Marek Szmigielski*

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Application of a new method in chemical evaluation of heating efficiency of chickpea seeds (Cicer arientinum L.)

Zastosowanie nowej metody w chemicznej ocenie skuteczności ogrzewania nasion ciecierzycy (*Cicer arientinum* L.)

OPEN ACCESS **DOI:** *10.15199/62.2025.3.11*

The suitability of 64 variants of the test with using bromocresol purple (5', 5"-dibromo-o-cresolsulfophthalein) for diagnostic of chickpea seeds (Cicer arientinum L.) was verified. The differences between the variants of the test consisted in the use of working solns. in which each of the 8 concn. levels of the active substance, bromocresol purple, i.e. 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.10; 0.12; 0.14 or 0.16 mg/mL, corresponded to 8 levels of H_3PO_4, i.e. 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.10; 0.12; 0.14 or 0.16 mol/L. The highest sensitivity, with respect to chickpea seeds (1.32), was observed in the variant of the working soln. in which the concn. of bromocresol purple was 0.16 mg/mL and the concn. of H_3PO_4 was 0.10 mol/L.

Keywords: *chickpea seeds, heating, heating efficiency, test*

Przeprowadzono weryfikację przydatności pod kątem czułości metody diagnostycznej w odniesieniu do nasion ciecierzycy (*Cicer arientinum* L.) sześćdziesięciu czterech wariantów roztworu substancji czynnej, purpury bromokrezolowej, w których każdemu z ośmiu poziomów stężenia substancji czynnej, purpury bromokrezolowej (5',5"-dibromo-*o*-krezolosulfoftaleiny) (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 lub 0,16 mg/mL) odpowiadało osiem poziomów koncentracji kwasu ortofosforowego (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 lub 0,16 mol/L). Największą czułością w odniesieniu do nasion ciecierzycy (1,32), charakteryzował się wariant roztworu roboczego, w którym stężenie purpury bromokrezolowej wynosiło 0,16 mg/mL, zaś koncentracja kwasu ortofosforowego wynosiła 0,10 mol/L.

Słowa kluczowe: nasiona ciecierzycy, ogrzewanie, skuteczność ogrzewania, test

Korzystny skład chemiczny nasion ciecierzycy, o pełnej dojrzałości fizjologicznej, zasobnych w dobrze przyswajalne białka o dużej zawartości aminokwasów egzogennych, łatwo przyswajalne węglowodany i witaminy (przede wszystkim z grup B i E), a także makro- i mikroelementy, może stanowić argument przesądzający o wykorzystaniu ich jako wartościowego komponentu żywności lub pasz w przemyśle spożywczym, paszowym i w gastronomii[1)].

Istotnymi mankamentami dla powszechnego zastosowania nasion ciecierzycy jako składnika żywności i pasz może być obecność w tych nasionach czynników antyodżywczych oraz problemy natury reologicznej, powiązane z ograniczonymi możliwościami przydatności twardych nasion jako suplementu żywności i pasz. Oba te ograniczenia można skutecznie przezwyciężyć, stosując adekwatną do potrzeb obróbkę termiczną nasion ciecierzycy. Jednak jej zastosowanie powinno być skutecznie diagnozowane ze względu na możliwość niekorzystnych przemian surowca powodujących zmniejszoną rozpuszczalność oraz przyswajalność białek i aminokwasów, niekorzystne przemiany węglowodanów oraz frakcji olejów[2)]. Dlatego konieczne jest zastosowanie skutecznych metod obróbki termicznej nasion ciecierzycy, a także wiarygodnego sposobu weryfikacji skutków obróbki termicznej surowca, tak aby możliwe było równoczesne osiągnięcie wzajemnie przeciwstawnych celów, czyli zmniejszenie aktywności czynników antyodżywczych oraz zapewnienie dostatecznie wysokiej wartości żywieniowej i przyswajalności składników pokarmowych z jednej strony, z drugiej zaś zapewnienie akceptowalnych właściwości reologicznych i organoleptycznych produktu[2, 3)].

Przydatność sposobów diagnozowania skuteczności obróbki termicznej nasion ciecierzycy, podobnie jak innych nasion roślin strączkowych i rzepaku, należy skonfrontować z wymaganiami współczesnego przetwórstwa rolno-spo-

Dr hab. Marek SZMIGIELSKI (ORCID: 0000-0002-4783-4614) w roku 1986 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Jest doktorem habilitowanym nauk rolniczych, nauczycielem akademickim w Katedrze Biologicznych Podstaw Technologii Żywności i Pasz na Wydziale Inżynierii Produkcji Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Specjalność – zagadnienia chemicznej i biochemicznej konwersji materiałów biologicznych spowodowanych procesami technologicznymi oraz przetwarzanie i zastosowanie odnawialnych źródeł energii.

