

STANISŁAW KOWALSKI, MARCIN LUKASIEWICZ

WPLYW WARUNKÓW WYPIEKU KRUCHYCH CIASTEK NA POWSTAWANIE WYBRANYCH POCHODNYCH FURANOWYCH ORAZ ZMIANĘ POTENCJAŁU ANTYOKSYDACYJNEGO

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu temperatury wypieku kruchych ciastek na powstawanie wybranych pochodnych furanowych, takich jak 5-hydroksy-2-metylofurfural (HMF), alkohol (F_{ol}) oraz aldehyd furfurylowy (F_{al}). Laboratoryjny wypiek ciastek przeprowadzono w temperaturach 200, 215, 230 oraz 245 °C. Zmianę temperatury wypiekanych ciastek monitorowano poprzez zastosowanie światłowodowego czujnika temperatury umieszczonego w centralnej części ciastka. Przeprowadzono również analizę potencjału antyoksydacyjnego ciastek po wypieku. Stwierdzono, że powstawanie pochodnych furanowych w ciastkach jest uzależnione od temperatury oraz od czasu wypieku, a największa kumulacja tych związków następuje po odparowaniu wody i związanym z tym nagłym zwiększeniem temperatury wewnątrz produktu. Wraz ze zwiększeniem temperatury wypieku do 245 °C w analizowanym produkcie stężenie F_{al} zwiększyło się do około 160 mg/kg, z kolei stężenie F_{ol} w tych samych warunkach nie przekroczyło 40 mg/kg. Niezależnie od stosowanej temperatury, spośród powstających pochodnych furanowych największy udział miał HMF, jego maksymalne stężenie w analizowanym materiale wynosiło ponad $4,5 \times 10^3$ mg/kg. Dłuższy czas wypieku skutkuje wzrostem potencjału antyoksydacyjnego produktu na skutek powstawania produktów reakcji Maillarda.

Słowa kluczowe: kruche ciastka, hydroksymetylofurfural, furfural, furfurol, potencjał antyoksydacyjny

Wprowadzenie

Procesy termiczne stosowane w technologii żywności można zaklasyfikować jako operacje jednostkowe np. w przypadku blanszowania, gotowania, smażenia czy pieczenia. W czasie ich przeprowadzania następuje wzrost temperatury produktu do zakładanego w danym procesie poziomu [29]. W czasie pieczenia zachodzi w produkcie szereg zmian, prowadzących m.in. do uzyskania pożądaných cech sensorycznych i teksturalnych. Ponadto, proces ten przyczynia się do ograniczenia lub wyeliminowa-

nia aktywności enzymatycznej produktu oraz wpływa na okres jego przydatności do spożycia [30]. Produkty pieczone podlegają intensywnej obróbce termicznej w czasie której zachodzą zarówno procesy karmelizacji, jak i reakcje Maillarda, a intensywność tych przemian jest największa na powierzchni produktu [25].

Cechy sensoryczne produktu, takie jak: aromat, smak czy barwa są ściśle powiązane z procesami chemicznymi zachodzącymi w podwyższonej temperaturze. Przykładem są reakcje Maillarda, w wyniku których powstają substancje nadające cechy sensoryczne takim produktom, jak: chleb, czekolada, kawa, słód czy grillowane produkty mięsne [18, 25].

Jednym z produktów reakcji Maillarda, a także karmelizacji, jest 5-hydroxymetylo-2-furfural (HMF). Synteza HMF przebiega szczególnie efektywnie w środowisku kwaśnym i w obecności cukrów prostych [6, 14, 24, 35]. Wpływ HMF na organizm człowieka nie jest jednoznacznie ustalony. Na podstawie badań na szczurach określono dawkę LD_{50} (powodującą śmierć 50% badanej populacji) na poziomie 3,1 g/kg masy ciała [32]. Podkreśla się także jego potencjalną kancerogenność i cytotoxycywność [4, 9, 21]. Istnieją również doniesienia podkreślające korzystny wpływ HMF lub jego pochodnych w terapii raka lub zakażeń wirusem A(H1N1) [8, 10, 28, 33, 34].

W wyniku degradacji HMF w wysokich temperaturach może powstawać inny związek z grupy furanów, czyli aldehyd furfurylowy (F_{al}). Związek ten, zwany potocznie furfurałem, powstaje także w wyniku degradacji kwasu askorbinowego, węglowodanów oraz produktów Amadori, podczas reakcji Maillarda oraz w wyniku karmelizacji cukrów [16, 27]. Pochodne furanowe (F_{al}) powstające w trakcie termicznego przetwarzania żywności mogą być też wynikiem utleniania wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w wysokiej temperaturze i rozkładu pochodnych kwasu askorbinowego [22].

Furfural należy do substancji drażniących, uczulających i toksycznych dla ośrodkowego układu nerwowego. Jest on metabolizowany w wątrobie i szybko wydalany z organizmu. W badaniach przeprowadzonych na gryzoniach zaobserwowano pewne symptomy działania rakotwórczego. Jednak w odniesieniu do ludzi furfural nie jest klasyfikowany jako substancja kancerogenna [3].

