

*Agnieszka Salamon, Elżbieta Baca, Anna Kapka, Dorota Meller*

## OCENA ZAWARTOŚCI SZCZAWIANÓW W SŁODZIE I BRZECZCE NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH ODMIAN JĘCZMIENIA BROWARNEGO

Zakład Technologii Piwa, Słodu i Żywności Prozdrowotnej  
Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie  
Kierownik: dr inż. *E. Baca*

*Oznaczono zawartość szczawianów w ziarnie jęczmienia browarnego, słodu i brzeczce laboratoryjnej. Przedstawiono wyniki dla trzech wybranych odmian. Oceniono zależność pomiędzy zawartością szczawianów w jęczmieniu browarnym, słodzie i brzeczce laboratoryjnej.*

Hasła kluczowe: szczawiany, odmiana jęczmienia browarnego, sól, brzeczka laboratoryjna.

Key words: oxalate, variety of malting barley, malt, laboratory wort.

Szczawiany, obok fitynianów i błonnika (włókna) pokarmowego, należą do substancji antyodżywczych, naturalnie występujących w produktach pochodzenia roślinnego. Ich antyodżywcze działanie polega na ograniczaniu biodostępności jonów wapnia i magnezu, a toksyczne – na zaburzeniu metabolizmu wchłaniania przez organizm składników mineralnych dostarczanych z pożywieniem (1, 2, 3). Nadmiar kwasu szczawowego i jego nierozpuszczalnych soli w diecie prowadzi do powstawania kamicy szczawianowej układu moczowego, odwapnienia kości, zapalenia stawów, a nawet zaburzeń kurczliwości mięśni i pracy serca (4, 5). Obecność większych ilości kwasu szczawowego jest szkodliwe nie tylko dla ludzi, ale i roślin. Rośliny są w stanie same inicjować tworzenie trudno rozpuszczalnych szczawianów wapnia, jak również rozkładać je za pomocą wytwarzanych enzymów (4, 6).

Jęczmień browarny (*Hordeum vulgare*) zalicza się do niskoszczawianowych roślin uprawnych, które syntetyzują i gromadzą kwas szczawowy w niewielkich ilościach we wszystkich częściach, jak korzenie, liście, łodygi, kwiaty i nasiona (7). Metabolizm kwasu szczawowego może przebiegać kilkoma szlakami, jak cykl kwasów trójkarboksylowych i cykl glioksylanowy (7, 8, 9, 10). Zawartość szczawianów może ulegać zmianie w zależności od wieku rośliny, warunków pogodowych i agrotechnicznych (4, 11). Występuje w postaci wolnego kwasu szczawowego i rozpuszczalnych soli – sodu i potasu. Pozostała część jonów szczawianowych jest związana w postaci nierozpuszczalnych soli wapnia i magnezu, które tworzą charakterystyczne kryształki w wyspecjalizowanych komórkach, zwanych idioblastami (12).

*Çaliskan* (4) podaje, że dodatkowym źródłem kwasu szczawowego w ziarnie jęczmienia może być infekcja wywołana grzybami strzępkowymi, rozwijającymi się w czasie wegetacji, zbioru i magazynowania poźniwnego. W warunkach słodo-

wania jęczmienia browarnego, dochodzi do rozwoju drobnoustrojów zasiedlających ziarno (13, 14, 15). Wiele gatunków grzybów strzępkowych syntetyzuje kwas szczawiowy w sprzyjających temu warunkach (10).

W ostatnich latach, wprowadzane są do uprawy nowe odmiany jęczmienia browarnego, co do których brakuje informacji na temat zawartości szczawianów w ziarnie, słodzie i brzezce piwnej oraz piwie, jako produkcie finalnym. Literatura podaje, że ilość kwasu szczawiowego w słodzie uzależniona jest od odmiany jęczmienia, roku zbioru i warunków uprawy (13). Zawartość kwasu szczawiowego w podstawowym surowcu stosowanym do produkcji piwa wpływa na jakość gotowego wyrobu. Obecność szczawianów w piwie wydaje się niekorzystnie oddziaływać na przyswajalność wapnia u jego konsumentów. Ponadto, znaczne ilości jonów wapnia i kwasu szczawiowego zawarte w brzezce i piwie, przyczyniają się do tworzenia kryształów szczawianu wapnia, które w świetle danych literaturowych, mogą stanowić jeden z potencjalnych czynników powodujących zjawisko gushingu, czyli wypieniania piwa po otwarciu opakowania (11, 14, 16).

