

Elżbieta Wojtowicz, Renata Zawirska-Wojtasiak¹, Krzysztof Przygoński

WPŁYW PROCESU STERYLIZACJI PARĄ WODNĄ NA CAŁKOWITĄ ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW LOTNYCH W PRZYPRAWACH

Oddział Koncentratów i Produktów Skrobiowych w Poznaniu
Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie
Dyrektor Oddziału: doc. dr *M. Remiszewski*

¹Zakład Koncentratów Spożywczych Instytut Technologii Żywności Pochodzenia
Roślinnego Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu
Kierownik: prof. dr hab. *E. Wąsowicz*

Badano skład olejków eterycznych w przyprawach (majeranku, tymianku, kminku i kolendry) przed i po procesie sterylizacji. Analizę ilościową i jakościową składu olejków eterycznych z przypraw wyizolowanych w aparacie Derynga przeprowadzono metodą GC/MS. Zidentyfikowano i oznaczono związki lotne, a następnie oznaczono na ich podstawie całkowitą zawartość związków lotnych w przyprawach przed i po sterylizacji.

Hasła kluczowe: majeranek, tymianek, kminek, kolendra, lotne związki zapachowe, sterylizacja parą wodną, GC/MS.

Key words: marjoram, thymus, caraway, coriander, volatile aroma compounds, the steam water sterilization process, GC/MS.

Najbogatszym źródłem naturalnego aromatu są rośliny, a szczególnie przyprawy produkujące olejki eteryczne. Przyprawy ulegają zanieczyszczeniu bakteriami i pleśniami w trakcie uprawy, zbioru i przechowywania. Ogólna liczba drobnoustrojów w przyprawach może dochodzić do 10^9 w 1 g (1, 2). Ze względu na zakażenie drobnoustrojami przyprawy dodawane do żywności stanowią zagrożenie dla zdrowia człowieka. Wyjaławianie jest więc konieczne. Najczęściej stosowane w skali przemysłowej metody wyjaławiania to radiacja i sterylizacja parą wodną w wielu technicznych wariantach. W Zakładzie Koncentratów Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego opracowano i wdrożono oryginalną technologię ciągłej sterylizacji parą wodną surowców roślinnych (patent 189396). Wzdłużne i poprzeczne przemieszczanie surowca przy jednoczesnym mieszaniu i pełnej penetracji pary zapewnia uzyskanie produktu o żądanej jakości mikrobiologicznej.

Z piśmiennictwa wiadomo, że stosowanie sterylizacji może powodować zmiany aromatu roślin przyprawowych. Prowadzono badania nad dekontaminacją metodą obróbki cieplnej i połączonej obróbki cieplno-ciśnieniowej pieprzu czarnego i stwierdzono, że metoda ta powodowała zmiany w składzie substancji lotnych pieprzu, w tym zmniejszenie zawartości większości związków mono terpenowych oraz wzrost zawartości *alfa*- i *gamma*- terpinenu i 1-terpinen-4-olu, a działanie wysokiego

ciśnienia powodowało nasilenie tych zmian (3). Wykazano, że sterylizacja metodą radiacyjną w niewielkim stopniu wpływała na zmiany chemiczne przypraw (4, 5). Metoda mikrofalowa stosowana do dekontaminacji oregano powodowała tylko nieznaczne zmiany ilościowe dwóch głównych składników aromatu oregano – tymolu i karwakrolu (6). Badano wpływ temperatury suszenia na aromat bazylii i stwierdzono, że już temperatura suszącego powietrza w przedziale od 40 do 60°C, w różny sposób wpływała na poszczególne związki zapachowe (7). Inne badania wykazały także istotne zmiany w majeranku podczas przechowywania go w różnych temperaturach. Zmiany dotyczyły zawartości olejków eterycznych. W majeranku suszonym w temp. 10°C i 20°C było ich więcej niż w majeranku suszonym w temp. 30°C (8).

