

WPLYW WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA NA PROFIL ZWIĄZKÓW POLIFENOLOWYCH I JAKOŚĆ SENSORYCZNĄ WYBRANYCH SOKÓW CYTRUSOWYCH

Inga Klimczak, Maria Małecka

Katedra Towaroznawstwa Artykułów Spożywczych, Wydział Towaroznawstwa, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu

1 WPROWADZENIE

Od początku lat 90. obserwuje się w Polsce dynamiczny wzrost produkcji i spożycia soków i napojów niegazowanych. Od 1993 do 2003 roku spożycie soków i napojów owocowych i warzywnych wzrosło 12-krotnie, osiągając w 2004 roku poziom 31,8 l/osobę, w tym 17,8 l przypadło na soki owocowe i warzywne [8]. Konkurencja na rynku soków wymusza na producentach szczególną dbałość o jakość oferowanych produktów. Konsumentów coraz większą wagę przywiązują do zdrowego trybu życia i są coraz bardziej świadomi związku między codzienną dietą a zdrowiem. Przy wyborze żywności kierują się nie tylko ceną czy marką, ale i właściwościami prozdrowotnymi.

Soki stanowią bogate źródło związków o właściwościach prozdrowotnych, takich jak: witamina C, karotenoidy, polifenole. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie związkami polifenolowymi ze względu na działanie przeciwniażdżycowe, przeciwnowotworowe i przeciwzapalne. Korzystną rolę tych związków w mechanizmie obronnym organizmu przeciwko chorobom wywołanym stresem oksydacyjnym przypisuje się ich właściwościom przeciwutleniającym [2, 3, 11].

Polifenole wpływają także w istotny sposób na jakość soków, odgrywając rolę zarówno pozytywną, jak i negatywną. Pozytywną rolę odgrywają m.in. w kształtowaniu charakterystycznej barwy, smaku i zapachu, zwiększają stabilność związków łatwo ulegających utlenieniu. Z drugiej jednak strony, podczas przechowywania, ze względu na polimeryzację lub reakcje z innymi składnikami soków, polifenole mogą

być powodem zmętnień, są także prekursorami związków pogarszających cechy smakowo-zapachowe. Występowanie niepożądanego zapachu i smaku jest, poza zmianami barwy, głównym czynnikiem dyskwalifikującym soki owocowe [5, 9].

Zawartość i aktywność biologiczna związków fenolowych w surowcach roślinnych może być różna, zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym, zależnie od rodzaju i odmiany surowców, parametrów procesu technologicznego i przechowywania.

Soki owocowe należą do produktów o stosunkowo długiej przydatności do spożycia. W powszechnej praktyce handlowej ich data przydatności do spożycia upływa po 12 miesiącach od daty produkcji. Należy zaznaczyć, że soki w tym okresie powinny być przechowywane w pomieszczeniach o temp. w granicach 0-18°C [PN-90/A-75032]. Niewłaściwe warunki przechowywania mogą powodować obniżenie wartości żywieniowej oraz pogorszenie cech sensorycznych. Dla konsumenta ważna jest zarówno wartość odżywcza soków, jak i atrakcyjność sensoryczna. Wobec dużej konkurencji na rynku tych produktów, ich jakość, głównie cechy sensoryczne, stały się podstawowym czynnikiem w decyzji wyboru asortymentu soku, jego zakupu oraz spożywania przez konsumentów.

Wiele prac badawczych poświęcono retencji witaminy C w sokach owocowych podczas przechowywania. Znacznie mniej jest doniesień na temat zmian we frakcji polifenoli. Dostępne dane literaturowe dotyczą badań obejmujących jedynie pojedyncze związki polifenolowe, prowadzonych dla soków różnego pochodzenia

i uzyskiwanych z różnych surowców. Na ogół badania te dotyczą tzw. soków doświadczalnych, modelowych, a nie powszechnie dostępnych w handlu. Ponadto niewiele jest danych przechowalniczych, szczególnie dla soku grejpfrutowego.

2 ZAŁOŻENIA BADAWCZE

Właściwości prozdrowotne soków owocowych związane z ich potencjałem antyoksydacyjnym, wynikającym m.in. z zawartości związków fenolowych, nie są dotąd wykorzystywane w działaniach promocyjnych. Należy dodać, że rodzaj i odmiana surowców, parametry procesu technologicznego i przechowywania mogą być przyczyną znacznego zróżnicowania w tym zakresie.

Celem badań podjętych w ramach niniejszej pracy było określenie wpływu czasu i temperatury przechowywania na jakościowy i ilościowy skład polifenoli, cechy sensoryczne i właściwości przeciwutleniające handlowych soków pomarańczowych i grejpfrutowych dwóch marek popularnych na krajowym rynku. Przyjęto hipotezę, iż warunki przechowywania są istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości prozdrowotne i jakość sensoryczną soków cytrusowych.

Ponadto podjęto próbę zbadania, czy istnieje związek pomiędzy zmianami:

- aktywności antyoksydacyjnej soków a zawartością w nich związków o właściwościach przeciwutleniających,
- smakowo-zapachowymi soków a zawartością związków fenolowych i *p*-winylogwajakolu,
- wyróżników jakości sensorycznej (cech sensorycznych soków) a oceną ich pożądalności.

