

**ZESZYTY NAUKOWE NR 72
WYŻSZEJ SZKOŁY MORSKIEJ
SZCZECIN 2003**

WYDZIAŁ INŻYNIERYJNO-EKONOMICZNY TRANSPORTU

Tadeusz Witas
Grzegorz Mołodowicz

**Badanie jakości towarów z krajów zamorskich
Cz. I. Zmiany zawartości dialdehydu malonowego
w ziarnie kakaowym**

W ziarnie kakaowym podczas składowania i przewozów na duże odległości na statkach morskich mają miejsce procesy oksydacyjne. Ustalone maksimum absorpcji w paśmie 532 nm potwierdza, że głównym związkiem uwalnianym z utlenionych tłuszczów jest dialdehyd malonowy. Po wstępnym określeniu warunków fizykochemicznych metody tiobarbiturowej z hydrolizą alkaliczną można stwierdzić, że poziom MDA nie jest zależny od zawartości tłuszczów, ale od szybkości ich utleniania i zawartych w nich nienasyconych wyższych kwasów tłuszczowych, istnieje także zależność od czasu składowania towaru i czasu jego przewozu.

Proces utleniania tłuszczów we frakcjach ziaren kakaowych i kakao w funkcji czasu ma zależność progresywnie liniową, w przedziale badanych stężeń od 5,0 do 8,0 mg MDA/kg produktu. Ze względu na niską zawartość dialdehydu malonowego w kakao i w wyrobach z ziarna kakaowego mogą być one zalecanym składnikiem żywienia.

Testing the Quality of Overseas Goods

P. I. Changes in the Content of Malonic Dialdehyde in Cocoa Bean

Oxidation processes take place in cocoa beans during storage and transport on sea-going vessels on long voyages. The established absorbance maximum in the range of 532 nm confirms that malonic dialdehyde is the main compound released in oxidized fats. After a preliminary determination of the physical and

chemical conditions of the thiobarbiturate method with alkaline hydrolysis it can be ascertained that the MDA level does not depend on fat content but on the speed of its oxidation and the unsaturated higher fatty acids contained in it; there is also dependence on the storage time of the goods and the time of transport.

The process of fat oxidation in fractions of cocoa beans and cocoa in the function of time has a progressively linear dependence in the range of 5.0 to 8.0 MDA/kg of the product. Because of the low content of malonic dialdehyde in cocoa and cocoa bean products they may be recommended as a nutrient.

Wprowadzenie

We wszystkich ładunkach naturalnych – surowcach, produktach spożywczych, paszach i materiałach technicznych, zawierających choćby śladowe ilości tłuszczów, występuje powszechnie narastający stopniowo typ zepsucia tlenowego, zwany zjełczeniem oksydacyjnym. Polega on na spontanicznej i aktywowanej enzymatycznie reakcji tlenu atmosferycznego ze związkami tłuszczowymi. Procesy oksydacyjne tych lipidów powodują zmiany jakościowe w żywności i są niebezpieczne podczas transportu morskiego, co ma duże znaczenie w bezpiecznej żegludze, ładunkoznawstwie, przemyśle spożywczym i transporcie lądowym pasz, towarów spożywczych, a przede wszystkim ma znaczenie medyczne, ponieważ końcowym ogniwem łańcucha konsumenckiego jest człowiek. Aktywność chemiczna tlenu atmosferycznego wywołuje nawet szok oksydacyjny, jest przyczyną poważnych strat ilościowych i jakościowych w towarach oraz w znacznej liczbie poważnych powikłań zdrowotnych u ludzi i zwierząt hodowlanych [1, 3, 5, 6, 9–12, 17, 21–23, 26, 31–33, 41, 42, 45, 54].

Za wysoką reaktywność tlenu pod wpływem czynników wewnętrznych w surowcach i towarach oraz w zewnętrznych warunkach składowania i transportu odpowiedzialne jest powinowactwo elektronowe, także związków organicznych i nieorganicznych oraz rezonansowy charakter cząsteczek tlenu [7, 47–53].

Podatność lipidów na zmiany jełczenia oksydacyjnego potęguje się wraz ze stopniem wzrostu nienasycenia wyższych kwasów tłuszczowych zawartych w tłuszczach towarów oraz w poszczególnych komórkach i tkankach żywych organizmów. Rozległość i szybkość oksydacji tych lipidów jest zależna od składu chemicznego, początkowego stężenia nadtlenków i wolnych rodników, wielkości pH, pojemności buforowej, potencjału redoksy, stanu mikroflory i aktywności jej enzymów. Zmiany te zależą od stanu fizycznego surowców i produktów, ich wilgotności, stanu ochłodzenia, stanu koloidalnego, struktury emulsji, struktury biologicznej, stanu skupienia i innych, a pod wpływem technologii przetwarzania surowców zmienia się ich skład chemiczny, zmienia się struktura

glicerydów i związków wtórnych oraz ogólny stan fizyczny i organoleptyczny gotowego produktu.

