego przykrycia, a najwyższą jej utratą w surowcu nieokrytym agrowłókniną.

Badania wykazały również, że niezależnie od sposobu przechowywania surowca niekorzystne dla technologii były parametry: zawartości substancji redukujących i azotu amidowego. Zdecydowanie najbardziej niekorzystne, najwyższe wartości tych parametrów stwierdzono w burakach nieokrytych podczas przechowywania, a najmniej niekorzystne w surowcu świeżym kierowanym do przerobu. Ponadto tylko w burakach przechowywanych bez przykrycia dodatkowo stwierdzono również niekorzystne zawartości substancji redukujących i azotu α -aminokwasowego.

Biorąc pod uwagę oznaczenia parametrów jakości chemicznej badanych buraków, obliczono wskaźniki wartości technologicznej korzeni buraków i porównano je z ustalonymi jako korzystne dla technologii produkcji cukru (tabela 6).

Tabela 6. Zestawienie wskaźników wartości technologicznej świeżych korzeni buraka cukrowego oraz przechowywanych pod przykryciem i bez przykrycia
List of indicators of technological value of fresh sugar beet roots and stored covered and uncovered

Lp.	Wyszczególnienie wskaźników wartości technologicznej buraków cukrowych i jednostki	Wskaźniki wartości technologicznej buraków:			
		ustalone jako korzystne dla technologii	w badanych korzeniach *		
			świeżo wykopanych	przechowywanych pod przykryciem	przechowywanych bez przykrycia
1.	Przewidywana czystość soku gęstego, %	> 92	97,3 ^b	95,3 ^a	95,3 ^a
2.	Wskaźnik „czystości” surowca, %	> 70	76 ^c	71 ^b	68 ^a
3.	Przewidywana ilość cukru w melasie, %	< 2	1,38 ^a	2,42 ^b	2,76 ^c
4.	Współczynnik alkaliczności, z uwzględnieniem inwertu	1,8-2,3	1,9 ^b	1,5 ^a	1,4 ^a
5.	Wskaźnik popiołowy	> 40	55 ^b	42 ^a	42 ^a
6.	Wskaźnik azotu α -aminokwasowego	> 800	767 ^c	667 ^b	512 ^a
7.	Wskaźnik azotu amidowego	> 750	1022 ^b	1176 ^c	957 ^a
8.	Wskaźnik substancji redukujących	> 100	153 ^c	111 ^b	69 ^a
9.	Wskaźnik niecukrów	> 10	9,7 ^c	5,3 ^b	4,8 ^a
10.	Wskaźnik alkaliczności potasowej	> 8	6	6	5
11.	Wskaźnik alkaliczności popiołowej	> 15	16,3 ^b	14,3 ^{ab}	11,7 ^a

*Objaśnienia jak pod tabelą 3

Z podsumowania uzyskanych wyników badań wartości technologicznej surowca (tab. 6), należy stwierdzić, że na poziomie korzystnym dla technologii produkcji cukru, niezależnie od sposobu przechowywania surowca przed przerobem, kształtowały się 3 wskaźniki: przewidywanej czystości soku gęstego, popiołowy i azotu amidowego.

W przypadku pozostałych 8 badanych wskaźników technologicznych stwierdzono zróżnicowanie ich wartości w zależności od sposobu przechowywania surowca.

Badania wykazały, że na 11 obliczonych wskaźników technologicznych stwierdzono nie spełniające wartości ustalonych jako korzystne dla technologii:

- tylko 3 wskaźniki - w burakach świeżo wykopanych (wskaźnik azotu α -aminokwasowego, niecukrów i alkaliczności potasowej);
- 6 wskaźników - w surowcu przechowywanym pod przykryciem (wskaźnik przewidywanej ilości cukru w melasie, azotu α -aminokwasowego, niecukrów, alkaliczności z uwzględnieniem inwertu oraz potasowej i popiołowej;
- 8 wskaźników - w surowcu przechowywanym bez przykrycia (dodatkowo w stosunku do surowca przechowywanego pod przykryciem nie spełnił wymagań wskaźnik „czystości surowca” i substancji redukujących).

Biorąc pod uwagę stwierdzone wskaźniki niekorzystne dla technologii można przewidywać niżej przedstawione zaburzenia w produkcji cukru.

Niespełnienie wymagań w stosunku do przewidywanej ilości cukru w melasie spowoduje wyższe o ok. 1% na buraki straty cukru w melasie przy przerobie buraków przechowywanych pod przykryciem i o ok. 1,5% na buraki przy przerobie buraków przechowywanych bez okrycia, w stosunku do przewidywanych przy przerobie surowca świeżo zebranego. Należy podkreślić, że straty w melasie stanowią największą pozycję w zestawieniu strat cukru w procesie technologicznym, dlatego ten wskaźnik ma dla cukrowni dominujące znaczenie.

Niższe wskaźniki azotu α -aminokwasowego od wartości wymaganej dla surowca o wysokiej wartości technologicznej w burakach przechowywanych (zwłaszcza nieokrytych) wskazują na możliwość powodowania obniżania czystości soku gęstego, spadek alkaliczności oraz występowanie podwyższonej zawartości soli wapniowych [Dobrzycki 1984].

Współczynnik alkaliczności, z uwzględnieniem inwertu niemieszczący się w zakresie 1,8 - 2,3, pozwala na przewidywanie spadku alkaliczności podczas procesu zagęszczania soków i konieczności sodowania.

Wskaźniki alkaliczności potasowej niezgodne z wymaganiami mogą powodować konieczność prowadzenia zabiegu uzupełniającego, polegającego na wprowadzeniu do oczyszczonych soków, po procesie saturacji II, wodnych roztworów sody, co może być

przyczyną wzrostu strat cukru w melasie [McGinnis R.A. 1982; Van der Poel 2000].

Wskaźnik alkaliczności popiołowej w badanych próbach buraków przechowywanych pod przykryciem był zbliżony do wymaganego kryterium i korzystniejszy dla technologii produkcji cukru niż ten wskaźnik w burakach nieokrytych, który był najmniej korzystny.

Wskaźniki substancji redukujących w burakach świeżych i przechowywanych pod przykryciem były zgodne z kryterium ustalonym dla tego parametru, a więc korzystne dla technologii przetwarzania buraków. W burakach przechowywanych bez przykrycia wartość wskaźnika substancji redukujących była niekorzystna. Może to wpłynąć niekorzystnie na przebieg procesu technologicznego, powodując: wzrost zabarwienia – w wyniku reakcji z aminokwasami oraz obniżenie odczynu soków - poprzez łatwe tworzenie kwasów organicznych w środowisku alkalicznym [Van der Poel i in. 2000].

Wskaźniki niecukrów w badanych próbach buraków były niższe od wartości uznawanych za korzystne przy przerobie buraków na cukier, co oznacza, że badane korzenie wykazały w tym zakresie nie najlepszą jakość przetwórczą (zwłaszcza korzenie przechowywane). Niższe od 10 wartości wskaźnika niecukrów świadczą o surowcu mogącym spowodować przerób typowy dla wysokiej zawartości niecukrów i można się spodziewać problemów technologicznych już podczas procesu ekstrakcji i w kolejnych procesach jednostkowych otrzymywania cukru [Dobrzycki 1994; Ostrowska, Artyszak 2005; Van der Poel 2000; Ebrachim i in. 2011].

WNIOSKI

1. Stwierdzono istotną zależność między jakością surowca, a czasem trwania wegetacji buraka cukrowego. W miarę trwania wegetacji wzrastała liczba wkaźników spełniających wymagania ustalone jako korzystne dla jakości przerobowej surowca i technologii produkcji cukru.
2. Sposób przechowywania surowca po zbiorze buraków cukrowych z plantacji ma istotny wpływ na jakość surowca. Najwyższą jakość przerobową wykazywały buraki świeżo zebrane z plantacji i kierowane bezpośrednio do przerobu na cukier. Niższą jakość przerobową wykazywały buraki przechowywane 2 miesiące po zbiorze w przykach, szczególnie niezabezpieczone odpowiednim przykryciem.

PIŚMIENNICTWO

1. Akyar O.C., Cagatay M., Kayimoglu E., Ozbek A., Titiz S. (1980). Über die Beziehung zwischen dem bereinigten Zuckergehalt und der chemischen Zusammensetzung der Zuckerrube. *Sugar Ind. – Zuckerindustrie*, 105: 457-466
2. Artyszak A., Gozdowski D., Kucińska K. (2014). The yield and technological quality of sugar beet roots cultivated in mulches. *Plant Soil Environ.*, 60: 464-469
3. Baryga A. (2019) Studia nad wartością technologiczną buraka cukrowego i jakością cukru w aspekcie wykorzystania w uprawie pofermentu z biogazowni. Praca habilitacyjna, UWM Olsztyn
4. Burba M., Harling H. (2003). Qualitätsbewertung von Zuckerrüben mit festen Saccharose/Nicht-saccharose Verhältnissen (Rendementfaktoren) aus Melassen. *Sugar Ind. – Zuckerindustrie*, 128: 233-242, 508-513, 745-750
5. Burba M., Shiweck H. (1993). Nichtzuckerbilanz und Ionenbilanz im Dicksaft als Grundlagen einer Qualitätsbewertung von Zuckerrüben. *Zuckerindustrie*, 118: 921-936
6. Butwilowicz A. (1997). Metody analityczne kontroli produkcji w cukrowniach. Fundacja „Rozwój SGGW”, Warszawa
7. Devillers P. (1988). Préviation du sucre mélasse. *Sucrerie Française*, 129: 190-200
8. Dobrzycki J. (1984). Chemiczne podstawy technologii cukru. WNT, Warszawa
9. Dutton J., Huijbregts T. (2006). Root quality and processing. W: Draycott A.P., *Sugar Beet*. Blackwell Publishing Ltd, 409-422
10. Ebrahim A., Alfaig A., Kamal S.H., Awad E.M. (2011). Evaluation of Sugar Beet Parameters During Storage. *J. Sci. and Technol.*, 12 (2): 1-6
11. Gajownik B. (2013). Wybrane aspekty oceny wartości technologicznej buraków cukrowych. Materiały z konferencji pokampanijnej STC pt.: Postęp techniczny w przemyśle cukrowniczym. Zakopane
12. Hoffmann C. (2006). Zuckerrüben als Rohstoff—Die technische Qualität als Voraussetzung für eine effiziente Verarbeitung
13. Hoffmann C.M. (2010). Sucrose Accumulation in Sugar Beet Under Drought Stress. *J. Agron. Crop Sci.*, 196: 243-252
14. Huijbregts A.W.M. (1999). New Dutch sugar recovery formula for sugar beet. *Sugar Ind. – Zuckerindustrie*, 124: 698-701
15. Jafarnia B., Ghorbani R., Zare Feizabady A., Reza Ghaemi A. (2014). Impact of crop density and soil fertilization on sugar beet. *Int. J. Agr. Crop Sci.*, 5: 2991-2999

16. McGinnis R.A. (1982). Beet-Sugar Technology. Beet Sugar Development Foundation, Fort Collins, (CO)
17. Mioduszevska N. (2020). Wpływ procesów agrotechnicznych na wartość technologiczną buraków cukrowych. Materiały z XXXII Pokampanijnej Konferencji Techniczno-Surowcowej. Warszawa, 13-14.02. 2020
18. Oltmann W., Burba M., Bolz G. (1984). Die Qualität der Zuckerrübe, Bedeutung, Beurteilungskriterien und züchterische Massnahmen zu ihrer Verbesserung. Zeitschrift für Pflanzenzüchtung, 12: 159
19. Ostrowska D., Artyszak A. (2005). Technologia produkcji buraka cukrowego: praca zbiorowa. Wieś Jutra, Warszawa
20. Pollach G., Hein W., Rosner G., Berninger H. (1991). Assessment of beet quality including rhizomania-infected beet. Sugar Ind. – Zuckerindustrie, 116: 689-700
21. Radivojević S., Kabić D., Filipović V., Jaćimović G. (2008). Yield and technological quality of modern sugar beet varieties in the Republic of Serbia. Food Processing, Quality and Safety, 35: 53-57
22. Ruiz Holst M., Dominguez F.M., Burba M., Dominguez P., Elias P., Diener G. (2003). Assessment of the technical quality of sugarbeet in Southern Spain. Sugar Ind. – Zuckerindustrie, 128: 879-887
23. Stevanato P., Squartini A., Concheri G., Saccomani M. (2016): Sugar Beet Yield and Processing Quality in Relation to Nitrogen Content and Microbiological Diversity of Deep Soil Layer. Sugar Tech., 18 (1):67–74
24. Stochalska B., Zimny L., Regiec P. (2014). Effect of different systems conservation tillage on technological value of sugar beet roots. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 576: 151-160
25. Van der Poel P., Schiweck H., Schwarz T. (2000). Zuckertechnologie. Ruben-und Rohrzuckerherstellung. Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin
26. Vermeulen D.P. (2015). Development of the sugar beet quality in the Netherlands since 1980 and introduction of invert sugar as a new parameter for beet quality assessment. Sugar Ind. – Zuckerindustrie, 140: 95-103
27. Vukov K. (1977). Physics and chemistry of sugar-beet in sugar manufacture. Elsevier Scientific Pub. Co.
28. Wawrzyńczak I. (1988). Przepisy kontroli fabrykacji w cukrowniach. STC, Warszawa.
29. Wieninger L., Kubadinow N. (1971). Beziehungen zwischen Rubenanalysen und technischer Bewertung von Zuckerruben. Zucker, 24: 599-604

30. Wojtczak M. (2019). Wartość technologiczna buraków cukrowych. Materiały z Seminarium „Aktualne zagadnienia dotyczące jakości w przemyśle cukrowniczym”. Łódź, 25-26.06.2019
31. Wojtczak M. (2020). Kampania cukrownicza 2019/2020 w Polsce. Materiały z XXXII Pokampanijnej Konferencji Techniczno-Surowcowej. Warszawa, 13-14.02. 2020