3 PRZEDMIOT BADAŃ I METODY BADAWCZE

Przedmiot badań stanowiły soki z owoców cytrusowych, odtworzone z zagęszczonych soków, pochodzące ze sprzedaży hurtowej i wyprodukowane przez:

- 1 Soki pomarańczowe:
 - Hortex Holding S.A. – sok marki Hortex (PH),
 - Agros-Nova – sok marki Fortuna (PF),
- 2 Soki grejpfrutowe:
 - Hortex Holding S.A. – sok marki Hortex (GH),

– Agros-Nova – sok marki Fortuna (GF).

Soki zapakowane były w opakowania aseptyczne typu Tetra Brick Aseptic o pojemności 1l. Badaniami objęto soki świeże i przechowywane przez okres 2, 4, 6 i 12 miesięcy w komorach klimatycznych, w trzech wariantach temperaturowych: $18 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $28 \pm 1^{\circ}\text{C}$ i $38 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Analiza jakościowa i ilościowa związków fenolowych obejmowała oznaczenie zawartości związków fenolowych ogółem metodą Folin-Ciocalteu, kwasów fenolowych (wolnych i całkowitej ilości kwasów fenolowych) oraz flawanonów metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Zawartość witaminy C oznaczano również metodą HPLC. Przeprowadzono także oznaczenie ilościowe *p*-winylogwajakolu (PVG) odpowiedzialnego za powstawanie niepożądanego, nieswoistego aromatu i smaku w przechowywanych sokach cytrusowych, stosując chromatografię gazową. Ponadto przeprowadzono testy pozwalające określić właściwości przeciwutleniające badanych soków, wykorzystując metodę z rodnikiem DPPH i metodę FRAP. Natomiast analiza sensoryczna soków obejmowała ocenę wyróżników jakościowych soku, ocenę profilu smakowo-zapachowego oraz ocenę pożądalności. Ocenę wyróżników jakościowych soku (barwa, klarowność, zapach, smak) oraz ocenę pożądalności dokonano w kategoriach oceny hedonicznej. Do szczegółowej sensorycznej charakterystyki soków zastosowano metodę analizy opisowej (profilowej).

4 ANALIZA STATYSTYCZNA

Wszystkie obliczenia statystyczne wykonano, korzystając z programu *STATISTICA*.

- 1 W celu określenia wpływu rodzaju producenta soku na analizowane parametry przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. Dla zweryfikowania istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi zastosowano test t-Studenta.
- 2 Analizę wpływu poszczególnych czynników (rodzaj producenta i soku, czas i temperatura przechowywania) na wyróżniki fizykochemiczne i sensoryczne badanych soków przeprowadzono, stosując analizę ANOVA dla układów czynnikowych z wydzieloną grupą kontrolną. Do oszacowania istotności statystycznej różnic pomiędzy wartościami średnimi zastosowano test Duncana.

- 3 W celu określenia zależności pomiędzy wyróżnikami zapachowymi i smakowymi oraz wskazania wyróżników, które w największym stopniu różnicują jakość sensoryczną soków świeżych i przechowywanych, zastosowano analizę składowych głównych (PCA).
- 4 Do określenia stopnia wzajemnych powiązań pomiędzy poszczególnymi parametrami obliczono współczynnik korelacji r Pearsona oraz wyznaczano funkcję liniową regresji.
- 5 Jako krytyczny poziom istotności przyjęto $p=0,05$.

5 WYNIKI

5.1 Analiza jakościowo-ilościowa związków fenolowych w świeżych sokach cytrusowych

Ogólna ilość związków fenolowych oznaczona metodą Folin-Ciocalteu wynosiła w sokach pomarańczowych: 684,2 mg/l (PH) i 634,6 mg/l (PF), a w sokach grejpfrutowych: 572,7 mg/l (GH) i 651,6 mg/l (GF).

W sokach pomarańczowych zidentyfikowano i oznaczono ilościowo cztery wolne kwasy hydroksycynamonowe: kwas kawowy, p-kumarowy, ferulowy i synapinowy. W przypadku soków grejpfrutowych kwasy: p-kumarowy i synapinowy występowały jedynie w ilościach śladowych ($<0,05$ mg/l). W celu uwolnienia kwasów fenolowych z ich form skoniugowanych i ilościowego oznaczenia całkowitej zawartości kwasów, czyli sumy związanych i wolnych, przeprowadzona została hydroliza zasadowa soków. Suma całkowitej zawartości kwasów hydroksycynamonowych w sokach pomarańczowych i grejpfrutowych kształtowała się odpowiednio: 69,65 mg/l (dla PH), 69,24 mg/l (dla PF), 52,90 mg/l (dla GF) i 15,93 mg/l (dla GH). Dominującym kwasem w badanych sokach był kwas ferulowy, który stanowił średnio w sokach pomarańczowych 72% całkowitej zawartości kwasów hydroksycynamonowych, a w grejpfrutowych 49%.

Spośród czterech zidentyfikowanych glikozydów flawanonów (narinutyna, hesperydyna, naryngina i dydymina), naryngina występowała tylko w sokach grejpfrutowych. Całkowita zawartość flawanonów w sokach pomarańczowych kształtowała się następująco: 157,05 mg/l w przypadku soku Hortexu i 133,43 mg/l w soku Fortuny. Natomiast całkowita ilość flawanonów

w sokach grejpfrutowych była 2-3-krotnie wyższa i wynosiła 344,20 mg/l w soku firmy Hortex i 409,32 mg/l w próbkach Fortuny.