Czynniki zewnętrzne związane z transportem i składowaniem surowców i ładunków obejmują wpływ ciśnienia cząsteczkowego tlenu i stopnia modyfikacji atmosfery, prężności pary wodnej i aktywności wody, energetycznego oddziaływania związków własnych i dodawanych do produktów, wpływu pro- i antyoksydantów, związków i enzymatycznych systemów redukujących, wpływu wtórnego zakażenia mikroflorą podczas składowania i /lub przewozów, intensywności i rodzajów napromieniowania, czasu przechowywania i transportu, rodzajów opakowań oraz innych czynników [47–52, 56, 57]. Jakość towarów, stan zdrowia ludzi jest wypadkową tych procesów, które współcześnie mogą być już pod stałą kontrolą i można nimi sterować za pomocą ciągłego monitorowania jakościowego.

Związki tłuszczowe po utlenieniu stają się toksyczne, ponieważ zmieniają swoje właściwości żywieniowe, w tym organoleptyczne, fizyczne, chemiczne i biochemiczne. Znanych jest kilkaset różnorodnych substancji wtórnych tłuszczowcowego pochodzenia o charakterze patogennym i mutagennym. Stają się one nierozpuszczalne, a nawet kwasoodporne. Ze związków początkowych po utlenieniu tworzą się substancje wtórne polimery i kopolimery tłuszczowcowo-azotowe i tłuszczowcowo-mineralne, odkładają się w postaci złożeń miazdżycowych, ceroidów, lipofuscyn, globul, płytek, nacieków lipidowych, barwników starczych i in. Tracą one rozpuszczalność nawet po uprzednim działaniu enzymów i kwasów. Są jednak zasadowofilne, rozpuszczają się w optymalnych stężeniach roztworów wodnych alkaliów, co umożliwia ich wydzielenie, oznaczenie i badanie [53]. Do badań jakościowych w postaci związku wskaźnikowego (oznacznika, czy markera) wykorzystano dialdehyd malonowy (MDA), uwalniany ze związków zjełczenia oksydacyjnego lipidów. Uwalnianie przeprowadzono z wielu substratów [3, 9, 17, 26, 31, 47, 50, 52, 55].

Ziarno kakaowe i produkty pochodzące z niego charakteryzują się pewną specyficznością zawartych związków. Ziarno kakaowe pochodzi z nasion drzew kakaowych (kakaowców) z rodzaju *Theobroma* /L./, z rodziny Sterculiaceae – orzeszkowate. *Theobroma* obejmuje 15 gatunków, z tych w uprawie występują *Theobroma cacao* /L./ z podgatunkami: *Theobroma sativa* /Lamk./; *Theobroma leiocarpa* /Bernoul./ z Brazylii; *Theobroma spaerocarpa* /Chev./ z dorzecza Amazonki, Peru i Afryki; *Theobroma pentagona* /Bernoul./ z Nikaragui i Gwatemali; *Theobroma sagittata* /Pavon/ z Peru. Ponadto w uprawie spotyka się jeszcze inne gatunki: *Theobroma bicolor* /Humb./ i *Theobroma bicolor* /Bonpl./, ale handlowe ich znaczenie jest znikome. Na plantacjach uprawia się odmiany różnych krzyżówek. Owoce różnią się wielkością, kształtem i zabarwieniem. Najlepszej jakości ziarna otrzymuje się z *Theobroma sativa*. O uprawie innych odmian decydują: większa odporność na choroby, na wahania temperatury i szkodniki [2, 8, 13, 14–16, 18, 27–30, 34–40, 55–59]

Praca ta ma na celu ustalenie poziomu zawartości i zmian MDA podczas składowania różnych odmian ziarna kakaowego oraz kakao w uznanych powszechnie kakaowych produktach spożywczych.

Część doświadczalna

Odczynniki, materiały i aparatura

- Kwas 2-tiobarbiturowy ($C_4H_4N_2S$) TBA Koch-Light Lab LTD, Colubrook-Buchs, Anglia cz., roztwór wodny 1% pH 2,0 [48].
- 1,1,3,3, - tetraktoksypropan (TEP), roztwór wodny do wyznaczania krzywej wzorcowej, w środowisku kwaśnym hydrolizuje równomolowo do dialdehydu malonowego [48].
- NaCl, NaOH, HCl z PPH Odczynniki Chem. Gliwice, czda.
- Kakao DecoMorreno, o zawartości tłuszczu 8 do 10%, Maspex Sp. z.o.o., Wadowice.
- Kakao naturalne, o zawartości tłuszczu 10-12%, Rolmex Sp. z.o.o., Kalisz.
- Kakao holenderskie, bardzo ciemne, o zawartości tłuszczu 16 do 18%, Gellewe Sp.z.o.o., Kraków-Zabierzów.
- Ziarno kakaowe pozyskane z Wolnego Obszaru Celnego w Szczecinie.

Do badań użyto następujących odmian ziarna kakaowego:

- Forestero z Brazylii; Criollo z Wybrzeża Kości Słoniowej i Arriba z Brazylii.

Do badań użyto ponadto ziaren kakaowych Forastero w trzech frakcjach próbek: z całych ziaren, jąder ziaren i łusek ziaren kakaowych.

- Zestaw trzech asortymentów kakao: Deco Morreno, naturalnego i holenderskiego składowanych w temperaturze 20°C.