*** Adres do korespondencji:**

Katedra Biologicznych Podstaw Technologii Żywności i Pasz, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie tel.: (81) 531-96-56, e-mail: marek.szmigielski@up.lublin.pl

żywczego, które wykorzystuje urządzenia charakteryzujące się równocześnie dużą skalą przerobu oraz znaczną jego szybkością (np. ekstrudery, ekspandery). Wszystkie te uwarunkowania powodują, że dopasowanie wiarygodnego sposobu oceny skuteczności ogrzewania nasion ciecierzycy oraz innych roślin strączkowych i rzepaku powinno łączyć równocześnie dużą czułość, precyzję, niskie koszty i prostotę realizacji z możliwością zastosowania w przebiegu procesu przemysłowego przetwórstwa.

Stosowane dotychczas tradycyjne metody oceny skuteczności ogrzewania nasion roślin strączkowych i rzepaku, które wykorzystują najczęściej właściwości nasion powiązane z aktywnością czynników antyodżywczych lub enzymów, ze względu na dużą czasochłonność, pracochłonność, komplikację procedur analitycznych i wieloetapowość, a także często niedostateczną czułość i precyzję, nie mogą być brane pod uwagę w laboratorium przemysłowym do bieżącej kontroli jakości produktu w warunkach realizacji przemysłowego przetwórstwa[3].

Wiarygodnym sposobem realizacji bieżącej kontroli w warunkach przemysłowego przetwórstwa nasion roślin strączkowych i rzepaku może okazać się metoda wskaźnika purpury bromokrezolowej ($BCPI_{BSM}$), zastosowanie której, w porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami, sytuuje ją jako projekt nowej generacji, znamienny tym, że łączy dużą czułość i precyzję oznaczeń z prostotą procedury analitycznej, szybkością wykonania, umożliwiając realną, bieżącą kontrolę jakości produktu w laboratorium przemysłowym na linii technologicznej przetwórstwa rolno-spożywczego.

Opracowana początkowo do badania nasion soi metoda ($BCPI_{BSM}$)[2–5] okazała się przydatna również w badaniach nasion lędźwianu siewnego[6, 7], fasoli[8, 9], grochu[10], rzepaku[11–13] i ciecierzycy[14, 15].

Aktywację substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) dla większości przeprowadzonych testów diagnostycznych ($BCPI_{BSM}$) prowadzano zgodnie z dotychczasowymi procedurami w środowisku zawierającym kwas chlorowodorowy (HCl)[2–8, 10–14]. Działając z zamiarem podwyższenia czułości i precyzji oznaczeń, sprawdzono wszakże przydatność w reakcji diagnostycznej innych kwasów mineralnych (HNO_3 w badaniach nasion ciecierzycy[15] i H_2SO_4 w odniesieniu do podobnych testów z nasionami fasoli[9]).

Celem badań była weryfikacja przydatności zmodyfikowanych roztworów substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) zawierających różne stężenia (mol/L) kwasu ortofosforowego H_3PO_4 w badaniu skuteczności ogrzewania nasion ciecierzycy (*Cicer arientinum* L.).

Część doświadczalna

Materiały

Badaniami objęto w pełni dojrzałe nasiona ciecierzycy (*Cicer arientinum* L.) zakupione w 2018 r. na giełdzie rolno-spożywczej w Elizówce k. Lublina, woj. lubelskie (przedsiębiorstwo F.H. Awiko, Polska).

Metodyka badań

Suchą masę nasion i ich skład chemiczny (zawartość białka ogólnego, tłuszczu surowego i popiołu) oznaczono zgodnie z metodyką zalecaną w normach[16–19].

Zmodyfikowany test diagnostyczny do badania skuteczności ogrzewania nasion ciecierzycy opracowano na podstawie 64 kombinacji wariantów roztworu roboczego, w których każdemu z 8 poziomów stężenia substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) o wartościach 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 i 0,16 mg/mL odpowiadało 8 stężeń H_3PO_4 (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16 mol/L) jako aktywatora i środowiska reakcji. Koncentrację substancji czynnej i zakres stężeń kwasu ortofosforowego ustalono na podstawie wstępnej preselekcji, w której uwzględniono również podobne, wcześniej przeprowadzone badania[3, 9, 15].