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA EMISYJNOŚCI W WARUNKACH CHŁODNICZYCH W PRZEMYSŁE ROLNO-SPOŻYWCZYM

**Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Ewelina Włodarczyk, Urszula Stęplewska,
Elżbieta Polak**

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego,
Zakład Technologii i Techniki Chłodnictwa,
al. J. Piłsudskiego 84, 92-202 Łódź
magdalena.jedrzejewska@ibprs.pl

Streszczenie

W artykule opisano wyznaczenie współczynników emisyjności materiałów stosowanych w urządzeniach produkcyjnych w przemyśle rolno-spożywczym. Analiza emisyjności dotyczyła materiałów budowlanych, metali i elementów konstrukcji. Do badań użyto kamerę termowizyjną z detektorem 1024x768 pikseli (FLIR T1020 28°). Wyznaczono współczynniki emisyjności różnych materiałów w danych warunkach środowiskowych. W warunkach laboratoryjnych uzyskane współczynniki dla aluminium, drewna, drewna pomalowanego, PCV i miedzi wynosiły odpowiednio 0,08; 0,95; 0,95; 0,95 i 0,80. Stwierdzono, że wielkości te, znacząco zależą od warunków środowiskowych, m.in. od temperatury obiektu oraz struktury powierzchni. Opracowano metody pomiarów kamery termowizyjnej w zakresie pomiarowym od -40,0°C do +150,0°C i z jej wykorzystaniem wykonywano analizy w różnych warunkach otoczenia. Badania przeprowadzono w chłodni i mroźni, jako w środowiskach o najbardziej trudnych warunkach temperaturowych. Wyznaczono współczynnik emisyjności dla m.in. paneli plastikowych (0,94), PCV (0,95), blachy zabezpieczonej warstwą ochronną (0,95), betonu (0,93), drewna (0,94), pomalowanej blachy (0,85). Uzyskanie rezultaty pozwoliły na opracowanie optymalnych metod badawczych do analiz procesów cieplnych w obszarze przetwórstwa i przechowalnictwa żywności.

Słowa kluczowe: termowizja, współczynnik emisyjności, przemysł rolno-spożywczy

DETERMINATION OF THE EMISSIVITY FACTOR UNDER COOLING CONDITIONS IN THE AGRI-FOOD INDUSTRY

Summary

The determination of the emissivity coefficients of materials used in production equipment in

the agri-food industry is described in paper. The emissivity analysis concerned building materials, metals and structural elements. A thermal imaging camera with a 1024x768 pixel detector (FLIR T1020 28°) was used for the tests. The emissivity coefficients of various materials were determined in the given environmental conditions. In laboratory conditions, the obtained coefficients for aluminum, wood, painted wood, PCV and copper were 0.08; 0.95; 0.95; 0.95 and 0.80. It was found that these values significantly depend on environmental conditions, e.g. on object temperature and surface structure. Measurement methods were developed in the thermal imaging camera working range from the -40.0°C to +150.0°C and the analyzes were performed with its use in various environmental conditions. The tests were carried out in a cold store and a freezer, as in environments with the most difficult temperature conditions. The emission factors were determined for plastic panels (0.94), PCV (0.95), metal sheets secured with a protective layer (0.95), concrete (0.93), wood (0.94) and painted sheet metal (0.85). The obtained results allowed for the development of optimal research methods for the analysis of thermal processes in the area of food processing and storage.

Key words: thermovision, emissivity factor, agri-food industry

WSTĘP

Monitoring temperatury gwarantuje bezpieczne przetwórstwo i przechowywanie żywności oraz prawidłowe użytkowanie wszelkich urządzeń i instalacji w przemyśle rolno-spożywczym. Termowizja to technika pomiaru promieniowania elektromagnetycznego, o długościach fali 3÷5 μm (termowizja średniofalowa) lub 8÷13 μm (termowizja długofalowa), emitowanego przez ciała w temperaturze wyższej niż -273°C (0 K). Jest to dziedzina techniki zajmująca się detekcją, rejestracją i zobrazowaniem promieniowania podczerwonego, emitowanego z powierzchni badanego obiektu. Umożliwia w sposób zdalny i bezkontaktowy, w czasie rzeczywistym, wykonanie termogramu, pokazującego rozkład temperatury. Dla prawidłowego wyznaczenia temperatury danej powierzchni, trzeba uwzględnić następujące parametry: emisyjność badanej powierzchni, temperaturę i wilgotność powietrza, odległość kamery od badanego obiektu, transmisję powietrza. Poszczególnym temperaturom zostały przydzielone barwy z palety kolorów, które tworzą obraz przedstawiający mapę rozkładu temperatury badanej powierzchni [Piwińska, Zaremba 2015].

Podczas badań konieczne jest uwzględnienie m. in. zagadnień związanych z radiacją

wymianą ciepła między badanym obiektem i opromieniowującymi go elementami otoczenia [Kruczek 2009]. Należy znać własności badanych powierzchni, wyrażone za pomocą emisyjności ϵ , która opisuje zdolność do emisji promieniowania cieplnego ciał rzeczywistych, w porównaniu do ciała doskonale czarnego, dla tej samej temperatury. Współczynnik emisji zależy m. in. od długości fali elektromagnetycznej, temperatury obiektu, struktury powierzchni, składu chemicznego materiału, kąta detekcji [Rochatka, Bieńczak 2009].

Choć emisyjność wybranych materiałów można określić na podstawie ogólnie dostępnych danych literaturowych, w praktyce występuje problem z prawidłowym doбором wartości tego parametru. W takiej sytuacji, emisyjność można określić jedynie szacunkowo, natomiast dokładnych informacji w tym zakresie, mogą dostarczyć wyłącznie pomiary, wykonane na rzeczywistym obiekcie przemysłowym z konkretnym oprzyrządowaniem pomiarowym [Kruczek 2016]. Zatem, opracowanie metody pomiaru termowizyjnego w porównaniu z metodą konwencjonalną jest bardziej pracochłonne i czasochłonne [Basiura 2014]. W wykonywaniu badań spotyka się następujące problemy: zbyt małą różnicę temperatur pomiędzy badanymi materiałami, niekorzystne warunki otoczenia, niedostosowaną odległość pomiarową do wielkości obiektów oraz z wyznaczeniem współczynnika emisyjności i interpretacją termogramów [Grymowicz 2016].

Natomiast, zaletami badań metodą termowizyjną jest szybkość, bezinwazyjność, dokładność, łatwość obsługi oraz krótki czas pomiaru. Termowizja jest metodą bezkontaktową, pozwalającą na szybkie wykrycie obszarów nieszczelnych badanej powierzchni, poprzez wskazanie miejsc najcieplejszych. Diagnostyka metodą termowizyjną może być prowadzona przy pełnym obciążeniu badanych obiektów, bez konieczności przerywania ich normalnej pracy [Wiśniewski 2007]. Kolejną zaletą termowizji jest możliwość szczegółowej analizy zarejestrowanych termogramów. Specjalne oprogramowanie umożliwia wyznaczenie m.in.: obszarów izotermicznych, histogramów, wartości temperatury minimalnej, średniej oraz maksymalnej, dla dowolnie wybranych podobszarów termogramów i profilowego rozkładu temperatury.

Badania termowizyjne są bardzo ważnym elementem kontroli procesów poprzez diagnostykę anomalii termicznych spowodowanych różnymi przyczynami m.in. niewłaściwą konstrukcją, złą izolacją. Powszechnie popełnianym błędem przy wykonywaniu termogramów jest użycie niewłaściwego współczynnika emisyjności badanej powierzchni [Szmolke 2015]. Najczęściej korzysta się z danych literaturowych, które nie zawsze odzwierciedlają rzeczywiste warunki, w których prowadzi się badania oraz nie uwzględnia się możliwości sprzętowych (rodzaj kamery i jej wyposażenie).

Zatem, celem badań było wyznaczenie współczynnika emisyjności różnych materiałów dla różnych warunków środowiskowych z wykorzystaniem kamery termowizyjnej. Uzyskanie tych parametrów umożliwi analizę zmian temperatury i ich monitoring w różnych obszarach przemysłu rolno-spożywczego.

METODYKA BADAŃ

Do analizy i monitoringu temperatur zastosowano kamerę termowizyjną FLIR T1020 28° z detektorem 1024x768 pikseli, charakteryzującą się następującymi parametrami - czułość 20 mK ($<0,02^{\circ}\text{C}$), dokładność pomiaru $\pm 1^{\circ}\text{C}$ lub $\pm 1\%$, zakres pomiarowy $-40,0^{\circ}\text{C}$ do $+2\ 000,0^{\circ}\text{C}$, rozdzielczość przestrzenna dla obiektywu 28°.

Do identyfikacji oraz pomiaru współczynnika emisyjności wykorzystano paski emisyjne oraz termometr stykowy. Jako pasek emisyjny zastosowano taśmę HB-250. W szczególnych przypadkach, kiedy zastosowanie taśmy było niemożliwe, temperaturę badanego obiektu odczytywano za pomocą termometru stykowego. Dzięki tak uzyskanym parametrom, możliwe było określenie emisyjności danego ciała, stosując specjalistyczne oprogramowanie komputerowe.

Kamera termowizyjna rejestruje promieniowanie emitowane przez obiekt oraz promieniowanie odbite, pochodzące z innych elementów znajdujących się przed badanym obiektem. Możliwe jest wyznaczenie temperatury z punktu, z obszaru (wybrany kształt płaszczyzny: koło, prostokąt kwadrat) oraz z izotermi. W wykonywanych badaniach, w celu wyznaczenia pozornej temperatury odbitej, w polu widzenia kamery termowizyjnej, umieszczono odbłyśnik/odpromiennik, w taki sposób, aby był usytuowany w tej samej płaszczyźnie co obserwowany obiekt. Jako odbłyśnik zastosowano kwadrat (o boku 20 cm) folii metalizowanej (wybrany materiał jest aluminium) odpowiednio uformowanej, przymocowanej do płyty usztywniającej tej samej wielkości. Jego rolą było odbijanie promieniowania we wszystkich kierunkach. W oprogramowaniu kamery, ustawiono następujące parametry: emisyjność - 1 oraz odległość - 0. Pomiar wykonano pod kątem mniejszym niż 90° . Za pomocą funkcji zainstalowanej w systemie kamery termowizyjnej, umożliwiającej wyznaczenie temperatury z obszaru, zmierzono średnią temperaturę powierzchni odbłyśnika. Otrzymałą temperaturę, która jest pozorną temperaturą odbitą badanego obiektu, umieszczono w ustawieniach oprogramowania kamery.

Badania termowizyjne przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Zarówno, jedne jak i drugie wymagały dodatkowej analizy za pomocą specjalistycznego oprogramowanie kamery termowizyjnej (FLIR Tools+). Następnie korygowano wartości

emisyjności, tak, aby temperatura wskazywana na termogramie odpowiadała wartości odczytanej z paska emisyjnego. Przy analizie termogramów uwzględniono temperaturę otoczenia, odległość od badanego obiektu oraz strukturę powierzchni.

WYZNACZENIE WSPÓLCZYNNIKÓW EMISYJNOŚCI W WARUNKACH LABORATORYJNYCH

Poszczególne materiały różnią się zdolnością do emitowania promieniowania podczerwonego. Wpływ na jego natężenie ma również rodzaj powierzchni (gładkość). Najniższe współczynniki emisyjności mają ciała o powierzchni wypolerowanej. Przedmioty o powierzchni matowej i ciemnej emitują więcej promieniowania cieplnego niż o powierzchni gładkiej i jasnej. Zwiększenie emisyjności można uzyskać np. poprzez zmatowienie powierzchni lub jej pomalowanie. Wartość emisyjności zależy również od temperatury obiektu. Dla metali rośnie ze wzrostem temperatury, a dla niemetali ulega zmniejszeniu.

Na rysunku 1 pokazano schemat laboratoryjnego stanowiska pomiarowego. Obiektem badawczym była płyta grzewcza z umieszczonymi na niej płytkami, wykonanymi z następujących materiałów: aluminium, drewno, drewno pomalowane, plastik (PCV), miedź. Punkt odniesienia dla pomiarów promieniowania stanowiło ciało doskonale czarne, pochłaniające całkowicie promieniowanie, niezależnie od długości fali, kąta padania i temperatury obiektu promieniującego. Jego współczynnik emisyjności (ϵ) wynosi 1. W tym doświadczeniu, punktem odniesienia była czarna taśma o współczynniku emisyjności 0,95 (Taśma HB-250), którą naklejono na każdą płytkę. Taśma HB-250 zalecana jest do stosowania z pirometrami do pomiarów temperatury obiektów o nieznannej emisyjności. W rogu tablicy, w tej samej płaszczyźnie umieszczono odpromiennik. Włączono zasilanie płyty i po około godzinie, po ustabilizowaniu temperatury, wykonano zdjęcia termowizyjne badanych materiałów.