Aparatura:

- spektrofotometr Spekol 11,
- homogenizator o obrotach regulowanych do 15 tys. obr/min.,
- zestaw szklany do destylacji pośredniej parą wodną [48],
- zestaw szklany do hydrolizy i wywoływania reakcji barwnej [48],
- wyposażenie ze szkła laboratoryjnego powszechnego zastosowania.

Metoda i zakres badań

Do oznaczania stężenia (zawartości) dialdehydu malonowego, jako wskaźnika intensywności przebiegu procesów oksydacji towarów, przyjęto metodę tiobarbiturową (TBA) z hydrolizą alkaliczną próbek, o ciężarze 0,1 do 0,3 g rozdrobnione w homogenizatorze, opracowaną już wcześniej [48]. Wyniki oznaczeń równoległych 2 do 3 podano jako średnie arytmetyczne odczytów absorbancji (E) (na rysunkach podano je w procentach wartości absorbancji %E), które umożliwiają porównanie wielkości z różnych substratów. Wyniki zawartości MDA w wartościach bezwzględnych przedstawiono w liczbach tiobarbiturowych (L.TBA), tj. w mg MDA na 1 kg produktu.

Do rozdrobnienia materiałów twardych, jakimi są ziarna kakaowe, jądra ziaren i łuski ziarna kakaowego zastosowano homogenizator. Do badań 7 partii wybrano 100 do 200 całych zdrowych, nie zapleśniałych i nie uszkodzonych mechanicznie ziaren kakaowych. Zastosowano rozdrabnianie ziarna przy 10 000 obr/min w ciągu 30 minut z przerwami co 10 minut. W zakresie tych badań wykonano:

- przygotowanie próbek,
- wyznaczenie maksimum absorbancji roztworów barwnych po reakcji z odczynnikiem TBA,
- składowanie, oddzielnie poszczególnych frakcji ziarna kakaowego i kakao w płytkach Petriego bez przykrycia, ze swobodnym dostępem powietrza atmosferycznego, w temperaturze 20°C. Za początek składowania przyjęto czas otworzenia szczelnie zamkniętych torebek foliowych tuż przed dokonaniem pierwszego oznaczania stopnia oksydacji tłuszczu kakaowego.

Wyniki badań

Po wstępnym ustaleniu warunków fizykochemicznych metody tiobarbiturowej z hydrolizą alkaliczną [48] zastosowano tę metodę do określenia maksimum absorbancji w przedziale od 450 do 600 nm, w próbkach z frakcji ziaren kakaowych, kakao i TEP (jako substancji wzorcowej, która w stężeniach równoległych hydrolizuje do MDA) można stwierdzić, że głównym związkami, który wchodzi w reakcję barwną w maksimum absorbancji 532 nm jest dialdehyd malonowy. Wspólnie maksima absorbancji w tym paśmie świadczą o obecności największych ilości dialdehydu malonowego w badanych substratach kakaowych.

Ze względu na różną zawartość tłuszczu w kakao, przebadane próbki charakteryzowały się odmienną barwą. Kakao Deco Morreno o zawartości tłuszczu 8,0–10,0% miało barwę bardzo jasnego brązu, kakao *naturalne* o zawartości tłuszczu 10–12,0% barwę ciemniejszą, a kakao *holenderskie* o zawartości

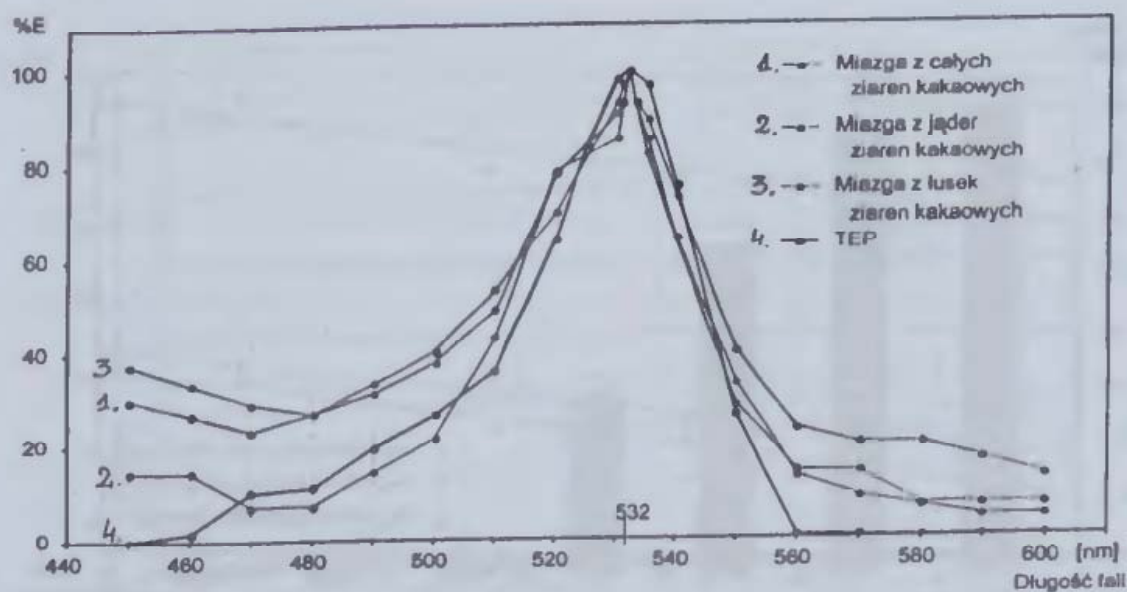
16–18,0% tłuszczu miało barwę bardzo ciemnego brązu. Można wstępnie stwierdzić, że poziom MDA nie jest zależny od zawartości tłuszczów, a od szybkości utleniania konkretnego towaru i w nim zawartych nienasyconych kwasów tłuszczowych, a także istnieje zależność od czasu jego składowania (rys. 3).