Alkohol furfurylowy (F_{ol}) jest kolejnym ważnym związkiem zawierającym heterocykliczny pierścień furanowy. Występuje w różnych artykułach spożywczych, zwłaszcza takich jak: kakao, kawa, chleb itp. Jest on bezbarwną cieczą o słabym zapachu spalenizny i gorzkim smaku. Wykazuje dobrą rozpuszczalność zarówno w wodzie, jaki i w wielu rozpuszczalnikach organicznych [22].

W badaniach przeprowadzonych na gryzoniach dowiedziono rakotwórczości furfurołu. Istnieją również dowody świadczące o wpływie furfurołu na zmianę struktury

chromosomów. Jednakże według Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności alkohol furfurylowy nie stwarza genotoksycznego zagrożenia dla ludzi [19].

Pochodne furanowe są wykorzystywane jako potencjalne wskaźniki przegrzewania i nieodpowiedniego czasu przechowywania produktów spożywczych, wśród których należy wymienić: soki owocowe, produkty alkoholowe, płatki śniadaniowe, miody czy produkty mleczne dla dzieci. Wysokie stężenie furfuralu i hydroksymetylofurfuralu jest wynikiem wystąpienia reakcji Maillarda lub degradacji cukrów katalizowanej kwasami. Reakcje te są głównym źródłem brązowienia nieenzymatycznego w przechowywanych środkach spożywczych i innych produktach naturalnych. Wpływają na zmiany smaku, zapachu, barwy oraz na teksturalne cechy produktów [26].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu temperatury wypieku kruchych ciastek na powstawanie wybranych pochodnych furanowych.

Material i metody badań

Procedura wypieku

Ciastka wypiekano w piecu laboratoryjnym (Miwe Condo, Niemcy) w temp.: 200, 215, 230 i 245 °C. Jako środek słodzący zastosowano fruktozę (Chempur Piekary Śląskie) w ilości 20 % (m/m). Do przygotowania ciasta używano mąki pszennej typu 550 (PZZ Kraków) w ilości 50 % (m/m) oraz tłuszczu cukierniczego "Kasia" (Unilever, Polska) w ilości 30 % (m/m). Wszystkie ilości składników podano w stosunku do masy ciasta. Po odważeniu składniki były mieszane i zagniatane ręcznie aż do uzyskania jednolitej masy ciasta. Przygotowane ciasto umieszczano na 30 min w temp. 4 °C. Po tym czasie formowano ciastka (5 mm wysokości i 50 mm średnicy). Po rozpoczęciu pieczenia co minutę pobierano partię ciastek z komory wypiekowej i kierowano do analizy na zawartość pochodnych furanowych (HMF, F_{ol} oraz F_{al}). W czasie wypieku prowadzono pomiar temperatury wewnątrz ciastek za pomocą czujnika światłowodowego Reflex RFX-2 (Neoptix, Kanada).

Analiza chromatograficzna

Okolo 1 g zmielonych ciastek odważano na wadze analitycznej (z dokładnością do 0,1 mg) do naczynka wirówkowego o pojemności 25 cm³. Dodawano 20 cm³ mieszaniny (3-procentowy roztwór acetonitrylu w 0,1-procentowym kwasie mrówkowym) oraz po 1 cm³ roztworu Carreza I i Carreza II. Próbkę mieszano intensywnie przez 5 min. Otrzymaną zawiesinę wirowano przez 20 min przy 5000 × g (4 °C). Supernatant zlewano do kolby miarowej o poj. 25 cm³ i dopełniano eluentem do objętości. Bezpośrednio przed analizą chromatograficzną próbkę przesączało przez filtr strzykawkowy o średnicy porów 0,45 μm.

Analizę pochodnych furanowych wykonywano za pomocą zestawu chromatograficznego firmy Knauer, wyposażonego w detektor UV-VIS (Knauer, Niemcy). Parametry rozdziału chromatograficznego były następujące: szybkość przepływu: 1 cm³/min, λ = 285 nm (analiza HMF), λ = 250 nm (analiza F_{al}), λ = 215 nm (analiza F_{ol}), kolumna RP-18 Lichrosphere (250 × 4 mm, 5 μm średnica cząstek wypełnienia) (Knauer, Niemcy), objętość pętli nastrzykowej: 20 μl, temp. kolumny: 30 °C. Pomiary wykonywano w dwóch powtórzeniach, a otrzymane wykresy chromatograficzne analizowano za pomocą programu Eurochrom (Knauer, Niemcy).

Analizę pochodnych furanowych poprzedzono wykonaniem krzywych kalibracyjnych. Do oznaczania HMF wyznaczono krzywą opisaną równaniem $y = 0,3991x - 0,6899$ ($R^2 = 0,9997$), w przypadku F_{ol} $y = 0,493x + 0,1021$ ($R^2 = 0,9997$), a F_{al} $y = 0,2547x - 0,0562$ ($R^2 = 0,9998$). Kalibrację wykonano w zakresie stężeń od 0,25 do 25,0 mg/dm³ (HMF), od 0,5 do 5,5 mg/dm³ (F_{ol}) oraz od 0,6 do 6,0 mg/dm³ (F_{al}).