Rysunek 1. Płyta pomiarowa z płytkami, wykonanymi odpowiednio z: aluminium (A), drewno (D), drewno pomalowane (DP), plastik (PCV), miedź (M)
Measuring plate with plates, respectively made of: aluminum (A), wood (D), painted wood (DP), plastic (PVC), copper (M)



Rysunek 2. Płyta pomiarowa – wyznaczenie współczynnika emisyjności
Measuring plate - determination of the emissivity coefficient

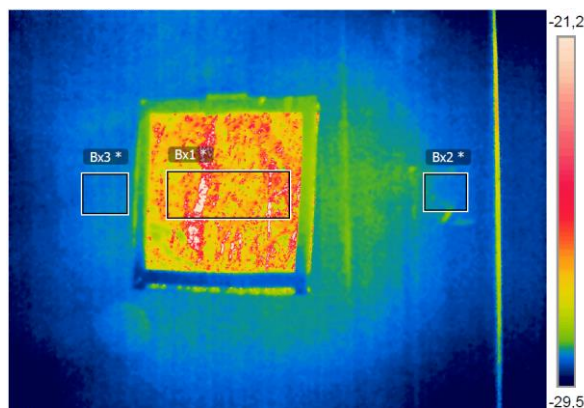
Tabela 1. Wyznaczone współczynniki emisyjności badanych materiałów
Determined emissivity coefficients of the tested materials

Pomiary		Materiał	Współczynniki emisyjności ϵ
Punkt pomiarowy	Temperatura		
Bx1 *	26,4°C	odpromiennik	-
Bx2	37,9°C	Drewno pomalowane – pomiar referencyjny z taśmy	0,95
Bx3	38,1°C	drewno pomalowane	0,95
Bx4	38,5°C	miedź – pomiar referencyjny z taśmy	0,95
Bx5 *	38,8°C	miedź	0,80
Sp1	42,9°C	aluminium – pomiar referencyjny z taśmy	0,95
Sp2 *	42,6°C	aluminium	0,08
Sp3	38,4°C	drewno – pomiar referencyjny z taśmy	0,95
Sp4	38,5°C	drewno	0,95
Sp5	39,2°C	PCV – pomiar referencyjny z taśmy	0,95
Sp6	39,3°C	PCV	0,95

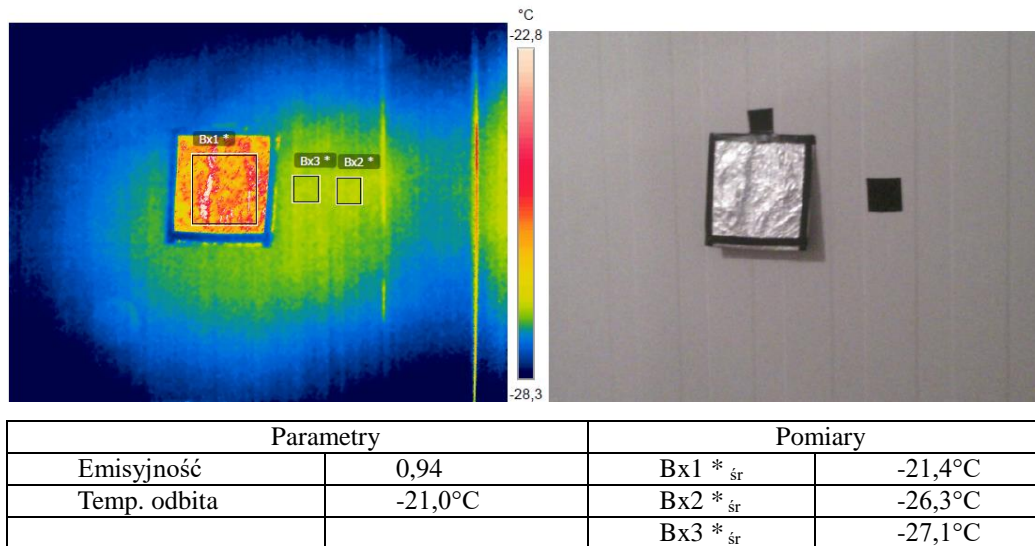
Rysunek 2 przedstawia termogram badanych materiałów (aluminium, drewna, drewna pomalowanego, PCV, miedzi) w warunkach laboratoryjnych. Wyznaczono temperaturę odbicia, która wynosiła $26,0^{\circ}\text{C}$. Dla każdego materiału wykonano pomiar referencyjny, wykorzystując taśmę o znanej emisyjności, umieszczoną bezpośrednio na badanym obszarze. Zgodnie z opisaną metodyką, wyznaczono współczynniki emisyjności badanych materiałów (tab. 1). Współczynniki emisyjności aluminium, drewna, drewna pomalowanego, PCV i miedzi wynoszą odpowiednio 0,08; 0,95; 0,95; 0,95 i 0,80.

WYZNACZENIE WSPÓŁCZYNNIKÓW EMISYJNOŚCI W WARUNKACH PRZEMYSŁOWYCH

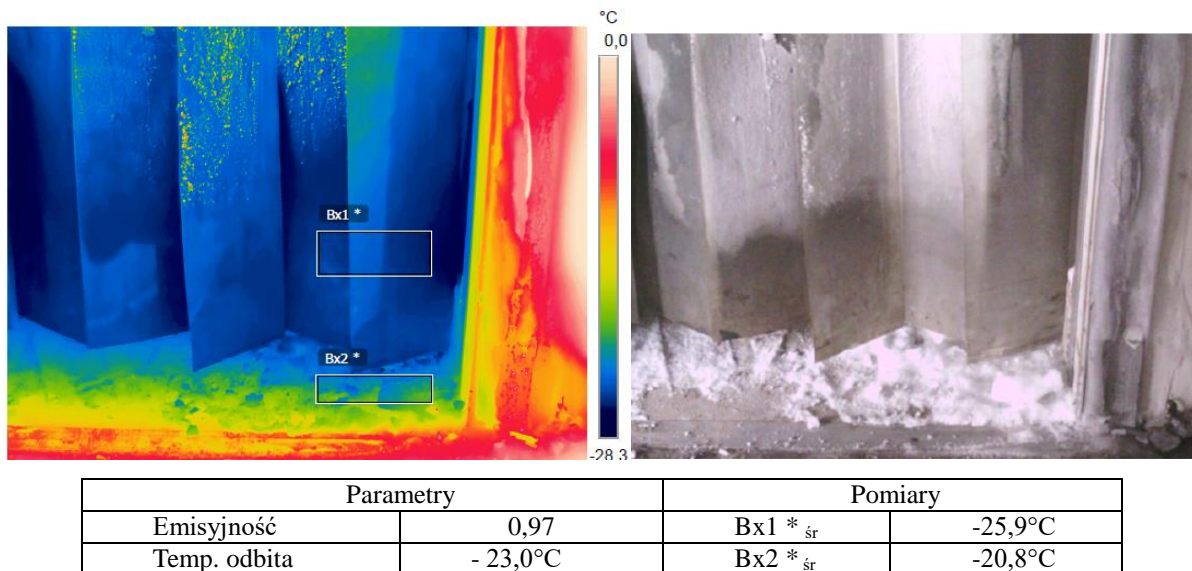
Przeprowadzono badania termowizyjne w celu wyznaczenia współczynników emisyjności w warunkach przemysłowych. Poniżej omówiono analizy przeprowadzone w chłodni i mroźni, jako w środowiskach o najbardziej trudnych warunkach temperaturowych. Opracowano metody pomiarów w zakresie pomiarowym kamery termowizyjnej (zakres pomiarowy kamery jest większy) od $-40,0^{\circ}\text{C}$ do $+150,0^{\circ}\text{C}$. Wykonywano je w następujących warunkach otoczenia: temperatura na zewnątrz komór około $16,0\div 18,0^{\circ}\text{C}$, temperatura wewnątrz komór: chłodnia 1 (niepracująca) – ok. $12,0^{\circ}\text{C}$, chłodnia 2 (pracująca) – około $-28,0^{\circ}\text{C}$, chłodnia 3 (pracująca) – około $-12,0^{\circ}\text{C}$. Na rysunku 3 przedstawiono termogram ściany komory chłodniczej, zbudowanej z paneli plastikowych chłodni 2. Wyznaczona $T_{\text{średnia}}$ z odpromiennika (obszar Bx1, zaznaczony na termogramie rys. 3) (dla $\varepsilon = 1$), która została przyjęta za temperaturę odbicia, wynosiła $23,0^{\circ}\text{C}$. Następnie, na podstawie pomiaru termowizyjnego ściany (obszar Bx3 - rys. 3) oraz obszaru referencyjnego (Bx2 – rys. 3) wyznaczono współczynnik emisyjności paneli plastikowych – ε równy 0,94. Termogram kolejnej ściany tej komory (rys. 4) potwierdzają otrzymany wynik.



Rysunek 3. Ściana komory chłodniczej w chłodni 2 zbudowana z paneli plastikowych
The wall of the refrigerating chamber in the cold store 2 made of plastic panels



Rysunek 4. Ściana komory chłodniczej w chłodni 2 zbudowana z paneli plastikowych
The wall of the refrigerating chamber in the cold store 2 made of plastic panels

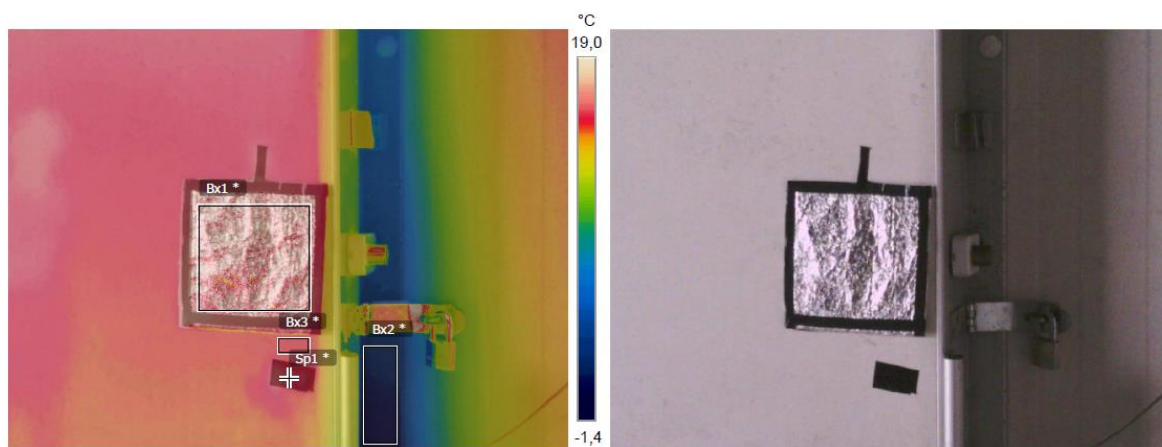


Rysunek 5. Drzwi chłodni 2 wewnętrzna strona - kotara wykonana z PVC
The door of the refrigerating chamber 2, inner side - curtain made of PVC

Na rysunku 5 przedstawiono termogram drzwi chłodni 2 od strony wewnętrznej, zabezpieczonych kotarą wykonaną z PCV. Wyznaczona temperatura odbita wynosiła $-23,0^{\circ}\text{C}$, a współczynniki emisyjności PCV i lodu (który wystąpił w wyniku nieszczelności w pracującej komorze), z zaznaczonych obszarów, wynoszą odpowiednio 0,95 i 0,97.

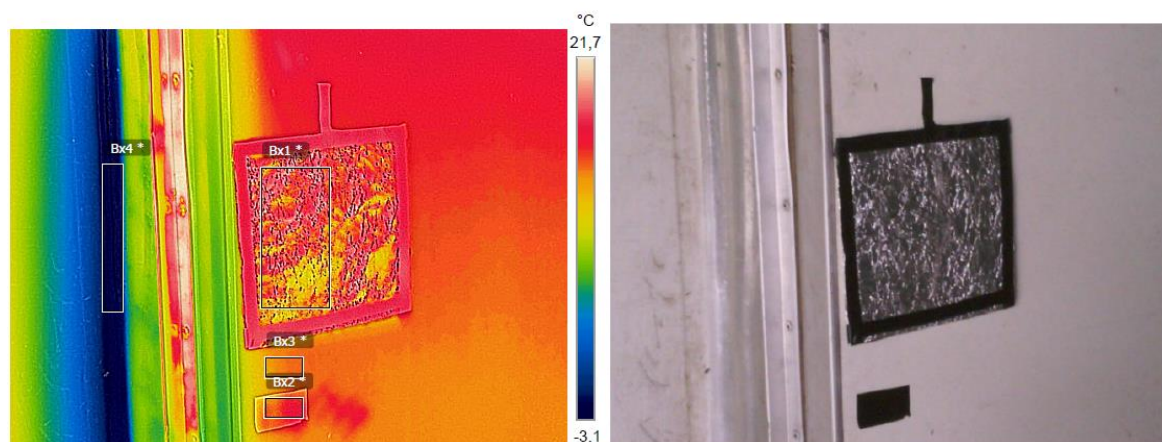
Analizie termowizyjnej poddano również drzwi zewnętrzne chłodni 2. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono termogramy drzwi (w miejscu umocowania zawiasów oraz zamka) wykonanych z blachy zabezpieczonej warstwą ochronną. Wyznaczone $T_{\text{średnia}}$ z odpromiennika (obszar Bx1 zaznaczony na rys. 6 i 7) (dla $\varepsilon = 1$) wynosiły odpowiednio $18,0^{\circ}\text{C}$ i $16,0^{\circ}\text{C}$ i zostały przyjęte jako temperatury odbicia w poszczególnych analizach.

Następnie, na podstawie pomiaru termowizyjnego, poprzez porównanie obszarów badanego i referencyjnego, wyznaczono współczynnik emisyjności blachy zabezpieczonej warstwą ochronną – ε równy 0,95.