Celem pracy była ocena zawartości szczawianów w próbkach ziarna wybranych odmian jęczmienia browarnego, słoðu i brzezki laboratoryjnej – głównych źródeł występowania szczawianów w piwie.

## MATERIAŁ I METODY

Zakres pracy obejmował oznaczenie szczawianów w próbkach ziarna, słoðu i brzezki z wybranych odmian jęczmienia browarnego uprawianego w Polsce.

Próbki ziarna jęczmienia i słoðu przemysłowego odmian Chamonix, Gizmo i Sebastian i pochodziły z kampanii słodowniczej 2007/2008. Próbki brzezki laboratoryjnej uzyskano w wyniku przemiału słoðu na mąkę za pomocą młynka tarczowego DLFU (Bühler-Miag, Niemcy) i jej ekstrakcji w programowanym układzie temp. 45–70°C przy użyciu aparatu zacierowego (Lochner Labor + Technik, Niemcy) wg PN-A-79083-6:1998.

Przygotowanie próbek ziarna jęczmienia i słoðu do analizy chromatograficznej polegało na mieleniu średniej próbki laboratoryjnej na mąkę, ekstrakcji wodnej w środowisku kwaśnym w warunkach określonych doświadczalnie, wirowaniu i filtracji supernatantu przez sączek 0,45 µm. Ekstrakcji szczawianów z badanych próbek dokonywano za pomocą kwasu solnego o stęż. 1 mol/dm<sup>3</sup>, który powodował rozkład nierozpuszczalnych szczawianów wapnia. Podobny sposób przygotowania próbki stosowali inni autorzy (12, 17). W przypadku próbek brzezki, stosowano inkubację zakwaszonej próbki i jej filtrację.

Oznaczanie zawartości szczawianów wykonano metodą chromatografii cieczowej wg modyfikacji metody 3.10.2 zawartej w zbiorze metod Środkowoeuropejskiego Analitycznego Komitetu Piwowarskiego (MEBAK). Do analizy chromatograficznej stosowano chromatograf cieczowy firmy Waters (USA) wyposażony w detektor konduktometryczny. Do rozdzielania zastosowano kolumnę anionową IC-Pak A HR z prekolumną o wymiarach 75 mm×4,6 mm i średnicy ziaren wypełnienia 6 µm firmy Waters (USA). Przepływ fazy ruchomej w warunkach izokratycznych wynosił 1,0 cm<sup>3</sup>/min. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina roztworu kwasu glukonowego,

kwasy borowego i acetonitrylu (pH ok. 8,5). Rozdział chromatograficzny próbek wykonano w temp. 35°C. Rejestrowanie danych przeprowadzono w oparciu o oprogramowanie Empower2.

Do ilościowego oznaczenia zawartości szczawianów zastosowano metodę wzorca zewnętrznego. Szczawiany zidentyfikowano za pomocą czasu retencji rozdzielu roztworu wzorca kwasu szczawiowego (Fluka, Szwajcaria).

Wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu Statistica 6.0. W celu oceny istotności różnic pomiędzy dwiema grupami niezależnymi, przy założonym rozkładzie normalnym, stosowano analizę wariancji przy poziomie ufności 95%. W celu stwierdzenia zależności zjawisk pomiędzy zawartością szczawianów w ziarnie jęczmienia, słodu i brzeczki laboratoryjnej stosowano współczynnik korelacji *Pearsona*.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość szczawianów oznaczonych w próbkach ziarna wybranych odmian jęczmienia browarnego, słodu przemysłowego i brzeczki laboratoryjnej przedstawiono w tab. I, II, III.