Analiza aktywności antyoksydacyjnej wobec DPPH

Analizę aktywności antyoksydacyjnej ciastek wykonywano wobec metanolowego roztworu DPPH[•] na podstawie pracy Turkmena i wsp. [31]. Sporządzano ekstrakty metanolowe ciastek poprzez zmieszanie zmielonej próbki ciastek o masie około 1 g z 10 cm³ metanolu. Próbki wytrząsano około 5 min, a następnie wirowano 20 min przy 5000 × g. Supernatant przenoszono do kolby miarowej o poj. 25 cm³. Materiał ekstrahowano dwukrotnie, a następnie kolbę miarową dopełniano metanolem. Z przygotowanych ekstraktów pobierano po 1 cm³ roztworu i dodawano do niego 1 cm³ roztworu DPPH[•] o stężeniu 0,18 mM. W próbie zerowej ekstrakt zastępowano metanolem. Tak przygotowane próbki inkubowano bez dostępu światła w temp. 20 ± 2 °C przez 60 min, a następnie mierzono absorbancję przy użyciu spektrofotometru (Spectro UV-VIS Dual Beam UVS-2800, Labomed, Inc. USA) przy długości fali λ = 517 nm.

Aktywność antyoksydacyjną (AA) wyrażano jako procent redukcji DPPH[•] i obliczano z równania:

$$AA[\%] = \frac{(Abs_{zero} - Abs_{próbka})}{Abs_{zero}} \times 100\%$$

gdzie: AA – stopień inhibicji DPPH[•], Abs_{zero} – absorbancja próby zerowej, Abs_{próbka} – absorbancja próby właściwej. Oznaczenie wykonano w trzech powtórzeniach.

Analogicznie przeprowadzono analizę potencjału antyoksydacyjnego wybranych pochodnych furanowych (HMF, F_{al}, F_{ol}), w stężeniach odpowiadających maksymalnym stężeniom tych związków obserwowanym w materiale badawczym. Oznaczenie wykonano w trzech powtórzeniach.

Analiza całkowitej pojemności redukcyjnej

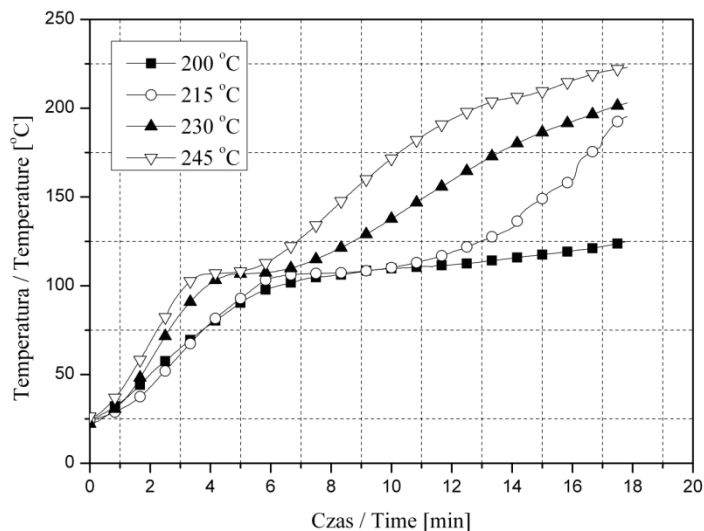
Analizę wykonywano z użyciem odczynnika Folina-Ciocalteu'a [12]. Próbki ciastek (1 g) ekstrahowano 40 cm³ 80-procentowego (v/v) wodnego roztworu metanolu przez 60 min. Otrzymaną zawiesinę wirowano przez 5 min przy 800 × g. Po przesączeniu supernatantu przez bibułę filtracyjną, 5 cm³ przesącza pobierano ilościowo do kolby miarowej o poj. 50 cm³ i uzupełniano do kreski wodą destylowaną. Z otrzymanego roztworu pobierano 5 cm³ i łączono z 0,25 cm³ odczynnika Folina-Ciocalteu'a (rozcieńczonego wodą dejonizowaną w stosunku 1:1 (v/v)), następnie dodawano 0,5 cm³ 7-procentowego roztworu węgla sodu i całość mieszano. Po 30 min przetrzymywania próbki bez dostępu światła mierzono absorbancję (Spectro UV-VIS Dual Beam UVS-2800, Labomed, Inc. USA) przy długości fali $\lambda = 760$ nm. Do wykonania krzywej kalibracyjnej użyto katechiny w zakresie stężeń od 2 do 250 mg/dm³. Wyznaczoną krzywą opisuje równanie $y = 0,05601x + 0,0124$ ($R^2 = 0,9994$). Wyniki wyrażano jako równoważnik katechiny (mg) na 100 g kruchych ciastek. Analizę wykonano w trzech powtórzeniach.

Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wykonywano za pomocą programu Statistica 10.0 (StatSoft, Tulsa, USA). Przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi weryfikowano testem Tukeya na poziomie istotności $p = 0,05$.