Parametry		Pomiary	
Emisyjność	0,95	Bx1 * _{sr}	17,6°C
Temp. odbita	18,0°C	Bx2 * _{sr}	-0,5°C
		Bx3 * _{sr}	15,1°C
		Sp1 *	15,8°C

Rysunek 6. Drzwi chłodni 2 od strony zewnętrznej (od strony zamka)
The door of the refrigerating chamber 2, outside (from the lock side)



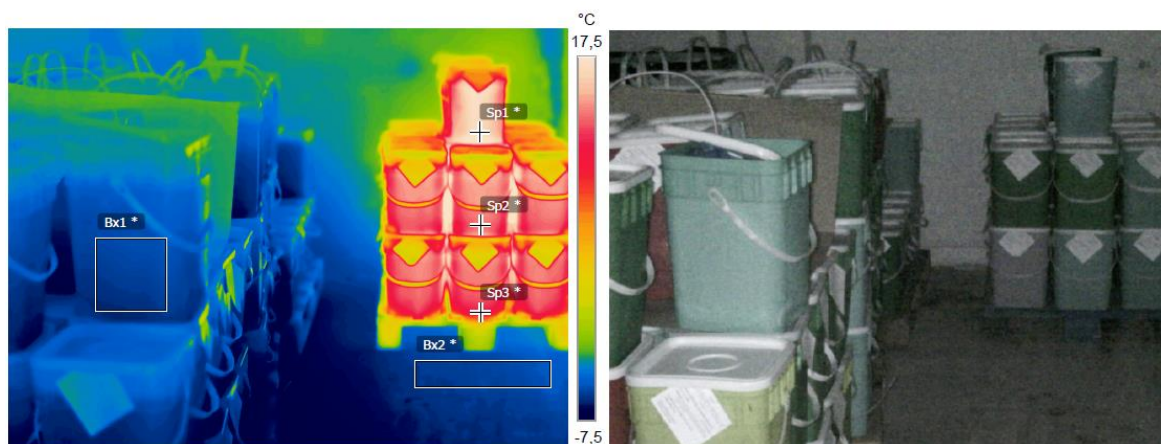
Parametry		Pomiary	
Emisyjność	0,95	Bx1 * _{sr}	15,7°C
Temp. odbita	16,0°C	Bx2 * _{sr}	15,2°C
		Bx3 * _{sr}	14,8°C
		Bx4 * _{sr}	-2,6°C

Rysunek 7. Drzwi chłodni 2 od strony zewnętrznej (od strony zawiasów)
The door of the refrigerating chamber 2, outside (from the hinge side)

Na obydwu termogramach (rys. 6 obszar Bx2 i rys. 7 obszar Bx4) zauważyć można wyraźne obniżenie temperatury wzdłuż pionowych krawędzi drzwi chłodni, spowodowane wpływem zimnego powietrza z badanej komory chłodniczej, wynikające z braku

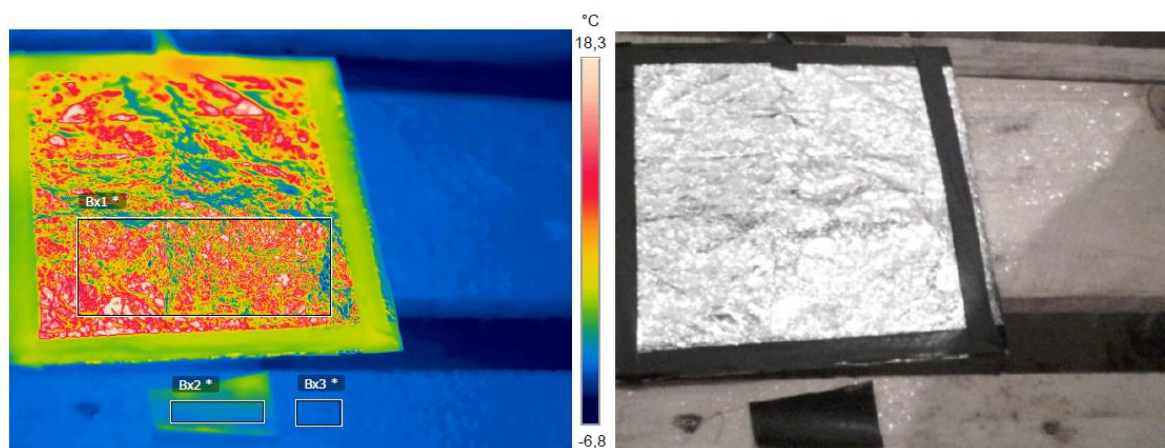
dostatecznej szczelności drzwi komory.

Następne badania termowizyjne przeprowadzono w chłodni 3. Wybrane wyniki zaprezentowano poniżej. Na rysunku 8 przedstawiono termogram produktów w niej składowanych (pojemniki plastikowe z pastą owocową oraz sposób ich rozmieszczenia w komorze, w zależności od czasu przechowywania). Produkty wprowadzone do zamrożenia bezpośrednio przed pomiarem znajdują się po prawej stronie, natomiast po lewej stronie – umieszczone 2 dni wcześniej. Wyznaczono temperaturę odbicia, równą $13,0^{\circ}\text{C}$ i współczynnik emisyjności plastiku w tych warunkach, który osiągnął wartość $0,94$. Produkty wprowadzone jako ostatnie, to najcieplejsze obszary termogramu. Temperatura górnej warstwy (Sp1 – rys. 8) wynosiła $17,0^{\circ}\text{C}$, środkowej warstwy (Sp2 – rys. 8) wynosiła $14,0^{\circ}\text{C}$, a dolnej warstwy $11,6^{\circ}\text{C}$. Pojemniki wprowadzone do komory 2 dni wcześniej (obszar Bx1 – rys. 8), wykazują temperaturę około $-6,0^{\circ}\text{C}$. Różnica temperatur obiektów znajdujących się w komorze wynika z różnego czasu przebywania w warunkach chłodniczych. Wykorzystując zamieszczony termogram, wyznaczono również współczynnik emisyjności betonu (materiał konstrukcyjny komory), który wynosił w tych warunkach $0,93$.



Parametry		Pomiary	
Emisyjność	0,94	Bx1 * _{śr}	$-5,5^{\circ}\text{C}$
Temp. odbita	$13,0^{\circ}\text{C}$	Bx2 * _{śr}	$-5,7^{\circ}\text{C}$
		Sp1 *	$17,0^{\circ}\text{C}$
		Sp2 *	$14,0^{\circ}\text{C}$
		Sp3 *	$11,6^{\circ}\text{C}$

Rysunek 8. Pojemniki z pastą owocową składowane w chłodni 3
Containers with fruit paste stored in the refrigerating chamber 3

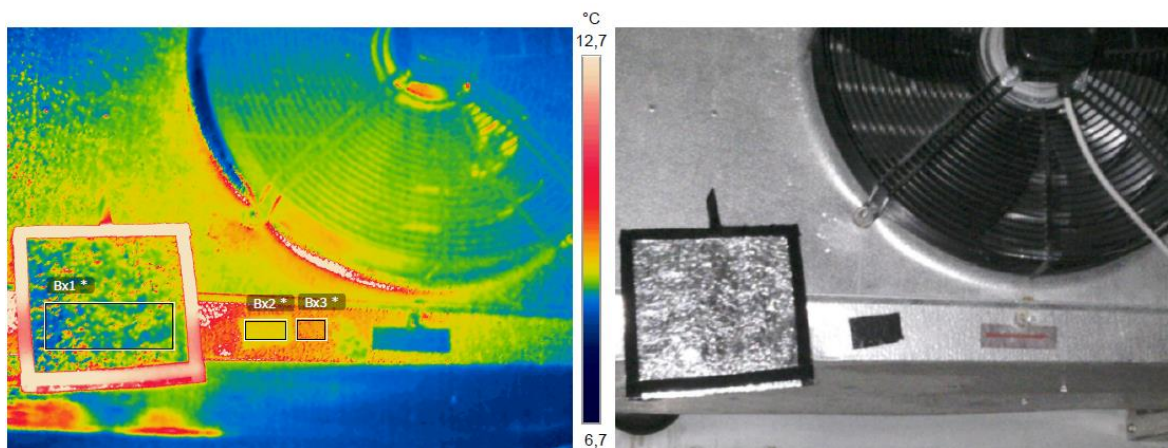


Parametry		Pomiary	
Emisyjność	0,94	Bx1 * _{sr}	7,9°C
Temp. odbita	8,0°C	Bx2 * _{sr}	-2,4°C
		Bx3 * _{sr}	-4,0°C

Rysunek 9. Drewniana paleta w chłodni 3
Wooden pallet in the refrigerating chamber 3

Na rysunku 9 przedstawiono termogram drewnianej palety przechowywanej w chłodni 3, przez okres 1 miesiąca. Paleta ta była oblodzona. Wyznaczona $T_{\text{średnia}}$ z odpromiennika (obszar Bx1 – rys. 9) (dla $\epsilon = 1$), która została przyjęta za temperaturę odbicia, wynosiła 8,0°C. Następnie, na podstawie pomiaru termowizyjnego tej palety (obszar Bx3 oraz obszar referencyjny Bx2 – rys. 9) wyznaczono ϵ drewna, która wynosiła w tych warunkach 0,94.

Termowizyjny pomiar temperatury jest metodą zdalną, nie kontaktową, a więc jej dokładność w dużym stopniu uzależniona jest od warunków otoczenia, niejednokrotnie powodujących zakłócenie toru pomiarowego. Wiatr oraz podmuchy powietrza, to parametry otoczenia nie kompensowane, a mające wpływ na dokładność pomiarów. W przypadku pomiarów „zewnętrznych” lub pomieszczeń z wymuszoną wentylacją mechaniczną, bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność pomiaru, jest zmiana temperatury powierzchni obiektu, spowodowana konwekcją cieplną, wymuszoną m. in. przez wiatr lub nawiewy i nadmuchy powietrza. Istotę problemu stanowi fakt, że pomiary temperatury w badaniach termowizyjnych obiektów, dokonywane są z ich powierzchni o grubości około 0,02 mm. Zatem, pomiar termowizyjny w chłodniach musi być realizowany w optymalnym czasie, aby ograniczać wpływ wentylatorów.



Parametry		Pomiary	
Emisyjność	0,85	Bx1 * _{sr}	11,3°C
Temp. odbita	11,0°C	Bx2 * _{sr}	11,6°C
		Bx3 * _{sr}	11,9°C

Rysunek 10. Parownik w chłodni 1 wykonany z pomalowanej blachy
Evaporator in the refrigerating chamber 1 made of painted sheet metal

Kolejny pomiar wykonano dla parownika w chłodni 1, wykonanego z pomalowanej blachy. Na rysunku 10 przedstawiono jego termogram (wentylator wyłączony). Wyznaczona $T_{\text{średnia}}$ z odpromiennika (obszar Bx1 – rys. 10) (dla $\epsilon = 1$) wynosiła 11,0°C i taka wartość została przyjęta jako temperatura odbicia. Następnie na podstawie pomiaru termowizyjnego (porównanie obszarów Bx2 i Bx3 – rys. 10) wyznaczono współczynnik emisyjności pomalowanej blachy – ϵ równy 0,85.

Analogicznie postąpiono przy badaniach innych materiałów (produkty spożywcze m.in. owoce, warzywa; materiały budowlane; metale). W tabeli 2 przedstawiono wszystkie wyznaczone współczynniki dla danych warunków. Wartości współczynników emisyjności produktów i materiałów, podane w tabeli, zostały wykorzystane przy diagnostyce procesów produkcyjnych w przemyśle rolno-spożywczym.

Tabela 2. Współczynniki emisyjności wybranych materiałów badawczych
Emissivity coefficients of selected research materials

Lp.	Grupa materiałowa	Materiał badawczy	Temperatura [°C]	Ustalona emisyjność ε [-]
1	spożywcze	jabłko	6,9	0,97
2			14,2	0,97
3		szpinak	9,0	0,95
4			20,9	0,95
5		brokuł	7,7	0,95
6			9,1	0,95
7		kalafior	-23,3	0,95
8			11,0	0,95
9		pasta owocowa	47,7	0,95
10			97,3	0,95
11	budowlane	plastik	-5,5	0,94
12			17	0,94
13		ściana pomalowana	0,7	0,95
14			4,5	0,95
17		beton	-5,7	0,94
18			12,3	0,94
19	metale	stal	19,2	0,50
20			28,3	0,50
21		stal pomalowana	9,5	0,85
22			11,9	0,85
23		aluminium	26,8	0,08
24			42,6	0,08

W literaturze przedmiotu można odnaleźć opracowania, dotyczące emisyjności różnorodnych obiektów. Przykładową tabelę takich parametrów przedstawiono w artykule [Żurawski 2008] i wyniki tych pomiarów zaprezentowano w tabeli 3. Zamieszczone w tabeli 3 współczynniki emisyjności pokrywają się z zależnościami wyznaczonymi eksperymentalnie podczas badań, będących przedmiotem tej pracy, co stanowi dowód poprawności wykonania pomiarów.

Tabela 3. Wartość współczynników emisyjności [Żurawski 2008]
The value of emissivity coefficients [Żurawski 2008]

Material	Emisyjność termiczna	Material	Emisyjność termiczna
Asfalt	0,90 do 0,98	Materiał (czarny)	0,98
Beton	0,94	Ludzka skóra	0,98
Cement	0,96	Skóra	0,75 do 0,80
Piasek	0,90	Węgiel (proch)	0,96
Ziemia	0,92 do 0,96	Lakier	0,80 do 0,95
Woda	0,92 do 0,96	Lakier (matowy)	0,97
Lód	0,96 do 0,98	Guma (czarna)	0,94
Śnieg	0,83	Plastik	0,85 do 0,95
Szkło	0,90 do 0,95	Drewno	0,90
Ceramika	0,90 do 0,94	Papier	0,70 do 0,94
Marmur	0,94	Tlenek chromu	0,81
Tynk	0,80 do 0,90	Tlenek miedzi	0,78
Zaprawa murarska	0,89 do 0,91	Tlenek żelaza	0,78 do 0,82
Cegła	0,93 do 0,96	Tkaniny	0,90

PODSUMOWANIE

Termowizja jest coraz bardziej popularną techniką pomiarową ze względu na szybkość i prostotę wykonania analiz. Badania termowizyjne przeprowadzono za pomocą kamery termowizyjnej FLIR T1020 28° z detektorem 1024x768 pikseli, w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Do identyfikacji oraz pomiaru współczynnika emisyjności wykorzystano paski emisyjne (taśmę HB-250) oraz termometr stykowy. Pomiar emisyjności przeprowadzono metodą bezpośrednią. Materiały charakteryzowały się różną zdolnością do emitowania promieniowania podczerwonego, zależną m.in. od rodzaju powierzchni. Wypolerowana powierzchnia będzie miała najniższy współczynniki emisyjności, natomiast matowa najwyższy. Zatem, zwiększenie emisyjności uzyskuje się poprzez zmatowienie powierzchni lub jej pomalowanie. Wartość emisyjności zależy również od temperatury obiektu.