5.2 Wpływ warunków przechowywania na zmiany zawartości związków fenolowych w sokach cytrusowych

5.2.1 Wpływ warunków przechowywania na zmiany zawartości związków fenolowych ogółem w sokach cytrusowych

Analiza soków przechowywanych przez okres 12 miesięcy wykazała zmiany zawartości związków fenolowych ogółem, oznaczonych metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Folina-Ciocalteu, w stosunku do wartości początkowych. Stwierdzono statystycznie istotną zależność zawartości związków fenolowych od rodzaju soku i producenta oraz czasu i temperatury przechowywania. Po 6 miesiącach przechowywania, zarówno soków pomarańczowych, jak i grejpfrutowych obydwu firm w trzech wariantach temperaturowych, ilość polifenoli wzrosła w odniesieniu do zawartości tych związków po 4 miesiącach magazynowania. Dalsza inkubacja soków, przez kolejne 6 miesięcy, spowodowała obniżenie się zawartości fenoli. Średni ubytek zawartości związków fenolowych w przechowywanych przez 12 miesięcy w temperaturze 18°C, 28°C i 38°C sokach cytrusowych wynosił odpowiednio około 13%, 21% i 29%.

5.2.2 Wpływ warunków przechowywania na zmiany zawartości kwasów fenolowych w sokach cytrusowych

Temperatura i czas przechowywania miały statystycznie istotny wpływ na zmiany zawartości wolnych kwasów hydroksycynamonowych (HCA) w badanych sokach. W okresie 12 miesięcy przechowywania, niezależnie od rodzaju i producenta soku, obserwowano podobny kierunek zmian. Natomiast intensywność tych zmian kształtowała się różnie, w zależności od rodzaju soku. W przypadku wolnego kwasu kawowego zaobserwowano wraz ze wzrostem czasu i temperatury przechowywania spadek zawartości tego kwasu w stosunku do jego ilości w sokach świeżych. Wzrost temperatury przechowywania o każde 10°C powodował większe ubytki tego kwasu. Natomiast w przypadku wolnego kwasu p-kumarowego i synapinowego (w sokach pomarańczowych) oraz kwasu ferulowego

(zarówno w sokach pomarańczowych, jak i grejpfrutowych) odnotowano początkowy wzrost zawartości tych kwasów, rosnący wraz ze wzrostem temperatury przechowywania o każde 10°C, spowodowany ich uwalnianiem się z połączeń estrowych.

Kierunek zmian całkowitej zawartości poszczególnych kwasów HCA, czyli sumy kwasów wolnych i związanych, oznaczanych w sokach poddanych hydrolizie, w tym samym rodzaju soku był podobny. Na kształtowanie się zmian zawartości tych związków istotny wpływ wywierał rodzaj i producent soku oraz zastosowane warunki przechowywania. W przechowywanych sokach cytrusowych całkowita zawartość poszczególnych kwasów fenolowych uległa obniżeniu w odniesieniu do wartości początkowej.

Analiza statystyczna wykazała, że na kształtowanie się zmian sumy całkowitej zawartości HCA w istotny sposób wpływał rodzaj soku oraz czas i temperatura przechowywania. Dla soków pomarańczowych obu firm, przechowywanych przez 12 miesięcy w temperaturze 18°C, 28°C i 38°C odnotowano spadek tej zawartości odpowiednio o około 22%, 33% i 45%. Natomiast dla soków grejpfrutowych straty te były większe i wynosiły około 33% (w 18°C), 52% (w 28°C) oraz 64% (w 38°C).

5.2.3 *Wpływ warunków przechowywania na zmiany zawartości wybranych flawanonów*

Analiza statystyczna wykazała, że w sposób istotny na zawartość zarówno poszczególnych związków, jak i sumy flawanonów wpływał rodzaj soku i producent oraz czas przechowywania. Wyjątek stanowiła naryngina, której zawartość we wszystkich próbach kształtowała się na podobnym poziomie. Nie stwierdzono istotnego wpływu temperatury przechowywania na zmiany flawanonów, co świadczy o dużej stabilności tych związków w zastosowanych warunkach badań. W przechowywanych sokach pomarańczowych i grejpfrutowych obydwu firm, wraz ze wzrostem czasu ich przechowywania, następował spadek zawartości poszczególnych flawanonów. Intensywność zmian całkowitej zawartości flawanonów w sokach pomarańczowych obydwu firm była podobna. Po 12 miesiącach ubytek całkowitej zawartości flawanonów wyniósł około 22%. W przypadku soków grejpfrutowych większe spadki sumy

flawanonów obserwowano w soku Fortuny niż Hortexu. Przechowywanie soku grejpfrutowego Fortuny przez 12 miesięcy spowodowało obniżenie sumy flawanonów o 11,5%, podczas gdy w soku Hortexu o 6,5%.