Celem pracy była ocena wpływu procesu sterylizacji parą wodną na całkowitą zawartość lotnych związków zapachowych w 4 wybranych przyprawach: dwóch liściastych i dwóch nasiennych.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły trzy próbki produkcyjne każdej z przypraw tj. majeranku, tymianku, kminku i kolendry przed i po sterylizacji (z 2006 r.) wykonane w Instytucie Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie, w Zakładzie Koncentratów w Poznaniu. Parametry procesu były następujące: temperatura płaszcza grzejnego 105–125°C, ciśnienie pary wodnej 1,2–2,0 atm., wydajność surowca 90–155 kg/h. Dla wszystkich próbek produkcyjnych wykonano oddzielne oznaczenia.

Standardy lotnych związków zapachowych: *alfa*-pinen, *beta*-pinen, myrcen, cyneol, borneol, terpinen-4-ol, linalol, kamfora, karwon, octan geranylu, kariofyllen z firmy Fluka Chemie GmbH, *alfa*-terpinen, gamma-terpinen, *alfa*-terpineol, bergamol, tymol, karwakrol, eugenol, *para*-cymen, limonen, wodzian *cis*-sabinenu, felandren, 3-karen, 2-karen, *beta*-kuben z firmy Sigma-Aldrich Co.

Izolację olejków eterycznych z 1 g próbki przyprawy przeprowadzono za pomocą destylacji z parą wodną w aparacie *Derynga*. Przed destylacją dodano 0,5 cm³ ksyleny (97% do GC firmy Sigma-Aldrich Co.), zawierające 1 mg standardu wewnętrznego tetradekanu. Destylację prowadzono przez 3 h.

Do analizy chromatograficznej stosowano chromatograf gazowy Hewlett-Packard 6890 z detektorem FID. Rozdział związków przebiegał na kolumnie kapilarnej HP-5 (30 m × 320 μm × 0,25 μm). Warunki rozdziału: gaz nośny hel, przepływ 1 cm³/min., temp. kolumny programowana: 5 min. w 35°C, wzrost 30°C/min. do 60°C, następnie wzrost 6°C/min. do 200°C i 30°C/min. do 280°C. Objętość nastrzyku próbki w systemie split 1:100 wynosiła 1 mm³. Stężenie poszczególnych komponentów w olejku wyznaczano w stosunku do wzorca wewnętrznego i wyrażano w mg/g badanej przyprawy. Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach, współczynnik zmienności wynosił poniżej 6%. Identyfikacji lotnych związków zapachowych dokonano poprzez porównanie indeksów retencji rozdzielanych związków z indeksami związków standardowych oraz metodą spektrometrii masowej. W tym celu stosowano chromatograf gazowy Hewlett-Packard 5890 II sprzężony z kwadrupolowym spektrometrem masowym HP 5971 wyposażonym w kolumnę MDN-5. Uzyskane widma masowe porównywano z danymi z biblioteki NIST (68000 związków).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W majeranku zidentyfikowano 22 lotne związki zapachowe (tab. I). Większość nich cytuje także literatura dotycząca majeranku (9, 10). W obliczeniach uwzględniono z pośród nich 14 związków zapachowych: sabinen, *beta*-pinen, myrcen, *alfa*-terpinen, *para*-cymen, limonen, *gamma*-terpinen, wodzian *cis*-sabinenu, linalol, terpinen-4-ol, *alfa*-terpineol, bergamol, karwakrol, kariofyllen i oznaczono ich sumę. Całkowita zawartość tych związków w badanych partiach surowego majeranku kształtowała się na poziomie: 6,38–8,40 mg/g, a po procesie sterylizacji spadała do poziomu 3,22–4,25 mg/g (tab. II). Podobny poziom zawartości tych związków uzyskiwano już we wcześniejszych badaniach dotyczących majeranku (11).