Z zestawienia zawartości MDA w różnych towarach pochodzenia zwierzęcego i roślinnego w porównaniu do produktów kakaowych (rys. 4 i 5) wynika duża rozpiętość tych poziomów. Wysokie wartości TBA świadczą o tym, że tłuszcze w tych towarach łatwo ulegają procesom oksydacji, a nagromadzenie i wtórne wiązanie tego aldehydu może być fizjologicznie i biochemicznie znaczące.

Małe ilości dialdehydu malonowego w kakao i stosunkowo powolny wzrost ich zawartości potwierdza tezę o względnie dużej trwałości tłuszczu kakaowego, co może świadczyć i być potwierdzeniem o zawartości antyutleniaczy naturalnych w ziarnie kakaowym [28, 29, 56, 58].

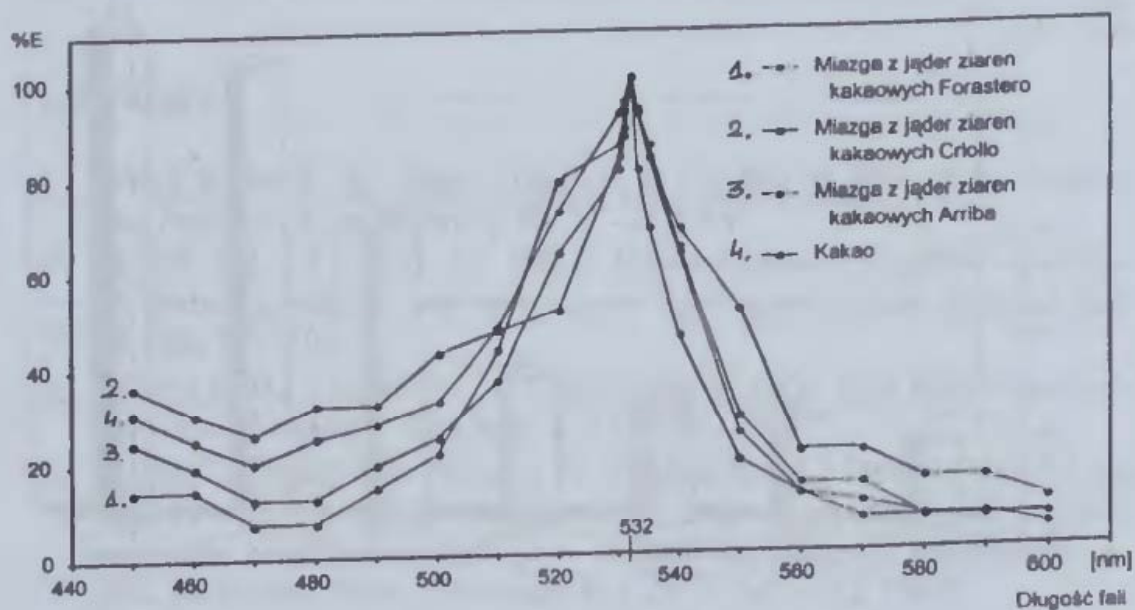
Wnioski

1. Maksimum absorbancji w paśmie 532 nm potwierdza, że głównym związkiem uwalnianym jest dialdehyd malonowy.
2. Proces utleniania tłuszczowców w frakcjach ziaren kakaowych i kakao w funkcji czasu ma zależność progresywnie liniową (w przedziale stężeń od 5,0 do 8,0 mg MDA/kg produktu).
3. Ze względu na niską zawartość dialdehydu malonowego w kakao i w wyrobach z ziarna kakaowego mogą one być zalecanym składnikiem żywienia.



