JADWIGA CHMIELNICKA

ROLA KWASU SIARKAWEGO W STOSUNKU DO ZAWARTOŚCI KWASU L-ASKORBINOWEGO I AKTYWNOŚCI PEROKSYDATYWNEJ W PRZECIERACH POMIDOROWYCH

Z Zakładu Nauki o Środkach Spożywczych AM w Łodzi
Kierownik: doc. dr *H. Młodecki*

W pracy stwierdzono, że kwas siarkawy wprowadzony do przecierów pomidorowych w stężeniu 80 mg% hamuje enzymatyczny proces utleniania kwasu L-askorbinowego, przy czym aktywność peroksydatywna w tym czasie nie ulega zmianie.

WSTĘP

Na podstawie doświadczeń polskich autorów można stwierdzić, że pomidory jako surowiec przemysłowy wyróżniają się wśród produktów spożywczych pochodzenia roślinnego trwałością witaminy C w czasie przerobu oraz w konserwach. *Andrełowicz* (1) stwierdziła w koncentratach pomidorowych około 10—35 mg% kwasu L-askorbinowego. *Bogdańscy* (2) wykazali, że im więcej jest początkowo kwasu L-askorbinowego w koncentracie, tym mniejsze są jego straty podczas składowania.

Kwas siarkawy hamuje procesy utleniania kwasu L-askorbinowego nie tylko poprzez zmianę odczynu środowiska, ale również przez swoje specyficzne działanie (3, 4, 5, 6, 7). *Bergner* (8) w swoich doświadczeniach stwierdził, że kwas siarkawy w pierwszym rzędzie unieczynnia takie enzymy, jak askorbinooksydazę, katalazę, polifenolooksydazę, peroksydazę i lakkazę (z grupy fenolowych oksydaz). Na podstawie obszernego piśmiennictwa (9, 10, 11, 12) wiadomo, że peroksydaza w odróżnieniu od polifenolooksydazy i askorbinooksydazy występuje we wszystkich roślinach wyższych. Peroksydaza jest nie tylko najbardziej rozpowszechnionym w świecie roślinnym enzymem, ale również wyróżnia się trwałością w czasie przechowywania, w odróżnieniu od tyrozynazy i polifenoloksydazy, które w dość krótkim czasie ulegają samoinaktywacji (13, 14, 15, 16, 17).

Wg *Glicka* (18), skomplikowany system przemian w tkankach roślinnych (zawierających więcej donatorów peroksydazy) pociąga za sobą łańcuchowe utlenianie, w którym kwas L-askorbinowy jest utleniany przed innymi donatorami, zdolnymi do reakcji enzym-substrat. Dopiero po utlenieniu się kwasu L-askorbinowego inne donatory ulegają przemianie do formy utlenionej.

Powstaje zagadnienie warunków i terminu przechowywania siarkowanych przecierów pomidorowych, aby straty kwasu L-askorbinowego były najmniejsze.

Celem pracy było wyjaśnienie wpływu stężenia kwasu siarkawego na zmianę aktywności peroksydatywnej oraz na obniżenie poziomu kwasu L-askorbinowego w przecierach pomidorowych siarkowanych, w zależności od czasu przechowywania, temperatury, odmiany oraz stężenia jonów wodorowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do doświadczeń stosowano pomidory trzech odmian, pochodzące ze zbiorów Instytutu Sadownictwa w Skierniewicach we wrześniu 1960 r. Red Claud, Mory i Najwcześniejsze.

Pomidory umyte oraz osuszone ucierano na tarce szklanej i przecierano przez sito nylonowe. Otrzymany przecier pomidorowy odważano na wadze analitycznej w słoikach z doszlifowanym korkiem, po czym dodawano do niego różne ilości 6%-owego kwasu siarkawego (20), odmierzonego mikrobiuretą. Rozcieńczenie badanych przecierów było zawsze jednakowe przy różnych stężeniach dodawanego kwasu siarkawego. Przygotowane w wyżej wymieniony sposób próbki przecierów przechowywano w różnych temperaturach przez okres 17 tygodni.

