

Hodnotenie kvality potravinových matric na základe zmien v obsahu prchavých zložiek

Quality assessment of food matrices on the basis of changes in content of volatile components

Peter Fodran, FLOP, Mandľová 37, 851 10 Bratislava

Abstrakt. Jedným z rozhodujúcich faktorov určujúcich kvalitu potravinovej matrice, je okrem iného aj obsah prchavých zložiek, teda chuťovo – aromatického komplexu. Predmetom skúmania nie sú finálne potravinové matrice, obsahujúce napríklad aj ciele cudzorodé látky, či už vo forme aromatických komplexov, farbív, či konzervačných látok, ale natívne, neopracované matrice, najmä ovocie a pochutiny. Natívne potravinové matrice sú bežne analyzované, pričom je známe kvalitatívne zastúpenie jednotlivých komponentov v zmesi celého komplexu prchavých látok. Preto akékoľvek porušenie kvality zloženia prchavého komplexu je vždy alarmujúce a poukazuje na vonkajší zásah, či už ciele, alebo náhodný. V práci sa poukazuje na možné vplyvy, či už z hľadiska obalov, skladovania, prípadne vplyv zmien pôdo – klimatických faktorov, pričom nemožno vylúčiť doteraz nedefinovateľný vplyv okolia.

Abstract. One of the factors influencing the quality of foodstuff matrix is content of volatile compounds -- aromatic complex. The aim of investigation is not final foodstuff matrices containing for example foreign compounds either in form of abovementioned aromatic complex, colourants, or conservation agents, but native untreated matrices particularly fruit and savouries. Native foodstuff matrices are analyzed commonly while qualitative abundance of individual components in the mixture of whole complex of volatile compounds. Every disruption of the quality of volatile complex is always alerting and points to external intervention either pointed or random. This report points out possible impacts e.g. wrapping storing or change of soil-climatic factor. However the influences of the surroundings which are indefinable in advance and can influence the quality of aromatic complex cannot be ignored.

Kľúčové slová : prchavé komponenty, potravinová matrica, GC/MS analýza, skladovanie

Keywords : Food volatiles, food matrix, GC/MS message, storage of food

OBSAH

1. Úvod	3
2. Materiál	3
2.1 Chren.....	3
2.2 Tropické ovocie.....	4
2.3 Penetrácia rozpúšťadiel z potlače na obaloch.....	7
3. Závery a odporúčania	11
4. Literatúra	13

1. ÚVOD

Na úvod hodnotenia si je treba uvedomiť, že prchavé zložky potravinových matric nie sú štandardnou zmesou jednotlivých komponentov, ale môžu značne variovať v závislosti od druhu a proveniencie. Na druhej strane však nemôžu absentovať niektoré komponenty, ktoré sú v mnohých prípadoch výrazne dominantné.