Ze względu na rodzaj badanych obiektów, opracowano metody pomiarów termowizyjnych w zakresie pomiarowym kamery termowizyjnej od -40°C do +150°C. Wyznaczone współczynniki emisyjności znacznie zależą od warunków środowiskowych, m.in. od temperatury obiektu oraz struktury powierzchni. Dlatego też, ich prawidłowe określenie jest konieczne do uzyskania jednoznacznych wyników badań termowizyjnych. Dokładność w dużym stopniu uzależniona jest od warunków otoczenia, niejednokrotnie powodujących zakłócenie toru pomiarowego.

Zastosowano badania termowizyjne do wyznaczenia współczynników emisyjności w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Omówiono analizy przeprowadzone w chłodni i mroźni, jako w środowiskach o najbardziej trudnych warunkach temperaturowych. W warunkach chłodniczych wyznaczono współczynnik emisyjności dla m.in. paneli plastikowych (0,94), PCV (0,95), blachy zabezpieczonej warstwą ochronną (0,95), betonu (0,93), drewna (0,94), pomalowanej blachy (0,85).

Stwierdzono wyraźne obniżenie temperatury wzdłuż pionowych krawędzi drzwi chłodni, (spowodowane wpływem zimnego powietrza z komory chłodniczej) wynikające z braku dostatecznej szczelności drzwi komory. Zidentyfikowano znaczną różnicę temperatur obiektów (pojemniki plastikowe z pastą owocową) znajdujących się w komorze. Wynika ona z różnego czasu przebywania w warunkach chłodniczych.

Przeprowadzone badania termowizyjne wraz z wyznaczonymi współczynnikami emisyjności różnych materiałów dają możliwości zrealizowania badań termowizyjnych dla różnych technologii produkcji. Jednocześnie mogą przyczynić do racjonalnego wykorzystania

energii w przemyśle rolno-spożywczym poprzez optymalizację procesów cieplnych / chłodniczych, a tym samym do zapewnienia bezpieczeństwa żywności w całym łańcuchu produkcyjnym.

PIŚMIENNICTWO

32. Basiura M. (2014). Zastosowanie kamery termowizyjnej w procesie badania prototypów urządzeń. *Nafta-Gaz*, 5, 320-324
33. Grymowicz M. (2016). Wpływ ustawień emisyjności w termometrze bezdotykowym na wyniki pomiaru temperatury, *Pomiary Automatyka Robotyka*, R.20 (2), 55-58
34. Kruczek T. (2016). Możliwości zastosowań techniki termowizyjnej w diagnostyce obiektów chłodniczych. *Chłodnictwo i Klimatyzacja*, 4, 72-76
35. Kruczek T. (2009). Wyznaczanie radiacyjnej temperatury otoczenia przy pomiarach termowizyjnych w otwartej przestrzeni. *Pomiary Automatyka Kontrola*, 11, 882-8
36. Piwińska M., Zaremba R. (2015). Monitorowanie i kontrola temperatury w przemyśle spożywczym z wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego w zakresie podczerwieni. *Artykuły analityczno – przeglądowe*, 1, 99-105
37. Rochatka T., Bieńczak K. (2009). Termowizja w identyfikacji eksploatacyjnych uszkodzeń układów termoizolacyjnych do transportu żywności. *Matrol*, 11c, 170-175
38. Szmolke N. (2015). Diagnostyka obiektów z wykorzystaniem kamery termowizyjnej. *Czasopismo Inżynierii Lądowej. Środowiska i Architektury*, 62, 469-476
39. Wiśniewski T. (2007). Zastosowanie termografii w podczerwieni w chłodnictwie i klimatyzacji. *Chłodnictwo i Klimatyzacja*, 3, 56-61
40. Żurawski J. (2008). Termowizja jako weryfikacja jakości prac izolacyjnych. *Izolacje*, 13 (11-12), 36-39

IZOMERY TRANS KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W DIECIE CZŁOWIEKA I ICH WPLYW NA ZDROWIE

Halina Makala

Institut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego,
Zakład Technologii Mięsa i Tłuszczu,
ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa
halina.makala@ibprs.pl

Streszczenie

Celem opracowania jest analiza źródeł, wielkości spożycia i roli izomerów trans kwasów tłuszczowych (TFAs – Trans fatty acids) pochodzących z produktów spożywczych oraz ich wpływu na zdrowie człowieka, na podstawie danych literaturowych. Omówiono powstawanie naturalnych i sztucznych izomerów trans kwasów tłuszczowych. Podano wielkość spożycia i źródła w diecie człowieka oraz działania podejmowane na rzecz ograniczenia ich ilości w diecie.

Słowa kluczowe: izomery trans kwasów tłuszczowych, źródła w diecie, wielkość spożycia, wpływ na zdrowie człowieka

TRANS FATTY ACIDS ISOMERS IN THE DIET AND THEIR EFFECT ON HUMAN HEALTH

Summary

The aim of the study is to analyze the sources, amount of consumption and the role of trans fatty acids (TFA) isomers from food products and their impact on human health based on literature data. The formation of natural and artificial of TFAs isomers is discussed. The amount of consumption and sources in the human diet are given as well as actions taken to limit their amount in the diet.

Keywords: trans fatty acid isomers, dietary sources, consumption, impact on human health

WPROWADZENIE

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad składem i wartością odżywczą diety człowieka. Mają one na celu ustalenie związków między żywieniem a występowaniem schorzeń dietozależnych, wynikających z nieprawidłowych nawyków żywieniowych i wypracowanie skutecznego programu żywieniowego.

Na wartość żywieniową produktów spożywczych istotny wpływ ma między innymi rodzaj zawartych w nich kwasów tłuszczowych, ich budowa, tj. długość łańcucha, obecność wiązań nienasyconych, ich liczba, położenie jak również konfiguracja, czyli tzw. izomeria położenia. Spożycie jednonienasyconych (MUFA, *monounsaturated fatty acids*) i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA, *polyunsaturated fatty acids*), tak zwanych WNKT ma pozytywny wpływ na zdrowie człowieka. Bioaktywne związki, zwłaszcza niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT) rodziny n-3, mogą pomagać w zapobieganiu występowania wielu chorób o przewlekłym przebiegu, wśród których wymienia się choroby układu krążenia, cukrzycę typu 2, nowotwory, a ostatnio również choroby psychiczne, takie jak: depresja, otępienie, zespół nadpobudliwości psychoruchowej oraz m.in. reumatoidalne zapalenie stawów i astmę [Olmedilla-Alonso i in. 2013; Kubiński i in. 2014].

Nasycone kwasy tłuszczowe (SFA, *saturated fatty acids*), które nie posiadają wiązań podwójnych, spożywane są najczęściej wraz z produktami pochodzenia zwierzęcego, takimi jak tłuste mięsa i tłuste przetwory mięsne, tłuszcze zwierzęce oraz z wyrobami takimi jak produkty głęboko smażone, wyroby cukiernicze, margaryny twarde, krakersy, zawierającymi tłuszcze utwardzone [Karbowska, Kochan 2011; Niedźwiecka i in. 2013; Dybkowska 2015].

Izomerom *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych żywieniowcy, dietetycy i naukowcy poświęcają w ostatnich latach bardzo dużo uwagi ze względu na ich niekorzystne oddziaływanie na organizm człowieka. Źródłem naturalnych KT izomerii *trans* jest mleko oraz mięso przeżuwaczy. Naturalne izomery *trans*, głównie *cis*-9, *trans*-10, *trans*-11 C18:2 powstają w żywcu przy udziale enzymów bakteryjnych w reakcji uwodorowania kwasów α -linolowego i linolowego. Metabolitami pośrednimi tych przemian jest kwas wakcenyowy (*trans*-11, C18:1), kwas oktadekanowy (*trans*-10, C18:1) oraz skoniugowany kwas linolowy (CLA, *cis*-9, *trans*-11 C18:2). Z kwasu wakcenyowego w gruczole mlekowym powstaje CLA, w wyniku działania *delta* 9-desaturazy steroilo-CoA. Spożycie naturalnych TFA nie przekracza 2 g dziennie, co odpowiada ok. 1% energii i wynosi od 1 do 8% wszystkich przyjmowanych z dietą kwasów tłuszczowych [Craig-Schmidt 2006; Cichosz, Cieczot 2012; Dasiewicz, Chmiel 2016].

W związku ze zwiększeniem wykorzystania w produkcji żywności tłuszczów zawierających izomery *trans* pochodzenia przemysłowego zwrócono uwagę na tę grupę kwasów tłuszczowych. Ze względu na to, że są one zawarte w różnych grupach produktów spożywczych istotnie wzrosło ich spożycie. Izomery *trans* kwasów tłuszczowych, określane również jako sztuczne, powstają przede wszystkim jako niekorzystny efekt uboczny procesów

przemysłowego utwardzania, przez częściowe uwodornienie olejów roślinnych lub rybnych. W wyniku tego płynne oleje są przekształcane w tłuszcze półstałe. Zawartość izomerów TFA w produktach jest uwarunkowana sposobem utwardzania tłuszczów w procesach produkcyjnych. Częściowo utwardzony olej może zawierać 10-60% tych izomerów, najczęściej jest to 25-45%. Ich częste i regularne spożycie ma niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka [Tarrago-Trani i in. 2006; Cichosz, Czeczot 2012; Niedźwiecka i in. 2013; Dybkowska 2015; Jarosz 2019].

W zależności od nawyków żywieniowych w poszczególnych krajach Europy izomery trans kwasów tłuszczowych pochodzące od przeżuwaczy stanowią od 0,3% do 0,8% dziennej wartości energetycznej spożywanych pokarmów [Komisja Europejska 2015]. Wysokie spożycie izomerów TFA, szczególnie pochodzenia przemysłowego, jest jednym z wielu czynników ryzyka wpływających na rozwój choroby niedokrwiennej serca. Według szacunków choroba ta prowadzi do około 660 tysięcy zgonów rocznie w UE, tj. odpowiada za około 14% całkowitej umieralności. Dlatego też bardzo istotne jest ograniczenie spożycia izomerów trans kwasów tłuszczowych produkowanych przemysłowo.

Celem opracowania była analiza źródeł, wielkości spożycia oraz roli izomerów trans kwasów tłuszczowych pochodzących z produktów spożywczych i ich wpływ na zdrowie człowieka na podstawie danych literaturowych.

POWSTAWANIE NATURALNYCH I SZTUCZNYCH IZOMERÓW TFA

Niemal wszystkie występujące w naturze nienasycone kwasy tłuszczowe mają wiązania podwójne w konfiguracji *cis*. W niektórych nienasyconych kwasach tłuszczowych wiązanie podwójne jest w konfiguracji *trans* i kwasy zawierające przynajmniej jedno takie wiązanie (niezależnie od liczby wiązań *cis*) są określane jako *trans*-kwasy tłuszczowe (TFA). Odrębną grupę stanowią sprzężone kwasy tłuszczowe, w których wiązania podwójne przedzielone są jednym wiązaniem pojedynczym, np. kwas żwaczowy – tzw. sprzężony kwas linolowy (CLA, *cis*-9 *trans*-11 C18:2), jednak ich działanie biologiczne różni się od tego opisywanego dla TFA [Kochan i in. 2010].

Nienasycone kwasy tłuszczowe w konfiguracji *trans*, zarówno te pochodzące z przetwórstwa spożywczego jak i te występujące naturalnie w mięsie i mleku przeżuwaczy, mają inne znaczenie biologiczne niż w konfiguracji *cis* [Dąbkowska 2019]. Konsekwencją różnic w strukturze przestrzennej izomerów *cis* i *trans* jest różna temperatura topnienia. Izomery *trans* mają wyższą temperaturę topnienia niż ich odpowiedniki *cis* [Cichosz, Czeczot 2010].

Izomery trans kwasów tłuszczowych powstają w procesie biohydrogenacji, który zachodzi w obecności flory bakteryjnej saprofitującej w żołądku przeżuwaczy lub w wyniku przemysłowego procesu utwardzania olejów roślinnych i rybich. W żołądku przeżuwaczy powstają głównie dwa izomery TFA: kwas C18:2 *cis-9, trans-11* i C18:2 *trans-10, cis-12*. Ich prekursorem jest kwas linolowy (C18:2 *cis-9, cis-12*). Ta grupa związków określana jest mianem sprzężonych dienów kwasu linolowego (CLA). Mogą one być dalej przekształcane przez drobnoustroje do kwasów jednonienasyconych: wakcenowego (C18:1 *trans-11*) i kwasu *trans-10* oktadekenowego (C18:1 *trans-10*). Na każdym z wymienionych etapów produkty reakcji mogą być metabolizowane przez komórki tkanki tłuszczowej i mięśniowej zwierzęcia [Martin i in. 2007, Jamioł-Milc i in. 2010].

Izomer C18:2 *cis-9,trans-11*, stanowiący od 60% do 90% wszystkich izomerów wykrytych w wołowinie, posiada właściwości przeciwnowotworowe i przeciwmiażdżycowe, a izomer C18:2 *trans-10, cis-12* zapobiega otyłości. Dodatkowo w gruczole mlekowym z kwasu wakcenowego pod wpływem $\Delta 9$ -desaturazy stearoilo-CoA powstaje naturalny endogeny CLA. Zarówno VA, jak i CLA znajdują się następnie w mleku. W zależności od paszy stosowanej do karmienia zwierząt, zmienia się ilość *trans*-kwasów tłuszczowych zawartych w mięsie i produktach mlecznych [Kochan i in. 2010; Cichosz, Czeczot 2012; Florek, Drozd 2013].