METODYKA OZNACZEŃ

Aktywność peroksydatywną w przecierach pomidorowych świeżych i siarkowanych oznaczano metodą Diemaira i Häussera (19), której zasada polega na utlenianiu odbarwionego kwasem L-askorbinowym, 2,6 dwuchlorofenoloindofenolu pod wpływem działania peroksydazy i nadtlenku wodoru. Nie ustalano przy tym, czy aktywność ta odnosi się wyłącznie do peroksydazy, czy także do innych związków występujących w miazdze pomidorów i dających dodatni odczyn typowy dla wykrywania peroksydazy, Wyodrębnianie peroksydazy z badanego materiału mogłoby być związane ze zmianą aktywności enzymu i przez to nie dawałoby odzwierciedlenia wpływu kwasu siarkawego.

W celu wykonania oznaczeń odważano około 5 g przecieru i rozcieńczano w kolbie miarowej obj. 100 ml wodą podwójnie destylowaną. Roztwór pozostawiano w temperaturze 20° na 30 min., po czym 5 ml tego roztworu wlewano do mikropłuczki i przepuszczano CO_2 w ciągu 10 min. w celu usunięcia SO_2. Do oznaczeń aktywności pobierano 1 ml roztworu. Czas reakcji enzymatycznej wynosił 30 sek. Aktywność peroksydatywną wyrażano w ilości ml 2,6 dwuchlorofenoloindofenolu na 1 g przecieru. Dla każdej próbki wykonywano 3 równoległe oznaczenia oraz ślepą próbę.

Kwas L-askorbinowy w badanych przecierach oznaczano metodą Kielhöfera (21). Zasada polega na miareczkowaniu badanych próbek roztworem jodu w obecności aldehydu octowego, który wiąże bezwodnik kwasu siarkawego w aldehydrosiarczyn.

W celu wykonania oznaczeń kwasu L-askorbinowego odważano około 10 g przecieru i rozcieńczano w kolbie miarowej poj. 100 ml 3%-wym

kwasem szczawiowym. Po odwirowaniu do oznaczeń pobierano 10 ml badanego roztworu. Wyniki podano w mg kwasu L-askorbinowego na 100 g przecieru.

Zmianę stężenia jonów wodorowych w zależności od czasu przechowywania, temperatury i dodanego kwasu siarkawego w przeciarach oznaczano za pomocą pehametru.

Uzyskane wyniki oznaczeń aktywności peroksydatywnej w badanych przeciarach w zależności od różnych stężeń kwasu siarkawego, pH, temperatury i czasu przechowywania podane są w tabelach I i II.

Tabela I

Aktywność peroksydatywna w przecierach pomidorowych w czasie przechowywania w związku z wpływem kwasu siarkawego (temp. 20°)