5.2.4 *Wpływ warunków przechowywania na zmiany aktywności przeciwutleniającej soków cytrusowych*

Aktywność przeciwutleniająca soków cytrusowych mierzona metodą z rodnikiem DPPH i metodą FRAP wykazywała ogólną tendencję spadkową w trakcie przechowywania. Wraz ze wzrostem temperatury przechowywania obserwowano większy spadek aktywności soków. W sokach przechowywanych przez 12 miesięcy zaobserwowano spadek wartości FRAP i DPPH odpowiednio od około 27% i 41% (temp.18°C) do około 62% i 84% (temp.38°C). Zmiany aktywności przeciwutleniającej soków związane były ze zmianami zawartości związków fenolowych i witaminy C. Świadczą o tym obliczone istotnie statystycznie współczynniki korelacji pomiędzy omawianymi parametrami.

5.3 *Zapachowo-smakowa analiza profilowa soków pomarańczowych świeżych i przechowywanych przez okres 12 miesięcy w temperaturze 18°C i 38°C*

Do szczegółowej sensorycznej charakterystyki soków pomarańczowych zastosowano metodę ilościowej analizy opisowej, czyli profilowania smakowitości zgodnie z procedurą ujętą w normie PN-ISO 6564:1999.

Dla badanych soków pomarańczowych w sesji wstępnej przyjęto i zdefiniowano 7 wyróżników zapachu i 8 smaku. Obok wyróżników jednostkowych przedmiotem oceny była również jakość ogólna, stanowiąca podsumowanie jakości sensorycznej bazującej na wszystkich uwzględnionych w ocenie jednostkowej cechach zapachu i smaku.

Dane wejściowe zostały poddane standaryzacji, czyli tzw. autoskalowaniu. W wyniku tak przeprowadzonej transformacji zmiennych wariancje wszystkich cech były równe 1, a średnie równe 0. Dzięki temu uzyskano ujednoczenie wszystkich zmiennych na obraz relacji pomiędzy obiektami badań. Wyodrębniono zmienną grupującą: *czas przechowywania*, która została użyta do nadania etykiet obserwacji na

wykresach. Zmienna *jakość ogólna* została potraktowana jako zmienna dodatkowa.

Ważnym problemem w stosowaniu analizy PCA jest określenie liczby czynników (składowych głównych). Przy wyborze liczby istotnych składowych głównych opierano się na dwóch kryteriach [1, 4, 10]:

- kryterium Kaisera – uwzględnia się czynniki, którym odpowiadają wartości własne większe od 1,
- metoda procentu wariancji tłumaczonej przez czynniki główne – do ogólnej liczby wybranych czynników zalicza się te czynniki, które w sumie wyjaśniają co najmniej 65% wariancji zmiennych.

Przeprowadzono analizę przestrzeni zmiennych (wyróżników zapachu i smaku) oraz analizę przestrzeni przypadków (badane soki). Analiza zmiennych miała na celu wyznaczenie współrzędnych czynnikowych zmiennych, interpretowanych jako korelacje odpowiednich zmiennych z każdym z określonych czynników (głównymi składowymi). Zrzutowanie punktów reprezentujących poszczególne soki w przestrzeni zmiennych wykonano w celu porównania rozmieszczenia soków świeżych i przechowywanych w układzie wspólnych składowych.

5.3.1 Analiza przestrzeni wyróżników zapachu i smaku

Jakość świeżych soków pomarańczowych w największym stopniu zróżnicowana została przez następujące wyróżniki zapachowe: intensywność zapachu słodkiego, kwaśnego i orzeźwiającego oraz wyróżniki smaku jak: intensywność smaku słodkiego, kwaśnego i cierpkiego. Wyniki analizy składowych głównych łącznie w grupach: soki pomarańczowe świeże i przechowywane przedstawiono w tabeli 1. Do zobrazowania relacji występujących pomiędzy analizowanymi wyróżnikami zapachu i smaku soków przechowywanych w temperaturze 18°C wykorzystano dwa czynniki. Czynniki 1 odpowiadający największej wartości własnej (5,70) wyjaśniał 51,86% całkowitej wariancji, natomiast czynnik 2 wyjaśniał 15,68% całkowitej wariancji. A więc razem wyjaśniały 67,54% informacji zawartej w modelu. Czynniki 1 był dodatkowo silnie skorelowany z zapachem i smakiem kwaśnym oraz z smakiem cierpkim (od $r=0,75$ do $r=0,85$). Ujemne udziały w tej składowej miały: zapach i smak: świeżej pomarańczy, słodki oraz orzeźwiający. Natomiast czynnik 2 był dodatkowo silnie skorelowany z zapachem i smakiem mdłym (tabela 1).

Tabela 1. Współrzędne czynnikowe zmiennych aktywnych (wyróżniki zapachu i smaku) oraz zmiennej dodatkowej (jakość ogólna) łącznie w grupach soki pomarańczowe świeże i przechowywane przez okres 12 miesięcy w temperaturze 18°C i 38°C.