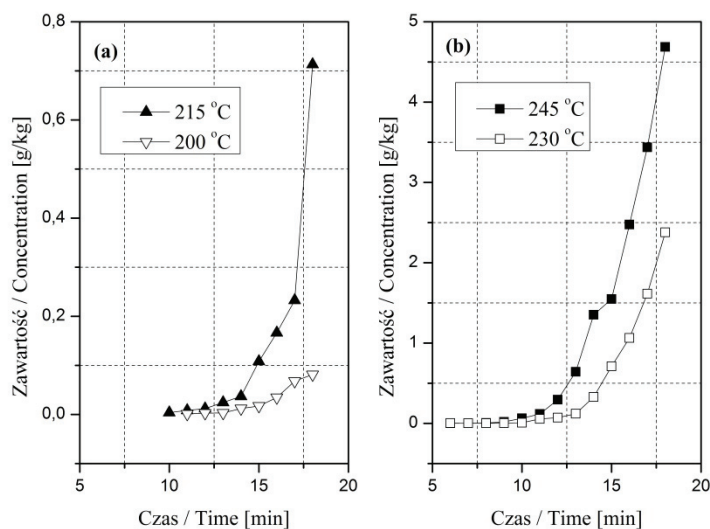
Wyniki i dyskusja

Podstawowymi czynnikami wpływającymi na ilość tworzących się w czasie wypieku pochodnych furanowych są czas i temperatura wypieku. Niektórzy autorzy zakładają, że synteza hydroksymetylofurfuralu przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu [2, 5]. Jednakże należy zauważyć, że synteza pochodnych furanowych, w tym HMF, w produktach spożywczych jest wieloetapowa i nie powinna być opisywana prostymi równaniami kinetycznymi [15]. Według Gökmena i wsp. [11] synteza HMF następuje przy średniej aktywności wody wynoszącej około 0,4 i jest to wartość niezależna od temperatury. Na wytworzenie jednego mola HMF z jednego mola heksozy wymagane jest uwolnienie trzech moli wody, dlatego jej obecność w początkowej fazie procesu pieczenia może hamować reakcję powstawania HMF (autoinhibicja). W czasie wypieku, po początkowym wzroście temperatury wewnątrz ciastek następuje jej stabilizacja przy wartości około 100 °C (rys. 1). Jest to wynikiem wyrównywania się szybkości procesów transportu ciepła do produktu z obniżeniem temperatury na skutek odparowania wody (wysoka entalpia parowania wody). Po pewnym czasie w układzie zaczyna dominować transport ciepła do produktu. Następuje wtedy, na skutek zmniejszenia zawartości wody, gwałtowny wzrost temperatury wewnątrz ciastka.



Rys. 1. Profile zmiany temperatury wewnątrz ciastek w czasie wypieku.

Fig. 1. Profiles of temperature changes inside the cookies during baking.



Rys. 2. Zmiany zawartości hydroksymetylofurfuralu w kruchych ciastkach w czasie wypieku.

Fig. 2. Changes in the concentration of hydroxymethylfurfural while baking crispy buttery cookies

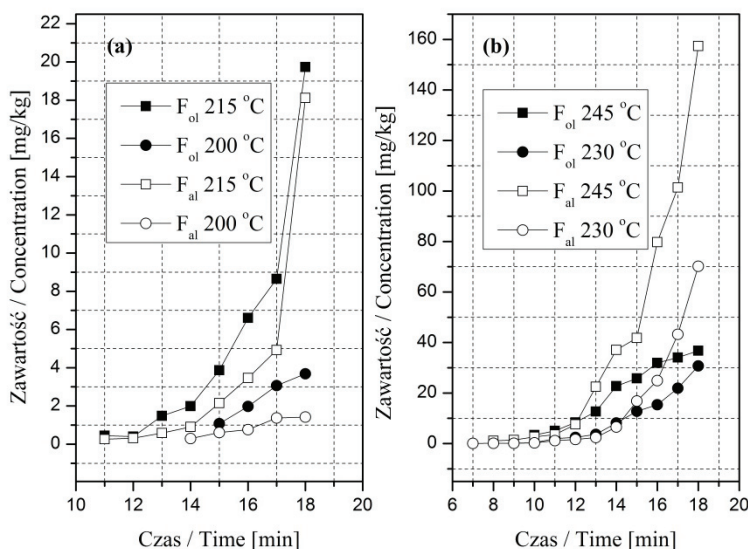
Wraz ze wzrostem temperatury następuje zwiększenie szybkości syntezy pochodnych furanowych, a zwłaszcza HMF. Po 10 min wypieku zawartość HMF w ciastkach wynosiła około $1,0 \times 10^{-3}$, $4,7 \times 10^{-3}$, $8,0 \times 10^{-3}$ i $60,0 \times 10^{-3}$ g/kg, odpowiednio w temp. od

200 do 245 °C. Z kolei po 15 min w tych samych temperaturach w ciastkach oznaczono HMF: 0,015, 0,1, 0,6 i 1,5 g/kg (rys. 2).

