

Andrzej Cendrowski, Iwona Ścibisz, Marta Mitek

ZAWARTOŚĆ HYDROKSYMETYLOFURFURALU W KONFITURACH Z PŁATEKÓW RÓŻY *ROSA RUGOSA*

Zakład Technologii Owoców i Warzyw, Katedra Technologii Żywności,
Wydział Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Kierownik Zakładu: prof. dr hab. *M. Mitek*

*Celem pracy była ocena wpływu sposobu produkcji, stężenia cukru i zróżnicowanej kwasowości na zawartość HMF w konfiturach z płatków róży *Rosa rugosa*. Wyprodukowano osiem konfitur o zróżnicowanym stężeniu sacharozy i kwasowości, stosując trzy różne technologie ich otrzymywania. Zawartość HMF w konfiturach oznaczano metodą wysokosprawną chromatografią cieczową. Konfitury niskosłodzone charakteryzowały się kilkakrotnie niższą zawartością HMF w porównaniu do konfitur wysokosłodzonych. Największą zawartością HMF (3,6 mg/100 g) charakteryzowała się konfitura wysokosłodzona o podwyższonej kwasowości (0,6%) wyprodukowana metodą jednokrotnego gotowania w naczyniu otwartym.*

Słowa kluczowe: konfitury, HMF, sposób produkcji, cukier, kwasowość
Key words: confitures, HMF, production method, sugar, acidity

Płatki róż są doskonałym surowcem do produkcji tradycyjnych przetworów takich jak konfitury. Konfitury z płatków róży stają się coraz bardziej popularne w naszym kraju ze względu na ciekawy smak oraz zawartość związków biologicznie aktywnych, decydujących o ich prozdrowotnym charakterze. Z drugiej strony wiadomo, że w czasie wytwarzania konfitur może dochodzić do powstawania licznej grupy nowych związków chemicznych, wśród których są także substancje niepożądane, takie jak np. hydroksymetylofurfural (HMF). HMF jest związkiem furanowym tworzącym się podczas reakcji Maillarda (1) w określonych warunkach środowiska, a także podczas bezpośredniej dehydratacji cukrów (karmelizacji) w środowisku kwaśnym oraz tlenowej degradacji kwasu L-askorbowego (2, 3). W środowisku kwaśnym HMF może tworzyć się nawet w niskiej temperaturze (4), chociaż jego stężenie bardzo wzrasta wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej bądź procesu przechowywania. Na powstawanie HMF oprócz temperatury, może mieć wpływ również rodzaj cukru (4), pH (5), aktywność wody (3, 6) oraz stężenie kationów dwuwartościowych (7).

Celem pracy była ocena wpływu sposobu produkcji, stężenia cukru i zróżnicowanej kwasowości na zawartość HMF w konfiturach z płatków róży *Rosa rugosa*.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły konfitury niskosłodzone i wysokosłodzone otrzymane z płatków róży pomarszczonej *Rosa rugosa*. Zakres pracy obejmował wyprodukowanie

wanie ośmiu rodzajów konfitur o zróżnicowanym stężeniu sacharozy i kwasowości, stosując trzy różne technologie ich otrzymywania. Konfitury przygotowywane były metodą jednokrotnego gotowania w naczyniu otwartym (w temp. 100°C), metodą wielokrotnego gotowania w odstępach 24-godzinnych (w temp. 85–90°C) oraz metodą jednokrotnego gotowania w wyparce (w temp. 55°C). Schemat postępowania, czas procesu i temperatura gotowania dla każdej stosowanej technologii był identyczny dla konfitur wysokosłodzonych i niskosłodzonych. Do produkcji konfitur użyto sacharozy, wody, kwasu cytrynowego oraz w przypadku konfitur niskosłodzonych gumy guar typ 5000-5500 (Agnex). Wyprodukowane partie konfitur utrwalano w opakowaniach szklanych metodą pasteryzacji w temperaturze 85°C, przez 20 min, a następnie chłodzono do temperatury pokojowej. Recepturę konfitur opracowano na podstawie składu chemicznego płatków róży oraz założeń technologicznych, które dotyczyły wsadu płatków (188 g na 1 kg konfitur wysokosłodzonych i 250 g na 1 kg konfitur niskosłodzonych) ekstraktu końcowego produktów (konfitury niskosłodzone – 38%, konfitury wysokosłodzone – 68%) oraz kwasowości ogólnej konfitur (0,3% i 0,6%).