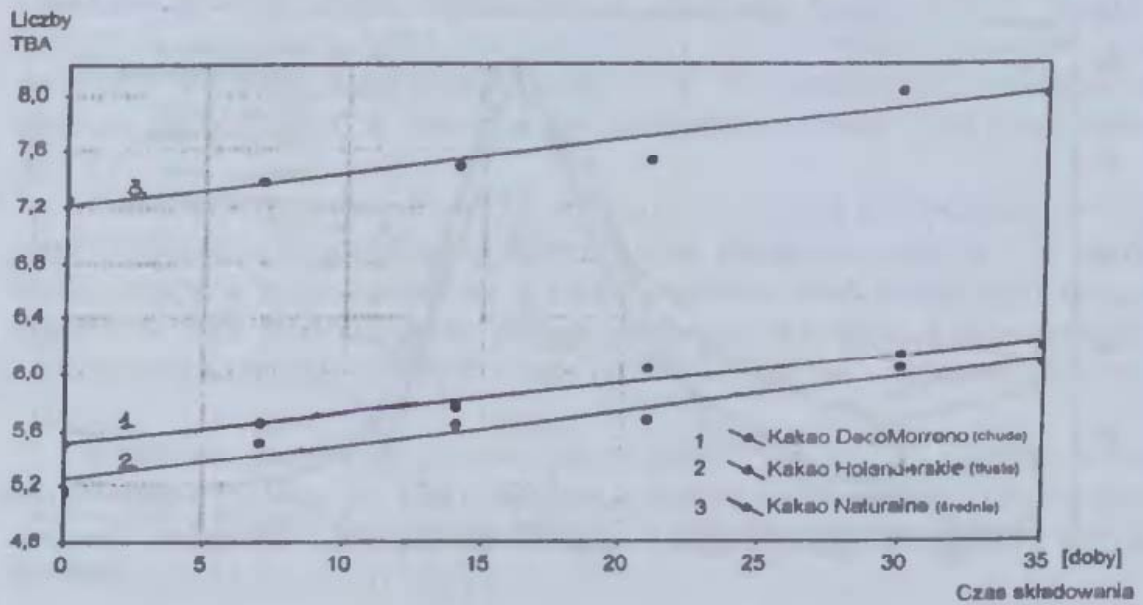
Rys. 1. Spektra absorbancji roztworów barwnych w metodzie TBA badanych próbek z ziaren kakaowych Forastero i TEP

Fig. 1. The absorbance spectra of colour solutions in the TBA method of tested samples of Forastero and TEP cocoa beans

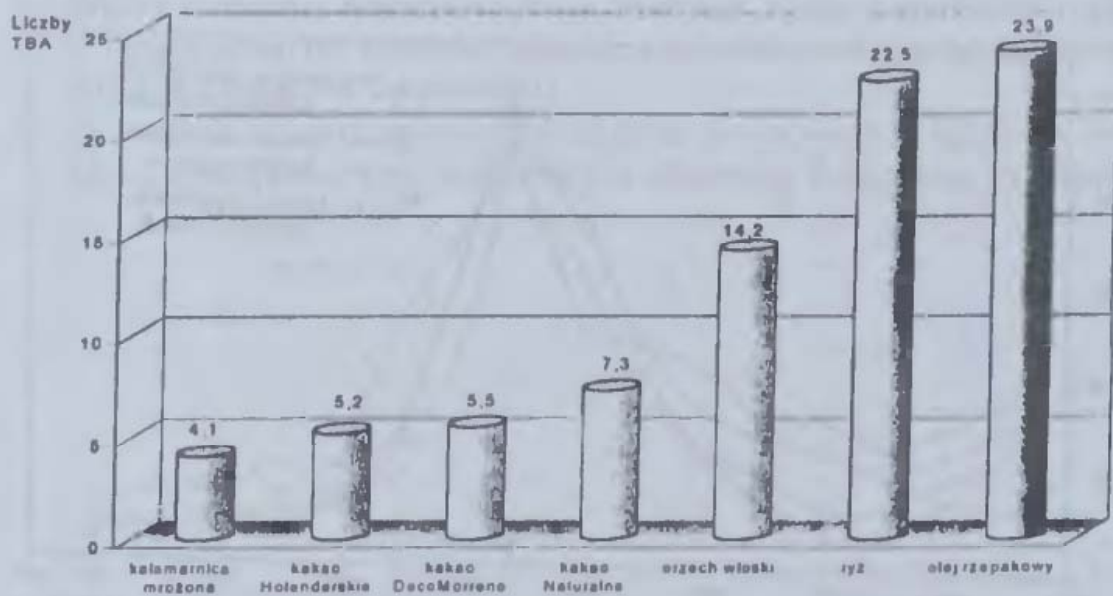


Rys. 2. Spektra absorbancji roztworów barwnych w metodzie TBA badanych próbek z jąder ziaren kakaowych i kakao

Fig. 2. The absorbance spectra of colour solutions in the TBA method of tested samples of cocoa bean kernels and cocoa