Ogólna zawartość CLA w mięśniu lędźwiowym większym (*musculus psoas major*) dorosłych osobników jelenia iberyjskiego wynosi przeciętnie 0,39% ogółu kwasów tłuszczowych. Głównym izomerem CLA (u obu płci) jest kwas żwaczowy, stanowiący blisko 66,4% ogólnej ilości CLA, następnie 18:2 *trans-11, cis-13*, którego udział wynosi 7,1% i izomer 18:2 *trans-7, cis-9*, o udziale 6,2%. Pozostałe izomery nie przekraczają poziomu 5% ogólnej ilości CLA [Quaresma i in. 2012; Florek, Drozd 2013].

W maśle znajdują się naturalne izomery trans, takie jak kwas wakcenowy i skoniugowany kwas linolowy CLA o bardzo wysokiej aktywności antyoksydacyjnej. Izomery te wykazują działanie biologicznie korzystne dla zdrowia człowieka [Paszczyk i in. 2009]. Kwas wakcenowy stanowi 60-70% kwasów *trans* w mleku i mięsie wołowym. Żegarska i in. (2006) wykazali, iż zawartość izomerów trans w tłuszczu mlekowym pochodzącym z okresu żywienia oborowego uzależniona była od pory roku i sposobu żywienia. Według badań tych autorów łączna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 w tłuszczu mlekowym pochodzącym z okresu zimy mieściła się w przedziale od 1,26% do 1,84%. Wyższe zawartości tych izomerów stwierdzono w tłuszczu mlekowym pochodzącym z lata, od 3,57% do 5,37% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych.

W badaniach przeprowadzonych przez Paszczyk (2014) wśród oznaczonych izomerów *trans* w tłuszczu wydzielonym z serów twarogowych tłustych dostępnych na rynku, największy udział stanowiły izomery *trans* kwasu C18:1. W tej grupie izomerów zidentyfikowano izomery: *trans* 6–9, izomery *trans* 10+11, izomer *trans* 12 oraz izomer *trans* 16 C18:1. Sumaryczna zawartość tej grupy izomerów w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych kształtowała się w przedziale od 1,66% do 2,31%. W największej ilości, tak jak w tłuszczu mlekowym występowały izomery *trans* 10+11, które stanowiły od 0,87% do 1,70% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Przy całkowitym uwodornieniu nie powstaną izomery kwasów tłuszczowych. Izomery *trans* kwasów tłuszczowych powstają w wyniku przemysłowego niecałkowitego, częściowego uwodornienia (utwardzenia) olejów roślinnych. Takie rozróżnienie stosowane jest też w legislacji i znakowaniu. Źródłem TFA są procesy technologiczne takie jak uwodornienie i rafinacja, którym poddawane są oleje roślinne, bogate w nienasycone kwasy tłuszczowe. Utwardzone tłuszcze spożywcze wolniej ulegają utlenieniu i mogą być dłużej używane do wielokrotnego smażenia, a wypieki sporządzone na bazie utwardzonego tłuszczu mają dłuższy okres przydatności do spożycia oraz większą objętość, lepszą porowatość i delikatniejszą strukturę. Z powodu tych cech bogate w TFA i SFA tłuszcze utwardzone są dziś powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym. Wykorzystywane są do produkcji tłuszczów cukierniczych, smaźalniczych i twardych margaryn [Paszczyk i in. 2007; Kochan i in. 2010]. Margaryny aktualnie dostępne na rynku nie są „bogate w izomery *trans*”, zaś miękkie margaryny „kubkowe” nie mają ich praktycznie wcale [Materiały konferencyjne, Raport z badań ZT Kruszwica, 2019]. Margaryny twarde, przebadane przez Instytut Żywności i Żywienia, średnio zawierały 1,92 g/100 g izomerów *trans* (więcej niż margaryny miękkie – kubkowe). Jednak ich zawartość w poszczególnych próbkach margaryn twardych była bardzo zróżnicowana (od 0,02 do 8,49 g/100 g). Dlatego należy czytać etykiety produktów i wybierać tylko takie produkty, które nie zostały wyprodukowane na bazie częściowo utwardzonych olejów roślinnych [Jarosz 2019].

Olej utwardzony, lub jego frakcje, jest szczególnie często używany w produkcji słodczy, wyrobów ciastkarskich, słonych przekąsek i chipsów. W niektórych produktach spożywczych, zawierających częściowo utwardzone tłuszcze roślinne, kwasy *trans* mogą stanowić ponad 40% wszystkich kwasów tłuszczowych. Specjaliści odradzają spożywanie produktów zawierających tłuszcze częściowo utwardzone, bogate w TFA, ze względu na ich negatywny wpływ na zdrowie. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) apeluje do rządów krajów świata o wyeliminowanie przemysłowo wytwarzanych tłuszczów *trans* z obiegu [Wassell, Young

2007; WHO 2018; Raport WWF 2019].

Kwasy tłuszczowe typu *trans* powstają także podczas procesu dezodoryzacji (jednego z etapów procesu rafinacji) olejów zawierających dużą ilość PUFA oraz ogrzewania olejów do zbyt wysokich temperatur (>200°C). Na ilość powstających izomerów *trans* tłuszczów nienasyconych ma wpływ czas ogrzewania. Po 2 godzinach ogrzewania powstaje około 5%, a po 12 godzinach - 25% izomerów *trans* kwasów n-3 [Mozaffarian i in. 2006; EFSA 2010; Niedźwiecka i in. 2013].

Zawartość izomerów *trans* w wyrobach ciastkarskich i cukierniczych, dostępnych na polskim rynku, jest bardzo zróżnicowana i kształtuje się w przedziale od 0% do nawet ponad 50% ogólnego składu kwasów tłuszczowych [Świdorski i in. 2006; Paszczyk i in. 2007; Ratusz, Wirkowska 2008]. Paszczyk i in. (2006) w na podstawie badań rynkowych ciast wykazali, że izomery kwasu C18:2 (*cis,trans* i *trans,cis*) obecne były w tłuszczu wszystkich badanych wyrobów. Siedemnaście z dwudziestu badanych ciast charakteryzowało się bardzo małą sumaryczną zawartością tych izomerów, kształtującą się w przedziale od 0,07% do 0,91%. W trzech pozostałych ocenianych produktach zawartość izomerów *trans* kwasu C18:2 była wyższa i mieściła się w przedziale od 1,06% do 1,17% ogólnego składu kwasów tłuszczowych. Badania wyrobów cukierniczych i chipsów ziemniaczanych przeprowadzone przez Ratusz i Wirkowską (2008) wykazały, że udział izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych w tłuszczu był zróżnicowany w zależności od rodzaju wyrobów. Kształtował się na poziomie od 0,1% do 12,1% w wyrobach ciastkarskich oraz od 1,1% do 1,8% w chipsach ziemniaczanych. Autorki stwierdziły, że duże zróżnicowanie udziału izomerów *trans* w poszczególnych wyrobach może świadczyć o coraz powszechniejszym eliminowaniu tłuszczów częściowo uwodornionych (o wysokim udziale izomerów *trans*) ze względu na chęć podniesienia wartości żywieniowej produktu.

SPOŻYCIE IZOMERÓW TRANS KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Zawartość TFA izomerów w mięsie i mleku przeżuwaczy kształtuje się na poziomie 1-11% całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych. W badaniach przeprowadzonych w 14 państwach europejskich stwierdzono, że w tłuszczu mleka różnych gatunków zwierząt zawartość TFA izomerów kształtowała się na zbliżonym poziomie, w zakresie od 3,9% do 5,2%. W produktach mleczarskich, takich jak masło, ich zawartość wahała się od 4,0% do 6,1%, w przypadku serów – 3,6-5,7% wszystkich kwasów tłuszczowych. Zawartość izomerów TFA w mięsie jest zależna od jego gatunku. Najmniejszą odnotowano w wieprzowinie (0,2-2,2%) i mięsie kurcząt 0,2-1,7%, wyższą w wołowinie (2,8-9,5%).

W wędlinach mieściła się w zakresie od 0,3% do 5,3% wszystkich kwasów tłuszczowych [Achremowicz, Korus 2007]. Inni autorzy podają, iż zawartość izomerów TFA w mięsie przeżuwaczy (cielęcina, wołowina, jagnięcina) waha się od 0,2% do 10%, natomiast w mleku i jego przetworach wynosi 3-7% [Angel 2004; Cichosz, Czeczot 2012].

Spożywane przez człowieka izomery trans kwasów tłuszczowych pochodzą głównie z przemysłowo utwardzonych olejów roślinnych, wchodzących w skład wielu produktów spożywczych. Przeciętne spożycie przemysłowych kwasów tłuszczowych typu *trans* kształtuje się w UK na poziomie 2-3% kaloryczności dobowej, przy czym głównymi ich źródłami są produkty głęboko smażone, wyroby cukiernicze, margaryny i krakersy. Ocenia się, że spożycie izomerów TFA w Europie wynosi 1,2-6,7 g dziennie, co odpowiada 0,5-2,1% energii [Niedźwiecka i in. 2013]. W krajach, w których zawartość izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w produktach spożywczych jest wyższa, m.in. w Polsce, można ułożyć rację pokarmową zawierającą niemal 40 g izomerów TFA pochodzących z utwardzonych tłuszczów roślinnych. Średnie spożycie izomerów TFA w Polsce wynosi 2,8-6,9 g dziennie [Mozaffarian i in. 2006; Karbowska, Kochan 2011; Niedźwiecka i in. 2013].

Zaleca się, aby ilość izomerów trans kwasów tłuszczowych w diecie nie przekraczała 1% dobowego zapotrzebowania organizmu na energię, czyli 2 g w diecie 2000 kcal dziennie [Jarosz 2019].

Zawartość izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w produktach dostępnych na polskim rynku jest wysoka, zwłaszcza w porównaniu z innymi państwami. Stosunkowo dużo, 12%-35%, zawierały ich frytki. Ogrzewany w kuchence mikrofalowej popcorn zawierał 27%-34% izomerów *trans*, natomiast zupy i sosy instant poniżej 10%. W herbatnikach i innych ciastkach stwierdzono od <1% do 28% izomerów *trans*, w croissantach maksymalna zawartość kształtowała się na poziomie 15%, a w ciastach drożdżowych 32%. Stosunkowo niewielką ilość stwierdzono w pizzy – od ok. 1% do 5% [Achremowicz, Korus, 2007, Niedźwiecka i in. 2013].

W badaniu dotyczącym poznania zwyczajów żywieniowych związanych ze spożyciem produktów zawierających dużą ilość kwasów tłuszczowych typu *trans* przeprowadzonym przez Niedźwiecką i in. (2013) wykazano, iż najczęściej wybieranym przez badanych produktem tłuszczowym do smarowania pieczywa była margaryna kubkowa. Chętnie spożywane były też słodczyce i wyroby cukiernicze oraz produkty typu *fast food*. O ile słodczyce i wyroby cukiernicze spożywane były często, o tyle produkty z grupy *fast food* i chipsy – zdecydowanie rzadziej. Produkty *fast food* najchętniej jadały osoby młode i w średnim wieku oraz studenci i uczniowie. Jest to niepokojące, ponieważ izomery TFA

w produktach takich jak *fast food*, biszkopty i wafle mogą stanowić nawet ponad 30% wszystkich kwasów tłuszczowych. Podobne wyniki uzyskano, badając zwyczaje żywieniowe kobiet z nadwagą i otyłych. Najbardziej preferowanymi przez nie produktami były słodycze (29%), frytki (22%) oraz chipsy (17%) [Niedźwiecka i in. 2013]. W badaniu przeprowadzonym przez Pieszko-Klejnowską i in. (2007) stwierdzono, że słodycze codziennie pojawiały się w diecie 52,1% gimnazjalistów ze wsi i 60,4% z miasta. W badaniu tym wykazano, że 10,4% respondentów ze wsi i 3,1% z miasta, jadało codziennie produkty typu *fast food*, jednak, co pocieszające, aż 84% ogółu badanych, jadała je rzadko lub wcale.

WPLYW IZOMERÓW TRANS KWASÓW TŁUSZCZOWYCH NA ZDROWIE CZŁOWIEKA

Kwasy tłuszczowe jedno- i wielonienasycone charakteryzuje korzystne oddziaływanie prozdrowotne na organizm człowieka. Wyraża się ono zdolnością zapobiegania rozwojowi szeregu schorzeń cywilizacyjnych tj. otyłości, chorób układu krążenia, nowotworowych, a także upośledzenia funkcji układu odpornościowego. Spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych i kwasów w konfiguracji *trans* natomiast postrzegane jest jako czynnik ryzyka zdrowotnego [Ascherio 2006; Wang i in. 2012; Simopoulos 2016, Jarosz 2019].

Kwasy tłuszczowe *trans* mogą być przenoszone z ustroju matki do płodu zwierząt i ludzi. Są wbudowywane w triacyloglicerole, a także fosfolipidy błon komórkowych. Ich obecność w miejscu naturalnych kwasów w formie *cis* jest poważnym zagrożeniem w przemianach metabolicznych. Izomery *trans* podnoszą poziom frakcji cholesterolu LDL, obniżają poziom pożytecznej frakcji cholesterolu HDL, przyczyniają się do powstawania nowotworów poprzez zmiany w funkcjonowaniu błon komórkowych. Tłuszcze *trans* zwiększają również stężenie triglicerydów we krwi w porównaniu z przyjmowaniem innych tłuszczów, zwiększają poziom lipoprotein Lp (a), mogą dodatkowo zwiększać ryzyko rozwoju zespołu metabolicznego [Kim i in. 2009; Kolahdooz i in. 2010; Dasiewicz, Chmiel 2016; Dąbkowska, 2019].