Tab e l a I. Porównanie zawartości szczawianów w próbkach ziarna jęczmienia browarnego odmiany Chamonix, słodu i brzeczki laboratoryjnej (zbiór 2007)

Tab l e I. Oxalate content in samples of Chamonix malting barley grain, malt, and laboratory wort (2007 harvest)

Odmiana	Chamonix		
	1	2	3
Nr próbki			
Zawartość szczawianów w jęczmieniu, mg/kg s.m.	84,5±1,8 <sup>a</sup>	79,8±0,1 <sup>a,b</sup>	57,9±0,9 <sup>a,c</sup>
Zawartość szczawianów w słodzie, mg/kg s.m.	101,7±2,0 <sup>a</sup>	96,9±0,6 <sup>a,b</sup>	93,7±0,2 <sup>c</sup>
Zawartość szczawianów w brzeczce laboratoryjnej, mg/dm <sup>3</sup> (w przeliczeniu na brzeczkę 8,6 % wag.)	16,9±0,0 <sup>a</sup>	15,4±0,0 <sup>b</sup>	15,8±0,4 <sup>a,b</sup>

Wielkości w wierszach oznaczone tymi samymi indeksami nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie ufności 95%.

Tab e l a II. Porównanie zawartości szczawianów w próbkach ziarna jęczmienia browarnego odmiany Gizmo, słodu i brzeczki laboratoryjnej (zbiór 2007)

Tab l e II. Oxalate content in samples of Gimzo malting barley grain, malt, and laboratory wort (2007 harvest)

Odmiana	Gizmo		
	1	2	3
Nr próbki			
Zawartość szczawianów w jęczmieniu, mg/kg s.m.	59,4±1,6 <sup>a</sup>	44,9±0,4 <sup>b</sup>	65,6±1,0 <sup>c</sup>
Zawartość szczawianów w słodzie, mg/kg s.m.	93,8±1,4 <sup>a</sup>	103,1±0,3 <sup>b</sup>	100,4±0,9 <sup>b,c</sup>
Zawartość szczawianów w brzeczce laboratoryjnej, mg/dm <sup>3</sup> (w przeliczeniu na brzeczkę 8,6 % wag.)	14,7±0,2 <sup>a</sup>	13,8±0,1 <sup>b</sup>	14,2±0,0 <sup>a,b</sup>

Wielkości w wierszach oznaczone tymi samymi indeksami nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie ufności 95%.

Tab e l a III. Porównanie zawartości szczawianów w próbkach ziarna jęczmienia browarnego odmiany Sebastian, sło du i brzeczki laboratoryjnej (zbiór 2007)

Tab l e III. Oxalate content in samples of Sebastian malting barley grain, malt, and laboratory wort (2007 harvest)

Odmiana	Sebastian			
	1	2	3	4
Zawartość szczawianów w jęczmieniu, mg/kg s.m.	148,8±0,9 <sup>a</sup>	112,4±2,6 <sup>b</sup>	86,1±0,6 <sup>c</sup>	53,0±4,2 <sup>d</sup>
Zawartość szczawianów w słodzie, mg/kg s.m.	60,2±2,9 <sup>a</sup>	105,1±0,6 <sup>b</sup>	103,2±3,3 <sup>b,c</sup>	121,8±0,3 <sup>a</sup>
Zawartość szczawianów w brzeczce laboratoryjnej, mg/dm <sup>3</sup> (w przeliczeniu na brzeczkę 8,6% wag.)	18,9±0,1 <sup>a</sup>	18,6±0,3 <sup>a,b</sup>	17,9±0,1 <sup>b,c</sup>	20,1±0,2 <sup>d</sup>

Wielkości w wierszach oznaczone tymi samymi indeksami nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie ufności 95 %.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wśród badanych próbek ziarna jęczmienia browarnego ze zbioru 2007 r., najmniejszą zawartością szczawianów odznaczały się próbki odmiany Gizmo (44,9–65,6 mg/kg s.m.), zaś największą – próbki jęczmienia odmiany Sebastian (53,0–148,8 mg/kg s.m.). Porównując zawartości szczawianów w badanych próbkach ziarna jęczmienia danej odmiany, prawie we wszystkich, stwierdzono różnice istotne statystycznie przy poziomie ufności 95%. Badane próbki ziarna jęczmienia odmiany Sebastian (tab. III) wykazywały znaczne różnice pod względem zawartości kwasu szczawiowego w obrębie tej samej odmiany. Natomiast w przypadku pozostałych dwóch odmian jęczmienia (tab. I – II), różnice w zawartości szczawianów między poszczególnymi próbkami kształtowały się w granicach 21–27 mg/kg s.m.

