

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Zastosowanie spektroskopii FT-IR do oznaczania liczby nadtlenkowej i kwasowej olejów rzepakowych

MAGDALENA REDER<sup>1</sup>, HANNA CIEMNIEWSKA-ŻYTKIEWICZ<sup>1</sup>, MARKO OBRANOVIC<sup>2</sup>,  
PIOTR KOCZON<sup>1</sup>, KATARZYNA SUJKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>SZKOŁA GŁÓWNA GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO W WARSZAWIE, WYDZIAŁ NAUK O ŻYWNOSCI,  
KATEDRA CHEMII  
<sup>2</sup>UNIVERSITY OF ZAGREB, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY,  
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

**Słowa kluczowe:** FT-IR, oleje, liczba nadtlenkowa, liczba kwasowa

### STRESZCZENIE

W pracy podjęto próbę zastosowania szybkiej metody FT-IR do określania liczby kwasowej i nadtlenkowej olejów rzepakowych. Materiałem do badań było 12 olejów (4 oleje świeże, 4 oleje posmażalnicze, 4 oleje przeterminowane). Oznaczenia liczby kwasowej i nadtlenkowej wykonano tradycyjnymi metodami miareczkowymi. Widma w podczerwieni rejestrowano w zakresie spektralnym 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>. Na podstawie danych spektralnych z 8 wybranych zakresów stworzono modele PLS opisujące powiązania pomiędzy danymi spektralnymi a liczbami kwasową i nadtlenkową badanych olejów. Utworzone modele charakteryzowały się wysokim współczynnikiem determinacji ( $r^2=0,98$ ) oraz niskimi wartościami RMSEP i RMSEC.

### The application of FT-IR method for determination of peroxide and acid value of rapeseed oils

**Keywords:** FT-IR, oils, peroxide value, acid value

### ABSTRACT

In this study the application of FT-IR method for analyzing peroxide and acid value in rapeseed oils has been investigated. 12 rapeseed oils (4 fresh, 4 used frying oils and 4 expired oils) have been analyzed by standard titration methods. Infrared spectra were registered in spectral range 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, spectral data collected from 8 selected spectral bands were used in creating PLS models. The results of statistical analysis ( $r^2=0.98$  low values of RMSEP I RMSEC) showed that peroxide and acid values can be determined by infrared spectroscopy combined with chemometric methods.

## 1. WSTĘP

Olej rzepakowy jest jednym z podstawowych olejów jadalnych spożywanych w Polsce. Z punktu widzenia bezpieczeństwa konsumenta istotnym zagadnieniem jest szybka i skuteczna kontrola jakości produktów spożywczych. Parametry takie jak liczba kwasowa czy nadtlenkowa są rutynowo stosowane do oceny stopnia zepsucia tłuszczu, ale miareczkowe metody ich oznaczania są czasochłonne i wymagają zużycia dużych ilości rozpuszczalników organicznych. Ze względów ochrony środowiska poszukuje się szybkich metod analitycznych pozwalających na zmniejszenie ilości stosowanych odczynników chemicznych.

Metoda spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) jest techniką pozwalającą na szybką analizę wielu produktów spożywczych [1-4]. Liczne zalety metody takie jak dokładność i niskie zużycie toksycznych rozpuszczalników sprawiają, że jest ona dobrą alternatywą dla metod tradycyjnych. W ostatnich latach przeprowadzono wiele badań nad zastosowaniem FT-IR do analizy olejów roślinnych [5-8]. Doniesienia literaturowe sugerują możliwość wykorzystania tej techniki do oznaczania liczby kwasowej i nadtlenkowej olejów rzepakowych [8-15].

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości zastosowania spektroskopii FT-IR do wyznaczania liczby nadtlenkowej i kwasowej olejów rzepakowych.

## 2. MATERIAŁ I METODYKA

### 2.1 Materiał do badań

Materiałem do badań było 12 olejów rzepakowych: 4 świeże oleje, 4 oleje posmażalnicze oraz 4 oleje przeterminowane. Ogólną charakterystykę badanych tłuszczów przedstawiono w Tabeli 1.

### 2.2 Oznaczenie liczby nadtlenkowej

Liczbę nadtlenkową oznaczono metodą miareczkową, zgodnie z PN-EN ISO 3960:2012 [16]. Dla olejów przeterminowanych i posmażalniczych stosowano naważki około 2 g, w przypadku świeżych olejów rzepakowych pobierano około 5 g próbki. Odpowiednio przygotowane próby miareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu. Oznaczenie wykonano w dwóch powtórzeniach, wartości liczby nadtlenkowej obliczono stosując wzór:

$$PV = \frac{(V_{pr} - V_0) \cdot C_{Na_2S_2O_3} \cdot F \cdot 1000}{m_{pr}} [\text{mEq O}_2/\text{kg oleju}] \quad (1)$$

**Tabela 1** Charakterystyka materiału badawczego

**Table 1** Characteristic of research material

KOD		Ogólna charakterystyka
R1	Świeży olej rzepakowy - Producent 1	Rafinowany olej rzepakowy
R2	Świeży olej rzepakowy - Producent 2	
R3	Świeży olej rzepakowy - Producent 3	
R4	Świeży olej rzepakowy - Producent 4	
S1	Olej po smażeniu frytek nr 1	Pochodzenie: gospodarstwo domowe Czas smażenia: 40 minut
S2	Olej po smażeniu ryb nr 2	Pochodzenie: gospodarstwo domowe Czas smażenia: 40 minut
S3	Olej po smażeniu frytek nr 2	Pochodzenie: Restauracja Czas smażenia: powyżej 40 minut
S4	Olej po smażeniu ryb nr 2	Pochodzenie: Restauracja Czas smażenia: powyżej 40 minut
P1	Olej przeterminowany nr 1	*Okres przechowywania: 3 miesiące Warunki przechowywania: temperatura pokojowa, bez dostępu światła
P2	Olej przeterminowany nr 2	*Okres przechowywania: 6 miesięcy Warunki przechowywania: temperatura pokojowa, bez dostępu światła
P3	Olej przeterminowany nr 3	*Okres przechowywania: 1,5 roku Warunki przechowywania: chłodnicze, bez dostępu światła
P4	Olej przeterminowany nr 4	*Okres przechowywania: 2,5 roku Warunki przechowywania: chłodnicze, bez dostępu światła

\* Okres przechowywania podano od upływu daty ważności

gdzie:  $V_{pr}$  – objętość roztworu  $Na_2S_2O_3$  zużytego na zmiareczkowanie próbki oleju,  $V_0$  – objętość roztworu  $Na_2S_2O_3$  zużytego na zmiareczkowanie próby ślepej,  $C_{Na_2S_2O_3}$  – stężenie molowe wyrażone w  $mol/dm^3$ ,  $m_{pr}$  – masa próbki oleju,  $F$  – dokładne stężenie 0,01 N roztworu tiosiarczanu (VI) sodu w  $mol/dm^3$ .

## 2.3 Oznaczenie liczby kwasowej

Liczbę kwasową badanych olejów oznaczono w oparciu o normę PN-EN ISO 660:2010 [17]. Dla wszystkich tłuszczów stosowano naważki około 10 g, do miareczkowania użyto roztwór KOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Wyniki wyrażono jako wartość średnią z dwóch powtórzeń, liczbę kwasową dla poszczególnych próbek wyliczono stosując wzór:

$$LK = \frac{5,611 \cdot V_{pr}}{m_{pr}} [\text{mgKOH/g oleju}] \quad (2)$$

gdzie:  $V_{pr}$  – objętość roztworu KOH użytego na zmiareczkowanie próbki oleju,  $m_{pr}$  – masa próbki oleju.

## 2.4 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Widma w średniej podczerwieni (zakres spektralny: 4000 cm<sup>-1</sup> do 400 cm<sup>-1</sup>) rejestrowano przy pomocy spektrometru Perkin Elmer System 2000 sterowanego programem komputerowym GRAMS Research. Wykorzystano technikę transmisyjną w filmie pomiędzy płytkami wykonanymi z KRS-5. Widma rejestrowano w trzech powtórzeniach, stosując rozdzielczość 4 cm<sup>-1</sup>. Uśrednione widma poddano korekcji linii bazowej oraz korekcji offset w programie GRAMS AI.

### 2.4.1 Analiza statystyczna

Wyniki oznaczeń liczby nadtlencowej i kwasowej poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (One-Way ANOVA) w programie Statgraphics Plus 5.1. Do porównania średnich zastosowano test Tukeya przy poziomie istotności  $\alpha=0,05$ .

Statystycznej obróbki danych spektralnych dokonano w programie TQ ANALYST. Dane spektralne poddano normalizacji, zastosowano technikę multiplikatywnej korekcji sygnału, centrowania średniej oraz skalowania wariancji. Do stworzenia modeli statystycznych opisujących zależności pomiędzy danymi spektralnymi a referencyjnymi wartościami LK i LOO wykorzystano metodę częściowych najmniejszych kwadratów (PLS – partial least squares).

## 3. WYNIKI I DYKUSJA

### 3.1 Liczba kwasowa (LK)

Wyniki LK i LOO badanych olejów, oznaczone tradycyjnymi metodami miareczkowymi, umieszczono

no w Tabeli 2. Wszystkie badane oleje charakteryzowały się niską liczbą kwasową (0,11 – 0,61 mg KOH/g oleju), natomiast wartości LK różniły się statystycznie (Tab. 2).

**Tabela 2** Wyniki liczby nadtlencowej i kwasowej badanych olejów rzepakowych.  $NIR_{LK} = 0,04$ ,  $NIR_{LOO} = 2,31$ .

**Table 2** The results of peroxide and acid value of studied oils  $HSD_{LK}=0.04$ ,  $HSD_{LOO}=2,31$

KOD	Liczba nadtlencowa [mEq O <sub>2</sub> /kg oleju]	Liczba kwasowa [mg KOH/g oleju]
R1	1,30 <sup>a</sup> ±0	0,14 <sup>a</sup> ±0,02
R2	1,42 <sup>a</sup> ±0,01	0,18 <sup>b</sup> ±0,02
R3	1,75 <sup>a</sup> ±0,05	0,20 <sup>b</sup> ±0,04
R4	0,93 <sup>a</sup> ±0,02	0,11 <sup>a</sup> ±0
S1	26,49 <sup>e</sup> ±0,98	0,24 <sup>c</sup> ±0,02
S2	19,10 <sup>d</sup> ±1,47	0,31 <sup>d</sup> ±0
S3	10,75 <sup>c</sup> ±0,37	0,38 <sup>e</sup> ±0,02
S4	8,62 <sup>c</sup> ±0,56	0,61 <sup>f</sup> ±0,02
P1	6,11 <sup>b</sup> ±0,64	0,29 <sup>d</sup> ±0
P2	32,65 <sup>f</sup> ±0,16	0,29 <sup>d</sup> ±0
P3	3,22 <sup>a</sup> ±0,15	0,11 <sup>a</sup> ±0
P4	6,05 <sup>b</sup> ±0,19	0,25 <sup>c</sup> ±0

NIR – najmniejsza istotna różnica, HSD – honestly significant difference.

Litery od a do f oznaczają grupy jednorodnie

W przypadku świeżych olejów rzepakowych liczba kwasowa wyniosła od 0,11 do 0,20 mg KOH/g tłuszczu. Wartości te są niższe w porównaniu z wynikami uzyskanymi przez Tańską i wsp. (2012), którzy dla świeżego oleju rzepakowego uzyskali LK na poziomie 0,33 mg KOH/g oleju [18]. Skrzyńska i wsp. (2011) zanotowali jeszcze wyższą wartość liczby kwasowej dla świeżego oleju rzepakowego (0,6 mg KOH/ g oleju) [19].

W stosunku do olejów świeżych, oleje posmażalnicze charakteryzowały się wyższą liczbą kwasową. Najniższą wartość zanotowano dla oleju S1 (0,24 mg KOH/ g oleju), najwyższą zaś dla oleju S4 – 0,61 mg KOH/g oleju. W badaniach Skrzyńskiej i wsp. (2011) oraz Tańskiej i wsp. (2012) zaobserwowano wyższe LK olejów posmażalniczych, wartości wyniosły odpowiednio: 0,9 – 2,4 mg KOH/g oleju; 0,77 – 2,10 mg KOH/g oleju [18, 19].

Wartość LK w olejach przeterminowanych przechowywanych w temperaturze pokojowej wyniosła 0,29 mg KOH/g oleju. Dla olejów przechowywanych w warunkach chłodniczych zanotowano niższe LK. Olej po 1,5 roku przechowywania od

daty ważności (P3) charakteryzował się LK na poziomie 0,11 mg KOH/g oleju, z kolei w oleju po 2,5 roku przechowywania (P4) LK wyniosła 0,25 mg KOH/g oleju. Skrzyńska i wsp. (2011) uzyskali wyższą wartość liczby kwasowej dla oleju przeterminowanego (3,8 mg KOH/g oleju), jednak olej ten był przechowywany przez znacznie dłuższy czas (5 lat) [19].

### 3.2 Liczba nadtlenkowa (LOO)

W świeżych olejach rzepakowych zanotowano niską liczbę nadtlenkową (Tab. 2). Wartość tego parametru była istotnie wyższa w przypadku olejów posmażalniczych i większości przeterminowanych. Oleje zużyte do smażenia charakteryzowały się LOO z przedziału 8,62 – 26,49 mEq O<sub>2</sub>/kg oleju. Skrzyńska i wsp. (2011) oraz Tańska i wsp. (2012) uzyskali niższe wartości liczby nadtlenkowej dla olejów posmażalniczych (odpowiednio: 5,7 – 16,7 mEq O<sub>2</sub>/kg oleju oraz 6,05 – 7,92 mEq O<sub>2</sub>/kg oleju) [18, 19].

Przeterminowane oleje rzepakowe charakteryzowały się bardzo zróżnicowaną wartością LOO. W przypadku oleju P3 zaobserwowano wartość porównywalną ze świeżymi olejami rzepakowymi (Tab. 2). W olejach P1 (przechowywany przez 3 miesiące w temperaturze pokojowej) i P4 (2,5 roku w warunkach chłodniczych) zanotowano istotnie wyższą liczbę nadtlenkową (6,05 i 6,11 mg mEq O<sub>2</sub>/kg oleju). Najwyższą wartość tego parametru uzyskano dla oleju P2 – 32,65 mEq O<sub>2</sub>/kg oleju, który był przechowywany przez 6 miesięcy w warunkach pokojowych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zarówno temperatura i czas przechowywania olejów miały wpływ na przebieg procesu utleniania.

### 3.3 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Do konstrukcji modeli PLS opisujących zależności pomiędzy danymi spektralnymi a liczbą kwasową i nadtlenkową badanych olejów użyto 8 zakresów spektralnych (Tab. 3, Rys. 1). Pasma absorpcji wybrano na podstawie analizy statystycznej i wizualnej widm oraz informacji dostępnych w literaturze [9-15]. Przy wyborze kierowano się możliwością występowania różnic w pochłanianiu promieniowania podczerwonego, odpowiadającym zmianom chemicznym w badanych olejach.