Przydatność 64 wariantów roztworu roboczego weryfikowano przez oznaczenie czułości metody (χ) kalkulowanej na podstawie wyników badań dla surowych prób nasion ciecierzycy (czyli nie poddanych żadnej obróbce termicznej) oraz nasion ogrzewanych w autoklawie (121°C przez 120 min), zwanych autoklawowanymi.

Dla każdego z wariantów roztworu roboczego obliczano czułość metody analitycznej (χ), która liczbowo była równa wartości bezwzględnej współczynnika kierunkowego równania regresji liniowej zmian wartości sorpcji substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) S w funkcji temperatury nasion. Wartość sorpcji substancji czynnej dla nasion surowych (S_S) i autoklawowanych (S_A) przyjęto jako podstawę dopasowania wspomnianego równania regresji dla każdego z wariantów roztworu roboczego. Sorpcję (S_S) i (S_A) obliczano dla każdego z wariantów roztworu roboczego ze wzoru (1):

$$S = \frac{(E_o - E_b) \cdot C \cdot V}{E_o \cdot M \cdot \frac{h}{100} \cdot \frac{z}{100}} \quad (1)$$

w którym S oznacza ilość zaadsorbowanej substancji czynnej, mg, w przeliczeniu na 1g białka w s.m. nasion, E_o absorbancję roztworu substancji czynnej, E_b absorbancję ekstraktu po kontakcie z porcją nasion, C stężenie substancji czynnej w roztworze roboczym, mg/mL, V objętość roztworu substancji czynnej dodaną do naważki nasion w kolbie, mL, M masę naważki nasion, g, h suchą masę nasion, %, a z zawartość białka w s.m. nasion, %.

Nasiona zastosowane w doświadczeniach rozdrabniano (do przesiewu przez sito o boku oczka 0,20 mm). Oddzielnie dla nasion surowych i autoklawowanych przygotowano naważki o masie 0,10 g, które następnie przenoszono do oddzielnych kolbek Erlenmeyera o objętości 100 mL, dodawano 50 mL jednego z wymienionych 64 wariantów roztworu roboczego, mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 30 min, po czym wirowano zawartość kolbek z szybkością 3000 rpm, oddzielając ekstrakt od osadu. Z tak przygotowanego ekstraktu pobierano 1 mL, dodawano do 25 mL roztworu NaOH o stężeniu

0,02 mol/L, całość mieszano i po 10 min mierzono absorbancję próby przy długości fali światła równej 590 nm. Pomiary absorbancji roztworów powtórzono 5-krotnie, niezależnie od siebie, dla każdego z wariantów roztworu roboczego, obliczając średnie odchylenia standardowe i współczynniki zmienności dla prób nasion surowych i autoklawowanych. Na podstawie wartości średnich oznaczeń przeprowadzonych dla nasion surowych i autoklawowanych w ramach każdego z wariantów roztworu roboczego obliczano czułość testu (χ) zgodnie z opisaną uprzednio procedurą. Na podstawie tych obliczeń wskazano wariant roztworu roboczego (stężenie substancji czynnej i H_3PO_4), którego zastosowanie umożliwiło uzyskanie możliwie największej czułości projektowanego testu. Metodę analityczną, w której zastosowano wariant roztworu roboczego o największej czułości, nazwano następnie wskaźnikiem purpury bromokrezolowej ($BCPI_{BSM(H3PO4)}$). Indeks dolny przy skrócie nazwy oznacza kalkulację wyniku, w przeliczeniu na białko w s.m. nasion z zastosowaniem roztworu kwasu ortofosforowego jako aktywatora i określa środowisko reakcji diagnostycznej.

Wyniki badań i ich omówienie

Nasiona ciecierzycy zastosowane w badaniach charakteryzowały się składem chemicznym typowym dla w pełni dojrzałych prób tego gatunku. Zawierały 92,27% s.m. oraz 25,94% białka ogólnego, 5,17% tłuszczu surowego i 4,67% popiołu w przeliczeniu na s.m.

Dane doświadczalne zamieszczone w tabelach 1–8 cechowały się wysoką i wyrównaną precyzją. Dla każdego z 8 poziomów stężenia substancji czynnej precyzja oznaczeń dla nasion surowych kształtowała się na podobnym poziomie, nieprzekraczającym 4%, zaś próby nasion autoklawowanych charakteryzowały się nie większym niż 2-proc. odchyleniem standardowym. Podobnym poziomem precyzji charakteryzowały się również wyniki uzyskane we wcześniejszych podobnych badaniach [9, 10, 14, 15].