Wprowadzono mg% SO_2	pH przecieru	Aktywność peroksydatywna po 5 godz.	Aktywność peroksydatywna w zależności od czasu — czas w tygodniach						% inaktywacji peroksydatywnej po 17 tyg.
			1	2	4	8	12	17	
Odmiana Red Claud									
0	4,5	56	nie oznaczano ze względu na wystąpienie pleśni						
80	4,2	56	56	56	56	52	52	42,8	23,6
125	4,0	56	56	56	56	47,3	43,8	40,2	28,3
150	3,8	56	47,3	47,3	47,3	40,2	40,2	24,5	56,3
200	3,6	56	40,2	40,2	35,0	31,4	21,3	17,5	68,8
250	3,3	47,3	28,0	21,3	17,5	5,2	0	0	100,0
300	3,1	31,4	14,0	0	0	0	0	0	100,0
Odmiana Mory									
0	4,3	52	nie oznaczano ze względu na wystąpienie pleśni						
80	4,1	52	52	52	52	47,3	43,8	35,0	33,7
125	3,9	52	52	52	47,3	43,8	31,4	21,3	59,1
150	3,6	52	52	43,8	40,2	35,0	31,4	17,5	66,4
200	3,4	52	49,0	35,0	31,4	21,3	17,5	8,7	83,3
250	3,2	47,3	21,3	9,5	0	0	0	0	100,0
300	3,0	31,4	3,5	0	0	0	0	0	100,0
Odmiany Najwcześniejsze									
0	4,4	52	nie oznaczano ze względu na wystąpienie pleśni						
80	4,2	52	52	52	52	47,3	47,3	43,8	15,8
125	4,1	52	52	52	52	47,3	37,3	31,4	39,7
150	3,8	52	47,3	47,3	47,3	40,2	31,4	21,3	59,1
200	3,5	52	43,8	35,0	31,0	31,0	21,3	17,5	66,4
250	3,3	47,3	40,2	21,3	17,5	8,7	0	0	100,0
300	3,1	35,0	9,5	0	0	0	0	0	100,0

Tabela II

Aktywność peroksydatywna w przecierach pomidorowych w czasie przechowywania w związku z wpływem kwasu siarkawego (temp. 5°)

Wprowadzono mg% SO_2	pH przecieru	Aktywność peroksydatywna w zależności od czasu — czas w tygodniach						% inaktywacji peroksydatywnej po 17 tygodniach
		1	2	4	8	12	17	
Odmiana Red Claud								
0	4,5	56	56	56	56	56	56	0
25	4,4	56	56	56	56	56	56	0
50	4,4	56	56	56	56	56	56	0
80	4,3	56	56	56	56	56	56	0
125	4,1	56	56	56	56	56	52	7,2
150	3,7	56	56	56	52	47,3	43,8	21,8
200	3,6	56	56	56	47,3	35,0	31,4	44,0
250	3,3	56	52	43,8	35,2	21,3	17,5	68,8
300	3,1	52	45,3	38,2	21,3	17,5	5,2	90,7
Odmiana Mory								
0	4,3	52	52	52	52	52	52	0
24	4,3	52	52	52	52	52	52	0
50	4,2	52	52	52	52	52	52	0
80	4,1	52	52	52	52	52	52	0
125	3,9	52	52	52	52	52	52	0
150	3,6	52	52	52	52	43,8	43,8	15,7
200	3,3	52	47,3	47,3	43,8	40,2	31,0	40,4
250	3,2	47,3	40,2	35,0	31,4	22,0	13,0	76,6
300	3,0	43,8	41,0	31,3	21,3	17,5	2,0	96,4
Odmiany Najwcześniejsze (temp 10—12°)								
0	4,4	52	52	nie oznaczano ze względu na wystąpienie pleśni				
25	4,4	52	52					
50	4,3	52	52					
80	4,2	52	52	52	52	52	47,3	9,4
125	4,1	52	52	52	47,3	43,5	40,2	22,7
150	3,6	52	52	47,3	40,2	35,0	31,4	39,7
200	3,6	52	47,3	43,5	45,0	31,4	28,0	46,2
250	3,3	43,5	40,2	35,0	31,4	21,3	17,5	66,4
300	3,1	8,7	0	0	0	0	0	100,0

Wyniki oznaczeń kwasu L-askorbinowego w tych samych przecierach ilustrują tabele III i IV,

Tabela III

Wpływ różnych stężeń kwasu siarkawego na zawartość kwasu L-askorbinowego w przecierach pomidorowych siarkowanych (temp. 20°)