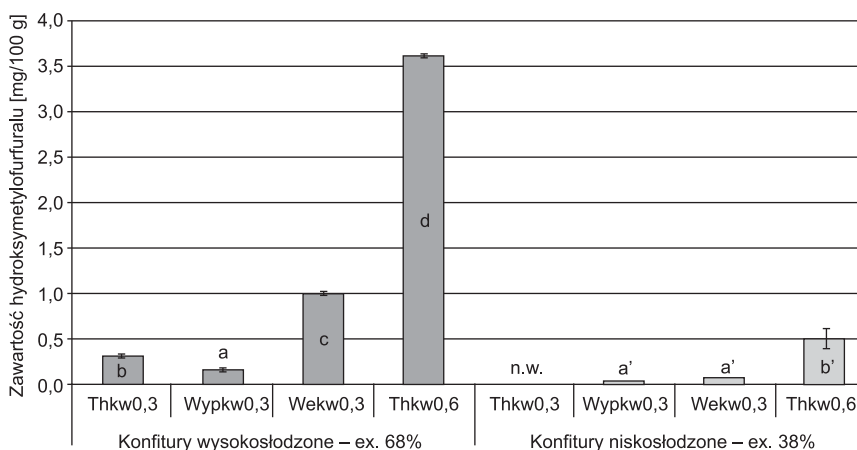
Oznaczenie zawartości HMF przeprowadzono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (8, 9). Homogenne próbki konfitur ekstrahowano wodą redestylowaną z dodatkiem odczynnika Carreza I i II. Po dokładnym wymieszaniu, próbki wirowano przy 4500 obr./min (RCF ok. 3670 × g) w czasie 10 minut w temperaturze 4°C, a następnie filtrowano przy użyciu teflonowych filtrów strzykawkowych o średnicy porów 0,45 µm. Do analizy wykorzystywano wysokosprawny chromatograf cieczowy HPLC firmy Shimadzu wyposażony w detektor UV-VIS oraz kolumnę chromatograficzną firmy Phenomenex (Torrance, CA, USA) Luna C18 o długości 250 mm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i wielkości ziarna 5 µm. Jako eluent używano mieszaniny metanolu i wody (10:90, v/v), stosując przepływ 1 ml/min i wielkość nastrzykiwanej próbki 20 µl. Analizę wykonywano w systemie izokratycznym. Hydroksymetylofurfural monitorowano przy długości fali 285 nm.

Oszacowano podstawowe parametry walidacyjne zastosowanej metody analitycznej. Zawartość hydroksymetylofurfuralu oznaczano metodą krzywej kalibracyjnej. Wynik przyjmowano jako średnią z minimum trzech równoległych oznaczeń. Otrzymane wyniki badań poddano analizie statystycznej przy użyciu pakietu STATISTICA 12.0 firmy StatSoft. Dla porównania średnich użyto testu t-Tukey'a, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Uzyskane wyniki oceny statystycznej przedstawiano w postaci ryciny z zaznaczeniem przynależności do klas średnich przy pomocy klasyfikacji literowej a, b, c lub a', b', c'. Średnie oznaczone tą samą literą oznaczają przynależność do tej samej lub wspólnej klasy. Wyniki badań przedstawiono jako wartości średnie ± odchylenie standardowe.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wytwarzanie konfitur w wysokiej temperaturze i zachodzące podczas tej obróbki termicznej procesy karmelizacji cukrów oraz reakcje Maillarda, prowadzą do powstawania różnych ilości hydroksymetylofurfuralu (HMF). Na rycinie 1 przedstawiono wyniki zawartości HMF w konfiturach wysokosłodzonych i niskosłodzonych,

które kształtowały się na poziomie od 0,03 do 3,6 mg/100 g. Według *Rada-Mendoza* i wsp. (9) HMF jest dobrym wskaźnikiem nadmiernego ogrzewania podczas produkcji i nieodpowiednich warunków przechowywania produktów.