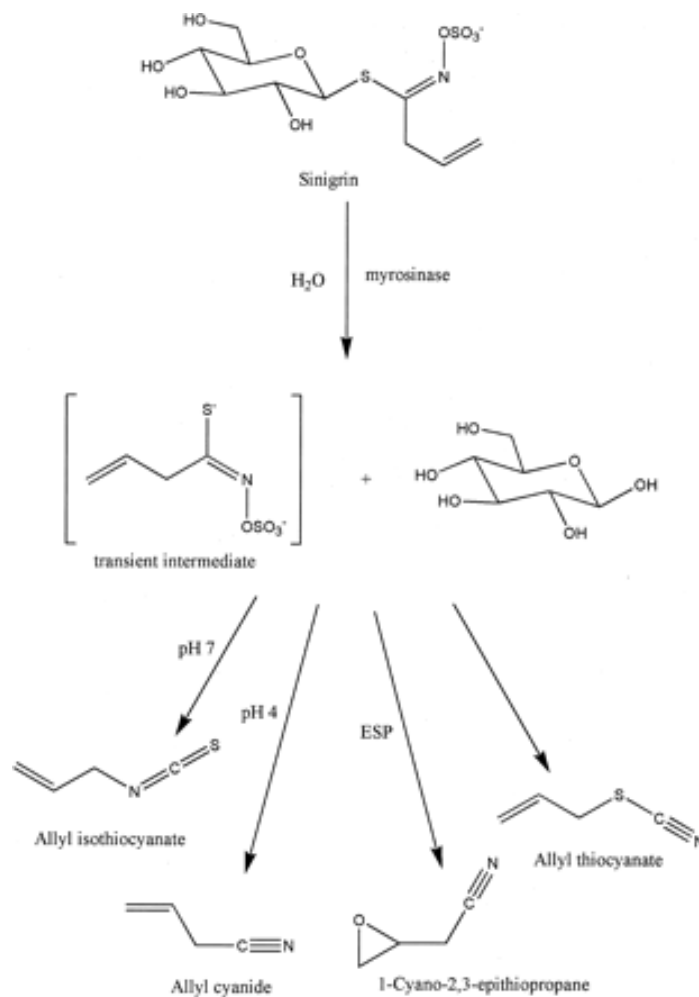
2. MATERIÁL

2.1 Chren

Klasickým príkladom je chren, (*Armoracia rusticana*, syn. *Cochlearia armoracia*). Chren ako pochutina so značne zdraviu prospešnými komponentami, čo je zmes izotiokyanátov, je obľúbený nielen v Európe, ale najmä v Ázii, kde ide o typ *wasabi* (*Wasabia japonica*, *Cochlearia wasabi*, alebo *Eutrema japonica*). Pre chren je typický vysoký obsah izotiokyanátov v prchavej zložke matrice. Prekursori týchto látok sú rôzne glukozinoláty, najmä sinigrín a glukonasturtín, ktoré hydrolyzou myrozinázou poskytujú substituované izotiokyanáty [1]. Je zaujímavé, že tak využívaná pochutina ako je chren, nebola častejšie analyzovaná, najmä čo sa týka obsahu prchavých zložiek. Taktiež je zaujímavé, že analýze boli podrobované výlučne destiláty s vodnou parou, teda éterický olej. Dominantnou komponentou bol v prípade každej analýzy alylizotiokyanát, v objeme okolo 90 %. Zvyšok tvorili ďalšie izotiokyanáty, najmä fenyletylizotiokyanát, s ojedinelými prímiesami terpenických derivátov.

Zmeny v zložení vyprodukovaných prchavých obsahových látok v chrene

V tomto prípade je úlohou poukázať na radikálne zmeny v zložení vyprodukovaných prchavých obsahových látok v chrene [2]. Bolo zistené, že zatiaľ bližšie nešpecifikovaným vonkajším zásahom dochádza k radikálnej zmene v zložení chuťovo – aromatického komplexu v chrenovej matrici, tabuľka 1 až 4. Ako je vidno z nameraných údajov, ide o dramatickú zmenu, podľa všetkého spôsobenú zmenou metabolizmu rastliny, pretože pH, od ktorého je závislý smer hydrolyzy glukozinolátu, bolo ako v pôde, tak aj v koreni, v rozmedzí, pri ktorom glukozinolát hydrolyzuje na izotiokyanát, vid' obr. 1.



Obrázok 1. Hydrolýza synigrínu za rôznych podmienok [1]

2.2 Tropické ovocie

Značným problémom, vzhľadom k obsahu cudzorodých látok je najmä dovážané tropické ovocie. V tomto prípade ide najmä o použitie ochranných pesticídov, na zabránenie napadnutia príslušného ovocia, najmä plesňami. Veľakrát ide o mimoriadne stabilné, ťažko degradovateľné zlúčeniny, ktoré je možné v príslušnom ovocí jednoznačne identifikovať.

Neprijemné pritom je, že ako expedícia v materskej krajine, tak ani domáci distributér, na rozdiel od citrusových plodov, si vo veľa prípadoch nepovažuje za potrebné zákazníka o použití ochranných pesticídov informovať. Pritom, nie je možné zaručiť, že pesticíd pôsobí len v povrchovej vrstve a nepenetruje dovnútra plodu. V uvedenej citácii sa autori zaoberajú

okrem iného aj prítomnosťou cudzorodých látok, jednoznačne bolo identifikované použitie insekticídu **CARBARYL** (I) a fungicídu **TRIADIMENOL** (II), ktoré v nedegradovanej forme zostali inkorporované v ananásových plodoch [3].