Wprowadzono mg% SO_2	pH przecieru	Zawartość kwasu L-askorbinowego mg%						
		dnie			tygodnie			
		1	2	4	1	2	4	0
Odmiana Red Claud								
0	4,5	12,1	5,8	0	nie oznaczono ze względu na wystąpienie pleśni			
25	4,4	16,5	14,1	11,5				
50	4,3	16,5	14,5	11,8				
80	4,2	16,5	16,5	14,8	13,1	12,3	5,8	0
125	4,0	16,5	16,0	15,5	14,2	13,5	6,9	0
150	3,8	16,5	15,9	14,6	14,6	13,3	6,7	0
200	3,6	16,2	15,8	15,7	14,3	13,5	6,4	0
250	3,3	16,5	16,3	15,8	14,6	13,4	6,9	0
300	3,1	16.4	16,4	15,8	14,5	13,5	6,8	0
Odmiana Mory								
0	4,3	10,1	3,5	—	nie oznaczono ze względu na wystąpienie pleśni			
25	4,3	14.8	12,1	11,2				
50	4,2	14,8	12,5	10,8				
80	4,1	14,8	14,3	13,8	12,3	11,1	5,5	0
125	3,9	14,8	14,5	13,7	12,8	11,8	5,5	0
150	3,6	14,9	14,3	13,8	12,9	12,1	6,1	0
200	3,4	14,8	14,5	13,9	12,8	11,8	5,0	0
250	3,2	14,8	14,3	13,8	12,9	12,1	5,8	0
300	3,0	14,9	14,5	13,9	12,8	12,1	6,0	0

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie powyższych doświadczeń stwierdzono, że aktywność peroksydatywna w badanych przecierach pomidorowych różnych odmian jest zbliżona i wynosi 52—56 ml 2,6 dwuchlorofenoloindofenolu na 1 g (czas trwania reakcji enzymatycznej 30 sek.). Przeciery pomidorowe niesiarkowane, przechowywane w temperaturze 5° w ciągu 17 tygodni nie wykazywały zmiany aktywności peroksydatywnej w stosunku do wartości początkowej.

Tabela I zawiera dane dotyczące zmiany aktywności peroksydatywnej przecierów pomidorowych siarkowanych, przechowywanych w temperaturze 20°. Próbki przecierów, do których dodano 25—50 mg% kwasu siarkawego, nie były brane pod uwagę ze względu na rozwój pleśni. Wpływ działania kwasu siarkawego w stężeniu 80—125 mg% na zmniejszenie aktywności peroksydatywnej zaznacza się dopiero w 8 tygodniu, a wyraźny spadek aktywności przy tych stężeniach kwasu siarkawego następuje po kilkunastu tygodniach przechowywania w tych warunkach. Całkowity zanik aktywności peroksydatywnej w powyż-

Tabela IV

Wpływ różnych stężeń kwasu siarkawego na zawartość kwasu L-askorbinowego w przecierach pomidorowych siarkowanych (temp. 5°)

Wprowadzono mg% SO_2	pH przecieru	Zawartość kwasu L-askorbinowego mg% czas w tygodniach					
		1	2	4	8	12	17
Odmiana Red Claud							
0	4,5	16,5	8,5	5,3	0	0	0
25	4,4	16,5	11,2	7,6	1,5	0	0
50	4,3	16,4	12,1	9,5	4,3	0	0
80	4,2	16,5	14,1	12,3	11,8	5,5	5,0
125	4,0	16,5	15,8	15,5	12,3	5,6	5,8
150	3,8	16,5	15.8	15,6	12,8	8,0	5,8
200	3,6	16,6	15,9	15,3	13,1	8,1	5,8
250	3,3	16,5	15,7	15,1	13,0	8,3	5,8
300	3,1	16,6	15,8	15,2	12,8	8,1	5,9
Odmiana Mory							
0	4,3	14,8	8,8	6,5	0	0	0
25	4,3	14,8	11,5	9,8	2,8	0	0
50	4,2	14,8	12,0	11,5	6,2	0	0
80	4,1	14,8	13,5	12,8	10,0	6,0	4,1
125	3,9	14,8	13,6	13,1	11,5	6,2	5,1
150	3,6	14,8	13,5	13,2	12,1	6,8	5,0
200	3,4	14,8	13,7	13,1	11,5	6,4	5,1
250	3,2	14,8	13,6	13,1	12,1	6,2	5,2
300	3,0	14,8	13,7	13,0	11,8	6,3	5,1

szych warunkach osiągano po 8 tygodniach po wprowadzeniu 250 mg% i po 2 tygodniach po wprowadzeniu 300 mg% kwasu siarkawego.