Średnie oznaczone tymi samymi literami, nie różnią się istotnie statystycznie przy $p < 0,05$; n.w. – nie wykryto.

Legenda: Th – jednokrotne gotowanie w naczyniu otwartym; Wyp – jednokrotne gotowanie w wyparce; We – wielokrotne gotowanie; kw0,3 i kw0,6 – odpowiednio konfitura o kwasowości 0,3 i 0,6%.

Ryc. 1. Zawartość HMF w konfiturach z płatków róży *Rosa rugosa*.

Fig. 1. The content of HMF in confitures from petals of *Rosa rugosa*.

Steber i Klostermeyer (10), analizując warunki powstawania hydroksymetylofururalu w dżemach uznali, że zawartość HMF poniżej 5 mg/100 g może świadczyć o prawidłowym procesie produkcji. W porównaniu z danymi literaturowymi niska zawartość HMF w badanych konfiturach wysokosłodzonych i niskosłodzonych, wskazuje na zastosowanie odpowiedniego składu recepturowego i odpowiednich parametrów procesu wytwarzania. Największą zawartością HMF (3,6 mg/100 g) charakteryzowała się konfitura wysokosłodzona o podwyższonej kwasowości (0,6%), wyprodukowana metodą jednokrotnego gotowania w naczyniu otwartym. Była ona mniejsza od zawartości 3,8 mg/100 g, oznaczonej w dżemach handlowych, badanych przez *Corradini* i wsp. (11) i przez *Simonyan* (12). Inni autorzy (8, 9, 13–18) oznaczyli w dżemach z różnych gatunków owoców porównywalną lub większą zawartość HMF, w zakresie od ok. 0,3 do ok. 16 mg/100 g. Wyniki badań wskazują, że na powstawanie HMF w konfiturach wpływ miała ich kwasowość. O negatywnym wpływie niskich wartości pH na powstawanie HMF świadczą wyniki uzyskane dla konfitur niskosłodzonych o kwasowości 0,6%, w których zawartość HMF wynosiła 0,5 mg/100 g. Natomiast w konfiturze otrzymanej w tych samych warunkach, ale o kwasowości 0,3%, HMF nie został wykryty. W konfiturach wysokosłodzonych zawartość HMF w próbach o kwasowości 0,6% była ok. 11-krotnie wyższa w porównaniu z analogicznym wariantem o kwasowości 0,3%.

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy potwierdzają również dane literaturowe, które donoszą, że na powstawanie HMF oprócz temperatury, może mieć wpływ również niższa wartość pH (pH < 4) (5, 19).

WNIOSKI

1. Zastosowane parametry procesu technologicznego wytwarzania konfitur z płatków róży, w zróżnicowany sposób wpływały na zawartość hydroksymetylofurfuralu.

2. Konfitury niskosłodzone charakteryzowały się kilkakrotnie niższą zawartością HMF w porównaniu do konfitur wysokosłodzonych.

3. Wysoka kwasowość konfitur (0,6%) zwiększała ilość powstającego HMF podczas produkcji, dlatego niezależnie od założonego ekstraktu zalecana kwasowość produktu nie powinna być wyższa niż 0,3%.

A. Cendrowski, I. Ścibisz, M. Mitek

THE CONTENT OF HYDROXYMETHYLFURFURAL IN CONFITURES FROM PETALS OF ROSA RUGOSA

Summary

The aim of the work was the assessment of the impact of the condition of technological process, the concentration of sugar and various acidities on the content of HMF in confitures from petals of *Rosa rugosa*. Eight confitures were produced with different concentrations of sucrose and acidity using three different technologies of their preparation. The content of HMF in confitures was determined by high performance liquid chromatography. Low sweetened confitures were characterized by several times lower content of HMF in comparison to high sweetened confitures. The highest content of HMF (3.6 mg/100 g) was characterized by high sweetened confitures with higher acidity (0.6%) produced through single cooking method in an open vessel.