W tymianku zidentyfikowano (tab. I) i oznaczono sumę 17 związków lotnych: sabinenu, *beta*-pinenu, myrcenu, *alfa*-terpinenu, *p*-cymenu, limonenu, cyneolu, *gamma*-terpinenu, wodzianu *cis*-sabinenu, linalolu, kamfory, borneolu, terpinen-4-olu, karwonu, tymolu, karwakrolu, kariofyllenu znanych także z literatury jako charakterystyczne związki zapachowe tymianku (9, 12). Całkowita ich zawartość w badanych partiach surowego majeranku kształtowała się na poziomie: 13,84–20,15 mg/g, a po procesie sterylizacji spadała do poziomu 8,88–10,08 mg/g (tab. II). Podobne zmiany zaobserwowano badając wcześniej inne partie produkcyjne tymianku (13).

W kminku zidentyfikowano (tab. I) i oznaczono sumę 7 związków lotnych: karwonu, limonenu, *alfa*-pinenu, sabinenu, myrcenu, linalolu, kariofyllenu, które również inni autorzy identyfikowali w kminku (9, 14). Całkowita zawartość związków lotnych w badanych partiach surowego kminku kształtowała się na poziomie: 20,94–31,99 mg/g. Nie stwierdzono strat związków lotnych na skutek sterylizacji parą wodną, całkowita zawartość związków lotnych w kminku sterylizowanym wynosiła 20,69–31,72 mg/g (tab. II).

W kolendrze zidentyfikowano (tab. I) i oznaczono sumę 10 związków: *alfa*-pinenu, sabinenu, *beta*-pinenu, myrcenu, *para*-cymenu, limonenu, *gamma*-terpinenu, linalolu, kamfory, octanu geranylu opisywanych w piśmiennictwie jako związki charakterystyczne dla tej przyprawy (15, 16). Całkowita zawartość lotnych związków zapachowych w badanych partiach kolendry przed sterylizacją kształtowała się na poziomie: 6,04–7,81 mg/g, a po procesie sterylizacji: 6,00–7,59 mg/g (tab. II). Inni autorzy, sterylizując kminek i kolendrę metodą obróbki cieplnej i połączonej obróbki cieplno-ciśnieniowej, również nie stwierdzili istotnych zmian zawartości głównych kminku i kolendry (15).

Uśrednione dane dotyczące całkowitej zawartości związków lotnych dla trzech różnych partii produkcyjnych sterylizowanych przypraw obrazuje ryc. 1, z której wynika, że istotne straty wystąpiły tylko w przypadku przypraw liściastych: majeranku i tymianku, a nie wystąpiły w przypadku sterylizacji przypraw nasiennych: kminku i kolendry. Straty sumy oznaczanych związków lotnych, wynosiły dla majeranku ok. 49%, a dla tymianku ok. 44%.

Tabela I. Identyfikacja związków lotnych w przyprawach
 Table I. Identification of volatile compounds in spices

nazwa	Związki lotne		Majeranek		Tymianek		Kminek		Kolendra	
	HP-5 GC-FID IR	MDN-5 GC-MS IR	HP-5 GC-FID	MDN-5 GC-MS	HP-5 GC-FID	MDN-5 GC-MS	MDN-5 GC-MS	HP-5 GC-FID	MDN-5 GC-MS	HP-5 GC-FID
<i>alfa-pinen</i>	945	969	-	-	-	-	+	+	+	+
sabinen	970	988	-	+	+	+	+	+	+	+
<i>beta-pinen</i>	981	992	+	+	+	+	-	-	+	+
myrcen	1008	1001	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>alfa-terpinen</i>	1023	1027	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>para-cymen</i>	1033	1036	+	+	+	+	-	-	+	+
limonen	1038	1042	+	+	+	+	+	+	+	+
cyneol	1041	1050	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>gamma-terpinen</i>	1071	1074	+	+	+	+	-	-	+	+
wodzian <i>cis-sabinenu</i>	1080	1116	+	+	+	+	-	-	-	-
linalol	1113	1125	+	+	+	+	+	+	+	+
kamfora	1156	1168	+	-	+	+	-	-	+	+
borneol	1175	1185	+	-	+	+	-	-	-	-
1-terpinen-4-ol	1185	1193	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>alfa-terpineol</i>	1196	1204	+	+	+	+	-	-	-	-
bergamol	1266	1253	+	+	+	+	-	-	-	-
karwon	1255	1268	+	-	+	+	+	+	-	-
tymol	1304	1308	+	-	+	+	-	-	-	-
karwakrol	1314	1316	+	+	+	+	-	-	-	-
eugenol	1367	1368	-	-	-	-	-	-	-	-
octan geranylu	1381	1381	-	-	-	-	-	-	+	+
kariofilylen	1430	1438	+	+	+	+	+	+	-	-
<i>alfa-felandren</i>	970	1014	-	+	-	+	-	-	-	-
3-karen	981	1018	-	+	-	+	-	-	-	-
2-karen	1008	1102	-	+	-	+	-	-	-	-
<i>beta-kuben</i>		1018	-	-	-	-	-	-	-	-