W tabeli 1 zamieszczono dane doświadczalne sorpcji substancji czynnej dla roztworów, w których stężenie purpury bromokrezolowej wynosiło 0,02 mg/mL. Nasiona autoklawowane charakteryzowały się ok. 3-krotnie większą sorpcją substancji czynnej (w porównaniu z nasionami surowymi), przy czym sorpcja ta zwiększała się w miarę zwiększania stężenia H_3PO_4 w roztworze roboczym. Znacznie większym zmianom podlegała sorpcja substancji czynnej dla nasion surowych, malała w zakresie stężeń kwasu ortofosforowego 0,02–0,10 mol/L, aby następnie rosnąć dla stężenia H_3PO_4 z zakresu 0,12–0,16 mg/mL. Opisany przebieg zmian sorpcji purpury bromokrezolowej z jej roztworów o stężeniu 0,02 mg/mL powodował, że maksimum czułości (1,19) w badaniu nasion ciecierzycy uzyskano, gdy stężenie kwasu ortofosforowego wynosiło 0,12 mol/L.

W tabeli 2 przedstawiono dane doświadczalne dotyczące sorpcji substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) z jej roztworów o stężeniu 0,04 mg/mL. Nasiona autoklawowane, w porównaniu z nasionami surowymi, charakteryzowały się ok. 3-krotnie większą sorpcją i ponadto sorpcja ta (dla nasion autoklawowanych) zwiększała się w miarę zwiększania stężenia kwasu ortofosforowego w roztworze roboczym. Sorpcja substancji czynnej dla surowych nasion ciecierzycy miała skomplikowany przebieg, w którym zaobserwowano minimum lokalne będące konsekwencją odwrócenia tendencji sorpcji z malejącej (w zakresie stężeń H_3PO_4 0,02–0,10 mol/L) na rosnącą (dla stężeń H_3PO_4 0,12–0,16 mol/L). Dane doświadczalne zamieszczone w tabeli 2 wskazują, że największą czułością w badaniu nasion ciecierzycy (1,18) charakteryzowały się warianty roztworu roboczego, w którym stężenie kwasu ortofosforowego wynosiło 0,10–0,14 mol/L.

Dane doświadczalne zestawione w tabeli 3 uzyskano eksperymentalnie dla 8 wariantów roztworu roboczego, w których stężenie substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) wynosiło 0,06 mg/mL. Autoklawowane próby nasion ciecierzycy zastosowane w doświadczeniach (o stężeniu substancji czynnej 0,06 mg/mL) charakteryzowały się ok. 3-krotnie większą sorpcją substancji czynnej, w porównaniu z nasionami surowymi, i równocześnie sorpcja substancji czynnej rosła w całym zakresie stężeń H_3PO_4 przewidzianych badaniami dla tego poziomu koncentracji substancji czynnej. Wykres sorpcji substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) dla surowych nasion ciecierzycy charakteryzował się występowaniem minimum lokalnego (gdy stężenie H_3PO_4 wynosiło 0,10 mol/L), wynikającego ze zmiany tendencji sorpcji z malejącej (dla stężeń H_3PO_4 z zakresu 0,02–0,10 mol/L) na rosnącą (w zakresie stężeń 0,12–0,16 mol/L). Przebieg zmian sorpcji substancji czynnej z jej roztworów o stężeniu 0,06 mg/mL dla surowych i autoklawowanych nasion ciecierzycy wskazuje, że największą czułością (1,22) charakteryzował się roztwór, w którym koncentracja kwasu ortofosforowego wynosiła 0,10 mol/L.

Table 1. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.02 mg/mL

Tabela 1. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,02 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	181,91±3,12 (1,72)	184,74±3,44 (1,86)	189,59±2,86 (1,51)	193,23±2,72 (1,41)	196,54±3,17 (1,61)	197,91±3,12 (1,58)	197,77±2,83 (1,43)	198,11±3,65 (1,84)
S_S, mg/g	63,83±2,17 (3,40)	57,97±2,06 (3,55)	57,39±1,92 (3,35)	55,58±1,79 (3,22)	54,94±2,08 (3,79)	55,65±2,04 (3,67)	57,28±1,96 (3,42)	58,29±2,22 (3,80)
Czułość metody, χ	0,98	1,06	1,10	1,15	1,18	1,19	1,17	1,17

Wyniki badań podano jako wartość średnią ±SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

