

Cydry polskie a importowane – porównanie składu kwasów organicznych. Cz. II

Polish and Imported Ciders – a Comparison of the Composition of Organic Acids. Part II

dr inż. Iwona Ścibisz*, dr Sylwia Bonin**, dr hab. Marta Mitek, prof. SGGW*,
dr hab. Małgorzata Ziarno, prof. SGGW**, dr inż. Dorota Zaręba**

* Zakład Technologii Owoców i Warzyw, Katedra Technologii Żywności

** Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności, Wydział Nauk o Żywności, SGGW, Warszawa

Słowa kluczowe: fermentacja jabłkowo-mlekowa, napoje alkoholowe, kwas jabłkowy, mikroorganizmy

Key words: malolactic fermentation, alcoholic beverages, malic acid, microorganisms

Organic acids play a very important role in food products, affecting their taste and smell, as well as determine microbial stability. The organic acid composition in cider depends on the quality of the raw material, a treatment used in the production of juice (e.g., filtration, pasteurization), and the conditions of fermentation process (temperature, time, yeast and lactic acid bacteria strains). In this study, organic acid composition of ciders available on the Warsaw market was investigated. The material used in study were ciders produced in Poland and products imported from France, Estonia, Belgium, Lithuania and England.

Kwasy organiczne pełnią bardzo ważną rolę w produktach żywnościowych, wpływają na ich smak oraz zapach, a także warunkują stabilność mikrobiologiczną. W cydrze skład kwasów organicznych zależy zarówno od jakości surowca, zabiegów stosowanych podczas produkcji soku (np. filtracji, pasteryzacji), jak i warunków prowadzenia procesu fermentacji (temperatury, czasu, szczepu drożdży i bakterii fermentacji mlekowej). W pracy oznaczono zawartość kwasów organicznych w cydrach dostępnych na rynku warszawskim. Badano cydry produkowane w Polsce oraz importowane z Francji, Estonii, Litwy, Belgii oraz Wielkiej Brytanii.

Wstęp

Skład kwasów organicznych w cydrze zdecydowanie różni się od tego, który występuje w soku jabłkowym, co związane jest z przemianami zachodzącymi podczas fermentacji alkoholowej oraz fermentacji jabłkowo-mlekowej. W pierwszej fermentacji drożdże mogą syntetyzować albo rozkładać kwas jabłkowy, a także produkować kwas cytrynowy oraz niewielkie ilości kwasów bursztynowego i mlekowego [1]. Przebieg fermentacji jabłkowo-mlekowej jest również bardzo istotny w kształtowaniu aromatu i smaku cydrów. Spontanicznie proces ten zachodzi w cydrach produkowanych z niepasteryzowanego moszczu jabłkowego, natomiast nie występuje w przypadku cydru produkowanego z soku odtworzonego z koncentratu. Fermentacja jabłkowo-mlekowa powoduje usunięcie „trawiastego” i uwydattnienie owocowego i kwiatowego aromatu, a także poprawia smak cydru i sprawia, że dłużej utrzymuje się on w ustach (dłużej pobudza kubki smakowe). Podczas fermentacji jabłkowo-mlekowej powstają kwasy organiczne charakteryzujące się specyficznymi cechami sensorycznymi. Przykładowo, powstający kwas mlekowy wykazuje łagodniejszy smak kwaśny w porównaniu z kwasem jabłkowym. Bakterie fermentacji mlekowej przekształcają kwas jabłkowy do kwasu bursztynowego, który charakteryzuje się słonawo-gorzki smakiem. Kwas cytrynowy odpowiedzialny jest za nadanie cydrowi orzeźwiającego kwaśnego smaku (fresh acid flavour). W późniejszym etapie fermentacji jabłkowo-mlekowej powstawać mogą też niewielkie ilości kwasu octowego, również kształtującego smak cydru (nadając mu ostrości). Jednak zawartość tego kwasu powyżej 1 g/l negatywnie wpływa na ocenę organoleptyczną cydrów [2]. Fermentacja jabłkowo-mlekowa ogranicza również powstawanie lotnych substancji o nieprzyjemnym zapachu, takich jak aldehyd octowy [3, 4].