Lp.	Wyróżniki zapachu i smaku oraz jakość ogólna	Współrzędne czynnikowe zmiennych				
		Temperatura przechowywania				
		18°C		38°C		
		Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3
1	z. świeżej pomarańczy	-0,79	-0,33	0,74	0,18	-0,32
2	z. słodki	-0,81	0,23	0,64	0,22	-0,12
3	z. orzeźwiający	-0,84	0,19	0,74	0,06	-0,21
4	z. kwaśny	0,75	-0,52	-0,65	0,63	-0,06
5	z. mdły	0,34	0,63	-0,72	-0,28	-0,40
6	z. sfermentowany	brak*	brak	-0,66	-0,12	-0,23
7	z. starego owocu	brak	brak	-0,10	-0,85	-0,08
8	s. świeżej pomarańczy	-0,79	-0,18	0,76	0,21	-0,48
9	s. słodki	-0,76	0,24	0,84	-0,13	-0,10
10	s. orzeźwiający	-0,64	-0,47	0,63	0,45	-0,38
11	s. kwaśny	0,75	-0,28	-0,69	0,45	-0,26
12	s. cierpki	0,85	-0,05	-0,44	0,75	-0,09
13	s. mdły	0,37	0,68	-0,44	-0,26	-0,45
14	s. sfermentowany	brak	brak	-0,73	0,39	0,04
15	s. starego owocu	brak	brak	-0,49	-0,42	-0,56
16	Jakość ogólna	-0,71	-0,19	0,72	0,13	-0,04

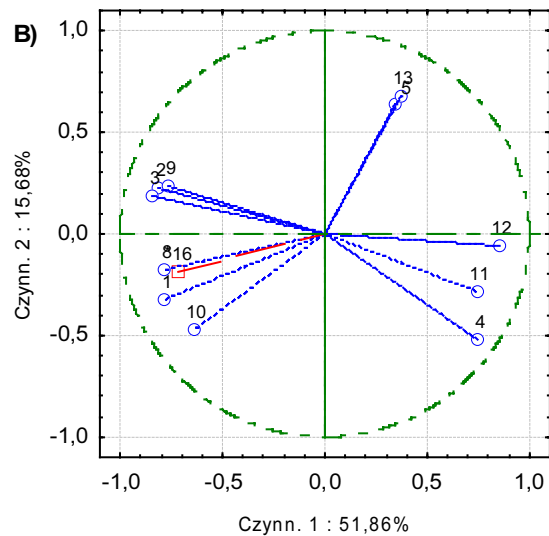
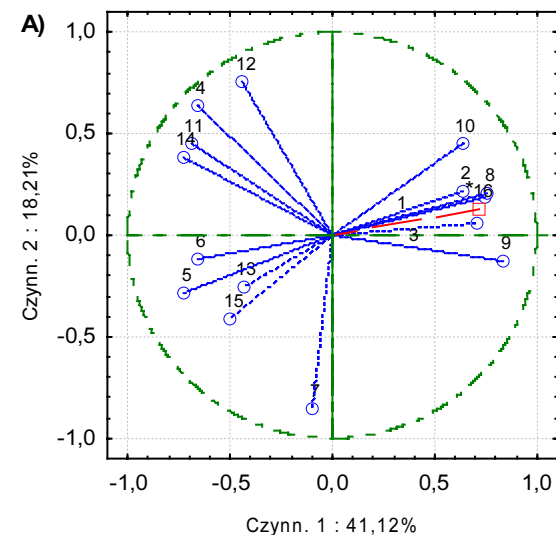
z – zapach, s – smak; *brak – dany wyróżnik nie występował w badanych sokach.

W tabeli zaznaczono tłustym drukiem wyniki korelacji zmiennej z czynnikiem większe od wartości bezwzględnej 0,5.

Mając na uwadze powyższe zależności, pierwszą składową główną (z ujemnymi wartościami współczynnika korelacji) można zinterpretować jak miarę pozytywnych cech, charakteryzujących sok świeży, natomiast drugą składową główną jako miarę negatywnych, niepożądanych cech soku pomarańczowego.

W przypadku soków pomarańczowych przechowywanych w temperaturze 38°C zostały wytypowane trzy czynniki. Pierwszy z nich wyjaśniał 41,12% całkowitej wariancji, a pozostałe dwa odpowiednio: 18,21% i 9,15%. W sumie trzy pierwsze składowe główne zawierały 68,48% informacji. Czynniki 1 odpowiadający największej wartości własnej 6,17 był silnie dodatnio skorelowany z zapachem i smakiem: świeżej pomarańczy, słodkim i orzeźwiający. Natomiast silnie ujemny związek korelacji z tym czynnikiem wykazywał zapach i smak: kwaśny i sfermentowany oraz zapach mdły (tabela 1). Tak więc zarówno cechy pozytywne soku, jak i negatywne miały duży udział w tej składowej. Czynniki 2 był związany z trzema wyróżnikami, z których dwa były skorelowane dodatnio z tym czynnikiem (zapach kwaśny, $r = 0,63$ i smak cierpki, $r = 0,75$) a trzeci ujemnie (zapach starego owocu, $r = -0,85$). Natomiast czynniki 3 wyjaśniał tylko 9,15% całkowitej wariancji i był ujemnie skorelowany tylko z wyróżnikiem smaku starego owocu ($r = -0,56$).

W celu zobrazowania oceny stopnia, w jakim każda ze zmiennych jest reprezentowana przez aktualny zbiór czynników, wyniki przedstawiono na rys. 1 A, B. Im dana zmienna jest umieszczona dalej od środka koła, tym jest lepiej reprezentowana przez bieżący układ współrzędnych.



Rys. 1. Projekcja PCA wyników oceny profilowej zapachu i smaku soków pomarańczowych – łącznie – świeżych i przechowywanych w temperaturze: A) 18°C, B) 38°C; (1-16- objaśnienia jak w tabeli 1; zmienne aktywne – wyróżniki zapachu i smaku, zmienna dodatkowa – jakość ogólna).