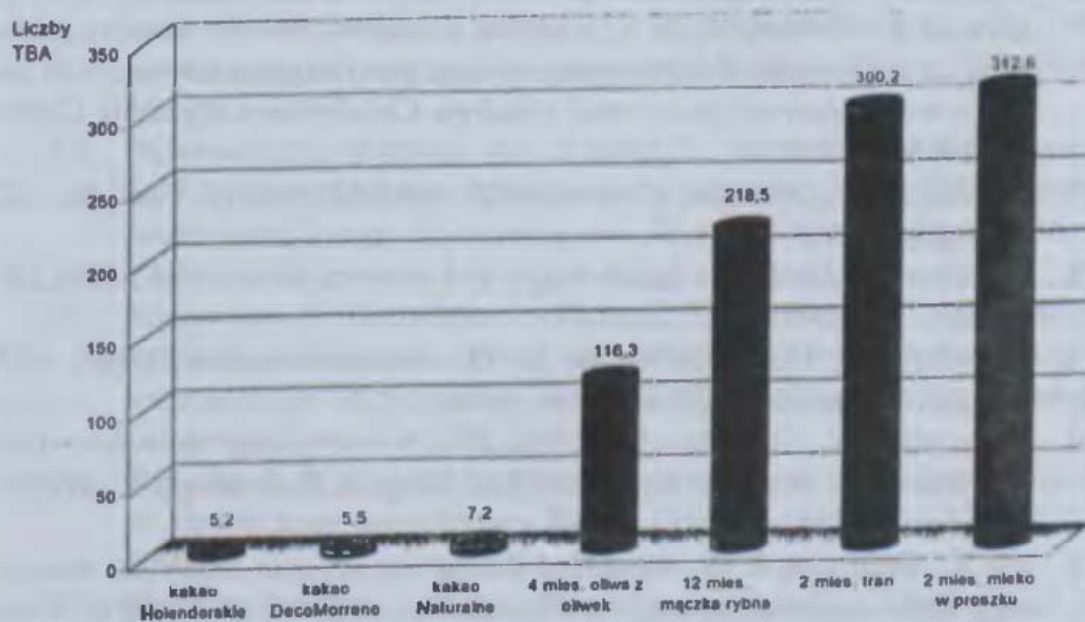


Rys. 3. Poziom uwalnianego dialdehydu malonowego w próbkach kakao w funkcji składowania
 Fig. 3. Level of released malonic dialdehyde in cocoa samples in the function of storage



Rys. 4. Porównanie zawartości dialdehydu malonowego w kakao z zawartością w innych towarach (kałamarńnica mrożona, orzechy włoskie, ryż i olej rzepakowy [48])

Fig. 4. Comparison of malonic dialdehyde content in cocoa with the content in other goods (frozen squid, walnuts, rice and rapeseed oil [48])



Rys. 5. Porównanie zawartości dialdehydu malonowego w kakao z zawartością w innych towarach (oliwa z oliwek, mączka rybna, tran i mleko w proszku [48])

Fig. 5. Comparison of malonic dialdehyde content in cocoa with the content in other goods (olive oil, fishmeal, cod-liver oil and powdered milk [48])

Literatura

1. Abdel-Kader Z. M.: *Lipid oxidation in chicken as affected by cooking and frozen storage*, *Nahrung* 40, 21–24, 1996.
2. Blauch J. L., Tarka S. L.: *HPLC Determination of caffeine and theobromine in coffee, tea and instant hot cocoa mixes*, *J. Food Sci.* 48, 745–750, 1983.
3. Brooks R. B., Klamerth L. O.: *Interaction of MDA with bifunctional aldehydes*, *European J. Biochem.* 5, 178–182, 1968.
4. Bujok G., Dyaczyńska-Herman A., Jendryczko A.: *Stężenie dialdehydu malonowego w płynie mózgowo-rdzeniowym jako wskaźnik stężenia procesów peroksydacji lipidów w stanach nadciśnienia śródczaszkowego u niemowląt*, *Neur. Neurochir. Pol.* 29, 4, 507–512, 1995.
5. Bujok G., Dyaczyńska-Herman A., Jendryczko A., Mandat K.: *Stężenie dialdehydu malonowego, tokoferoli, zredukowanego glutationu oraz aktywność peroksydazy glutationowej i dysmutazy ponadtlenkowej w płynie mózgowo-rdzeniowym jako wskaźnik natężenia procesów peroksydacji lipidów w przebiegu wodogłowia u niemowląt*, *Diag. Labo.* 31(4), 587–593, 1995.

6. Bujok G., Dyaczyńska-Herman A., Jendryczko A., Mandat K., Sypniewski J.: *Concentration of malonic dialdehyde in the cerebrospinal fluid as a measure of the intensity of lipid peroxidation processes in intracranial hypertension in small children*, Child's Nerv. Systems 12, 97–99, 1996.
7. Buttke H.: *The reaction of myosin with malonaldehyde*, J. Food Sci. 32, 432–484, 1976.
8. Chuchro B.: *Herbata i kakao mogą być również lekarstwem*, Biul. Inf. Hand 4, 19, 1994.
9. Crawford D., Hu T., Sinnhuber R. O.: *Reaction malonaldehyde with protein*, J. Food Sci. 32/3 285–286, 1979.
10. Dąbrowski W., Daczowska-Kozon E.: *„Nowe” patogeny w żywności*, AR Szczecin, Wydział Rybactwa Morskiego i Technologii Żywności, Szczecin, 75–86, 1999.
11. Du Z., Bramlage J. W.: *Modified thiobarbituric acid assay for measuring lipid oxidation in sugar rich plant tissue extracts*, J. Agric. Food Chem. 40, 1566–1570, 1992.
12. Dudek I., Kędziora J., Zagórski T.: *Effect of ethanol on human erythrocyte superoxide dismutase activity and malonyl dialdehyde concentration*, Int. J. Occup. Med. 8(3), 239–243, 1995.
13. Falandysz J., Kotecka W.: *Mangan, miedź, cynk i żelazo w importowanych orzechach, rodzynekach i kakao*, Bromatol. Chem. Toksykol. 26, 285–287, 1996.
14. Falkowski J., Warzecha A., Jakubowska B.: *Wykorzystanie debakteryzacji w przerobie ziarna kakaowego*, 29 Sesja naukowa Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN, Olsztyn, 227, 1998.
15. Gasparska R.: *Półprodukty z ziarna kakaowego*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 6, 48–49, 2000.
16. Jinap S., Dimick P.S.: *Acidic characteristics of fermented and dried cocoa beans*, J. Food Sci., 55 (2), 547–550, 1990.
17. Kwan Tai-Wan, Menzel D.E., Olcott H.S.: *Reactivity of malonaldehyde with food constituents*, J. Food Sci. 30, 808–813, 1965.
18. Lempka A.: *Towaroznawstwo produktów spożywczych*, PWE Warszawa, 608–614, 1975.
19. Leszczyńska T.: *Azotany i azotyny w herbacie, kawie oraz kakao*, Bromatol. Chem. Toksykol. 27, /4/, 327–330, 1994.
20. Lopez A., McDonald C. R.: *A definition of descriptors to be used for the qualification of chocolate and cocoa beans flavours in organoleptic training*, Rev. Theobroma, 11 /3/, 209–217, 1981.