Nieliczne publikacje (11, 13) donoszą, że zawartość szczawianów w ziarnie jęczmienia zależy od wielu czynników, do których należą czynniki genetyczne, warunki agrotechniczne i klimatyczne.

Dane zamieszczone w tab. I – III wskazują, że próbki sło dów wyprodukowane z ziarna różnych odmian jęczmienia wykazywały niewielkie zróżnicowanie pod względem zawartości szczawianów. Jednak największe różnice stwierdzono w przypadku próbek sło du odmiany Sebastian, gdzie zawartość tego związku wahała się od 60,2 do 121,8 mg/kg s.m. Zawartość szczawianów w próbkach sło du odmiany Chamonix i Gizmo mieściła się w granicach 93,7–103,1 mg/kg s.m. Zawartość szczawianów w analizowanych próbkach jest zbliżona do wyników badań sło du jęczmiennego (86–213 mg/kg s.m.), jakie uzyskali *Havlová* i *Šusta* (18).

Porównanie zawartości szczawianów w próbkach ziarna różnych odmian jęczmienia i sło du wyprodukowanego w skali przemysłowej (tab. I – III), w większości przypadków wskazuje na ponad 2-krotny wzrost poziomu tego składnika. Należy pamiętać, że kwas szczawiowy jest związkiem pośrednim lub jednym z elementów cyklu kwasów trójkarboksylowych (*Krebsa*) i jest wytwarzany w czasie kiełkowania (9), czym można tłumaczyć wzrost jego zawartości w słodzie. Natomiast w dwóch z czterech próbek sło du odmiany Sebastian stwierdzono spadek zawartości szczawianów w stosunku do jęczmienia browarnego, z którego został wyprodukowany

(tab. III). Zaistniała okoliczność jest trudna do wyjaśnienia. Można przychylić się jedynie do stwierdzenia, że w czasie kiełkowania zawartość kwasu szczawowego może ulegać zmianom.

Niektórzy autorzy (4, 9) donoszą o występowaniu kwasu szczawowego i jego soli we wszystkich tkankach roślinnych. Jak wiadomo, rośliny w czasie wzrostu mogą syntetyzować i rozkładać kwas szczawowy. Poza tym w niektórych roślinach zidentyfikowano enzymy zdolne do utleniania i dekarboksylacji kwasu szczawowego. Można przypuszczać, że podczas słodowania jęczmienia kwas szczawowy i jego sole są gromadzone w korzonkach. O obecności kwasu szczawowego w kiełkujących ziarnach może świadczyć także wzrost aktywności oksydazy szczawianowej (6). W związku z tym, spadek zawartości szczawianów w słodzie, obok usunięcia korzonków, można tłumaczyć także jako częściowe utlenienie kwasu szczawowego przez oksydazę szczawianową.

Analiza wyników badania brzeczki (tab. I – III) wykazała, że zawartość szczawianów kształtowała się od 13,8 do 20,1 mg/dm<sup>3</sup>, przy czym największe stężenia szczawianów stwierdzono w próbkach brzeczki ze słodu odmiany Sebastian (średnio 18,9 mg/dm<sup>3</sup>), a najmniejsze – w próbkach brzeczki ze słodu odmiany Gizmo (średnio 14,2 mg/dm<sup>3</sup>). Stwierdzono istotne statystycznie różnice w zawartości szczawianów w brzeczce pomiędzy trzema analizowanymi odmianami.

Wyniki badań otrzymane w ramach niniejszej pracy i inne nie publikowane dane, posłużyły do poszukiwania zależności pomiędzy zawartością kwasu szczawowego w ziarnie jęczmienia browarnego, słodu i brzeczki.