Cel, materiał i metodyka pracy

Celem pracy była charakterystyka cydrów dostępnych na rynku warszawskim pod kątem składu kwasów organicznych. W pracy przebadano 20 cydrów zakupionych na przełomie listopada i grudnia 2013 r. w Warszawie. Producentami dziewięciu z badanych cydrów były zakłady produkcyjne znajdujące się na terenie Polski,

natomiast 11 cydrów pochodziło z Francji (4 produkty), Estonii (3 produkty), Belgii (2 produkty), Litwy (1 produkt), Wielkiej Brytanii (1 produkt). Analizę kwasów organicznych wykonano metodą HPLC, wykorzystując chromatograf cieczowy firmy Shimadzu wyposażony w detektor UV-vis oraz kolumnę COSMOSIL 5C18-PAQ o wymiarach 4,6 mm × 150 mm. Eluent stanowił 20 mmol roztwór kwasu fosforowego dozowany z prędkością przepływu 1,0 cm³/min⁻¹. Analizę wykonywano metodą izokratyczną. Kwasy organiczne identyfikowano na podstawie czasu retencji, porównywanego z wzorcami (detekcja chromatogramów – długość fali nm). Uzyskane wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji. Dla porównania średnich użyto testu t-Tukey'a, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Średnie oznaczone tą samą literą oznaczają przynależność do tej samej lub wspólnej klasy. W celu określenia wzajemnych podobieństw badanych cydrów wykorzystano hierarchiczną analizę skupień. Przed analizą wyniki poddano standaryzowaniu. Jako miarę odległości dwóch obiektów przyjęto dystans euklidesowy, a wyniki analizy przedstawiono za pomocą dendrogramu.

Zawartość kwasów organicznych w cydrach polskich i importowanych

Zawartość kwasu jabłkowego w cydrach polskich była bardzo zróżnicowana i kształtowała się od 0,2 do 5,2 g/l cydru (tab. 1). Podobnie duże wahania w zawartości kwasu jabłkowego obserwowano w cydrach importowanych (tab. 2). Najmniejszą ilością kwasu jabłkowego oraz chinowego charakteryzowały się cydry, do produkcji których stosowano substancje dodatkowe, takie jak: kwas cytrynowy, woda, cukier. Prawdopodobnie cydry te zawierały w swoim składzie niewielką ilość składnika owocowego. Cydry zawierające najwięcej kwasu jabłkowego (powyżej 4,6 g/l) zawierały także bardzo niewielkie ilości kwasu mlekowego, co może świadczyć o tym, że w procesie produkcji fermentacja jabłkowo-mlekowa przebiegała w niewielkim stopniu. Przeciwną zależność obserwowano w cydrze polskim P_8 oraz w większości cydrów francuskich, w których stwierdzono dużą zawartość kwasu mlekowego (2,7–3,2 g/l), przy stosunkowo małej zawartości kwasu jabłkowego (0,2–3,8 g/l). Podczas produkcji tych cydrów fermentacja jabłkowo-mlekowa istotnie wpływała na zawartość kwasów organicznych. Do cydrów może być dodana

Tabela 1. Zawartość kwasów organicznych w cydrach produkowanych w Polsce (g/l)

Cydry	Kwas						
	jabłkowy	chinowy	cytrynowy	bursztynowy	mlekowy	szkimowy	fumarowy
P_1	2,2d	0,5b	0,8d	0,4b	1,5b	0,007c	0,002b
P_2	4,6ab	0,8a	3,8a	0,3bc	0,4c	0,016ab	0,003b
P_3	2,3d	0,2c	1,1c	0,5b	1,3b	0,007c	0,003b
P_4	2,7d	0,4b	1,0c	0,5b	0,2d	0,012b	0,007a
P_5	4,0cc	0,5b	1,5b	0,2c	0,2d	0,013b	0,003b
P_6	4,4bc	0,7a	0,2f	0,8a	1,2b	0,018a	0,002b
P_7	1,8e	0,5b	0,3f	0,4b	0,4c	0,013b	0,002b
P_8	0,2f	0,3bc	0,6e	0,3bc	3,2a	0,020a	0,001b
P_9	5,2a	0,4b	0,2f	0,5b	0,3cd	0,015ab	0,003b

P – cydry polskie

Deklaracja producentów zamieszczona na opakowaniu, dotycząca składu cydrów (bez uwzględnienia SO₂ i CO₂): P_1 – cydr, fruktoza, cukier, koncentrat jabłkowy, kwas mlekowy, sorbinian potasu; P_3 – cydr, cukier, koncentrat owocowy, kwas cytrynowy, aromat; P_6 – sok jabłkowy z zageszczonego soku, drożdże cydrowe, P_8 – 100% moszcz jabłkowy, cukier, drożdże winne, P_9 – cukier