Na podstawie danych (tabela II), dotyczących zmiany aktywności peroksydatywnej w przecierach pomidorowych siarkowanych, przechowywanych w temperaturze 5° można stwierdzić, że dodatek kwasu siarkawego do przecierów w stężeniu 25—80 mg% nie wpływa na zmianę aktywności peroksydatywnej, a na skutek obniżenia temperatury inaktywacja czynności peroksydatywnej pod wpływem wyższych stężeń kwasu siarkawego jest wyraźnie opóźniona. I tak, jeżeli w temperaturze 20° w próbkach z dodatkiem 250 mg% kwasu siarkawego aktywność peroksydatywna w przeciarach zanikała w ciągu 8 tygodni, to w temperaturze 5° taka sama próbka wykazywała tylko 40% inaktywacji w tym czasie, a po 17 tygodniach w tych samych warunkach uzyskano tylko 66% hamowania aktywności w stosunku do początkowej wartości. Próbki przecierów z dodatkiem 300 mg% kwasu siarkawego po 17 tygodniach w temperaturze 5° zachowują aktywność od 3—8,2% wartości początkowej.

Wyniki badań dotyczące zmiany zawartości kwasu L-askorbinowego w tych samych przecierach są przedstawione w tabelach w III i IV. W próbkach z dodatkiem 25—50 mg% kwasu siarkawego, ze względu

na rozwój pleśni występujący po 4 dniach przechowywania w temperaturze 20°, kwasu L-askorbinowego nie oznaczano (tabela II). W przypadku wyższych stężeń kwasu siarkawego (80—300 mg%) całkowity zanik kwasu L-askorbinowego w przecierach w wyżej wymienionych warunkach następował w 8. tygodniu. Jak wynika z badań, wprowadzenie już 80 mg% kwasu siarkawego wpływa hamująco na reakcję utleniania kwasu L-askorbinowego w takim samym stopniu, jak i wyższe stężenia tego środka konserwującego.

Jeżeli temperatura przechowywania przecierów wynosiła 5° (tabela IV), wówczas stężenie 25—50 mg% kwasu siarkawego na początku prowadzonych obserwacji było wystarczające do powstrzymania procesów enzymatycznego utleniania kwasu L-askorbinowego. Później natomiast wskutek przemian kwasu siarkawego jak: wiązanie się w połączenia ze związkami organicznymi, utlenianie się do kwasu siarkawego, ulatnianie itd. właściwość kwasu siarkawego, jako środka hamującego reakcję utleniania, ulega obniżeniu. W wyniku tego zawartość kwasu L-askorbinowego zaczyna wyraźnie spadać z szybkością zbliżoną do obniżenia poziomu tego związku w próbach niesiarkowanych, a przechowywanych w tej samej temperaturze,

Stężenie 80 mg% kwasu siarkawego w wyżej wymienionych warunkach powoduje hamowanie obniżania się poziomu kwasu L-askorbinowego w przecierach tak samo jak czynią to wyższe stężenia kwasu siarkawego. Po 17 tygodniach przechowywania w przecierach siarkowanych zachowuje się około 35% kwasu L-askorbinowego w odniesieniu do wartości początkowej.