PIŚMIENNICTWO

1. Ames J.M.: The Maillard reaction. W: Biochemistry of food proteins (red. B.J.F. Hudson. London: Elsevier, 1992; 99-153. – 2. Gasik A.: Kwas askorbinowy – właściwości i zastosowanie w technologii żywności. Przem. Spoż., 1990; 6: 130-133. – 3. Kroh L. W.: Caramelisation in food and beverages. Food Chem., 1994; 51: 373-379. – 4. Lee H. S., Nagy S.: Relative reactivities of sugars in the formation of 5-hydroxymethylfurfural in sugar-catalyst model systems. J. Food Process. Pres., 1990; 14: 171-178. – 5. Gökmen V., Açar Ö. C., Köksel H., Açar J.: Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies. Food Chem., 2007; 104: 1136-1142. – 6. Gökmen V., Açar Ö. C., Serpen A., Morales F. J.: Effect of leavening agents and sugars on the formation of hydroxymethylfurfural in cookies during baking. Eur. Food Res. Technol., 2008; 226: 1031-1037. – 7. Gökmen V., Senyuva H. Z.: Improved method for the determination of hydroxymethylfurfural in baby foods using liquid chromatography-mass spectrometry. J. Agric. Food Chem., 2006; 54: 2845-2849. – 8. Rada-Mendoza M., Olano A., Villamiel M.: Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and in fruit-based infant foods. Food Chem., 2002; 79: 513-516. – 9. Rada-Mendoza M., Luz Santz M., Olano A., Villamiel M.: Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods. Food Chem., 2004; 85: 605-609. – 10. Steber F., Klostermeyer H.: Heat treatment of fruit preparations and jams, and monitoring its efficacy. Molkerei Zeitung Welt der Milch, 1987; 41: 289-290, 292-295.

11. *Corradini C., Nicoletti I., Cannarsa G., Corradini D., Pizzoferrato L., Vivanti V.*: Microbore liquid chromatography and capillary electrophoresis in food analysis. Current status and future trends. VIII Proc. Eur. Food Chem., 1995; 2: 299-302. – 12. *Simonyan T.A.*: Determination of the hydroxymethylfurfural content of foods. Voprosy Pitaniya, 1971; 30: 50-53. – 13. *Kim D.O., Padilla-Zakour O.I.*: Jam processing effect on phenolics and antioxidant capacity in anthocyanin-rich fruits: cherry, plum, and raspberry. J. Food Sc., 2004; 69: 395-400. – 14. *Vorlova L., Borkovcová I., Kalábová K., Večerek V.*: Hydroxymethylfurfural contents in foodstuffs determined by HPLC method. J. Food Nutr. Res., 2006; 45: 1, 33-38. – 15. *Howard L.R., Castrodale C, Brownmiller C, Mauromoustakos A.*: Jam processing and storage effects on blueberry polyphenolics and antioxidant capacity. J. Agric. Food Chem., 2010; 58: 4022-4029. – 16. *Cendrowski A., Scibisz I., Mitek M.*: Wpływ warunków przechowywania na zawartość hydroksymetylofurfuralu, furfuralu i kwasu askorbinowego w dżemach z owoców jagodowych. Żyw. Nauk. Technol. Ja., 2011; 64 (79): 155-166. – 17. *Teixidó E., Moyano E., Santos F.J., Galceran M.T.*: Liquid chromatography multi-stage mass spectrometry for the analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods. J. Chromatogr. A, 2008; 1185: 102-108. – 18. *Kucharska A.*: Związki aktywne owoców derenia (*Cornus mas L.*), Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, 2012. – 19. *Kowalski S., Łukasiewicz M., Duda-Chodak A., Zięć G.*: 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) – Heat induced formation, occurrence in food and biotransformation – a review. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2013; 63: 4, 207-225.

Adres: ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa