

Prof. nadzw. dr hab. inż. Michał STARZYCKI

Mgr inż. Elżbieta STARZYCKA-KORBAS

Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin

Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu

Mgr inż. Anna MIRY

Katedra Biochemii i Biotechnologii

Mgr inż. Monika STERCZYŃSKA

Dr inż. Marek JAKUBOWSKI

Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego

Wydział Mechaniczny

Politechnika Koszalińska

BADANIA CHROMATOGRAFICZNE GC-FID ZAWARTOŚCI KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W PESTKACH WYBRANYCH OWOCÓW DRZEW PESTKOWYCH®

GC-FID chromatographic research on the content of fatty acids
in the stones of selected stone fruit trees®

Słowa kluczowe: pestki owoców, kwasy tłuszczowe, chromatografia gazowa, czereśnia, wiśnia, morela, brzoskwinia, śliwa.

W artykule przedstawiono wartości udziału procentowego poszczególnych kwasów tłuszczowych w pestkach owoców, a także przeprowadzono analizę skupień otrzymanych wyników. Materiałem badawczym były pestki wybranych owoców pestkowych: czereśni, wiśni, moreli, brzoskwini i śliwy (odmiany: mirabelka, renklody, owalne, jajowe oraz węgierki). Badania wykonano za pomocą chromatografu gazowego HP Agilent 6890 GC-FID w Instytucie Hodowli i Aklimatyzacji Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu. Wyniki badań wykazały, że najwięcej nienasyconych kwasów tłuszczowych zawiera czereśnia. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała ponadto, że śliwa mirabelka i śliwa jajowa mają zbliżony metabolizm wytworzenia – udziału procentowego kwasów tłuszczowych w stosunku do odległych odmian: śliwy renklody, wiśni i czereśni.

Key words: fruit stones, fatty acids, gas chromatography, sweet cherry, cherry, apricot, peach, plum.

The article presents the percentage share of selected fatty acids in fruit stones, along with the analysis of concentration of the obtained results. The research material used were stones of selected type of fruit, namely: sweet cherry, cherry, apricot, peach, plum (cultivars: Mirabelle, Greengage, intermedia oxycarpa, intermedia ovoidea, Damson). The research was carried out in the Poznań Branch of Plant Breeding and Acclimatization Institute of the National Research Institute using a gas chromatograph HP Agilent 6890 GC-FID. The results of the research have shown, that the highest amount of unsaturated fatty acids is present in the stone of sweet cherry. The carried out statistical analysis has proven, that, the plums Mirabelle and intermedia ovoidea are characterized by similar metabolism - as far as the percentage share of fatty acids goes, in relation to the more distant Greengage plum, cherry and sweet cherry.

WPROWADZENIE

W Europie i na świecie Polska jest znaczącym producentem warzyw i owoców. Produkowanych jest średnio ok. 3 mln ton owoców, z czego przetworzone zostaje ok 2 mln ton rocznie. Najczęściej produkowane są jabłka (ok. 2,5 mln ton), wiśnie (170 tys. ton), truskawki (150 tys. ton), czarne porzeczki (130 tys. ton) oraz śliwki (120 tys. ton). Przetwarzanie surowców roślinnych (warzyw i owoców) wiąże się, nie tylko z otrzymaniem podczas produkcji podstawowego produktu, ale także produktów ubocznych oraz odpadów, których łączna ilość w trakcie procesu technologicznego może wynosić od 300 do 350 tys. ton. W przemyśle owocowo-warzywnym odpadami są części surowców, które nie zostały wykorzystane w gotowym produkcie. Zalicza się do tej grupy: pestki, wytłoki (pozostałości po tłoczeniu owoców i warzyw),

odpady grochowe (łęczyny, łuski), szumowiny, młóto (pozostałość po przecieraniu), odpady pomidorowe. Opady te zawierają wiele wartościowych składników odżywczych takich jak: białka, węglowodany, tłuszcze, błonnik, substancje pektynowe, substancje mineralne, woski, barwniki, kwasy, aldehydy, alkohole, witaminy oraz substancje aromatyczne [3, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 16].

Podczas przetwarzania owoców pestkowych pozostają znaczne ilości odpadów w postaci pestek. Pestki to znaczna część owoców, a zawartość ich w świeżym owocu zależy od jego gatunku np. w wiśniach stanowi 21, 5%, natomiast w moreli 7,7%. Odpady te są cennym surowcem do dalszego przetwarzania. Najważniejszym etapem podczas przetwarzania owoców pestkowych jest oddzielenie pestek od miąższu a następnie jądra od skorupy oraz dalszy ich przerób [11].

Skorupy pestek wykorzystywane są przede wszystkim do wytwarzania czysciwa polerniczego, jako materiału stosowanego w odlewnictwie metali. Całe jądra pestek wykorzystywane są jako surowiec do: wyrobu chałwy (miazga oleista) i produkcji masy marcepanowej oraz otrzymywania namiastki naturalnych migdałów. Olej z kolei używany jest do celów: kulinarnych, dla przemysłu farmaceutycznego, do wytwarzania preparatów kosmetycznych, a także do wytwarzania naturalnego aldehydu benzoosowego oraz wysokobiałkowej paszy [9, 11].

Jak podano wyżej, czysciwo polernicze najczęściej uzyskiwane jest ze skorupki pestek owoców pestkowych, głównie z brzoskwiń, moreli, śliw i stosuje się je do czyszczenia odlewów metalowych oraz innych lekkich stopów. Używane są zwłaszcza tam, gdzie trzeba uzyskać gładką powierzchnię w detalach metalowych. Pył pestkowy natomiast, stosowany jest jako wypełniacz do specjalnych klejów meblarskich oraz jako surowiec do wytwarzania aktywnego węgla [11].

Jądra owoców pestkowych poddaje się procesowi suszenia, aby móc je później wykorzystać w przemyśle tłuszczowym i cukierniczym. Proces ten nie jest skomplikowany i jest podobny do procesu otrzymywania pyłu pestkowego, aż do fazy flotacyjnego oddzielania skorup od jąder. Podczas miazdzenia należy tylko rozłupać pestki, a nie zgniatać ich całkowicie. Nasiona z takich owoców jak: morele czy śliwy mogą służyć, jako krajowy substytut migdałów.

Olej pestkowy charakteryzuje się ciemną barwą i cierpkim smakiem. Zawiera dużo kwasów tłuszczowych oraz innych substancji, które pogorszą trwałość i jakość wyrobu, dlatego oleje przeznaczone do magazynowania, jak i spożycia muszą być rafinowane. Proces rafinacji odbywa się w kilku etapach. Rafinowany olej z pestek owoców staje się pełnowartościowym olejem jadalnym, którego jakość prawie nie ustępuje oliwie nicejskiej. W Stanach Zjednoczonych w stanie Kalifornia olej ten wykorzystuje się do konserwowania sardynek, ponieważ podnosi on walory smakowe wyrobu. Stosowany jest również w przemyśle farmaceutycznym do wytwarzania preparatów witaminowych oraz do produkcji mydełek i mleczek kosmetycznych [11].

Tłuszcze, jako podstawowe, wysokoenergetyczne składniki żywności, wpływają na zdrowie człowieka. Kwasy tłuszczowe pozyskiwane są nie tylko z surowców zwierzęcych, ale przede wszystkim z roślin, w tym również z pestek owoców. W zależności od rodzaju owoców, skład kwasów jest niejednorodny – najczęściej heterogeniczny. Z punktu widzenia żywienia człowieka, „Niezbędne są Nienasycone Kwasy Tłuszczowe” (NNKT), które stanowią materiał wyjściowy do biosyntezy ikozanoidów, składników lipidów błon komórkowych oraz biorą udział w utlenieniu i transporcie cholesterolu [1,4,12].

Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań dotyczących wartości udziału procentowego poszczególnych kwasów tłuszczowych w pestkach wybranych owoców.

METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły rozdrobnione jądra z pestek wybranych owoców: czereśni, wiśni, moreli, brzoskwiń, renklody, śliwy owalnej, śliwy jajowej, śliwy węgierki i śliwy mirabelki.

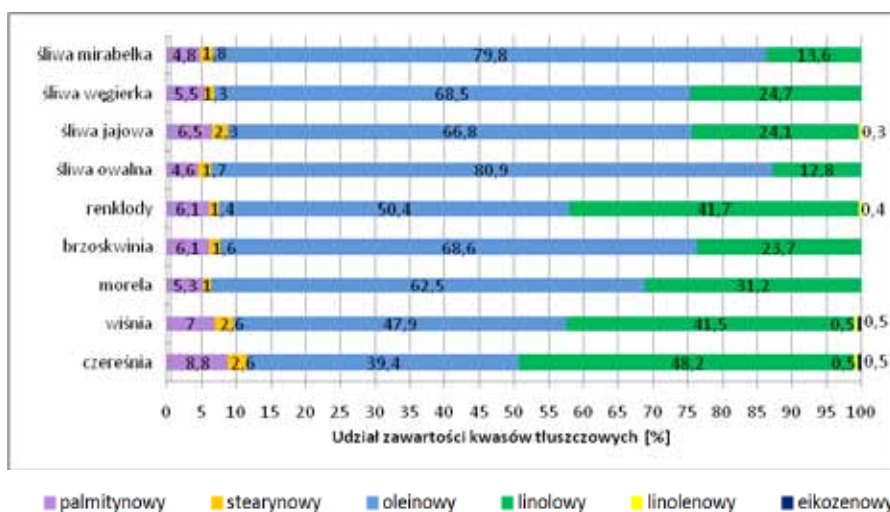
Przygotowanie prób pestek z owoców pestkowych