Powyższe obserwacje są zgodne ze spostrzeżeniami innych autorów, którzy również obserwowali wzrost zawartości HMF o dwa rzędy wielkości w czasie wypieku produktów ciastkarskich w temp. wyższych niż 200 °C [1].

Istotny wpływ na powstawanie pochodnych furanowych ma ponadto czas obróbki wysokotemperaturowej. W badaniach przeprowadzonych przez Ozolina i wsp. [23], dotyczących powstawania hydroksymetylofurfuralu w chlebie żytnim, stwierdzono około pięciokrotny wzrost zawartości HMF w czasie wypieku (75 min) przy stałej temp. 250 °C. Mniejszy wzrost zawartości HMF w tym przypadku należy wiązać z większą zawartością wody w pieczywie niż w produktach ciastkarskich.

Ciastka wypiekane w temp. 200 °C charakteryzowały się prawie trzykrotnie mniejszą zawartością aldehydu niż alkoholu furfurylowego. W temp. 215 °C również stwierdzono początkowo większą zawartość F_{ol} w porównaniu z F_{al} , chociaż pod koniec wypieku wartości te były do siebie zbliżone (rys. 3). W temp. 200 i 215 °C F_{ol} oraz F_{al} wykryto po jedenastej minucie wypieku. Natomiast w temp. 230 i 245 °C stwierdzono większą zawartość aldehydu aniżeli alkoholu furfurylowego, a pod koniec wypieku zaobserwowano ponad czterokrotnie większą zawartość F_{al} w stosunku do F_{ol} . Jest to wynikiem intensywnego utleniania alkoholu do aldehydu w wyższych temperaturach.

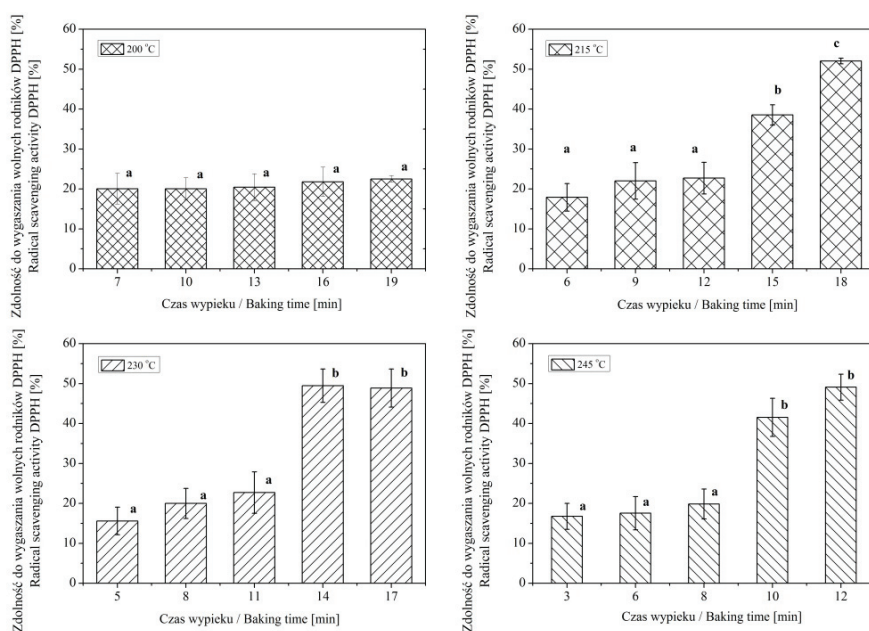


Rys. 3. Zmiany zawartości furfuralu i furfurołu w kruchych ciastkach czasie wypieku.

Fig. 3. Changes in the concentration of furfural and furfuryl alcohol in crispy buttered cookies during baking.

Aktywność antyoksydacyjna to jedna z właściwości funkcjonalnych produktów brązowienia nieenzymatycznego. Sądzi się, że produkty reakcji Maillarda mogą wpływać na lepszą stabilność oksydacyjną produktów [20]. Z przeprowadzonej analizy aktywności antyoksydacyjnej względem DPPH' wynika, że wraz z upływem czasu wypieku zwiększał się potencjał przeciwutleniający analizowanych ciastek (rys. 4).

W przypadku temp. 200 °C zaobserwowano wzrostową tendencję do wygaszania wolnych rodników, jednak zmiany te nie były statystycznie istotne. W wyższych temperaturach wypieku stwierdzono statystycznie istotny ($p = 0,05$) wzrost potencjału antyoksydacyjnego po 12, 11 i 8 min wypieku, odpowiednio w temp. 215, 230 i 245 °C. Równocześnie nie stwierdzono zdolności do wygaszania wolnych rodników przez roztwory HMF, F_{ol} i F_{al} , co wskazuje, że całkowity wzrost właściwości przeciwutleniających ciastek w czasie wypieku jest związany z powstawaniem melanoidyn oraz innych produktów syntezowanych, np. w reakcjach Maillarda. Odnośnie do zawartości hydroksymetylofurfuralu Morales i wsp. [20] stwierdzili, że aktywność antyoksydacyjna w ciastkach nie jest związana z jego tworzeniem.