Tabela 2. Zawartość kwasów organicznych w cydrach importowanych (g/l)

Cydry	Kwas						
	jablkowy	chinowy	cytrynowy	bursztynowy	mlekowy	szkimowy	fumarowy
F_1	3,4b	0,8a	0,6c	0,4bc	3,0a	0,024b	0,006c
F_2	3,8b	0,8a	0,2de	0,4bc	2,8ab	0,032a	0,009b
F_3	1,4e	0,8a	0,1e	0,6a	2,7b	0,024b	0,004c
F_4	4,4a	0,7ab	0,5c	0,6a	1,1e	0,032a	0,008b
E_1	1,6de	0,3d	0,02f	0,2de	1,4cd	0,004d	0,001d
E_2	2,9c	0,3d	0,03f	0,2de	0,03g	0,011c	0,001d
E_3	0,6f	0,1e	1,4b	0,3cd	1,3d	0,003d	0,0001e
B_1	3,0c	0,7ab	0,3d	0,5ab	1,3d	0,030ab	0,002d
B_2	5,1a	0,6bc	0,2de	0,05f	0,01g	0,016c	0,003d
L_1	0,6f	0,1e	2,9a	0,2de	0,2f	0,004d	0,001d
A_1	1,9d	0,5c	0,02f	0,1ef	1,6c	0,005d	0,017a

Objaśnienie skrótów: F – cydry importowane z Francji, E – cydry importowane z Estonii, B – cydry importowane z Belgii, L – cydr importowany z Litwy, A – cydr importowany z Wielkiej Brytanii.

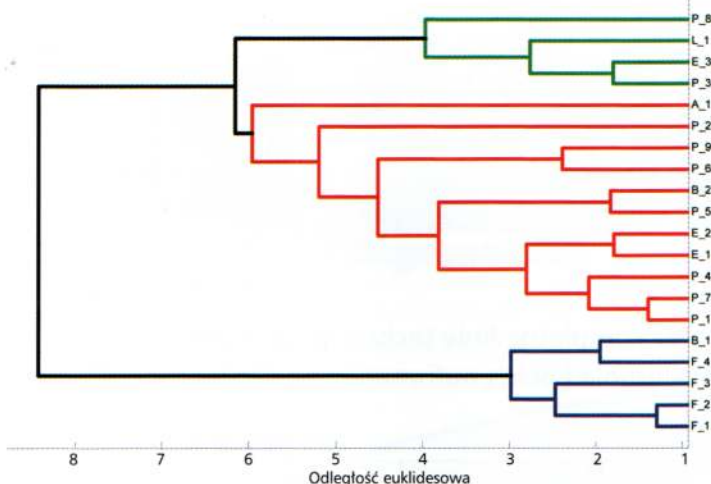
Deklaracja producentów zamieszczona na opakowaniu, dotycząca składu cydrów (bez uwzględnienia SO₂ i CO₂): E_1 – woda, wino jabłkowe, koncentrat soku jabłkowego, regulator kwasowości, naturalne aromaty, sorbinian potasu; E_3 – czysta woda gruntowa, fermentowany sok jabłkowy, cukier, koncentrat soku jabłkowego, syrop z cukru inwertowego, syrop karmelowy, cukrowy, naturalny aromat, kwas cytrynowy, sorbinian potasu; L_1 – fermentowany sok jabłkowy, glukozowo-fruktozowy i cukrowy syrop, kwas cytrynowy, aromaty, barwnik E150C, sorbinian potasu, A_1 – fermentowany sok jabłkowy, cukier organiczny

wany pitny sok lub zagęszczony sok jabłkowy, co powoduje zwiększenie ilości kwasu jabłkowego i chinowego w produkcie końcowym [5]. Dodatek koncentratu owocowego deklarowali producenci cydrów polskich (P_1, P_3) oraz produktów importowanych z Estonii (E_1, E_3).

Cydry francuskie oraz belgijskie charakteryzowały się bardzo dużą zawartością kwasu chinowego (0,6–0,8 g/l). Prawdopodobnie do produkcji cydrów wykorzystywane są odmiany jablek o dużej kwasowości, a tym samym o znacznej zawartości kwasu chinowego oraz jabłkowego [6].