5.3.2 Analiza przestrzeni soków pomarańczowych

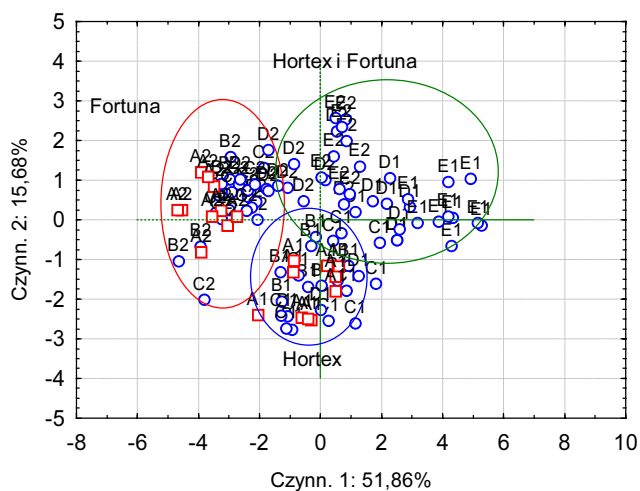
Dla zobrazowania relacji występujących pomiędzy analizowanymi sokami świeżymi i przechowywanymi w temperaturze 18°C i 38°C sporządzono dwuwymiarowe wykresy będące rzutem (projekcją) przestrzeni badanych soków na płaszczyznę głównych składowych (rys. 2 i 3).

Soki świeże i przechowywane przez okres 12 miesięcy w temperaturze 18°C

Rozmieszczone w przestrzeni punkty próbek soków tworzą trzy nachodzące na siebie skupiska (rys. 2). Pierwsze skupienie tworzą próbki soku Fortuna: świeże i przechowywane przez okres 2 i 4 miesiące (A2, B2 i C2), drugie – soku Hortex: świeże i przechowywane przez okres 2 i 4 miesiące (A1, B1 i C1), trzecie – soku Fortuna i Hortex łącznie: przechowywane przez okres 6 i 12 miesięcy (D2, E2 i D1, E1). Pierwsza grupa lokuje się na lewo od środka pierwszej osi (tzn. ma ujemne wartości współrzędnych dla pierwszego czynnika). Tak więc w próbkach tych dominują wyróżniki zapachu: świeżej pomarańczy (1), słodki (2), orzeźwiający (3) oraz smaku: świeżej pomarańczy (8), słodki (9) i orzeźwiający (10). Grupa druga jest usytuowana pośrodku pierwszej osi i charakteryzowała się mniejszą intensywnością wyróżników opisujących pierwszą grupę i jednocześnie wykazywała większe niż w grupie pierwszej natężenie noty zapachu kwaśnego (4) oraz

smaku kwaśnego (11) i cierpkiego (12). Wiodącymi cechami w grupie trzeciej były wyróżniki zapachu i smaku mdłego (5 i 13), zapachu kwaśnego (4) oraz smaku kwaśnego (11) i cierpkiego (12). Pomimo, iż wymienione grupy miały nieco odmienną charakterystykę zapachowo-smakową, nie różnią się one od siebie w sposób skrajny, o czym świadczy ich stosunkowo bliska lokalizacja.

charakteryzowały się złą jakością sensoryczną, głównie ze względu na pojawienie się w sokach zapachu i smaku sfermentowanego (6, 14) oraz starego owocu (7, 15). Charakteryzowały się ponadto wysoką intensywnością zapachu i smaku mdłego (5, 13) oraz smaku kwaśnego (11) i cierpkiego (12). Dalsze przechowywanie pogłębiło zachodzące niekorzystne przemiany zapachowo-smakowe.



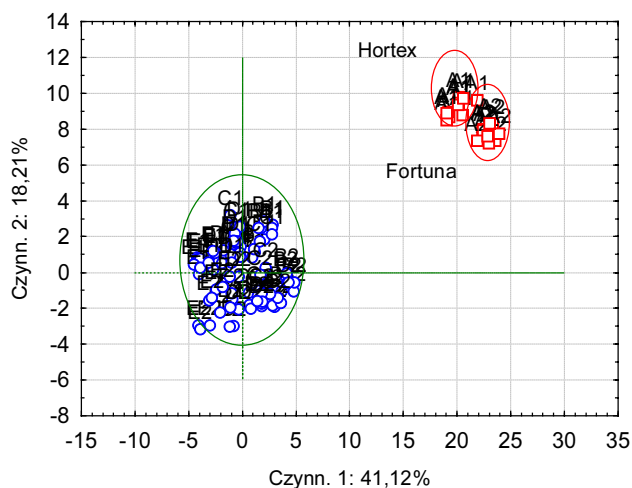
sok przechowywany
sok świeży

Rys. 2. Projekcja PCA przestrzeni analizowanych soków pomarańczowych w czasie przechowywania w temperaturze 18°C na płaszczyznę głównych składowych: A – sok świeży (1 – Hortex, 2 – Fortuna), B – sok po 2 miesiącach, C – sok po 4 miesiącach, D – sok po 6 miesiącach, E – sok po 12 miesiącach przechowywania.