Objaśnienie: / Explanatory notes:

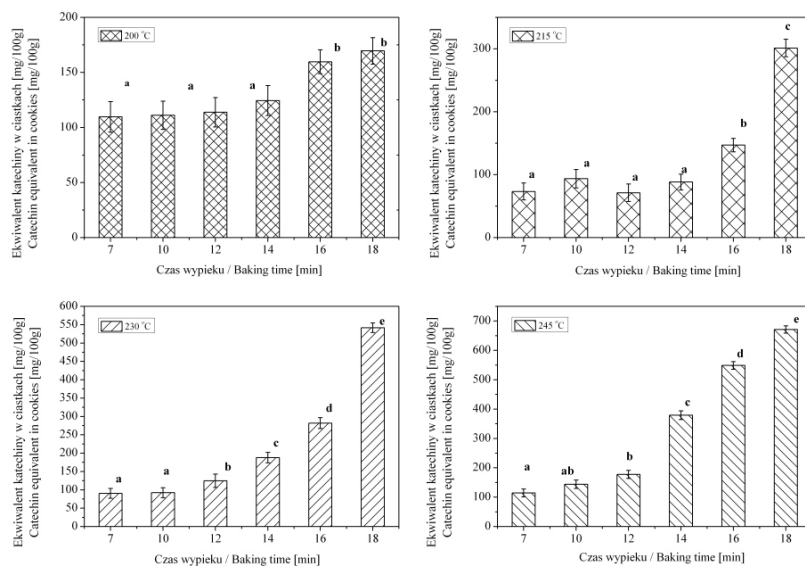
wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy $p = 0,05$ / mean values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at $p = 0.05$.

Rys. 4. Aktywność antyoksydacyjna ciastek wypiekanych w temp. 200, 215, 230 i 245 °C.

Fig. 4. Antioxidant activity of cookies baked at temperatures of 200, 215, 230 and 245 °C.

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie całkowitej aktywności redukcyjnej wypieczonych ciastek w reakcji z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a. Na podstawie badań mechanizmu reakcji stwierdzono, że z odczynnikiem tym reaguje szeroka gama związków, m.in. białka i jony metali, które wykazują właściwości redukujące oraz związki z grupy polifenoli. Na tej podstawie w literaturze sugeruje się odejście od nieprecyzyjnego określenia „oznaczenie zawartości polifenoli ogółem” na korzyść bardziej ścisłego terminu: „oznaczenie całkowitej aktywności redukcyjnej” [13].

Oznaczenie całkowitej aktywności redukcyjnej w badanych ciastkach pozwoliło stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu jej działania zwiększała się ilość związków o charakterze wykazujących działanie redukcyjne (rys. 5). Z kolei nie stwierdzono, aby analizowane pochodne furanowe reagowały z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a.



Objaśnienie: / Explanatory notes:

wartości średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy $p = 0,05$ / mean values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at $p = 0.05$.

Rys. 5. Całkowita aktywność redukcyjna w ciastkach wypiekanych w temp.: 200, 215, 230 i 245 °C, wyrażona jako ekwiwalent katechiny.

Fig. 5. Total reducing capacity in cookies baked at temperatures of 200, 215, 230 and 245 °C, and expressed as catechin equivalent.

Wraz ze wzrostem czasu wypieku wzrastała całkowita aktywność redukcyjna niezależnie od zastosowanej temperatury wypieku (rys. 5). Najwyższy potencjał redukcyjny wykazano w próbkach ciastek wypiekanych w temp. 230 i 245 °C. Wyniki uży-

skane w 200 i 215 °C również wykazują podobną, choć mniej znaczącą tendencję. Również inni autorzy stosowali tę samą metodę i obserwowali wzrost zdolności redukujących pod wpływem działania temperatury [7]. Może być to związane ze zwiększaniem się dostępności związków wchodzących w reakcję z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a poprzez uwalnianie się lub degradację związków z matrycy (mąki). Możliwą przyczyną może być także powstawanie nowych związków w reakcjach Maillarda.

Według Manzocco i wsp. [17] istnieje dodatnia korelacja liniowa pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą a barwą produktu. Zauważono również spadek zdolności antyoksydacyjnej we wczesnych etapach reakcji Maillarda, co można również zaobserwować w badanych ciastkach wypiekanych w temp. 215 °C, chociaż zmiany te nie były statystycznie istotne ($p = 0,05$).

Morales i wsp. [20] stwierdzili, że na aktywność antyoksydacyjną produktów reakcji Maillarda wpływa wiele czynników, wśród których należy wymienić: rodzaj i proporcje związków aminowych do cukrów, temperaturę, pH i aktywność wody. Poza tym dowiedli, że w ciastkach słodzonych glukozą wytworzyło się więcej związków mających zdolność wygaszania wolnych rodników aniżeli w tych zawierających sacharozę. Według autorów związane jest to z wyższą reaktywnością cukrów prostych w reakcjach Maillarda i karmelizacji.