Z powyższych danych wynika, że obniżenie poziomu kwasu L-askorbinowego w przeciarach siarkowanych jest uzależnione od stężenia kwasu siarkawego oraz temperatury otoczenia. Straty kwasu L-askorbinowego w badanych przecierach pomidorowych z dodatkiem 80 mg% kwasu siarkawego tak jak i przy wyższych stężeniach wynoszą około 20% (po 2 tygodniach, jeżeli próbki były przechowywane w temperaturze 20° i po 8 tygodniach, jeżeli temperatura otoczenia wynosiła 5°). Obniżenie poziomu kwasu L-askorbinowego w tych przecierach następuje powoli, nawet w temp. 20°. Przypuszcza się, że jest to już raczej nieenzymatyczny rozkład tego związku, ponieważ dla obserwacji tego zjawiska potrzebne są dnie i tygodnie w odróżnieniu od rozkładu enzymatycznego, który przebiega szybko i mieści się w granicach kilku lub kilkunastu godzin.

Z powyższego wynika, że wprowadzenie 80 mg% kwasu siarkawego wyraźnie hamuje enzymatyczne reakcje utleniania kwasu L-askorbinowego. Powyższe stężenie kwasu siarkawego jednak nie wywiera wpływu na zmianę aktywności peroksydatywnej w badanych przecierach zarówno w temperaturze 5°, jak i 20°. Nieznaczne zmiany aktywności peroksydatywnej powstają dopiero po wprowadzeniu 125 mg% kwasu siarkawego. Nasuwa się wniosek, że kwas siarkawy w przecierach pomidorowych reaguje z akceptorem peroksydazy i nie dopuszcza do powstawania kompleksu peroksydaza-akceptor-donator. Wówczas donator, a w danym przypadku kwas L-askorbinowy, nie ulega utlenieniu, chociaż peroksydaza wykazuje nie zmienioną aktywność. Szybkość reakcji enzymatycznej w danym przypadku zależy od stężenia inhibitora i stężenia akceptora. Można przypuszczać, że kwas siarkawy ma działanie inhibitora kompetycyjnego w stosunku do enzymów peroksydatywnych, występujących w pomidorach. Spostrzeżenie to pokry-

wałoby się z wnioskiem uzyskanym w toku poprzednich doświadczeń przeprowadzonych nad oczyszczoną peroksydazą chrzanu oraz inhibitującym działaniem kwasu siarkawego na ten enzym podczas utleniania kwasu L-askorbinowego (22).

Przperowadzone badania wyjaśniły rolę ochronnego działania kwasu siarkawego w stosunku do kwasu L-askorbinowego w związku z obecnością w materiale roślinnym enzymów o działaniu peroksydatywnym.

WNIOSKI

1. Aktywność peroksydatywna przecierów pomidorowych jest trwała i nie ulega samoinaktywacji w czasie 17 tygodni w temp. 5°.

2. W przecierach siarkowanych przechowywanych w temp. 20° kwas siarkowy w stężeniu 80—125 mg%, powoduje tylko nieznaczne obniżenie aktywności peroksydatywnej dopiero po 17 tygodniach. Całkowity zanik aktywności peroksydatywnej w tych przecierach następuje po 8 tygodniach przy wprowadzeniu 250 mg% kwasu siarkawego.

3. Na skutek obniżenia temperatury w czasie przechowywania przecierów inaktywacja czynności peroksydatywnej przez kwas siarkawy jest jeszcze bardziej opóźniona.

4. Obniżenie poziomu kwasu L-askorbinowego w przecierach siarkowanych jest uzależnione od temperatury otoczenia i stężenia wprowadzanego kwasu siarkawego.

5. Kwas siarkawy wprowadzony do przecierów pomidorowych w stężeniu 80 mg% hamuje enzymatyczny proces utleniania kwasu L-askorbinowego w takim samym stopniu, jak i wyższe stężenia tego środka konserwującego.

6. Dłuższy okres przechowywania przecierów pomidorowych siarkowanych niż 4 tygodnie w temperaturze 20°, a 17 tygodni w temp. 5°, czyni ten produkt prawie bezwartościowym pod względem zawartości kwasu L-askorbinowego.