Porównując zawartość kwasu cytrynowego w badanych próbkach cydrów stwierdzono, że cydry importowane, w których producent nie deklarował jego dodatku, zawierały zaledwie 0,6 g kwasu cytrynowego na litr cydru, co jest zgodne z literaturą [1]. W cydrach polskich obserwowano większe zróżnicowanie w zawartości tego kwasu. W trzech badanych cydrach jego ilość nie przekraczała 0,3 g/l, w czterech następnym nie przekraczała 1,1 g/l (jeden cydr z deklaracją producenta o dodatku kwasu cytrynowego), natomiast w dwóch ostatnich odnotowano zawartość na poziomie 1,5 oraz 3,8 g/l, co może świadczyć o jego dodatku w czasie produkcji tych cydrów.

Badane cydry nie różniły się znacząco pod względem zawartości kwasu bursztynowego, którego średnia zawartość wynosiła 0,4 g/l w cydrach polskich oraz 0,3 g/l w cydrach importowanych. Zawartość kwasu fumarowego w cydrach produkowanych w naszym kraju była na niskim poziomie i nie przekraczała 7 mg/100 g,



Dendrogram analizy skupień dla badanych cydrów

co świadczy o wysokiej jakości jablek kierowanych do produkcji [6]. Większe wartości obserwowano w cydrach importowanych, które równocześnie zawierały dużo kwasu mlekowego, co może wynikać z przebiegu fermentacji jabłkowo-mlekowej, szczególnie w niskiej temperaturze [2].

W celu przeanalizowania podobieństw między badanymi cydrami zastosowano metodę hierarchicznej analizy skupień i przedstawiono rezultaty w postaci dendrogramu (rys.). Ilustruje on, które z badanych cydrów są do siebie podobne pod względem zawartości kwasów organicznych. Analizując otrzymany dendrogram wyróżnić można trzy główne skupienia. Pierwsze z nich (euklidesowa odległość wiązania – 3) zawiera cztery cydry importowane z Francji oraz jeden belgijski. Cydry te odznaczają się stosunkowo dużą zawartością kwasów: chinowego, mlekowego oraz szkimowego. Drugie skupienie grupuje większość cydrów produkowanych w Polsce. W trzecim skupieniu znalazły się cydry o małej zawartości kwasu chinowego oraz fumarowego, ale dużej zawartości kwasu cytrynowego (euklidesowa odległość wiązania – 4,1). Pochodziły one z Polski, Litwy oraz Estonii. Najbardziej podobne pod względem zawartości kwasów organicznych okazały się cydry F_1 oraz F_2 wyprodukowane w Bretagne (euklidesowa odległość wiązania – 1,3).



Fot. M. Ziarno, D. Zaręba

Podsumowując, skład kwasów organicznych w cydrach dostępnych na rynku warszawskim jest bardzo zróżnicowany, niezależnie od kraju, z którego produkty pochodzą. Cydry pochodzące z Francji i Belgii zawierają znaczne ilości kwasu chinowego, co prawdopodobnie wynika z dużej kwasowości surowca wykorzystywanego do produkcji. Cydry francuskie zawierają także znacznie więcej kwasu mlekowego w porównaniu z innymi badanymi produktami, natomiast niektóre cydry produkowane w naszym kraju zawierały znaczne ilości kwasu cytrynowego, prawdopodobnie dodawanego na etapie produkcji.

Literatura

- [1] Zhang H., Zhou F., Ji B., Nout R. M. J., Fang Q., Yang Z.: 2008. Determination of organic acids evolution during apple cider fermentation using an improved HPLC analysis method. Eur. Food Res. Technol., 227, 1183–1190.
- [2] Herrero M., Cuesta I., Garcia L.A., Diaz M.: 1999. Changes in organic acids during malolactic fermentation at different temperatures in yeast-fermented apple juice. Journal of The Institute of Brewing 3(105), 191–195.
- [3] Herrero M., Garcia L. A., Diaz M.: 2003. The effect of SO₂ on the production of ethanol, acetaldehyde, organic acid, and flavor volatiles during industrial cider fermentation. J. Agric. Food Chem., 51, 11, 3455–3459.
- [4] Quirós C., Herrero M., Garcia L.A, Diaz M.: 2012. Effect of SO₂ on lactic acid bacteria physiology when used as a preservative compound in malolactic fermentation. J. Inst. Brew, 118, 89–96.
- [5] Le-Quère J-M., Husson F., Renard C. M. G. C., Primault J.: 2006. French cider characterization by sensory, technological and chemical evaluation. LWT-Food Science and Technology 39, 1033–1044.
- [6] Blanco D., Morán M. J., Gutiérrez M. D., Moreno J., Dapena E.: 1992. Biochemical study of the ripening of cider apple varieties. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 194, 33–37.