Wnioski

1. Synteza pochodnych furanowych w ciastkach jest uzależniona od temperatury oraz czasu wypieku. Największa kumulacja tych związków następuje po odparowaniu wody i nagłym zwiększeniu temperatury wewnątrz produktu.
2. Wraz ze zwiększaniem się temperatury wypieku zwiększa się stężenie aldehydu furfurylowego w analizowanych produktach. Niezależnie od stosowanej temperatury wypieku największy udział wśród powstających pochodnych furanowych ma hydroksymetylofurfural.
3. Dłuższy czasu wypieku skutkuje wzrostem potencjału antyoksydacyjnego ciastek na skutek powstawania produktów reakcji Maillarda.

Badania zrealizowano w ramach DS. 3700/WTŻ/2014

Literatura

- [1] Ameer L.A., Mathieu O., Lalanne V., Trystram G., Birlouez-Aragon I.: Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. *Food Chem.*, 2007, **4** (101), 1407-16.

- [2] Ameer L.A., Trystram G., Birlouez-Aragon I.: Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the baking process: Validation of an extraction method. *Food Chem.*, 2006, **4 (98)**, 790-796.
- [3] Arts J.H.E., Muijser H., Appel M.J., Frieke Kuper C., Bessems J.G.M., Woutersen R.A.: Subacute (28-day) toxicity of furfural in Fischer 344 rats: a comparison of the oral and inhalation route. *Food Chem. Toxicol.*, 2004, **9 (42)**, 1389-1399.
- [4] Bakhiya N., Monien B., Frank H., Seidel A., Glatt H.: Renal organic anion transporters OAT1 and OAT3 mediate the cellular accumulation of 5-sulfooxymethylfurfural, a reactive, nephrotoxic metabolite of the Maillard product 5-hydroxymethylfurfural. *Biochem. Pharmacol.*, 2009, **4 (78)**, 414-419.
- [5] Capuano E., Ferrigno A., Acampa I., Serpen A., Açar Ö.Ç., Gökmen V., Fogliano V.: Effect of flour type on Maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies. *Food Res. Int.* 2009, **9 (42)**, 1295-302.
- [6] Capuano E., Fogliano V.: Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A Review on Metabolism, Toxicity, Occurrence in Food and Mitigation Strategies. *LWT - Food Sci. Technol.*, 2011, **4 (44)**, 793-810.
- [7] Cho A.R., Park K.W., Kim K.M., Kim S.Y., Han J.: Influence of roasting conditions on the antioxidant characteristics of Colombian coffee (*Coffea arabica* L.) Beans. *J. Food Biochem.*, 2013, in press (DOI: 10.1111/jfbc.12045).
- [8] Chuda Y., Ono H., Ohnishi-Kameyama M., Matsumoto K., Nagata T., Kikuchi Y.: Mume-fural, citric acid derivative improving blood fluidity from fruit-juice concentrate of Japanese apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc). *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **3 (47)**, 828-831.
- [9] Delgado-Andrade C., Seiquer I., Navarro M.P., Morales F.J.: Estimation of hydroxymethylfurfural availability in breakfast cereals. Studies in Caco-2 cells. *Food Chem. Toxicol.*, 2008, **5 (46)**, 1600-1607.
- [10] Ding X., Wang M-Y., Yao Y-X., Li G-Y., Cai B-C.: Protective effect of 5-hydroxymethylfurfural derived from processed *Fructus Corni* on human hepatocyte LO2 injured by hydrogen peroxide and its mechanism. *J. Ethnopharmacol.*, 2010, **2 (128)**, 373-376.
- [11] Gökmen V., Açar Ö.Ç., Köksel H., Acar J.: Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies. *Food Chem.*, 2007, **3 (104)**, 1136-1142.
- [12] Hillis W.E., Swain T.: Influence of illumination on the synthesis of leuco-anthocyanins in leaves. *Nature*, 1957, **179**, 586-587.
- [13] Huang D., Boxin O.U., Prior R.L.: The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **6 (53)**, 1841-1856.
- [14] Kowalski S., Lukaszewicz M., Duda-Chodak A., Ziec G.: 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) – Heat-Induced Formation, Occurrence in Food and Biotransformation - a Review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2013, **4 (63)**, 207-225.
- [15] Kowalski S., Lukaszewicz M., Juszcak L., Kutyla-Kupidura E.M.: Dynamics of 5-Hydroxymethylfurfural formation in shortbreads during thermal processing. *Czech J. Food Sci.*, 2013, **1 (31)**, 33-42.
- [16] Kroh L.W.: Caramelisation in food and beverages. *Food Chem.*, 1994, **4 (51)**, 373-379.
- [17] Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli M.C., Lerici C.R.: Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2000, **9-10 (11)**, 340-346.
- [18] Michalska A., Zielinski H.: Produkty reakcji Maillarda w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **2 (51)**, 5-16.