21. Misiewicz A., Dziewit T., Radwan K., Misiewicz A.: *Stężenie dwualdehydu malonowego w granulocytach wielojądrzastych pracowników wytwarzających stopy żelazomanganu*, Bromat. Chem. Toksykol. 33, 359–362, 1999.
22. Misiewicz A., Radwan K., Dziewit T., Sierantowicz-Zdaniewicz U.: *Stężenie dwualdehydu malonowego w surowicy krwi pracowników wytwarzających stopy żelazomanganu*, Bromat. Chem. Toksykol. 36, 9–12, 1998.
23. Misiewicz A., Sieradzka I., Dziewit T., Radwan K., Dutkiewicz B., Szota M.: *Stężenie dwualdehydu malonowego oraz witaminy A w surowicy krwi po zastosowaniu leczniczych dawek nifedipiny*, Wiadomości Lekarskie, 3–4, 151–154, 1998.
24. Nebesny E. Rutkowski J.: *Effect of roasting and secondary fermentation on cocoa bean enrichment*, Pol. J. Food Nutr. Sci. 7/48, 3, 673–682, 1998.
25. Nebesny E. Rutkowski J.: *Effect of cocoa bean enrichment and chocolate mass conching on the composition and properties of chocolates*, Pol. J. Food Nutr. Sci. 7/48, 4/1, 437–444, 1999.
26. Newburg D. S., Concon J. M.: *Malonaldehyde concentration in food are affected by cooking conditions*, J. Food Sci. 45, 1681–1683, 1980.
27. Podbielkowski Z.: *Od kakaowca do czekolady*, Kwietnik 2, 21–23, 1998.
28. Siwicka H., Warzecha A.: *Kształtowanie się zawartości wybranych składników – prekursorów cech organoleptycznych w procesie przerobu ziarna kakaowego*, Materiały 23 Sesji Naukowej Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN, Poznań 46–48, 1992.
29. Siwicka H., Warzecha A.: *Zmiany niektórych wskaźników jakościowych w procesie przerobu ziarna kakaowego*, Materiały 22 Sesji Naukowej PAN Wydział Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, Olsztyn, 118–119, 1991.
30. Sonenberg K.: *Kakao i jego pochodne w świetle badań*, Aura 11, 30–31, 1994.
31. Sushil K.: *The accumulation of malonyldialdehyde, a product of fatty acid peroxidation, can disturb aminophospholipid organization in the membrane bilayer of human erythrocytes*, J. Biol. Chem. 259, 6, 3391–3394, 1984.
32. Swincow A., Drewa G., Kasprzak H., Woźniak B.: *Stężenie dwualdehydu malonowego (MDA) w płynie mózgowo-rdzeniowym, osoczu i erytrocytach u chorych ze stłuczeniem mózgu*, Neur. Neurochir. Pol. 28, Supl 2, 445–452, 1994.