Na tej podstawie można wnioskować o małym wpływie czasu i temperatury (18°C) przechowywania na zmiany profilu zapachowo-smakowego zachodzące w badanych sokach pomarańczowych. Aczkolwiek z przedstawionej projekcji PCA wynika, iż najwyższą jakością sensoryczną charakteryzowały się próbki soków należące do grupy 1, czyli próbki soku Fortuna: świeże i przechowywane przez okres 2 i 4 miesięcy (A2, B2 i C2).

Soki świeże i przechowywane przez okres 12 miesięcy w temperaturze 38°C

Projekcja PCA przedstawiona na rys. 3 wyraźnie rozróżniła soki świeże i przechowywane w temperaturze 38°C, poprzez umiejscowienie (ulożenie) ich w dwóch odrębnych, znacznie oddalonych od siebie skupiskach. Próbkę soków przechowywanych miały zbliżoną charakterystykę zapachowo-smakową. Soki te już po 2 miesiącach przechowywania w tej temperaturze



sok przechowywany
sok świeży

Rys. 3. Projekcja PCA przestrzeni analizowanych soków pomarańczowych w czasie przechowywania w temperaturze 38°C na płaszczyznę głównych składowych: A – sok świeży (1 – Hortex, 2 – Fortuna), B – sok po 2 miesiącach, C – sok po 4 miesiącach, D – sok po 6 miesiącach, E – sok po 12 miesiącach przechowywania.

Pojawienie się w trakcie przechowywania soków cytrusowych niepożądanego zapachu i smaku sfermentowanego oraz starego owocu jest ściśle związane ze zmianami zawartości *p*-winylogwajakolu (PVG), który tworzy się na drodze dekarboksylacji kwasu ferulowego uwolnionego z jego związanymi form podczas przechowywania. Stwierdzono istnienie liniowej zależności między intensywnością zapachu i smaku sfermentowanego oraz starego owocu a zawartością PVG w przechowywanych sokach. Wzrostowi ilości PVG towarzyszył wzrost intensywności niepożądanego zapachu i smaku.

Wykazano również istnienie silnej współzależności pomiędzy pożądalnością a jakością ogólną (wyznaczoną metodą profilowania) przechowywanych soków pomarańczowych. Współczynniki korelacji kształtowały się na poziomie: 0,84, 0,93 oraz 0,98, odpowiednio dla soków przechowywanych w temperaturze 18°C, 28°C i 38°C.

Podsumowując, wyniki ilościowej analizy opisowej, zinterpretowane przy zastosowaniu metody analizy składowych głównych (PCA), wykazały istnienie zróżnicowania modeli profilu zapachowo-smakowego soków pomarańczowych w zależności od rodzaju producenta soku, jak i od warunków przechowywania.

Analiza PCA pozwoliła na wyróżnienie cech, które w największym stopniu charakteryzują i zarazem różnicują jakość sensoryczną soków świeżych i przechowywanych przez okres 12 miesięcy w temperaturze 18°C, 28°C i 38°C. Najmniejsze zmiany w profilu zapachowo-smakowym soków zachodziły podczas przechowywania soków w temperaturze 18°C, a największe w temperaturze 38°C.

Metoda ilościowej analizy opisowej jest bardzo przydatnym narzędziem do szczegółowej analizy sensorycznej porównawczej soków cytrusowych świeżych i przechowywanych, co umożliwia precyzyjne wnioskowanie na temat ich jakości sensorycznej.

Przeprowadzenie oceny zależności pomiędzy intensywnością wyróżników niepożądanych (zapachu i smaku sfermentowanego, starego owocu), świadczących o niekorzystnym ich wpływie na jakość przechowywanych soków, a zawartością PVG, pozwala ocenić zasięg niepożądanych zmian zapachowo-smakowych. Powiązanie badań ilościowej analizy opisowej i oceny pożądalności może być pomocnym narzędziem kontroli jakości sensorycznej soków podczas ich okresu przydatności do spożycia.

6 WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- ◆ Czas i temperatura przechowywania soków pomarańczowych i grejpfrutowych miały wpływ na zmiany zawartości związków fenolowych ogółem, wolnych fenolokwasów oraz całkowitej ilości fenolokwasów. Wzrost temperatury o każde 10°C powodował zwiększenie ubytku polifenoli. Flawanony okazały się stabilne w zastosowanych warunkach badań.
- ◆ Na kształtowanie się aktywności przeciwutleniającej soków cytrusowych podczas przechowywania, mierzonej metodą z rodnikiem DPPH, istotny wpływ miała temperatura i czas przechowywania. Po 12 miesiącach przechowywania soków pomarańczowych obydwu firm, aktywność przeciwrodnikowa obniżyła się od 44% do 83%, a soków grejpfrutowych od 30% do 84%, w zależności od temperatury przechowywania. Soki grejpfrutowe firmy Hortex były stabilniejsze pod względem zachowania właściwości przeciwrodnikowych niż soki Fortuna.
- ◆ Podczas przechowywania soków, w zależności od zastosowanej temperatury następował również spadek aktywności antyoksydacyjnej mierzonej metodą FRAP. W sokach pomarańczowych obydwu firm, przechowywanych przez 12 miesięcy w temperaturze 18°C, 28°C i 38°C odnotowano podobny spadek zdolności redukcyjnych, odpowiednio o około 28%, 41% i 62%. W przypadku soków grejpfrutowych straty te były nieznacznie mniejsze. Po 12 miesiącach przechowywania w temperaturze 18°C i 28°C aktywność antyoksydacyjna uległa obniżeniu o około 25% i 35% w stosunku do wartości początkowych. W przypadku temperatury 38°C większy spadek odnotowano dla soku Hortexu (o 68,2%) niż Fortuny (o 55,3%).
- ◆ Nawet w czasie 12 miesięcy przechowywania w warunkach zalecanych przez normę (18°C) aktywność przeciwutleniająca soków zmniejszyła się o około 1/3 w porównaniu z wartością wyjściową. Obniżenie aktywności przeciwutleniającej soków podczas przechowywania związane było ze zmianami zawartości fenolokwasów i witaminy C, o czym świadczą obliczone, istotne statystycznie współczynniki korelacji.
- ◆ W miarę upływu czasu oraz wraz ze wzrostem temperatury przechowywania jakość sensoryczna soków ulegała obniżeniu. Najmniej zauważalne zmiany sensoryczne występowały przy przechowywaniu w temperaturze 18°C. Spośród badanych soków cytrusowych najbardziej trwałym sokiem (pod względem sensorycznym) był sok grejpfrutowy firmy Hortex. Stwierdzono wyraźne liniowe zależności między pożądalnością a cechami sensorycznymi przechowywanych soków. Stwierdzono również istnienie silnej współzależności pomiędzy pożądalnością a oceną ogólną określoną przy użyciu skali hedonicznej.
- ◆ Zastosowanie ilościowej analizy opisowej (profilowej) pozwoliło na szczegółową porównawczą analizę sensoryczną soków