- [19] Monien B.H., Herrmann K., Florian S., Glatt H.: Metabolic activation of furfuryl alcohol: formation of 2-methylfuranyl DNA adducts in *Salmonella typhimurium* strains expressing human sulfotransferase 1A1 and in FVB/N mice. *Carcinogenesis*, 2011, **10 (32)**, 1533-1539.
- [20] Morales F.J., Martin S., Açar Ö.Ç., Arribas-Lorenzo G., Gökmen V.: Antioxidant activity of cookies and its relationship with heat-processing contaminants: a risk/benefit approach. *Eur. Food Res. Technol.*, 2009, **3 (228)**, 345-354.
- [21] NTP Technical Report. Toxicology and carcinogenesis studies of 5-(hydroxymethyl)-2-furfural. U.S. Department of Health and Human Services, Waszyngton 2010.
- [22] Oliva-Teles M.T., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.C.M.: Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques. *Anal. Chim. Acta*, 2005, **1-2 (537)**, 47-51.
- [23] Ozolina V., Kunkulberga D., Cieslak B., Obiedzinski M.: Furan derivatives dynamic in rye bread processing. *Procedia Food Sci.*, 2011, **1**, 1158-1164.
- [24] Perez Locas C., Yaylayan V.: Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **15 (56)**, 6717-6723.
- [25] Richardson P.: *Thermal Technologies in Food Processing*. 1. Ed. CRC Press, New York 2001.
- [26] Rocha S.M., Coimbra M.A., Delgadillo I.: Occurrence of furfuraldehydes during the processing of *Quercus suber* L. cork. Simultaneous determination of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural and their relation with cork polysaccharides. *Carbohydr. Polym.*, 2004, **3 (56)**, 287-293.
- [27] Rufián-Henares J.A., Delgado-Andrade C., Morales F.J.: Analysis of heat-damage indices in breakfast cereals: Influence of composition. *J. Cereal Sci.*, 2006, **1 (43)**, 63-69.
- [28] Sriwilaijaroen N., Kadowaki A., Onishi Y., Gato N., Ujike M., Odagiri T., Tashiro m., Suzuki Y.: Mumeifural and related HMF derivatives from Japanese apricot fruit juice concentrate show multiple inhibitory effects on pandemic influenza A (H1N1) virus. *Food Chem.*, 2011, **1 (127)**, 1-9.
- [29] Sun D-W.: *Thermal Food Processing: New Technologies and Quality. Issues*. 1. Ed. CRC Press, Boca Raton 2005.
- [30] Tewari G., Juneja V.: *Advances in Thermal and Non-Thermal Food Preservation*. 1. Ed. Wiley-Blackwell, Oxford 2007.
- [31] Turkmen N., Sari F., Poyrazoglu E.S., Velioglu Y.S.: Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chem.*, 2006, **4 (95)**, 653-657.
- [32] Ulbricht R.J., Northup S.J., Thomas J.A.: A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 1984, **5 (4)**, 843-853.
- [33] Utsunomiya H., Takekoshi S., Gato N., Utatsu H., Motley E.D., Eguchi K., Fitzgerald T., Mifune M., Frank G.D., Eguchi S.: Fruit-juice concentrate of Asian plum inhibits growth signals of vascular smooth muscle cells induced by angiotensin II. *Life Sci.*, 2002, **6 (72)**, 659-667.
- [34] Wang M-Y., Zhao F-M., Peng H-Y., Lou C-H., Li Y., Ding X., Yu X-Y., Yang G-M., Xu D-Q., Jiang L-H., Zhang X., Ye L-X., Cai B-Ch.: Investigation on the morphological protective effect of 5-hydroxymethylfurfural extracted from wine-processed *Fructus corni* on human L02 hepatocytes. *J. Ethnopharmacol.*, 2010, **2 (130)**, 424-428.
- [35] Yaylayan V. Classification of the Maillard reaction: A conceptual approach. *Trends Food Sci. Technol.*, 1997, **1 (8)**, 13-18.

**EFFECT OF BAKING CONDITIONS OF SHORTBREAD-BISCUITS
ON FORMATION OF FURAN DERIVATIVES AND ON CHANGES
IN ANTIOXIDANT CAPACITY**

S u m m a r y

The objective of the research study was to analyze the effect of temperature while baking crispy buttery cookies on the formation of some selected furan derivatives, such as 5-hydroxy-2-methylfurfural (HMF), furfuryl alcohol (F_{ol}), and aldehyde (F_{al}). Shortbread-biscuits were baked under the laboratory conditions at a temperature of 200, 215, 230, and 245 °C. The changes in temperatures were monitored using a fibre optic sensor situated in the core of the cake. The baked cookies were analyzed for their antioxidant capacity. It was found that the formation of furan derivatives in cookies depended on the time and temperature of baking, and the biggest accumulation of those compounds occurred after water was evaporated and, as a result thereof, a sudden increase in the temperature inside the product occurred. The concentration of F_{al} in the product analyzed increased to ca. 160 mg/kg with the increase in the baking temperature to 245 °C, whereas, under the same conditions, the concentration of F_{ol} did not exceed 40 mg/kg. Regardless of the baking temperature, HMF was the major part of furan derivatives formed, and its maximum concentration in the analyzed material was more than 4.5×10^3 mg/kg. A longer baking time results in the increase in antioxidant capacity of the product due to the formation of Maillard products.

Key words: shortbread-biscuits, hydroxymethylfurfural, furfural, furfurol, antioxidant capacity ☒