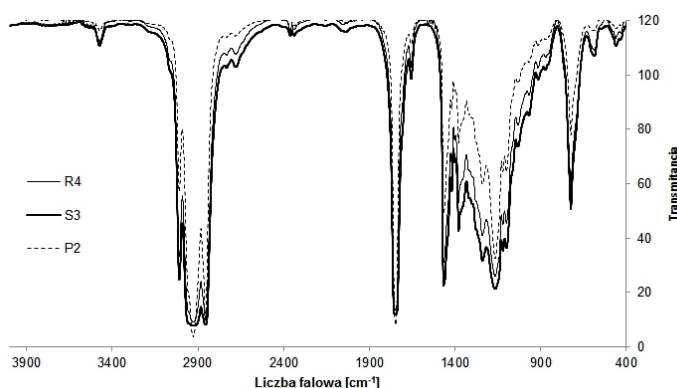
**Tabela 3** Zakresy spektralne zastosowane w modelach PLS

**Table 3** Spectral bands used in PLS models

Zakres spektralny [cm <sup>-1</sup> ]	Drgania [lit]	Model PLS dla liczby nadtlenkowej	Model PLS dla liczby kwasowej
3600 – 3400	nadtony grupy -C=O	TAK	NIE
3100 – 2900	rozciągające =CH-	TAK	NIE
1760 – 1740	rozciągające -C=O w grupie estrowej	TAK	TAK
1730 – 1690	rozciągające -C=O w grupie karboksylowej	NIE	TAK
1483 – 1416	zginające -C-H w łańcuchu alifatycznym	NIE	TAK
1170 – 1110	rozciągające -C-O; -CH <sub>2</sub> -	TAK	TAK
980 – 960	zginające -CH=CH- trans	TAK	TAK
920 – 910	zginające -CH=CH- cis	TAK	TAK

„TAK” oznacza zakresy spektralne wykorzystane do stworzenia modelu PLS

Pasma w zakresach: 3600 – 3400 cm<sup>-1</sup>, 3100 – 2900 cm<sup>-1</sup> oraz 1760 – 1740 cm<sup>-1</sup> (Rys. 1) zostały uznane za istotne w określaniu liczby nadtlenkowej przy pomocy spektroskopii w podczerwieni, również przez Moha i wsp. (2007), Guillen i wsp. [2002] oraz van de Voorta i wsp. (1994). Dane z zakresów spektralnych: 1730 – 1690 cm<sup>-1</sup>, 1483 – 1416 cm<sup>-1</sup> oraz 1170 – 1110 cm<sup>-1</sup> (Rys. 1) zostały wykorzystane do utworzenia modelu PLS dla liczby kwasowej. Ismail i wsp. (1993), Che Man