Tabuľka 1. Hlavné obsahové zložky chrenového perkolátu izolovaného z koreňov divorastúcich rastlín [2]

P. číslo	Komponent	RT	Area %
1.	3-buténitril	2,286	0,93
2.	4-hydroxy-4-metyl 2-pentanón	4,946	0,99
3.	Alyl izotiokyanát	6,026	24,51
4.	5-metyl-izotiazol	7,193	0,45
5.	4-butenyl izotiokyanát	8,544	0,23
6.	5-metyl 1,2-tiazol	9,170	11,87
7.	N,N'- dietyl uretán	15,086	3,56
8.	3-fenyl propionitril	16,025	7,07
9.	3-(metyltio)-propyl izotiokyanát	18,030	0,80
10.	Benzyl izotiokyanát	19,481	0,26
11.	2-fenyletyl izotiokyanát	22,282	34,89
12.	4,4-dimetyl-2-oxazolidíntión	29,379	1,46
13.	Kys. palmitová	32,850	1,12
14.	(E)-15-heptadecenal	35,225	0,34
15.	Kyselina linolová	36,121	0,27
16.	Kyselina olejová	36,291	1,39

Tabuľka 2. Hlavné obsahové zložky chrenového éterického oleja vydestilovaného z koreňov divorastúcich rastlín [2]

P. číslo	Komponent	RT	Area %
1.	3-buténitril	2,537	23,11
2.	Alylizotiokyanát	6,539	7,87
3.	3-fenylpropionitril	17,718	32,67
4.	2-Fenyletylizotiokyanát	23,924	1,90

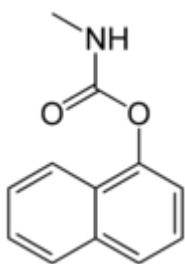
Tabuľka 3. Hlavné obsahové zložky chrenového éterického oleja destilovaného z koreňov kultivovaných rastlín [2]

P. číslo	Komponent	RT	Area %
1.	1,5-heptadién	5,404	0,59
2.	Alyl izotiokyanát	5,697	25,80
3.	5-metyl-3H-1,2,4-triazol-3-tión	6,481	2,51
4.	Dimetyl trisulfid	7,222	0,47
5.	3-butenylizotiokyanát	7,396	0,55
6.	4-(metyltio)-butánnitril	9,313	0,54
7.	Alyl metyl trisulfid	10,079	0,67
8.	o-tolunitril	10,241	0,78
9.	2-hydroxy-5-metylchinón	10,689	0,56
10.	Dimetyltetrasulfid	11,467	0,94
11.	Fenyl propionitril	11,959	41,41
12.	Fenyletylizotiokyanát	15,121	12,08
13.	N,N'-dialytltiomočovina	16,938	8,20
14.	1H-Indolyl-3-acetonitril	19,509	0,46
15.	Kys. palmitová	20,131	0,42

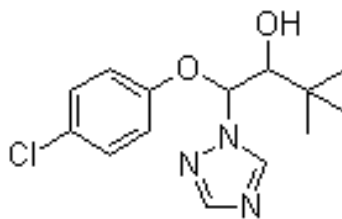
Tabuľka 4. Hlavné obsahové zložky perkolátu z koreňov chrenu z kultivovaných rastlín [2]

P. číslo	Komponent	RT	Area %
1.	Alylizotiokyanát	5,691	54,44
2.	5-metyl-3H-1,2,4-triazol-3-tión	6,475	1,19
3.	3-butenylizotiokyanát	7,390	0,63
4.	Fenylpropionitril	11,859	1,63
5.	Fenyletylizotiokyanát	15,140	38,68
6.	?	25,472	1,38
7.	?	26,188	2,06

Triadimenol je navyše uvádzaný v kategórii II a vzťahuje sa naň varovanie pre zákazníka^{cornell}. Tieto pesticídy boli identifikované v ovocí z Panamy, CARBARYL s RT 16,44 min a relatívnou plochou píku 2,01%, TRIADIMENOL s RT 18,187 min a relatívnou plochou píku 0,84 %.



I



II

2.3 Penetrácia rozpúšťadiel z potlače na obaloch

Ďalším problémom spojeným s potravinovou bezpečnosťou je penetrácia rozpúšťadiel z potlače na obaloch. Z prvého pohľadu sa zdá, že ide o banalitu, avšak skutočnosť je iná. Keďže ako riedidlá pre farby na potlače sa používajú prevažne aromatické uhľovodíky, teda ich komerčná zmes, obsahujúca celú škálu arómátov, od benzénu, cez toluén, xylény až k vyšším homológom, prítomnosť takýchto látok, aj v relatívne mizivých objemoch, môže byť, aj vzhľadom k ich kumulácii v organizme, zdraviu spotrebiteľa nepríliš prospešná. Klasickým príkladom sú banány, kde v prchavý podiel obsahoval celú škálu arómátov [3,4], najmä zmes xylénov, s RT 2,711 – 2,768 min a celkovou relatívnou plochou píku 11 %. Tieto boli identifikované v banánoch dovezených z Guadeloupe. Okrem týchto arómátov, boli v niektorých odrodách jabĺk získaných z obchodných reťazcov identifikované aj ďalšie aromatické uhľovodíky, najmä toluén.