Table 2. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.04 mg/mL

Tabela 2. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,04 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	187,98±3,34 (1,72)	191,57±2,99 (1,56)	193,63±2,89 (1,49)	194,11±2,55 (1,31)	196,36±2,87 (1,46)	197,67±2,97 (1,50)	198,83±3,34 (1,68)	200,23±3,07 (1,53)
S_S, mg/g	63,13±2,09 (3,31)	62,22±2,11 (3,39)	57,97±1,79 (3,09)	56,96±1,47 (2,58)	55,08±1,59 (2,89)	56,66±1,44 (2,54)	57,57±1,64 (2,85)	59,28±1,23 (2,07)
Czułość metody, χ	1,03	1,07	1,13	1,14	1,18	1,18	1,18	1,17

Wyniki badań podano jako wartość średnią ±SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

W tabeli 4 zestawiono dane doświadczalne, w których zastosowano roztwory o stężeniu substancji czynnej na poziomie 0,08 mg/mL, w których zawartość H_3PO_4 mieściła się w zakresie 0,02–0,16 mol/L. Autoklawowane nasiona ciecierzycy charakteryzowały się tendencją wzrostu sorpcji w całym zakresie stężeń kwasu ortofosforowego przewidzianych eksperymentami i równocześnie ok. 3-krotnie większą sorpcją w porównaniu z nasionami surowymi dla każdego z tych stężeń H_3PO_4. Na wykresie sorpcji substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) dla surowych nasion ciecierzycy występowało minimum lokalne, które było konsekwencją zmiany tendencji sorpcji z malejącej (dla stężeń H_3PO_4 z zakresu 0,02–0,10 mol/L) na rosnącą (gdy stężenie kwasu ortofosforowego wynosiło 0,12–0,16 mol/L). Konsekwencją tego przebiegu zmian sorpcji substancji czynnej z jej roztworów o stężeniu 0,08 mg/mL dla surowych i autoklawowanych nasion ciecierzycy był fakt, że największą czułością (1,24) charakteryzowały się te roztwory robocze, w których koncentracja kwasu ortofosforowego wynosiła 0,10–0,14 mg/mL.

W tabeli 5 zamieszczono dane doświadczalne, które uzyskano w doświadczeniach z zastosowaniem 8 wariantów roztworu roboczego o stężeniu substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) na poziomie 0,10 mg/mL i koncentracji kwasu ortofosforowego z zakresu 0,02–0,16 mol/L. Sorpcja substancji czynnej dla autoklawowanych nasion ciecierzycy, w porównaniu z nasionami surowymi, była ok. 3-krotnie większa i rosła w całym zakresie stężeń H_3PO_4 objętych badaniami.

Na wykresie sorpcji substancji czynnej dla surowych nasion ciecierzycy zaobserwowano minimum lokalne, które wynikało ze zmiany tendencji sorpcji z malejącej w zakresie stężeń H_3PO_4 (0,02–0,10 mol/L) na rosnącą, gdy ta koncentracja wynosiła 0,12–0,16 mol/L.

Przedstawiony przebieg zmian sorpcji substancji czynnej z jej roztworów o stężeniu substancji czynnej na poziomie 0,10 mg/mL charakteryzował się występowaniem maksimum czułości (1,26) dla wariantu roztworu roboczego o koncentracji H_3PO_4 na poziomie 0,10 mol/L.

Dane doświadczalne zamieszczone w tabeli 6 uzyskano w wyniku eksperymentalnej adaptacji 8 wariantów roztworu roboczego, w których stężenie substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) wynosiło 0,12 mg/mL. Autoklawowane nasiona ciecierzycy zastosowane w tych doświadczeniach (o stężeniu 0,12 mg/mL) charakteryzowały się ok. 3-krotnie większą sorpcją substancji czynnej

Table 3. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.06 mg/mL

Tabela 3. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,06 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	194,13±2,66 (1,37)	194,27±3,57 (1,84)	196,36±2,17 (3,44)	198,12±3,74 (1,89)	201,91±3,84 (1,90)	203,29±4,04 (1,99)	204,03±3,77 (1,85)	205,16±3,89 (1,90)
S_S, mg/g	64,94±2,27 (3,49)	62,93±2,44 (3,88)	60,43±1,82 (3,01)	58,47±1,74 (2,98)	56,02±1,49 (2,66)	59,39±1,88 (3,17)	61,21±1,99 (3,25)	63,43±1,64 (2,59)
Czułość metody, χ	1,07	1,09	1,13	1,16	1,22	1,20	1,19	1,18

Wyniki badań podano jako wartość średnią ±SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

Table 4. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.08 mg/mL

Tabela 4. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,08 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	200,09±3,69 (1,84)	201,89±3,49 (1,73)	203,73±3,95 (1,94)	204,45±3,79 (1,85)	206,46±3,74 (1,81)	207,02±4,09 (1,98)	208,58±4,54 (2,18)	208,69±4,74 (2,27)
S_S, mg/g	65,19±2,09 (3,21)	62,62±1,88 (3,00)	60,44±1,39 (2,30)	59,37±1,39 (2,34)	57,97±1,54 (2,66)	58,26±1,70 (2,92)	59,33±1,49 (2,51)	61,41±1,56 (2,54)
Czułość metody, χ	1,12	1,16	1,19	1,21	1,24	1,24	1,24	1,23

Wyniki badań podano jako wartość średnią ±SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

Table 5. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.10 mg/mL

Tabela 5. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,10 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	202,94±3,39 (1,67)	204,74±3,73 (1,82)	205,29±3,12 (1,52)	208,88±3,92 (1,88)	210,77±3,89 (1,85)	211,16±4,22 (2,00)	212,34±4,52 (2,13)	213,19±4,09 (1,92)
S_S, mg/g	68,27±2,22 (3,25)	65,95±2,42 (3,67)	59,96±2,36 (3,94)	59,29±2,33 (3,93)	59,08±2,14 (3,62)	63,23±1,96 (3,10)	65,37±1,56 (2,45)	66,26±1,80 (2,72)
Czułość metody, χ	1,12	1,16	1,21	1,25	1,26	1,23	1,22	1,22

Wyniki badań podano jako wartość średnią ±SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

w porównaniu z nasionami surowymi. Równocześnie sorpcja substancji czynnej (dla autoklawowanych nasion ciecierzycy) rosła w całym zakresie stężeń H_3PO_4 przewidzianych badaniami dla tego poziomu koncentracji substancji czynnej. Na wykresie sorpcji substancji czynnej (purpury bromokrezolowej o stężeniu 0,12 mg/mL) dla surowych nasion ciecierzycy występowało minimum lokalne, które było konsekwencją zmiany tendencji sorpcji z malejącej (dla stężeń H_3PO_4 z zakresu 0,02–0,10 mol/L) na rosnącą (gdy stężenie kwasu ortofosforowego wynosiło 0,12–0,16 mol/L). Zmiany sorpcji substancji czynnej z jej roztworów o stężeniu 0,12 mg/mL implikowały istnienie 2 wariantów roztworu roboczego (o stężeniu H_3PO_4 równym 0,10 mol/L i 0,12 mol/L) charakteryzujących się maksymalną czułością (1,28) w badaniu nasion ciecierzycy.

W tabeli 7 przedstawiono dane doświadczalne uzyskane dla 8 wariantów roztworu roboczego, w których stężenie substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) wynosiło 0,14 mg/mL, zaś koncentracja H_3PO_4 była w zakresie 0,2–0,16 mol/L. Autoklawowane nasiona ciecierzycy zastosowane w tych badaniach charakteryzowały się ok. 3-krotnie większą sorpcją substancji czynnej w porównaniu z nasionami surowymi, a ponadto sorpcja substancji czynnej dla autoklawowanych nasion ciecierzycy zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia kwasu ortofosforowego w roztworze roboczym. W przebiegu zmian sorpcji substancji czynnej (z jej roztworu o stężeniu 0,14 mg/mL) dla surowych nasion ciecierzycy zaobserwowano występowanie minimum lokalnego, które wynikało ze zmiany tendencji sorpcji z malejącej (gdy stężenie kwasu ortofosforowego wynosiło 0,02–0,10 mol/L) na rosnącą (dla stężenia H_3PO_4 z zakresu 0,12–0,16 mol/L). Konsekwencją zmian sorpcji substancji czynnej z jej roztworów o stężeniu 0,14 mg/mL dla surowych i autoklawowanych nasion ciecierzycy były zmiany czułości projektowanego testu, który charakteryzował się wartością maksymalną (1,31) dla stężenia kwasu ortofosforowego na poziomie 0,10 mol/L.

W tabeli 8 zamieszczono dane doświadczalne uzyskane w wyniku adaptacji 8 wariantów roztworu roboczego, w którym każdemu z 8 poziomów stężenia kwasu ortofosforowego (0,02–0,16 mol/L) odpowiadało stężenie substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) na poziomie 0,16 mg/mL. Autoklawowane nasiona ciecierzycy w porównaniu z nasionami surowymi charakteryzowały się ok. 3-krotnie większą sorpcją substancji czynnej, a przy tym sorpcja