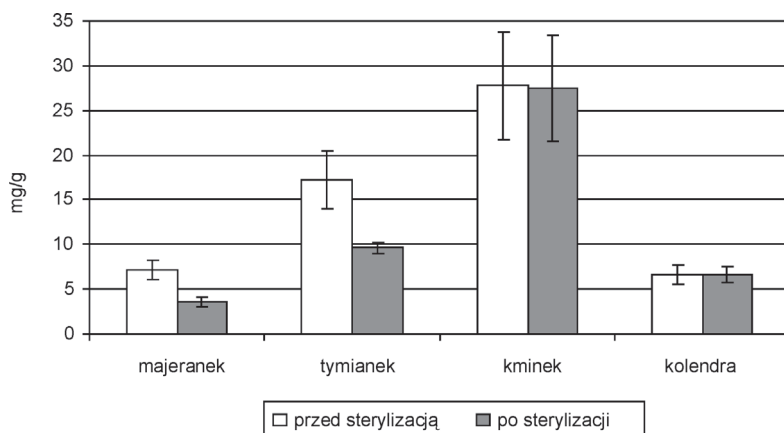
+ zidentyfikowano, - nie zidentyfikowano.

Tabela II. Całkowita zawartość lotnych związków zapachowych w przyprawach przed i po sterylizacji

Table II. Total content of volatile compounds in spices before and after sterilization

Rodzaj przyprawy	Całkowita zawartość lotnych związków zapachowych, (mg/g)					
	P1*		P2*		P3*	
	przed sterylizacją	po sterylizacji	przed sterylizacją	po sterylizacji	przed sterylizacją	po sterylizacji
Majeranek	8,40 ± 0,02	4,25 ± 0,02	6,38 ± 0,02	3,22 ± 0,02	6,85 ± 0,01	3,48 ± 0,01
Tymianek	17,77 ± 0,03	10,08 ± 0,04	13,84 ± 0,01	8,88 ± 0,03	20,15 ± 0,02	9,95 ± 0,03
Kminek	20,94 ± 0,03	20,69 ± 0,03	31,99 ± 0,03	31,72 ± 0,04	30,42 ± 0,02	30,12 ± 0,05
Kolendra	7,81 ± 0,03	7,59 ± 0,03	6,09 ± 0,03	6,07 ± 0,03	6,04 ± 0,02	6,00 ± 0,01

* Nr partii produkcyjnej.



Ryc. 1. Średnia całkowita zawartość lotnych związków w przyprawach przed i po sterylizacji (z trzech różnych partii produkcyjnych).

Fig. 1. The average total content of volatile compounds in spices before and after sterilization process (from three different production batches).

WNIOSKI

Stwierdzono, że stosowana metoda sterylizacji przypraw za pomocą pary wodnej, która powodowała straty całkowitej zawartości lotnych związków zapachowych w przyprawach liściastych: majeranku i tymianku, nie wywoływała strat związków lotnych w przyprawach nasiennych kminku i kolendrze. Z przeprowadzonych badań wynika, że metoda ta nadaje się szczególnie do przypraw w postaci całych nasion.