Przygotowanie próbek pestek owoców do analizy składu kwasów tłuszczowych rozpoczęto od wyjęcia pestki z każdego owocu. Kolejnym krokiem było oddzielenie jądra od skorupki pestki. Następnie jądra poszczególnych odmian rozdrobniono w młynku elektrycznym i przeniesiono do fiolek celem dalszej analizy.

Analiza chromatograficzna (GC-FID)

Udział procentowy wybranych kwasów tłuszczowych: kwas palmitynowy – C:16:0, kwas stearynowy – C18:0, kwas oleinowy - C18:1, kwas linolowy – C18:2, kwas linolenowy – C18:3 oraz kwas eikozenowy – C20:0 w jądrach pestek wybranych pestkowców został przeanalizowany na chromatografie gazowym Agilent 7683 Series Injector. Aparat ten służy w Instytucie Hodowli i Aklimatyzacji Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu do rutynowych analiz kw. tłuszczowych.

Według procedury w pierwszej kolejności pestki mielono przy pomocy młynka elektrycznego. Następnie próbki poddano procesowi ekstrakcji kolumnowej we fiole o pojemności 10 ml w temperaturze 20°C, stosując n-heksan. Przeprowadzono estryfikację tłuszczów wykorzystując metodę metanolizy alkalicznej. Lotne estry rozpuszczano w n-heksanie, a następnie zostały one rozdzielone na kolumnie chromatograficznej. Wzorce wybranych kwasów tłuszczowych: kw. stearynowego, palmitynowego, oleinowego, linolowego, linolenowego (Sigma Aldrich) z nasion *Brassica napus* L. – odmiany Wipol posłużyły, jako wzorzec czasu retencji podczas analizy GC-FID. Temperatury dozownika, pieca (kolumny) oraz detektora Range wynosiły odpowiednio: 220°C, 200°C i 220°C. Zastosowano kolumnę kapilarną o długości 30m (RTX-225), (Cyanopropylomethyl, 50%,



Rys. 1. Procentowy udział zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych w pestkach owoców drzew pestkowych.

Fig. 1. Percentage share of selected fatty acids in stones of stone fruit trees.

Źródło: Badania własne

Crossbond 50%, Phenylomethylpolisiloxane) oraz wodór o ciśnieniu 0,4 bar, który posłużył jako gaz nośny [15]. Wykonano trzy powtórzenia analiz dla każdego rodzaju pestek z badanych owoców.

Po badaniach została przeprowadzona analiza statystyczna 1-czynnikowa przy wykorzystaniu testu t-Studenta z dwiema próbami zakładającymi równe wariancje na poziomie istotności $\alpha=0,01$. Wyniki przedstawiono także w formie wykresu bloku statystycznego i analizy skupień.

ANALIZA WYNIKÓW

Na rysunku 1 przedstawiono procentowy udział zawartości kwasów tłuszczowych w pestkach wybranych owoców pestkowych.

Wykonano także obliczenia testem t-Studenta w celu wykazania różnic statystycznych w zawartości kwasów tłuszczowych w pestkach wybranych owoców pestkowych. Czteropowtórzeniowa analiza wykazała największe różnice statystyczne w obrębie kwasu oleinowego i linolowego pomiędzy śliwą mirabelką i węgierką oraz śliwą owalną i jajową. Tabela 1 i 2, przedstawiają zróżnicowanie statystyczne pod względem zawartości wybranych kwasów tłuszczowych w badanym materiale.