Dane przedstawione w tab. IV wskazują na istotny statystycznie silny stopień współzależności pomiędzy zawartością szczawianów w ziarnie jęczmienia i słodu, a ich stężeniem w brzeczce laboratoryjnej, o czym świadczą wartości współczynnika *Pearsona* ( $r_{xy} = 0,729$  i  $r_{xy} = 0,793$ ). Dodatni charakter zależności liniowej świadczy o tym, że ze wzrostem zawartości szczawianów w słodzie obserwuje się wzrost ich stężenia w brzeczce. Podobne zależności uzyskali *Salamon* i *Brudziński* (19), którzy badali wpływ warunków procesu słodowania jęczmienia browarnego na zawartość kwasu szczawowego w słodzie i brzeczce na przykładzie odmian jęczmienia *Prestige*, *Sebastian* i *Jersey* ze zbioru 2005.

Tab e l a IV. Współczynniki korelacji liniowej *Pearsona* ( $r_{xy}$ ) pomiędzy zawartością szczawianów w ziarnie jęczmienia, słodu i brzeczce laboratoryjnej ( $n = 26$ )

Table IV. Pearson's linear coefficients of correlation ( $r_{xy}$ ) between oxalate content in malting barley grain, malt and laboratory wort ( $n = 26$ )

	Zawartość szczawianów w jęczmieniu	Zawartość szczawianów w słodzie	Zawartość szczawianów w brzeczce lab.
Zawartość szczawianów w jęczmieniu	1		
Zawartość szczawianów w słodzie	0,515*	1	
Zawartość szczawianów w brzeczce lab.	0,729*	0,793*	1

\* – zależności istotne statystycznie przy poziomie ufności 95%.

Uzyskane w pracy wyniki zawartości szczawianów w próbkach ziarna wybranych odmian jęczmienia browarnego, słołu przemysłowego i brzeczki są zbieżne z danymi literaturowymi (11, 16, 18, 20). *Havlová i Šusta* (18) podają, że zawartość szczawianów w słodzie jęczmiennym kształtuje się w przedziale 56 – 228 mg/kg s.m., zaś słoły pszeniczne zawierają szczawiany w ilościach 308 – 503 mg/kg s.m. Jak podaje *Krüger i Anger* (20), stężenie kwasu szczawowego w brzeczce piwnej wynosi średnio 6 – 43 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w piwie mieści się w przedziale od 1,5 do 35,5 mg/dm<sup>3</sup>. Badanie piwa dostępnego w handlu potwierdziło występowanie kwasu szczawowego w zakresie 2,5 – 20 mg/dm<sup>3</sup> (dane niepublikowane).

Z punktu widzenia żywieniowego, a zwłaszcza ograniczania przyswajalności wapnia przez organizm człowieka, zawartość szczawianów w analizowanych próbkach ziarna jęczmienia i słołu, jak również brzeczki laboratoryjnej oraz próbkach piwa zakupionych w sieci sklepów sprzedaży detalicznej, wydaje się być bardzo niska w porównaniu do zawartości kwasu szczawowego w niektórych warzywach i owocach (3). Przykładowo, szpinak zawiera 9400 mg kwasu szczawowego w 1 kg, rabarbar – 8050 mg/kg, szczaw – 5000 mg/kg, pietruszka – 1700 mg/kg, truskawki – 250 mg/kg, porzeczka czerwona – 500 mg/kg, zaś ziemniaki – 800 mg/kg.

## WNIOSKI

1. Oznaczenie szczawianów w wybranych próbkach ziarna jęczmienia browarnego, słołu przemysłowego i brzeczki przyczyniło się do oceny wielkości występowania tego związku w surowcach stosowanych do produkcji piwa.

2. Istotny stopień korelacji liniowej stwierdzono pomiędzy zawartością szczawianów w ziarnie jęczmienia i słołu, a ich stężeniem w brzeczce.

3. Na podstawie otrzymanych wyników nie stwierdzono wpływu odmiany jęczmienia browarnego na zawartość szczawianów w ziarnie jęczmienia i słodzie przemysłowym. Różnice istotne statystycznie uzyskano dla próbek brzeczki laboratoryjnej.