Я. Хмельницка

РОЛЬ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ В СОДЕРЖАНИЯ L-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРОКСИДАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ В ТОМАТНОЙ ПАСТЕ

Содержание

Доказано охраняющее действие сернистой кислоты относительно L-аскорбиновой кислоты в томатной пасте, к которой добавлена сернистая кислота. Добавка сернистой кислоты концентрации 80 мг% тормозит процесс энизиматического окисления L-аскорбиновой кислоты в такой же степени, как и высшая концентрация того же консервирующего средства. Полученные результаты исследований позволяют предпологать, что сернистая кислота действует как компетиционный ингибитор по отношению к энзимам имеющих пероксидативное действие. Реагируя с акцептором пероксидаза сернистой кислоты не допускает до возникновения комплекса энзим — акцептор — донатор. Тогда донатор, а в данном случае L-аскорбиновая кислота не подвергается окислению, хотя пероксидативная активность в это время не изменяется.

J. Chmielnicka

EFFECTS OF SULFUR DIOXIDE ON ASCORBIC ACID CONTENT AND ON ACTIVITY OF PEROXIDASE IN STRAINED PULP FROM TOMATOES

Summary

Protective effect of sulfur dioxide on l-ascorbic acid in strained pulp from tomatoes was proved. Addition of 80 mg% sulfurous acid inhibits enzymatic oxidation of l-ascorbic acid to the same extent as do higher concentrations.

Results of the study suggest that sulfurous acid acts as competetive inhibitor on enzymes with peroxidase activity. By acting on peroxidase acceptor, sulfurous acid prevents formation of the complex enzyme-acceptor-donor. Thus, the donor, being in this case ascorbic acid, is not oxidized even the peroxidase activity keeps high.

PIŚMIENNICTWO

1. *Andrełowicz A.:* Roczniki PZH, 4, 483, 1953. — 2. *Bogdański K., Bogdańska H.:* Przemysł Rolny i Spożywczy, 8, 283, 1954. — 3. *Morgan A.:* J. Biol. Chemistry, 82, 579, 1929. — 4. *Bussing K., Raebe M.:* Klin. Wochschr., 17, 1766, 1938. — 5. *Downer A. W.:* J. Soc. Chem. Ind., 61, 80, 1942. — 6. *Cruess W. V. Mackinney G.:* The dehydration of vegetables, 80, 1943. — 7. *Schillak R.:* Przemysł Rolny i Spożywczy, 10, IV, 296, 1950. — 8. *Bergner K. G.:* Dtsch. Lebensmitt. Rdsch., 43, 95, 1941. — 9. *Hermann H.:* Z. Lebensmitt. Untersuch., 106, 451, 1951. — 10. *Joslyn M. A.:* Advances in enzymology 9, 613, 1949.

11. *Esselen M. A., Anderson E. E.:* Food Research, 24, 332, 1956. — 12. *Michlin D. M.:* Peroksidy i peroksydazy. Moskwa 1948. — 13. *Biedermann W.:* Mitt. Lebensmitt. Untersuch., 47, 86, 1956. — 14. *Bayer E.* i wsp.: Z. Lebensmitt. Untersuch., 105, 77, 1957. — 15. *Diemair W.* i wsp.: Z. Lebensmitt. Untersuch., 113, 4, 1960. — 16. *Diemair W.* i wsp.: Z. Lebensmitt. Untersuch., 113, 5, 1960. — 17. *Diemair W.* i wsp.: Z. Lebensmitt. Untersuch., 114, 1, 1961. — 18. *Glick D.:* Methods of Biochemical Analysis, 357, New Jork 1954. — 19. *Diemair W., Hausser H.:* Z. Anal. Chem., 122, 173, 1941. — 20. *Pijanowski E.:* Zarys technologii produktów owocowych i warzywnych str. 215, 608, Warszawa 1951.

21. *Kielhofer E.:* Weinberg und Keller, 5, 25, 1958. — 22. *Chmielnicka J.:* Roczniki PZH, 14, 393, 1963.