Jablká

Závažným problémom sú jablká. V období február až apríl 2009 bola robená analýza prchavých zložiek jabĺk z obchodných reťazcov. Boli spracované odrody **Ida Red**, **Jonagold** a **Golden Delicious**. Bolo zarážajúce, že ani jedna vzorka prakticky neobsahovala prchavé komponenty, keď tak len v stopových množstvách. Taktiež obsah fytoosterolov bol veľmi nízky. Ďalšie analýzy sa robili z jesennej úrody 2009, vid' tab. 5,6,7 a 8. Kvalitatívne zloženie prchavých podielov potravinovej matrice je zrovnateľné s bežne udávaným zložením [5].

Tabuľka 5. Obsahové zloženie vzorky, získanej pomocou destilácie vodnou parou, odroda **Jonagold**

Zlúčenina	Retenčný čas ΔT	Relatívne zastúpenie (%)
1-Butanol	3,427	13,62
2-metyl 1-butanol	4,831	17,47
Toulén	5,610	1,21
1-butylacetát	6,767	2,96
2-methylmaslová kyselina	7,859	4,47
1-Hexanol	8,376	23,61
p-Xylén	8,529	0,68
2-methyl-1-butylacetát	8,725	2,97
Benzaldehyd	11,520	1,33
Hexylacetát	13,136	1,89
1-metyl-3-izopropyl benzén	13,682	0,65
Terpinén-4-ol	18,805	0,40
Hexylbutyrát	18,995	0,89
Hexyl 2-metylbutyrát	20,407	3,14
Tridekán	22,321	0,34
Metylcyklopentenolón	23,092	0,47
Hexylhexanoát	24,788	1,07
alfa-Farnezén	28,216	0,22
Farnezol	33,580	0,51

Tabuľka 6. Obsahové zloženie vzorky, získanej pomocou extrakcie z perkolátu, odroda **Jonagold**.

Zlúčenina	Retenčný čas ΔT	Relatívne zastúpenie (%)
Hexanal	6,360	0,39
Butylacetát	6,760	0,36
1-Hexanol	8,376	23,61
Hexylacetát	13,119	0,47
Hexyl izovalerát ?	20,404	0,21
1,3-Oktándiol	21,105	5,42
Hexyl hexanoát	24,777	0,18
Farnezen ?	28,207	3,43
Farnezol	33,547	0,30
Dibutyl ftalát ? - artefakt	38,880	2,34
Kyselina linolová	42,193	2,11
Butyl palmitát	43,119	0,72
Metyl 8,11-eikozadienoát	44,546	1,38
9,17-Oktadekadienal, (Z)-	46,290	16,62
Izopropyl linoleát	47,408	9,13
2-butyl-5-hexyloktahydro-1H-indén	49,595	7,90
Cyclotetrakozán	51,798	1,57
2-Methyloktadekán-7,8-diol	54,852	2,07
Dicyklopropyl ketón ???	55,361	6,53
10-Nonadekanol	57,656	2,82
Metyl-5-nonyltetrahydrofuran-2-pentanoá	61,036	0,98
Sitosterol	69,529	19,21

Tabuľka 7. Obsahové zloženie vzorky, získanej pomocou destilácie vodnou parou, odroda **Golden Delícus**.

Zlúčenina	Retenčný čas ΔT	Relatívne zastúpenie (%)
1-butanol	3,422	30,60
2-metyl 1-butanol	4,824	10,34
Toulén	5,600	2,77
Butyl acetát	6,769	7,28
1-Hexanol	8,379	9,58
2-metylbutyl acetát	8,721	2,16
alfa-Farnezen	28,207	25,13
1,3,12-Nonadekatriéne	46,282	5,00
1-jód hexadekán	54,760	7,14

Tabuľka 8. Obsahové zloženie vzorky, získanej pomocou extrakcie z perkolátu, odroda **Golden Delícus**.