Table 6. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.12 mg/mL

Tabela 6. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,12 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	208,58±4,24 (2,03)	208,98±4,34 (2,08)	210,67±4,44 (2,11)	212,85±5,02 (2,36)	214,18±4,96 (2,32)	215,58±4,84 (2,25)	216,46±5,53 (2,55)	217,74±5,55 (2,55)
S_S, mg/g	69,79±2,72 (3,89)	68,55±2,42 (3,53)	64,94±2,48 (3,81)	61,55±2,28 (3,70)	60,06±2,37 (3,95)	62,22±2,48 (3,99)	64,03±2,46 (3,84)	66,79±2,33 (3,49)
Czułość metody, χ	1,16	1,17	1,21	1,26	1,28	1,28	1,27	1,26

Wyniki badań podano jako wartość średnią ±SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

Table 7. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.14 mg/mL

Tabela 7. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,14 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	212,89±3,84 (1,80)	213,27±3,67 (1,72)	217,77±2,93 (1,35)	219,83±3,09 (1,41)	221,51±3,66 (1,65)	221,94±3,63 (1,64)	222,73±3,44 (1,54)	223,65±3,36 (1,50)
S_S, mg/g	71,79±1,87 (2,60)	69,64±1,90 (2,73)	67,39±1,72 (2,55)	65,25±1,49 (2,28)	64,82±2,22 (3,42)	67,27±1,98 (2,94)	68,08±2,38 (3,50)	70,28±2,52 (3,59)
Czułość metody, χ	1,18	1,20	1,25	1,29	1,31	1,29	1,29	1,28

Wyniki badań podano jako wartość średnią ± SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

Table 8. Sensitivity of the diagnostic method as a function of H_3PO_4 concentration in a solution with an active substance concentration of 0.16 mg/mL

Tabela 8. Czułość metody diagnostycznej w funkcji stężenia H_3PO_4 w roztworze o koncentracji substancji czynnej 0,16 mg/mL

Parametr	Zawartość H_3PO_4, mol/L							
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
S_A, mg/g	215,81±3,39 (1,57)	217,19±3,33 (1,53)	219,57±3,92 (1,79)	221,84±3,86 (1,74)	224,04±3,95 (1,76)	226,46±4,54 (2,00)	226,98±3,67 (1,62)	229,49±3,99 (1,74)
S_S, mg/g	72,24±2,47 (3,42)	70,07±2,09 (2,98)	68,78±2,22 (3,23)	66,48±2,37 (3,56)	65,36±2,18 (3,34)	68,97±2,33 (3,38)	70,49±2,29 (3,25)	73,15±2,27 (3,10)
Czułość metody, χ	1,20	1,23	1,26	1,29	1,32	1,31	1,30	1,30

Wyniki badań podano jako wartość średnią ± SD (odchylenie standardowe), w nawiasach zamieszczono współczynniki zmienności oznaczeń, %

substancji czynnej z jej roztworów o stężeniu 0,16 mg/mL zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia kwasu ortofosforowego w całym, poddanym badaniom, zakresie koncentracji tego kwasu.

W przebiegu sorpcji substancji czynnej z jej roztworów o stężeniu 0,16 mg/mL dla surowych nasion ciecierzycy zaobserwowano występowanie minimum lokalnego, którego istnienie wynikało ze zmiany tendencji sorpcji z malejącej (dla stężenia kwasu ortofosforowego z przedziału 0,02–0,10 mol/L) na rosnącą (gdy stężenie H_3PO_4 wynosiło 0,12–0,16 mol/L).

W przebiegu zmian czułości projektowanego testu dla 8 badanych wariantów roztworu roboczego o stężeniu substancji czynnej na poziomie 0,16 mg/mL zaobserwowano maksimum (o wartości 1,32), które było konsekwencją zmian tendencji czułości z rosnącej (w zakresie stężeń kwasu ortofosforowego 0,02–0,10 mol/L) na malejącą (gdy stężenie H_3PO_4 wynosiło 0,12–0,16 mol/L).

Projektowany test charakteryzował się zróżnicowaną czułością, zależną od stężenia substancji czynnej (purpury bromokrezolowej) oraz koncentracji H_3PO_4 w roztworze roboczym (tabele 1–8). Każdy z 8 poziomów stężenia substancji czynnej w roztworze roboczym (0,02–0,16 mg/mL) charakteryzował się podobnym przebiegiem zmian czułości projektowanego testu, z maksimum przypadającym dla koncentracji H_3PO_4 w zakresie 0,10–0,14 mol/L.

Największą czułością (1,32) spośród badanych wariantów roztworu roboczego charakteryzował się ten, w którym zastosowano roztwór kwasu ortofosforowego o stężeniu 0,10 mol/L i zawierał 0,16 mg/mL substancji czynnej (purpury bromokrezolowej).