A. Salamon, E. Baca, A. Kapka, D. Meller

## EVALUATION OF OXALATE CONTENT IN MALTS AND WORTS FROM SELECTED VARIETIES OF MALTING BARLEY

### Summary

The aim of this work was comparative evaluation of oxalic acid content in samples of selected malting barley grades, commercial malt and laboratory-made wort. A good linear positive correlation was observed between oxalic acid content in the malting barleys and malts and the concentrations of the acids in the worts; the dependencies were statistically significant. The experiments failed to confirm the effect of malting barley grades on oxalate content.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Czerwińska D.*: Bezpieczne i niebezpieczne związki. Przegląd Gastronomiczny, 2006; 11: 10-11. – 2. *Rutkowska U., Wojtasik A.*: Składniki mineralne w żywności i w racjach pokarmowych. W: Składniki mineralne w żywieniu człowieka. *Brzozowska A.* (red.). Wyd. AR w Poznaniu, 2002; 50-62. – 3. Encyklopedia Techniki. Przemysł Spożywczy. WNT, Warszawa, 1978. – 4. *Çaliskan M.*: The Metabolism of Oxalic Acid. *Turk J. Zool.*, 2000; 24:103-106. – 5. *Morawiec M.*: Substancje antyodżywcze, Katedra Żywienia Człowieka SGGW, [http://wszechnica\\_zywieniowa.sggw.pl/web/antyodzywcze\\_slajdy.pdf](http://wszechnica_zywieniowa.sggw.pl/web/antyodzywcze_slajdy.pdf). – 6. *Requena L., Bornemann S.*: Barley (*Hordeum vulgare*) oxalate oxidase is a manganese-containing enzyme. *Biochem. J.*, 1999; 343:185-190. – 7. *Wagner G.*: Vacuolar Deposition of Ascorbate-derived Oxalic Acid in Barley. *Plant Physiol.*, 1981; 67: 591-593. – 8. *Kączkowski J.*: *Biochemia Roślin*. Tom 1. Przemiany typowe, Wyd. PWN, Warszawa, 1984. – 9. *Libert B., Franceschi V. R.*: Oxalate in Crop Plants. *J. Agric. Food Chem.*, 1987; 35:926-938. – 10. *Schlegel H.*: *Mikrobiologia ogólna*. Tłumaczenie zbiorowe *Makarewicz Z.* (red.). PWN, Warszawa, 2003.
11. *Jacob F.*: Calcium-oxalic acid – technological importance. *Brauwelt Int.*, 2000; 18(1): 58-59. – 12. *Gawęda M.*: Zawartość szczawianów w roślinach szczawiu zwyczajnego (*Rumex acetosa* L.), pozyskiwanego ze stanowisk naturalnych. *Roczn. AR Pozn.* CCCLXXXIII, 2007; 41: 471-475. – 13. *Havlová P., Lancová K., Váňová M., Havel J., Hájšlová J.*: The Effect of Fungicidal Treatment on Selected Quality Parameters of Barley and Malt. *J. Agric. Food Chem.*, 2006; 54: 1353-1360. – 14. *Pellaud J.*: Gushing-State of the Art. *Mat. X Chair J. De Clerck* “Bacteria, Yeasts and Moulds in Malting and Brewing”, 15-18 września 2002, Leuven. – 15. *Winkelmann L.*: The Gushing Puzzle – a success story. *Brauwelt Int.*, 2004; 22(5): 343-345. – 16. *Zepf M., Geiger E.*: Gushing problems caused by calcium oxalate (1). *Brauwelt Int.*, 2000; 18(6): 473-475. – 17. *Madigan D., McMurrrough I., Smyth M.R.*: Determination of Oxalate in Beer and Beer Sediments Using Ion Chromatography. *J. ASBC*, 1994; 52(3): 134-137. – 18. *Havlová P., Šusta J.*: Stanovení kyseliny šťavelové ve sladu a pivu. *Kvas. Prům.*, 1997; 43(2): 37-38. – 19. *Salamon A., Brzdzyński A.*: Wpływ procesu słodowania wybranych odmian jęczmienia browarnego na zawartość kwasu szczawowego w słodzie i brzeczce. *Pr. Inst. Lab. Bad. Przem. Spoż.*, 2009; 64: 95-104. – 20. *Krüger E., Anger H.M.*: Kennzahlen zur Betriebskontrolle und Qualitätsbeschreibung in der Brauwirtschaft. Daten über Roh- und Hilfsstoffe, Halbfertig- und Fertigprodukte bei der Bierbereitung. *Wyd. Behr's Verlag, Hamburg, Germany* 1992.

Adres: 02-532 Warszawa, ul. Rakowiecka 36.