Tabela 1. Zróżnicowanie pod względem zawartości wybranych kwasów tłuszczowych: śliwy mirabelki i śliwy węgierki

Table 1. Comparison of Mirabelle plum and Damson plum in terms of diversity in the content of selected fatty acids

Analizowany gatunek	kwas oleinowy C18:1 (śr. %)	kwas linolowy C18:2 (śr. %)
śliwa mirabelka	79,8	13,6
śliwa węgierka	68,3	24,7
test – t	8,96814E-07**	9,9705E-07**

Źródło: Badania własne

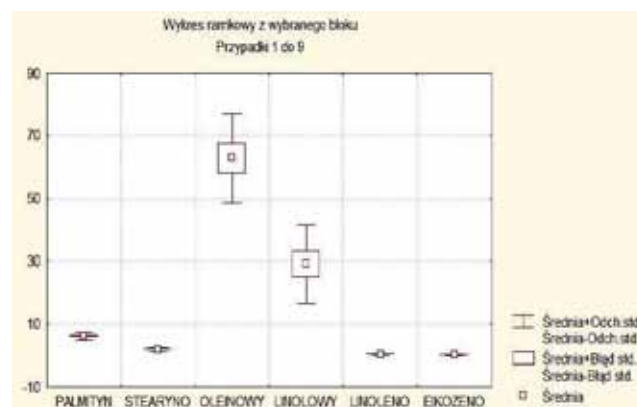
Tabela 2. Zróżnicowanie pod względem zawartości wybranych kwasów tłuszczowych: śliwy owalnej i śliwy jajowej

Table 2. Comparison of intermedia oxycarpa and intermedia ovoidea in terms of diversity in the content of selected fatty acids

Analizowany gatunek	kwas oleinowy C18:1 (śr. %)	kwas linolowy C18:2 (śr. %)
śliwa owalna	66,7	24,1
śliwa jajowa	80,5	12,7
test – t	0.000173**	4.26478E-06**

Źródło: Badania własne

Na rysunku 2 przedstawiono wykres statystyczny bloku dla kwasów tłuszczowych w badanym materiale. Analizowano wszystkie wyniki poszczególnych kwasów tłuszczowych dla dziewięciu (9) obiektów.



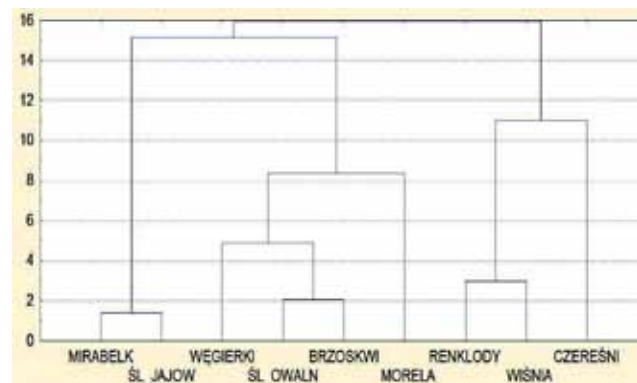
Rys. 2. Wykres statystyczny bloku dla wszystkich wyników poszczególnych kwasów tłuszczowych dla dziewięciu (9) analizowanych obiektów.

Fig. 2. Statistical chart of the block for all the results of selected fatty acids for nine analysed objects.

Źródło: Badania własne

Wykres statystyczny bloku wykazał, że dla wybranych analizowanych kwasów tłuszczowych, statystycznie największe różnice odnotowano pomiędzy: kwasem oleinowym i linolenowym dla wszystkich 9 badanych obiektów.

Wykonano również analizę skupień otrzymanych wyników badanych kwasów tłuszczowych w pestkach owoców pestkowych (rys. 3).



Rys. 3. Analiza skupień otrzymanych kwasów tłuszczowych w pestkach wybranych owoców drzew pestkowych (9 obiektów).

Fig. 3. Cluster analysis for all the results of selected fatty acids for nine analysed objects.

Źródło: Badania własne

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że śliwa mirabelka i śliwa jajowa posiadają podobny metabolizm pod względem wytwarzania kwasów tłuszczowych w stosunku do reszty badanych pestek wybranych owoców pestkowych. Na podstawie wyników analizy skupień można stwierdzić podobny metabolizm związany z syntezą kwasów tłuszczowych gatunków: brzoskwini i śliwy owalnej oraz śliwy renklody i wiśni.

Ariffin i Bakar (2009) dokonali analizy udziału procentowego niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych w nasionach owoców dwóch odmian Pitai (*Hylocereus undatus* i *polyrhizus Hylocereus*) bardzo odległych genetycznie od drzew pestkowych. Obie odmiany zawierały około 50% niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych:

kwasu linolowego 48%, a linolenowego 1,5% [2]. Wyniki te są zbliżone z wynikami uzyskanymi dla nasion czereśni (kwas linolowy – 48,3%, kwas linolenowy – 0,5%).