cytrusowych świeżych i przechowywanych. Przeprowadzona analiza składowych głównych (PCA) pozwoliła na wskazanie wyróżników zapachowo-smakowych, które w największym stopniu charakteryzują i zarazem różnicują jakość sensoryczną soków świeżych i przechowywanych. Stwierdzono istnienie silnej dodatniej korelacji pomiędzy pożądanością a jakością ogólną przechowywanych soków, wyznaczoną przy użyciu metody profilowania.

- ◆ Stwierdzono liniowe zależności między intensywnością wyróżników niepożądanych (zapachu i smaku sfermentowanego oraz starego owocu) a zawartością p-winylogwajakolu (PVG). Obserwowany w miarę wzrostu temperatury przechowywania o każde 10°C wzrost zawartości PVG powodował zwiększenie się intensywności tych wyróżników. Inkubacja soków z dodatkiem kwasu ferulowego, w ilości 10 mg/l, przyspieszyła proces tworzenia się PVG. Zgodnie z oczekiwaniem zaobserwowano, że wzrostowi PVG towarzyszy jednoczesny spadek kwasu ferulowego, co potwierdza, że PVG tworzy się z kwasu ferulowego.
- ◆ W czasie 12 miesięcy przechowywania, niezależnie od zastosowanego wariantu temperaturowego, następował spadek zawartości witaminy C w sokach. Jednakże wszystkie soki przechowywane przez 12 miesięcy w temperaturze 18°C spełniały wymagania normy odnośnie do zawartości tej witaminy.

Reasumując, niezwykle ważne jest przestrzeganie normatywnych warunków przechowywania w celu zachowania właściwości prozdrowotnych soków cytrusowych oraz zapewnienia odpowiedniej ich jakości sensorycznej. Przechowywanie soków cytrusowych przez okres 12 miesięcy w temperaturze 18°C spowodowało obniżenie właściwości prozdrowotnych soków i niewielkie ich zmiany sensoryczne, które mogłyby stanowić podstawę do wnioskowania o skróceniu okresu ich przydatności do spożycia.

Praca doktorska finansowana przez MNiI w ramach projektu badawczego promotorskiego (nr grantu: 2PO6T 048 26).

BIBLIOGRAFIA

- 1) Aczel A.D. (200). Statystyka w zarządzaniu, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa.
- 2) Clifford M.N. (2000). Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1033-1043.
- 3) Erlund I. (2004). Review of the flavonoids, quercetin, hesperetin, and naringenin. Dietary source, bioactivities, bioavailability, and epidemiology, *Nutrition Research*, 24, 851-874.
- 4) Internet <http://serwer/www.statsoft.pl/czytelnia.html>.
- 5) Peleg H., Naim M., Zehavi U., Rouseff R.L., Nagy S. (1992). Pathways of 4-vinylgajacol formation from ferulic acid in model solution of orange juice, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 764-767.
- 6) Polska Norma PN-A-75032:1990. Przetwory owocowe, warzywne, warzywno-mięsne, grzybowe, wina i miody pitne. Pakowanie, przechowywanie i transport.
- 7) Polska Norma PN-ISO 6564:1999. Analiza sensoryczna. Metodologia. Metody profilowania smakowości.
- 8) Rocznik Statystyczny Rolnictwa (2004). GUS, Warszawa.
- 9) Shahidi F., Naczk M. (2004). Phenolics in food and nutraceuticals, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.
- 10) *STATISTICA PL* dla Windows (Tom III): Statystyki II (1997). StatSoft Polska Sp. z o.o., Kraków.
- 11) Yao L.H., Jiang Y.M., Shi J., Tomás-Barberán F.A., Datta N., Singanusong R., Chen S.S. (2004). Flavonoids in foods and their health benefits, *Plant Foods for Human Nutrition*, 59, 113-122.