**Rysunek 1** Przykładowe widma oleju świeżego, posmażalniczego i przeterminowanego

**Figure 1** Exemplary spectra of fresh, used frying and expired oils

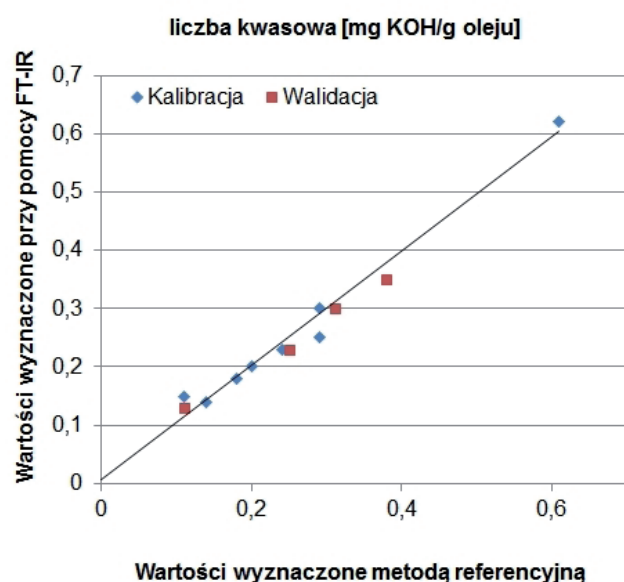
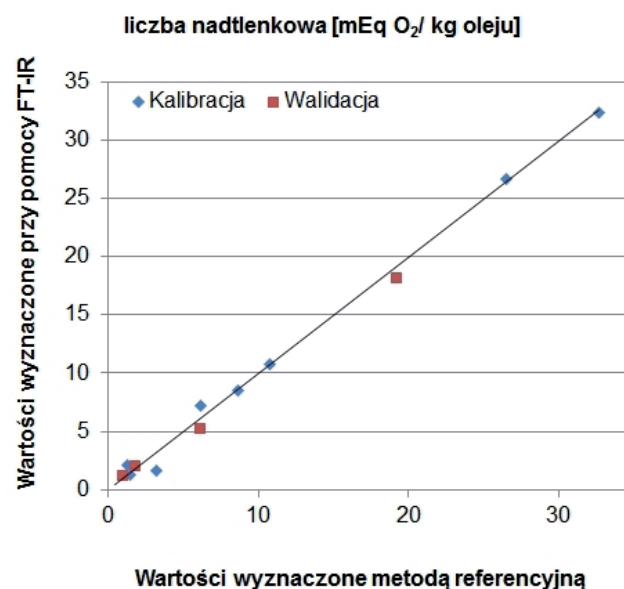


i Setiowaty (1999) oraz Bertran i wsp. (1999) także znaleźli powiązania pomiędzy absorpcją promieniowania IR w tych zakresach a obecnością i zawartością wolnych kwasów tłuszczowych w olejach roślinnych.

Parametry statystyczne uzyskanych modeli PLS umieszczono w Tabeli 4. Utworzone modele charakteryzowały się wysokimi współczynnikami determinacji ( $r^2=0,98$ ). Świadczy to o istnieniu bardzo dużego związku pomiędzy danymi uzyskanymi z wybranych zakresów spektralnych, a wartościami LK i LOO wyznaczonymi metodami standardowymi. Zanotowano także niskie wartości błędów średniokwadratowych kalibracji i predykcji (Tab. 4), co oznacza, że stworzone modele cechowała duża dokładność. Podobne stwierdzenia można sformułować na podstawie graficznej interpretacji modeli PLS (Rys. 2).

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników liczby nadtlenkowej stwierdzono, że wszystkie badane oleje posmażalnicy oraz większość przeterminowanych charakteryzowały się gorszą jakością w stosunku do świeżych olejów rzepakowych. Jedynie w przypadku jednego z olejów przeterminowanych (P3) stwierdzono wartość porównywalną z olejami świeżymi, jednak aby móc w pełni ocenić jakość tego tłuszczu, należy poszerzyć badania o oznaczenie wtórnych produktów utleniania. Analiza stworzonych modeli PLS wykazała, że istnieją statystycznie istotne powiązania pomiędzy danymi spektralnymi, a liczbą nadtlenkową i kwasową badanych olejów rzepakowych. Zależności te można wykorzystać w szybkiej i dokładnej analizie olejów jadalnych.



Rysunek 2 Graficzna interpretacja modeli PLS  
Figure 2 Graphic interpretation of PLS models

Tabela 4 Parametry statystyczne modeli PLS

Table 4 Statistical parameters of PLS models

Parametr jakości	Liczba	Kalibracja					Walidacja			
		n	Średnia	$r^2$	RMSEC	RMSEC [%]	n	Średnia	RMSEP	RMSEP [%]
liczba kwasowa [mg KOH/g oleju]	5	8	0,26	0,98	0,02	8	4	0,26	0,02	8
liczba nadtlenkowa [mEq O <sub>2</sub> /kg oleju]	7	8	11,27	0,98	0,76	7	4	6,96	0,56	8

RMSEC – błąd średniokwadratowy kalibracji (ang. *root-mean-square error of calibration*),

RMSEP – błąd średniokwadratowy predykcji (ang. *root-mean-square error of prediction*)