33. Szymańska A. J., Bruchajzer E., Piotrowski J. K.: *Malondialdehyde levels in rat and kidney under the influence of stress*, Acta Pol. Toxicol., 4, 1, 75–78, 1996.
34. Świechowski Cz.: *Ziarno kakaowe – pochodzenie odmiany, gatunki*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 1, 45–47, 2000.
35. Świechowski Cz.: *Prażenie ziarna kakaowego – porównanie metod*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 4, 20–22, 2000.
36. Świechowski Cz.: *Zawartość magnezu w ziarnie kakaowym (surowym), wyrobach czekoladowych i kakao w proszku*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 11, 24–25, 1996.
37. Świechowski Cz.: *Technika produkcji proszku kakaowego*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 11, 20–22, 1994.
38. Świechowski Cz.: *Metody uszlachetniania ziarna kakaowego*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 4, 50–53, 1999.
39. Świechowski Cz.: *Charakterystyka odpadów przy przerobie ziarna kakaowego*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 2, 30–33, 1996.
40. Świechowski Cz.: *Praktyczne wykorzystanie odpadów kakaowych*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 3, 18–19, 1996.
41. Tokarz A.: *Effect of vegetable and fish oils and benzo[a]pirene on the content free and protein-bound malonaldehyde in the rat liver and kidneys*, Acta Pol. Toxicol. 5, 1, 25–34, 1997.
42. Tokarz A., Postupolski J., Wojtkowski P.: *The effect of diets containing heated fats on blood serum, heart and liver malondialdehyde and blood serum cholesterol in rats*, Pol. J. Food Nutr. Sci. 1(4), 67–77, 1992.
43. Trojanowska K.: *Aspekty mikrobiologiczne produkcji proszku kakaowego*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy 6, 32–35, 2000.
44. Trojanowska K., Trojan E.: *Aspekty surowcowe, technologiczne i mikrobiologiczne produkcji proszku kakaowego*, Przem. Spoż. 12, 42–45, 1999.
45. Wade Ch. R., Jackson G. P., Highton J., Rij A. M.: *Lipid peroxidation and malondialdehyde in the synovial fluid and plasma of patients with reumathoid arthritis*, Clin. Chem. Acta, 164, 245–250, 1987.
46. Warzecha A., Siwicka H.: *Acidity of cocoa fat as a function of raw bean quality and conditions of beans processing*, Acta Aliment. Pol., 6 /1/, 3–10, 1986.
47. Witas T.: *Aldehyd malonowy w środowisku człowieka i w jego organizmie*, Studia nr 32 WSM, Szczecin 1999.
48. Witas T.: *Nowa metoda określania wartości użytkowej surowców, produktów spożywczych, paszowych i technicznych*, Zeszyty Naukowe WSM nr 4, Szczecin, 1973.

49. Witas T.: *Powstawanie dialdehydu malonowego i jego hipotetyczna kondensacja do postaci struktur policyklicznych węłowodorów aromatycznych oraz sterenu*, Zeszyty Naukowe WSM, nr 54 Szczecin, 37–54, 1997.
50. Witas T.: *Międzyreakcje malonianów z aminokwasami, białkami, enzymami i z innymi związkami odżywczymi*. Med. Wet. 35/2/, 186–189, 1978.
51. Witas T.: *Biogenne i abiogenne oddziaływanie malonianów w paszach, żywności i w organizmach żywych*, Med. Wet. 35/1/, 29–33, 1979.
52. Witas T.: *Biologiczne konsekwencje abiogennych oddziaływań pochodnych malonylowych i udział antyutleniaczy w międzyreakcjach malonianów*, Med. Wet. 35/3/, 186–189, 1979.
53. Witas T.: *Sposób uwalniania dwualdehydu malonowego celem jego oznaczenia oraz innych związków z utlenionych tłuszczowców*, Urząd Pat. PRL, opatentowano za nr 80935 ze świadectwem autorskim nr 78172, Warszawa 15.10.1976.
54. Witas T., Wędzińska J., Śledziwski P.: *Metoda tiobarbiturowa w badaniu jakości produktów z kryłów*, Zeszyty Naukowe WSM nr 22, Szczecin, 219–232, 1982.
55. Wójcik-Stopczyńska B.: *Współzależność między cechami jakościowymi w surowym ziarnie kakaowym*, 24 Sesja Naukowa Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN. Wrocław, 229–233, 1993.
56. Wójcik-Stopczyńska B.: *Aktywność lipolityczna flory grzybowej ziarna kakaowego jako jedna z przyczyn pogorszenia jakości tłuszczu kakaowego*, 13 Sesja Naukowa Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN, Poznań 57–59, 1992.
57. Wójcik-Stopczyńska B.: *Ocena stanu mikrobiologicznego wybranych produktów przerobu ziarna kakaowego*, 28 Sesja naukowa PAN, Komitet Technologii i Chemii Żywności Polskiej Akademii Nauk, Politechnika Gdańska, 121–122, 1998.
58. Wójcik-Stopczyńska B.: *Wpływ rozwoju mikroflory ziarna kakaowego na wybrane cechy fizykochemiczne tłuszczu kakaowego*, 27 Sesja Naukowa Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN, AR Szczecin 27–28 czerwca, 340–344, 1996.
59. Wójcik-Stopczyńska B., Siwicka H.: *Spektrofotometryczne określanie stopnia przefermentowania ziarna kakaowego*, Przegląd Piekarniczy i Cukierniczy 6, 12–13, 1990.
60. www.ICCO.org.: International Cocoa Organization, 2001.

Wpłynęło do redakcji w listopadzie 2002 r.

Recenzent

prof. dr hab. inż. Ludmiła Stodolnik

Adresy Autorów

dr hab. inż. Tadeusz Witas *prof. WSM*
Wyższa Szkoła Morska w Szczecinie
Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny Transportu
Instytut Inżynierii Transportu
70-507 Szczecin
ul. Henryka Pobożnego 11

mgr inż. Grzegorz Mołodowicz
78-100 Kołobrzeg
ul. Budowlana 23/21