Wśród olejów najkorzystniejszy skład kwasów tłuszczowych ma olej rzepakowy. Według Krzymańskiego (2009) ma on 20 % kwasu linolowego i 9 % linolenowego [10]. Z przeprowadzonych badań wynika, że pestki owoców: czereśni, wiśni, moreli, brzoskwini i śliw odmian: renklody, jajowy i węgierki zawierają więcej kwasów tłuszczowych z grupy omega-6, lecz mniej omega-3.

Według danych otrzymanych przez Ramirez-Tortosa (1999) największą zawartością kwasu oleinowego charakteryzuje się oliwa z oliwek Extra Vergine-83,1 % [14]. Śliwa owalna i śliwa mirabelka zawierają go nieznacznie mniej, odpowiednio-80,9 % i 79,8 %.

WNIOSKI

1. Na podstawie analizy testu t-Studenta stwierdzono różnice statystyczne w obrębie kwasu oleinowego i linolowego pomiędzy śliwą mirabelką i węgierką oraz śliwą owalną i jajową.
2. Wśród analizowanych kwasów tłuszczowych: palmitynowego, stearynowego, oleinowego, linolowego, linolenowego i eikozenowego statystycznie największe różnice odnotowano pomiędzy kwasem oleinowym i linolenowym dla wszystkich analizowanych gatunków.
3. Śliwa mirabelka i śliwa jajowa mają zbliżony metabolizm pod względem wytwarzania kwasów tłuszczowych w stosunku do odległych odmian: śliw renklod, wiśni i czereśni, co wykazano za pomocą analizy skupień.

LITERATURA

- [1] **ACHREMOWICZ K., SZARY-SWORST K. 2005.** *Wielonienasycone kwasy tłuszczowe czynnikiem poprawy stanu zdrowia człowieka.* Żywność. Nauka. Technologia. Jakość., 3(44), 23-35.
- [2] **ARIFFIN A., BAKAR J. 2009.** *Essential fatty acids of pitaya (dragon fruit) seed oil.* Food Chemistry., 114.
- [3] **BARANOWSKI K., BACA E., SALAMON A., MICHAŁOWSKA D., MELLER D., KARAŚ M. 2009.** *Możliwości odzyskiwania i praktycznego wykorzystywania związków fenolowych z produktów odpadowych: z wytłoków z czarnej porzeczki i aronii oraz chmielin.* Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4(65), 100-109.
- [4] **CIBOROWSKA H., RUDNICKA A. 2007.** *Dietetyka. Żywienie zdrowego i chorego człowieka,* Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 100-101.
- [5] **DIENSZCZYKOW M.T. 1969.** *Odpady przemysłu spożywczego i ich wykorzystanie,* WNT, Warszawa.
- [6] **FRONC A., NAWIRSKA A. 1994.** *Możliwości wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców.* Ochrona Środowiska, 2(53), 31-32.
- [7] **GRYSS Z. 1972.** *Wykorzystanie odpadów przemysłu owocowo-warzywnego,* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- [8] **JAKUBOWSKI T. 2006.** *Gospodarka odpadami w zakładzie produkcji przetworów owocowych.* Inżynieria Rolnicza, 11, 147-156.
- [9] **JARCZYK A., BERDOWSKI J. 1999.** *Przetwórstwo owoców i warzyw,* Część 2, WSiP, Warszawa.
- [10] **KRZYMAŃSKI J. 2009.** *Olej rzepakowy - nowy surowiec, nowa prawda,* PSPO, Warszawa.
- [11] **KUMIDER J. 1996.** *Utylizacja odpadów przemysłu rolno-spożywczego. Aspekty towaroznawcze i ekologiczne,* Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Poznań.
- [12] **MIŃKOWSKI K., GRZEŚKIEWICZ S., JERZEWSKA M. 2011.** *Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli.* Żywność. Nauka. Technologia. Jakość., 2(57), 124-135.
- [13] **MITEK M., SŁOWIŃSKI M. 2006.** *Wybrane zagadnienia z technologii żywności,* Wyd. SGGW, Warszawa.
- [14] **RAMIREZ-TORTOSA M.C., URBANO G., LOPEZ-JURADO M. 1999.** *Extra-virgin olive oil increases the resistance of LDL to oxidation more than refined olive oil in free-living men with peripheral vascular disease.* Human Nutr. Metab.
- [15] **STARZYCKI M., STARZYCKA E. 1999.** *Biochemiczne metody identyfikacji nasion i roślin z rodziny Brassicaceae K.* Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, 72(3), 12-16.
- [16] **WZOREK W., POGORZELSKI E. 1995.** *Technologia winiarstwa owocowego i gronowego.* Simga NOT, Warszawa.