## LITERATURA

- [1] Bureau S., Ruiz D., Reich M., Gouble B., Bertrand D., Audergon J.-M., Catherine M. G. C., Renard C. M. G. C., Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit, *Food Chem.*, 115, 2009, 1130-1140.
- [2] Kim Y., Kays S. E., Himmelsbach D. S., ATR-Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy for Determination of *trans* Fatty Acids in Ground Cereal Products without Oil Extraction, *J. Agric. Food Chem.*, 55, 2007, 4327-4333.
- [3] Moros J., Inon F. A., Garrigues S., de la Guardia M., Determination of the energetic value of fruit and milk-based beverages through partial-least-squares attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 538, 2005, 181-193.
- [4] Rohman A., Sismindari, Erwanto Y., Che Man Y. B., Analysis of pork adulteration in beef meatball using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Meat Sci.*, 88, 2011, 91-95.
- [5] Che Man Y. B., Setiowaty G., Multivariate calibration of Fourier transform infrared spectra in determining iodine value of palm oil products, *Food Chem.*, 67, 1999, 193-198.
- [6] Maggio R. M., Kaufman M. T., Del Carlo M., Cerretani L., Bendini A., Cichelli A., Compagnone D., Monitoring of fatty acid composition in virgin olive oil by Fourier transformed infrared spectroscopy coupled with partial least squares, *Food Chem.*, 114, 2009, 1549-1554.
- [7] Vlachos N., Skopelitis Y., Psaroudaki M., Konstantinidou V., Chatzilazarou A., Tegou E., Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils, *Anal. Chim. Acta*, 573-574, 2006, 459-456.
- [8] Silva S. D., Rosa N. F., Ferreira A. E., Boas L. V., Bronze M. R., Rapid Determination of  $\alpha$ -Tocopherol in Vegetable Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Food Anal. Methods*, 2, 2009, 120-127.
- [9] Guillen M. D., Cabo N., Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils, *Food Chem.*, 6, 1999, 130-140.
- [10] Moh M. H., Tang T. S., Che Man Y. B., Lai O. M., Rapid Determination of Peroxide Value In Crude Palm Oil Products Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *J. Food Lipids* 6, 1999, 130-140.
- [11] Setiowaty G., Che Man Y. B., Jinap S., Moh M. H., Quantitative determination of peroxide value in thermally oxidized palm olein by Fourier transform infrared spectroscopy, *Phytochem. Anal.* 4, 2000, 56-62.
- [12] van de Voort F. R., Che Man Y. B., Moh M. H., The determination of peroxide value by FT-IR spectroscopy, *Food Chem.*, 77, 2002, 25-37.
- [13] Ismail A. A., van de Voort F. R., Emo G., Sedman J., Rapid quantitative determination of free fatty acids in fats and oils by Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70, 1993, 335-341.
- [14] Che Man Y. B., Setiowaty G., Application of Fourier transform infrared spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein: *Food Chem.* 66, 1999, 109-114.
- [15] Bertan E., Blanco M., Coello J., Iturriaga H., Maspoch S., Montoliu I., Determination of olive oil free fatty acid by fourier transform infrared spectroscopy, *J Am Oil Chem Soc*, 76, 1999, 611-616.
- [16] PN-EN ISO 3960:2012 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby nadtlenkowej – Jodometryczne (wizualne) oznaczanie punktu końcowego.
- [17] PN-EN ISO 660:2010 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [18] Tańska M., Rotkiewicz D., Urbalewicz A., Charakterystyka tłuszczów posmażalniczych w aspekcie przydatności do produkcji biodiesla, *Czas. Tech. Polit. Krak.*, 6, 2012, 1-12.
- [19] Skrzyńska E., Kmiec K., Stankiewicz R., Oczyszczone oleje posmażalnicze jako surowiec dla EMKT, *Czas. Tech. Polit. Krak.*, 6, 2011, 1-11.