Kwasy tłuszczowe o konfiguracji *trans* są jednym z istotnych czynników dietetycznych odpowiedzialnych za wzrost ryzyka chorób układu sercowo-naczyniowego. Zastąpienie nasyconych kwasów tłuszczowych (C12:0 – C16:0) przez *trans* kwasy tłuszczowe zwiększa ryzyko wystąpienia choroby wieńcowej, gdyż powoduje zwiększenie proporcji cholesterolu całkowitego do cholesterolu HDL, uznawanego za najsilniejszy wskaźnik ryzyka zgonu na chorobę niedokrwienną serca [Jamioł-Milc i in. 2010; Kochan i in. 2010; Dybkowska, 2015]. Potwierdzają to długotrwałe badania na setkach tysięcy osób, które wykazały związek

między objawami niedotlenienia serca spowodowanego zwężeniem naczyń krwionośnych a wysoką zawartością w diecie kwasów tłuszczowych *trans* [Achremowicz, Korus 2007; Jamioł-Milc i in. 2010; Rizos i in. 2012; Dybkowska 2015].

W krajach rozwiniętych trans kwasy tłuszczowe są jedną z istotnych przyczyn otyłości. Wykazano również, że spożywanie dużych ilości utwardzonych kwasów tłuszczowych zwiększa ryzyko wystąpienia cukrzycy typu 2 (B), wywołanej nadmiernym spożyciem margaryn twardych, słodczy, płatków śniadaniowych i sosów do sałatek. Tłuszcze te są zdecydowanie bardziej szkodliwe dla zdrowia niż nasycone kwasy tłuszczowe pochodzenia zwierzęcego. Zaleca się, by poziom spożycia nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie był możliwie jak najniższy [Achremowicz, Korus 2007].

Duże spożycie TFA jest także związane z narastaniem stresu oksydacyjnego, co może skutkować zainicjowaniem lub przyspieszonym przebiegiem wielu schorzeń, a wśród nich: procesów zapalnych, nowotworów piersi, okrężnicy i prostaty. Nienasycone kwasy tłuszczowe konfiguracji *trans* wywierają także niekorzystny wpływ na układ immunologiczny organizmu. Z uwagi na powyższe fakty wielu autorów próbuje badać oddziaływanie TFA na funkcje ustroju człowieka w okresie życia płodowego i określić jego ewentualne skutki dla dalszego rozwoju. Ze względu na to szkodliwe oddziaływanie, szczególnie istotne jest jednoznaczne określenie wpływu TFA na przebieg ciąży, wzrost i rozwój płodu, a w konsekwencji na stan zdrowia w życiu dorosłym [Jamioł-Milc i in. 2010]. U ciężarnych zaburzają one rozwój płodu i zmniejszają stopień wysycenia jego tkanek przez NNKT. Duże spożycie trans kwasów tłuszczowych wiązało się także ze wzrostem insulinooporności, podczas gdy wysokie spożycie kwasów nasyconych bądź jednonienasyconych nie dawało takiego efektu [Niedźwiecka i in. 2013].

Spożycie zaledwie 5g trans kwasów tłuszczowych dziennie powoduje wzrost ryzyka choroby niedokrwiennej serca o 25%. TFA wywołują niekorzystne zmiany stężenia lipidów i lipoprotein we krwi – podnoszą stężenie cholesterolu LDL, obniżają stężenie cholesterolu HDL i zwiększają stosunek całkowitego cholesterolu do cholesterolu HDL. Powodują też wzrost stężenia biomarkerów stanu zapalnego (np. białko C-reaktywne) we krwi, pogarszają funkcję nabłonka, obniżają wrażliwość na insulinę oraz stopień jej wydzielania [Niedźwiecka i in. 2013].

Badania epidemiologiczne określające zależność pomiędzy spożywaniem izomerów *trans* kwasów tłuszczowych a chorobą wieńcową są silnym dowodem na potrzebę zredukowania ich spożycia. Największy związek pomiędzy pobraniem *trans* kwasów tłuszczowych a chorobami układu wieńcowego mają *trans* kwasy tłuszczowe pochodzące z tłuszczy

roślinnych. Kwasy tłuszczowe typu *trans* pochodzące z tłuszczu zwierzęcego różnią się od tych pochodzenia roślinnego udziałem kwasu wakcenenowego i CLA. Wraz ze wzrostem spożycia kwasów tłuszczowych *trans* progresywnie wzrasta ryzyko wystąpienia choroby wieńcowej [Janeczek, Kupczyński 2006].

Amerykańskie Stowarzyszenie Dietetyczne uznało sprzężony kwas linolowy za jeden z czynników wpływających na funkcjonalne właściwości produktów z jagnięciny, wołowiny i mleka. Stwierdzono m.in. jego działanie przeciwnowotworowe, przeciwmiażdżycowe i przeciwcukrzycowe. Według Cichosz i Czeczot obecne w produktach mleczarskich oraz w mięsie i tłuszczu przeżuwaczy naturalne izomery *trans* kwasów tłuszczowych, nie mogą być utożsamiane ze sztucznymi izomerami *trans* obecnymi w częściowo utwardzanych olejach roślinnych oraz w żywności tzw. wygodnej. Ich spożycie nie powinno być ograniczane, a wręcz przeciwnie, zalecane dla wszystkich konsumentów bez względu na wiek i stan zdrowia [Cichosz, Czeczot 2012]. Jednak TFA pochodzenia naturalnego, na przykład znajdujące się w produktach mlecznych, spożywane w dużych ilościach (około 13 g dziennie) wywołują, podobnie jak *trans*-kwasy tłuszczowe uzyskiwane przemysłowo, niekorzystne zmiany stężenia poszczególnych frakcji lipidów we krwi [Motard-Belanger i in. 2008]. W prawidłowo zbilansowanej diecie produkty mleczne, ze względu na małą zawartość TFA, nie dostarczają tak dużych ilości *trans*-kwasów tłuszczowych. W badaniach żywieniowych wykazano, że codzienne spożywanie produktów mlecznych zawierających do 5 g TFA nie miało wpływu na stężenie cholesterolu całkowitego, LDL i HDL [Karbowska, Kochan 2011].

Według Cichosz i Czeczot największym zagrożeniem zdrowotnym jest nadmierna ilość sztucznych izomerów *trans* KT powstających w tłuszczach smaźalniczych, a także w wyniku przemysłowego uwodornienia olejów roślinnych obecnych w większości produktów spożywczych t.j. słodczyce, wyroby ciastkarskie i garmażeryjne, frytki, koncentraty spożywcze, tzw. fast food [Cichosz, Czeczot 2012]. Także Achremowicz i Korus zwracają uwagę, że zagrożenie dla zdrowia stanowią głównie kwasy tłuszczowe *trans*, które powstają w wyniku przemysłowego przetwarzania żywności (industrially produced *trans* fatty acids – IP-TFA), natomiast te, które znajdują się „naturalnie” w żywności nie sprzyjają powstawaniu chorób serca lub wykazują nawet pewne ochronne działanie na organizm [Achremowicz, Korus 2007].

Inni autorzy podają natomiast, iż niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka przypisywany jest zarówno izomerom *trans* kwasów tłuszczowych pochodzącym z przemysłowego utwardzania tłuszczów, jak również naturalnym, pochodzącym od przeżuwaczy pochodzenia mlecznego i z mięsa zwierząt przeżuwających [Jamioł-Milc i in.

2010; Kochan i in. 2010; Dybkowska 2015, Jarosz 2019].

Zgodnie z aktualnymi przepisami prawa europejskiego i polskiego, informowanie o zawartości izomerów trans na etykiecie produktu nie jest wymagane. Producenci mogą stosować oświadczenia żywieniowe „nie zawiera tłuszczów nasyconych” i „niska zawartość tłuszczów nasyconych”, które odnoszą się do sumy kwasów tłuszczowych nasyconych i izomerów trans. Mogą być wskazówką dla konsumenta, że dany produkt nie zawiera bądź zawiera małe ilości izomerów trans. Warto również zwracać uwagę na stopień uwodornienia (utwardzenia) użytych do produkcji olejów i tłuszczów. Informacja ta jest umieszczana na opakowaniach produktów obligatoryjnie. Tam, gdzie użyto częściowo uwodornionych olejów roślinnych można spodziewać się obecności szkodliwych izomerów trans [Jarosz 2019].

DZIAŁANIA NA RZECZ OGRANICZENIA SPOŻYCIA IZOMERÓW TRANS W DIECIE CZŁOWIEKA

15 maja 2018 r. Światowa Organizacja Zdrowia wezwała do wyeliminowania z globalnego łańcucha dostaw żywności, izomerów trans kwasów tłuszczowych produkowanych przemysłowo. Na podstawie przeglądu dostępnych dowodów naukowych Urząd EFSA stwierdził, że zgodnie z najnowszymi zaleceniami krajowymi i międzynarodowymi spożycie izomerów trans kwasów tłuszczowych powinno być jak najniższe [EFSA 2018]. W związku z tym dodawanie ich do żywności lub zastosowanie w produkcji żywności powinno być dozwolone wyłącznie na warunkach określonych w tym załączniku, w świetle obecnego stanu wiedzy naukowej i technicznej [Rozporządzenie Komisji (UE) 2019/649]. Ustalono, iż zawartość izomerów trans kwasów tłuszczowych, innych niż izomery trans kwasów tłuszczowych naturalnie występujące w tłuszczu pochodzenia zwierzęcego, w żywności przeznaczony dla konsumenta finalnego i w żywności przeznaczony do dostarczania na potrzeby handlu detalicznego nie powinna przekraczać zawartości 2 g na 100 g tłuszczu. „Podmioty działające na rynku spożywczym zaopatrujące inne podmioty działające na rynku spożywczym w żywność nieprzeznaczoną dla konsumenta finalnego lub nieprzeznaczoną do dostarczania na potrzeby handlu detalicznego zobowiązane są zapewnić, by zaopatrywane podmioty działające na rynku spożywczym otrzymywały informacje na temat ilości izomerów trans kwasów tłuszczowych, innych niż izomery trans kwasów tłuszczowych naturalnie występujące w tłuszczu pochodzenia zwierzęcego, jeżeli ilość ta przekracza 2 g na 100 g tłuszczu”. Rozporządzenie obowiązywać będzie od 2 kwietnia 2021 roku i dla wielu produktów żywnościowych może oznaczać wycofanie

z polskiego rynku lub zmianę ich składu. [Rozporządzenie Komisji (UE) 2019/649].

Przykładem działań na rzecz zmniejszenia spożycia kwasów tłuszczowych trans podejmowanych przez polskie instytucje jest elektroniczna baza zawartości izomerów trans w produktach spożywczych dostępna na stronie internetowej Instytutu Żywności i Żywienia w Warszawie (IŻŻ). Utworzenie e-bazy było sfinansowane ze środków Narodowego Programu Zdrowia na lata 2016-2020 we współpracy z Ministerstwem Zdrowia [www.izomery.izz.waw.pl]. Kolejna inicjatywa IŻŻ w Warszawie „Poznaj się na tłuszczach” to kampania, której celem jest edukacja na temat tego czym są tłuszcze, czym różnią się poszczególne kwasy tłuszczowe oraz jaki mają wpływ na zdrowie człowieka [poznajsiematluszczach.pl].

Ważne są również kampanie społeczne i edukacja społeczeństwa o konsekwencjach diety bogatej w TFA. Takie zmiany umożliwią konsumentom świadomy wybór produktów i możliwości zastosowania się do maksymalnego ograniczania tych związków w diecie człowieka. Działania takie mogą przynieść pozytywne skutki zdrowotne i znacznie obniżyć ryzyko wystąpienia zapadalności na choroby układu krążenia i związanej z tym śmiertelności [Dąbkowska, 2019].

PODSUMOWANIE

Nienasycone kwasy tłuszczowe w konfiguracji trans, tak pochodzące z przetwórstwa spożywczego jak występujące naturalnie w mięsie i mleku przeżuwaczy, mają inne znaczenie biologiczne i zdrowotne niż w konfiguracji cis.

Ze względu na negatywne skutki zdrowotne nadmiernego spożycia izomerów trans kwasów tłuszczowych celowe jest prowadzenie edukacji żywieniowej uświadamiającej konsumentom znaczenie spożywania odpowiedniej ilości i jakości tłuszczów w diecie oraz zagrożeń zdrowotnych wynikających z błędów dietetycznych, szczególnie wśród młodzieży.

Celowym wydaje się rozważenie potrzeby zobligowania producentów wyrobów, które zawierają w swoim składzie izomery trans kwasów tłuszczowych, do zamieszczania informacji na temat zawartości tych kwasów na opakowaniu produktu. Pozwoli to konsumentom na świadomy i zgodny z przekonaniem wybór produktów spożywczych włączanych do codziennej diety.