Zgodnie z przyjętą uprzednio zasadą zaproponowano, aby metodę analityczną, w której zastosowano ten wariant roztworu roboczego nazwać wskaźnikiem purpury bromokrezolowej ($BCPI_{BSM(H3PO4)}$). Indeks dolny oznacza aktywację substancji czynnej w środowisku kwasu ortofosforowego, zaś kalkulację wyniku przeprowadzono z przeliczeniem na zawartość białka w s.m. nasion, zgodnie ze wzorem (1).

Podsumowanie

Wskaźnik purpury bromokrezolowej $BCPI_{BSM(H3PO4)}$ może okazać się przydatny do szybkiej oceny skuteczności ogrzewania nasion ciecierzycy oraz przygotowanych z tych nasion przetworów. Tę metodę analityczną znamionuje równocześnie duża czułość i precyzja oraz prostota wykonania, które mogą przesądzić o jej zastosowaniu w praktyce przemysłowego przetwórstwa nasion ciecierzycy, w miejsce stosowanej dotąd skomplikowanej, czasochłonnej, pracochłonnej i przestarzałej metody, polegającej na oznaczeniach aktywności antytrypsynowej nasion (TIA)[20–23].

Otrzymano: 27-02-2025 *Zrecenzowano: 05-03-2025*
Zaakceptowano: 05-03-2025 *Opublikowano: 20-03-2025*

LITERATURA

[1] B. Skowera, A. Sękara, E. Jędryszczyk, M. Poniedziałek, S. Dziamba, *Acta Agrophys.* 2007, **9**, nr 3, 767.
[2] M. Szmigielski, *Wpływ obróbki termicznej na wybrane wskaźniki jakości nasion soi i ich przetworów,* Rozprawy Naukowe, Wyd. UP w Lublinie, Lublin 2013.
[3] M. Szmigielski, P. Sobczak, K. Zawiślak, D. Andrejko, G. Bielecka, J. Rubaj, J. Mazur, M. Szczepanik, *Sustainability* 2022, **14**, 1872, https://doi.org/10.3390/su14031872.
[4] M. Szmigielski, *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 2004, **54**, nr 1, 35.
[5] M. Szmigielski, A. Sagan, S. Matyka, *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment*. 2008, **7**, nr 4, 31.
[6] M. Szmigielski, S. Matyka, *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 2004, **54**, nr 3, 243.
[7] M. Szmigielski, S. Matyka, *Pol. J. Food Nutr. Sci*. 2007, **57**, nr 3A, 137.
[8] M. Szmigielski, S. Matyka, *Inż. Rol.* 2002, **37**, nr 4, 323.
[9] M. Szmigielski, *Przem. Chem.* 2025, **104**, nr 1, 63, DOI: 10.15199/62.2025.1.1.
[10] M. Szmigielski, A. Marczuk, D. Andrejko, J. Kowalczuk, A. Kowalczyk-Juśko, K. Zawiślak, J. Mazur, A. Starek, M. Krajewska, *Przem. Chem*. 2017, **96**, nr 5, 1085.
[11] M. Szmigielski, S. Matyka, *Acta Agrophys.* 2002, **6**, nr 1, 251.
[12] M. Szmigielski, J. Rubaj, S. Matyka, *Acta Agrophys.* 2006, **8**, nr 1, 251.
[13] M. Szmigielski, P. Kiczorowski, D. Andrejko, M. Szczepanik, *Przem. Chem.* 2021, **100**, nr 4, 375.
[14] M. Szmigielski, *Przem. Chem.* 2020, **99**, nr 4, 602.
[15] M. Domin, M. Szmigielski, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 8, 877, DOI: 10.15199/62.2024.8.6.
[16] PN-EN ISO 665:2020, *Oilseeds. Determination of moisture and volatile master content.*
[17] PN-EN ISO5983-1, *Feeds. Determination of nitrogen content and calculation of crude protein content.*
[18] PN-EN ISO 659, *Oilseeds. Determination of oil content (reference method).*
[19] PN-ISO 749:1977, *Oilseeds residues. Determination of total ash.*
[20] K. Liu, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2019, **96**, nr 6, 619.
[21] K. Liu, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2019, **96**, nr 6, 625.
[22] V. Kumar, A. Rani, P. Mittal, M. Shuaib, *J. Food Meas. Charact.* 2019, **13**, nr 2, 1583.
[23] S.P. Stanojevic, M.B. Barac, M.B. Pesic, B.V. Vucelic-Radovic, *J. Agric. Sci. Belgrade* 2016, **61**, nr 3, 271.