E. Wojtowicz, R. Zawirska-Wojtasiak¹, K. Przygoński

INFLUENCE OF STEAM WATER STERILIZATION PROCESS
ON TOTAL CONTENT OF VOLATILE AROMA COMPOUNDS IN SPICES

Summary

A composition of essential oils in spices (marjoram, thyme, caraway and coriander) was examined before and after sterilization process. The Dering and GC-MS methods were used to identify and determinate volatile compounds. Loss of all the detected volatile compounds, caused by sterilization process of spices was 49% for majoram and 44% in thyme. The process of caraway and coriander seeds sterilization did not result in loss of total volatile content. The results of this study suggest that the steam sterilization process is a useful method, especially when applied in case of seed spices.

PIŚMIENNICTWO

1. *McKee L.H.*: Microbial Contamination of spices and herbs: a review. *Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie*, 1995; 28: 1-11. – 2. *Benerjee M., Sarkar K.*: Microbiological quality of some retail spices in India. *Food Research International*, 2003; 36: 469-474. – 3. *Skapska S., Kostrzewa E., Jendrzyczak Z., Bal K., Karłowski K., Fonberg-Broczek M., Porowski S., Morawski A.*: Wpływ wysokiego ciśnienia UHP i temperatury na zawartość lotnych składników i piperyny w pieprzu czarnym. *Herba Polonica*, 2002; 3: 121-129. – 4. *Kamiński E., Wąsowicz E., Zawirska-Wojtasiak R., Czaczyk K., Trojanowska K.*: Effect of irradiation dose on sensory characteristics and microbiological contamination of chosen seasonings. *Acta Aliment. Pol.*, 1991; 17: 79-87. – 5. *Marcotte M., Jategaonkar L.*: Effect of irradiation on spices, herbs and seamings, A Review of Selected literature. Market Development, Food Irradiation Division, Nordion International, 1993; 1-24. – 6. *Bertelli D., Plessi M., Miglietta F.*: Effect of microwaves on volatile compounds in origanum. *Lebensm. – Wiss, u. – Technol.*, 2003; 36: 555-560. – 7. *Barbieri S., Elustodo M., Urbicain M.*: Retention of aroma compounds in basil dried with low pressure superheated steam. *J. of Food Engineering*, 2004; 65: 109-115. – 8. *Bottcher H., Gunther I., Bauermann U.*: Physiological post-harvest responses of marjoram (*Majorana hortensis* Moench). *Postharvest Biology and Technology*, 1999; 15: 41-45. – 9. *Raghavan S.U.*: Spices, seasonings and flavorings. Technomic Publishing Company, Inc. 2000. – 10. *Simandi B., Vagi E., Suhajda A., Hethelyi E.*: Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide. *Food Reserch International*, 2005; 38: 51– 57.
11. *Wojtowicz E., Zawirska-Wojtasiak R., Przygoński K.*: Influence of steam water sterilization process on contain of volatile aroma compounds in marjoram (*Origanum majorana* L.) estimated by GC/MS and GC/O. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007; 57, 3(A): 151-155. – 12. *Santos-Atti A.C., Pansera M.R., Paroul N., Serafini-Anti L., Moyna P.*: Seasonal variation of essential oil yield and composition of *Thymus vulgaris* L. (Lamiaceae) from South Brazil. *J. Essent. Oil Res.*, 2004; 16: 294-295. – 13. *Wojtowicz E., Zawirska-Wojtasiak R., Przygoński K.*: Wpływ procesu sterylizacji parą wodną na zawartość związków lotnych zapachowych w tymianku (*Thymus vulgaris* L.) oceniany metodą GC/MS. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 2007; 3 (52): 98-108. – 14. *Zawirska-Wojtasiak R., Wąsowicz E.*: Estimation of the main dill seeds odorant carvone by solid-phase microextraction and gas chromatography. *Nahrung\ Food*, 2002; 46, 357-359. – 15. *Skapska S., Bal K., Jendrzyczak Z., Morawski A., Fonberg-Broczek M., Windyga B., Karłowski K.*: Changes in the volatiles of coriander and caraway induced by UHP– heat treatment in helium. *Herba Polonica*, 2004; 50(3/4): 152-159. – 16. *Stoyanova A., Konakchiev A., Berov O.*: Investigation on the essential oil of coriander from Bulgaria. *Herba Polonica*, 2002; 48: 67-70.