PIŚMIENNICTWO

1. Achremowicz B., Korus J. (2007). Potrzeba regulacji zawartości izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3 (52), 5-14
2. Angel A. (2004). The role of conjugated linoleic acid in human health. Preface. *Am. J. Clin. Nutr. Suppl.*, 6, 131-135
3. Ascherio A. (2006). Trans fatty acids and blood lipids. *Atherosclerosis, Suppl.* 7, 25-27
4. Balas J. (2005). Kwasy tłuszczowe w rynkowych produktach spożywczych – oleje margaryny, masło, tłuszcze mieszane, majonezy. *Postępy Fitoterapii*, 3-4, 109-114
5. Brouwer I.A., Wanders A.J, Katan M.B. (2010). Effect of animal and industrial trans fatty acids on HDL and LDL cholesterol levels in humans – a quantitative review. *PLoS One*, 5 (3), e9434
6. Cichosz G., Czeczot H. (2012). Kwasy tłuszczowe izomerii *trans* w diecie człowieka. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLV, 2, 181–190
7. Craig-Schmidt M.C. (2006). World-wide consumption of trans fatty acids, *Atheroscler. Suppl.*, 7, 1-4
8. Dasiewicz K., Chmiel M. (2016). Charakterystyka tłuszczów zwierzęcych i aspekty zdrowotne związane z ich spożywaniem. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 1, 100-104
9. Dąbkowska M. (2019). Wpływ spożycia kwasów tłuszczowych trans TFA na rozwój zespołu metabolicznego. *Acta Salutem Scientiae*, 1, 41-51
10. Dybkowska E. (2015). Rola kwasów tłuszczowych w żywieniu i zdrowiu człowieka. [w]: *Znaczenie racjonalnego żywienia w edukacji zdrowotnej*, red. A. Wolska-Adamczyk, WSiZ, Warszawa, 173-186
11. EFSA Journal. (2010). Scientific Opinion on Dietary Reference Values for fats, including saturated fatty acids, polyunsaturated fatty acids, monounsaturated fatty acids, trans fatty acids, and cholesterol. 8(3), 1461
12. EFSA, 2018. Pomoc naukowa i techniczna dotycząca izomerów trans kwasów tłuszczowych. Publikacja dodatkowa EFSA 2018:EN- 1433. 16 s. doi:10.2903/sp.efsa.2018.EN-1433
13. Florek M., Drozd L. (2013). Związki bioaktywne w mięsie jeleniowatych. Artykuł przeglądowy. *Med. Weter.*, 69 (9), 535-539

14. Jamioł-Milc D., Stachowska E., Chlubek D. (2010). Skutki spożywania *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych w okresie ciąży i laktacji. Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie, 56, 21-27
15. Janeczek W., Kupczyński R. (2006). Czynniki decydujące o zawartości sprzężonego kwasu linolowego (CLA) w tłuszczu mleka krów. Acta Sci. Pol., Medicina Veterinaria, 5(1), 65-82
16. Jarosz M. (2019). Nadmiar tłuszczów trans szkodzi. Nasze Zdroje. Magazyn uzdrowisk Polskich. 3, (7), 8-11
17. Karbowska J., Kochan Z. (2011). Trans-kwasy tłuszczowe a ryzyko choroby wieńcowej. Pol. Merk. Lek., XXXI, 181, 56-59
18. Kim J., Lim S.-Y., Shin A. i wsp. (2009). Fatty fish and fish omega-3 fatty acid intakes decrease the breast cancer risk: a case-control study, BMC Cancer, 9, 216
19. Kolahdooz F., van der Pols J.C., Bain C.J. i in. (2010). Meat, fish, and ovarian cancer risk: Results from 2 Australian case-control studies, a systematic review, and meta-analysis., Am. J. Clin. Nutr., 91 (6), 1752-1763
20. Kochan Z., Karbowska J., Babicz-Zielińska E. (2010). Trans-kwasy tłuszczowe w diecie – rola w rozwoju zespołu metabolicznego. Postępy Hig. Med. Dośw. (online), 64, 650-658
21. Komisja Europejska. Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady na temat obecności izomerów trans kwasów tłuszczowych w żywności oraz w ogólnej diecie populacji Unii. Bruksela, dnia 3.12.2015 r., COM, 2015: 619 final
22. Kubiński T., Kłys W., Matczuk E., Pietras E. (2014). Mięso brojlerów jako żywność funkcjonalna. Życie Weterynaryjne, 89(5), 398-403
23. Martin C.A., Milinsk M.C., Visentainer J.V., Matsushita M., de-Souza N.E. (2007). Trans fatty acid-forming processes in foods: a review. An Acad Bras Cienc., 79 (2), 343-350
24. Motard-Belanger A., Charest A., Grenier G. i in., (2008). Study of the effect of trans fatty acids from ruminants on blood lipids and other risk factors for cardiovascular disease. Am. J. Clin. Nutr., 87(3). 593-599
25. Mozaffarian D, Katan MB, Ascherio A, Stampfer MJ, Willett WC. (2006). Trans fatty acids and cardiovascular disease. N. Engl. J. Med., 354, 1601-1613
26. Niedźwiecka J., Kapka-Skrzypczak L., Michalak-Majewska M. (2013). Zwyczaje żywieniowe związane z konsumpcją produktów stanowiących źródło kwasów

- tłuszczowych *trans* – implikacje zdrowotne wysokiego spożycia. Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu, Tom 19, Nr 3, 385-388
27. Olmedilla-Alonso B., Jimenez-Colmenero F., Sanchez-Muniz F. J. (2013). Development and assessment of healthy properties of meat and meat products designed as functional foods. *Meat Sci.*, 95, 919-930
 28. Onacik-Gür S., Żbikowska A., Kowalska M. (2014). Źródła izomerów *trans* kwasów tłuszczowych na polskim rynku. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 95(1), 120-124
 29. Paszczyk B., Żegarska Z., Borejszo Z. (2007). Skład kwasów tłuszczowych i izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w wybranych wyrobach ciastkarskich. *Żywność Nauka Technologia Jakość*, 4, 55-65
 30. Paszczyk B., Łuczyńska J. (2013). Skład kwasów tłuszczowych i izomerów *trans* w margarynach twardych i miękkich. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLVI, 2, 234-240
 31. Paszczyk B. (2014). Ocena profilu kwasów tłuszczowych oraz izomerów *trans* w serach twarogowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLVII, 2, 144-149
 32. Pieszko-Klejnowska M., Stankiewicz M., Niedożytko M., Kozanecka I., Łysiak-Szydłowska W. (2007). Ocena sposobu odżywiania się gimnazjalnej młodzieży zamieszkującej wieś i miasto. *Pediatrics współczesna, gastroenterologia i hepatologia dziecka.*, 9(1), 59-62
 33. Pisulewski P.M., Achremowicz K., Kostogrys R.B., Franczyk M. (2005). Spożycie wielonienasyconych kwasów tłuszczowych a stan zdrowia człowieka. *Postępy Nauk Rolniczych*, 6, 101-116
 34. Quaresma M. A. G., Trigo-Rodrigues I., Alves S. P., Martins S. I. V., Barreto A. S., Bessa R. J. B. (2012). Nutritional evaluation of the lipid fraction of Iberian red deer (*Cervus elaphus hispanicus*) tenderloin. *Meat Sci.*, 92, 519-524
 35. Raport WWF. 2019. Wpływ konsumpcji oleju palmowego w Polsce na globalne środowisko naturalne i analiza możliwości jego zastąpienia przez inne oleje roślinne
 36. Ratusz K., Wirkowska M. (2008). Udział izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w wybranych wyrobach ciastkarskich i chipsach ziemniaczanych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 4 (59), 96-102
 37. Rizos E.C., Ntzani E.E., Bika E., Kostapanos M.S.; Elisaf M.S. (2012). Association between omega-3 fatty acid supplementation and risk of major cardiovascular disease events, *JAMA*, 308 (10), 1024-1033
 38. Rozporządzenie Komisji (UE) 2019/649 z dnia 24 kwietnia 2019 r. zmieniające załącznik III do rozporządzenia (WE) nr 1925/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady

- w odniesieniu do izomerów trans kwasów tłuszczowych, innych niż izomery trans kwasów tłuszczowych naturalnie występujące w tłuszczu pochodzenia zwierzęcego.
39. Simopoulos A.P. (2016). An increase in the omega - 6/omega - 3 fatty acid ratio increases the risk for obesity, *Nutrients*, 8(3), 128
 40. Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., Obiedziński M., Matias D. (2006). Jakość rynkowych produktów cukierniczych z dużym udziałem tłuszczu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1 (46) Supl., 192-200
 41. Tarrago-Trani M.T., Phillips K.M., Lemar L.E., Holden J.M. (2006). New and existing oils and fats used in products with reduced trans-fatty acid content, *J. Am. Diet. Assoc.*, 106 (6), 867-880
 42. Wang Y., Jacome-Sosa M.M., Proctor S.D. (2012). The role of ruminant trans FAT as a potential nutraceutical in the prevention of cardiovascular disease. *Food Res Int.*, 46, 460-468
 43. Wassell P., Young N. (2007). Food applications of trans fatty acid substitutes. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 42, 503-517
 44. World Health Organization. (2018). WHO plan to eliminate industrially produced trans-fatty acids from global food supply, <https://www.who.int/news-room/detail/14-05-2018-who-plan-to-eliminate-industrially-produced-trans-fatty-acids-from-global-food-supply> 17/12/18
 45. www.izomery.izz.waw.pl
 46. poznajsieinatluszczach.pl
 47. Żegarska Z., Paszczyk B., Rafałowski R., Borejszo Z. (2006). Annual changes in the content of unsaturated fatty acids with 18 carbon atoms, including cis-9, trans-11 C18:2 (CLA) acid, in milk fat. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 15/56(4), 41-46

Informacje dla autorów

„Postępy Nauki i Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego” są wydawnictwem ciągłym (kwartalnikiem) publikowanym przez Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego (IBPRS).

Prace kwalifikowane są do druku na podstawie recenzji. Artykuły powinny być napisane w sposób zwięzły i rzeczowy oraz zgodnie z zasadami pisowni polskiej.

Objętość prac nie powinna przekraczać 15 stron maszynopisu formatu A4. Tekst należy napisać czcionką Times New Roman 12 pkt (tytuł pracy – 14 pkt) z zachowaniem odstępu pomiędzy wierszami 1,5, marginesy 2,5 cm i wcięcia akapitów 0,75 cm i zapisać w formacie Word for Windows 97-2003. Tekst powinien być wyjustowany z numeracją na dole strony. Tabele, rysunki i wykresy należy umieścić w tekście. Tytuły tabel należy umieszczać nad tabelami, a rysunków pod rysunkami. Numeracja powinna odpowiadać chronologii ich pojawiania się w tekście (np. tabela 1, rysunek 1). Skróty jednostek miar i wyniki oznaczeń powinny być zgodne z Międzynarodowym Układem Jednostek SI. Tytuły tabel (nagłówki) i rysunków należy podać w języku polskimi i angielskim (*kursywą*). Kursywą należy wyróżnić: symbole i wielkości fizyczne, jedno- i wieloliterowe skróty wyrazów w indeksach oraz nazwy łacińskie.

W treści cytowane powinny być tylko dokumenty publikowane np.

- [Kowalski 2002]
- [Kowalski, Szewczyk 2003]
- [Kowalski 2002; Szewczyk 2000; Słowik 1999]
- [Kowalski i in. 2004] – jeżeli jest więcej niż dwóch autorów

Nie powinno się jednorazowo cytować więcej niż pięć pozycji literatury.

Układ pracy (wszystkie tytuły wypośrodkowane i wytłuszczone)

TYTUŁ PRACY (14 pkt)

Autorzy (**Imię i Nazwisko**) 12 pkt

Miejsce pracy (nazwa instytucji, adres, e-mail pierwszego autora)

Streszczenie (do 20 wierszy)

Słowa kluczowe (do 6 słów)

TYTUŁ PRACY W J. ANGIELSKIM 12 pkt

Streszczenie w j. angielskim (**Summary**)

Słowa kluczowe w j. angielskim (**Key words**)

WPROWADZENIE lub WSTĘP

Tekst uwzględniający podział na ułatwiające lekturę rozdziały i podrozdziały oraz ilustracje graficzne i tabelaryczne.

PIŚMIENNICTWO (spis ułożony alfabetycznie, numerowany) tylko dokumenty publikowane

W przypadku prac doświadczalnych układ powinien zawierać dodatkowo:

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

WYNIKI I DYSKUSJA (wyniki z badań w syntetycznym zestawieniu)

WNIOSKI

Przykłady:

- artykuł z czasopisma

Funk P. (2004). Soki owocowe. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 48, 8-9

- wydawnictwa zwarte

Ball S. (2001). *Antyoksydanty w medycynie i zdrowiu człowieka*. Warszawa: Medyk Sp. z o.o.

Żywność wygodna i żywność funkcjonalna. (1999). Pr. zbior. pod red. F. Świdorskiego. Warszawa: WNT

- rozdział w książce

Brusiło J. (2008). *Żywność modyfikowana genetycznie – Ocena etyczna globalnego eksperymentu*. W: *Zrównoważone rolnictwo a bezpieczna żywność*. Kraków: PTTŻ

- czasopismo elektroniczne

Komorowska A., Sieliwanowicz B., Mrówka E., Stecka K., Hałasińska A. (2003). Studies on yeast extracts enriched in 5'nucleotides flavour enhancers obtained from spent brewery yeast. *Electr. J. Pol. Agricult. Univ., Biotechnol.*, 6, 1. <http://www.ejpan.media.pl/series/volume6/issue1/biotechnology/index.html>

- materiały z konferencji

Górniak W. (2003). Grupy jakościowe ziarna pszenicy a kierunki jego wykorzystania. W: *Ogólnopolska Konferencja Naukowa – Jakość a wykorzystanie ziarna zbóż*. 15–16 października 2003. Puławy: JUNG [CD-ROM]

Redakcja zastrzega sobie prawo do dokonywania w tekście poprawek redakcyjnych niewpływających na treść merytoryczną artykułu bez porozumienia z Autorami.

Artykuł należy przesłać e-mailem na adres Sekretarza Redakcji Działu i jeden egzemplarz wydrukowany.

Redakcja Działów Biotechnologia i Żywność Pochodzenia Roślinnego
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława
Dąbrowskiego
ul. Rakowiecka 36,
02-532 Warszawa
Sekretarz – Lila Nabiałek, tel. 22 606 36 99, e-mail: lila.nabialek@ibprs.pl

Redakcja Działów Żywność Pochodzenia Zwierzęcego i Tłuszcze Jadalne
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława
Dąbrowskiego
Zakład Technologii Mięsa i Tłuszczu
ul. Jubilerska 4,
04-190 Warszawa
Sekretarz – Halina Makąła, tel. 22 509 70 26, e-mail: halina.makala@ibprs.pl