Zlúčenina	Retenčný čas ΔT	Relatívne zastúpenie (%)
Hexanal	6,351	0,11
1,3-Oktándiol	21,056	0,17
alfa.-Farnezen	28,203	1,19
Butylhexyl ftalát	38,881	0,17
Etyl linoleát	46,287	8,63
Isopropyl linoleát	47,401	2,50
Neznáma	49,585	2,89
Heptakozán	51,823	8,24
Heneikozán	53,299	1,26
Nonakozán	54,888	38,73
Neznáma	55,386	1,70
2-heptadecyl oxirán	56,808	1,43
Neznáma	57,667	3,39
alfa tokoferol	58,581	0,38
1,30-triakontán diol	59,835	3,59
gama (beta ?)-Sitosterol	62,565	17,83
Stigmast-7-én-3-ol	63,717	1,19
alfa-Amyrín	64,804	1,19

3. ZÁVERY A ODPORÚČANIA

V úvodnej časti boli uvedené niektoré výsledky analýz prchavých komponentov ovocných matric z chrenu. Je skutočne viac než obtiažne zhodnotiť rozdiely v obsahu prchavých látok v chrene v období rokov 2007 – 2008 a obdobia do roku 2004. Pritom táto zmena je doslova alarmujúca, pretože izotiokyanáty sú vo všeobecnosti považované za kancerostatiká, kdežto nitrily za kancerogény. Samozrejme, že táto zmena je sprevádzaná aj zmenou senzorickej kvality matrice, kedy typická, čpavá vôňa a pálivá chuť chrenu štandardnej kvality, je zmenená na mdlú, zemito – nevýraznú vôňu a nie veľmi ostro – pálivú chuť. Treba dodať, že analýzy chrenu sa týkali divorastúcich a kultivovaných odrôd oblasti Bratislavy a oblastí v cca 200 km okruhu, teda boli spracované kultivované odrody dovezené z Rakúska a Maďarska. Nemáme informácie z ostatných európskych oblastí, kde sa vyskytuje, resp. pestuje chren. V každom prípade je však zrejme nutný monitoring prchavých zložiek chrenu aj mimo oblasti, ktorá bola sledovaná. V prípade, že by boli výsledky monitoringu porovnateľné s uvedenými výsledkami, bude treba zrejme k riešeniu tohoto problému zaujať operatívne stanovisko. Ak sa významne preukáže, že ide o zmenu metabolizmu v rôznych druhoch chrenu, zrejme bude treba jeho používanie ako pochutiny úplne zastaviť.

Prípady identifikácie cudzorodých látok v tropickom ovocí sú síce nepríjemné, no v celku jednoducho riešiteľné. Prítomnosť aromatických uhl'ovodíkov je možné eliminovať zmenou rozpúšťadiel používaných pri potlačí kartónových obalov, v ktorých sú distribuované banány. Svojho času bola testovaná výmena rozpúšťadiel používaných na riedenie tlačiarenských farieb, kedy sa zamenil terpentínový olej, prípadne jeho zmes s technickým toluénom za pomarančové terpény. Pri experimente neboli zistené žiadne rozdiely v tlači pri zrovnaní v oboch prípadoch. Problém môže byť nanajvýš s mierne vyššou cenou pomarančových terpénov. Prítomnosť pesticídov v tropickom ovocí je nepríjemná, ale tiež je možné ju eliminovať, a to zmenou producenta.

V prípade zistených zmien v zložení prchavého podielu v jablkách ide o vplyv dlhodobého skladovania. Podľa všetkého, jablká v mimosezónnej ponuke potravinových reťazcov sú minimálne dva roky skladované. Na prvý pohľad ide o kvalitný materiál, najmä

čo sa týka vonkajšieho vzhľadu. Takýto tovar však postráda akúkoľvek senzorickú kvalitu navyše, aj jeho nutričná hodnota je viac než sporná.

Je zaujímavé, že výživári sa venujú najmä dominantným obsahovým látkam, vid' tab 9 [6], pričom zanedbávajú minoritné obsahové látky, ktoré môžu mať zásadný význam pre výživu. Sú to najmä fytosteroly. Na základe prieskumu vykonaného pod záštitou UNILEVER-u bolo signifikantne dokázané, že fytosteroly výrazne ovplyvňujú hladinu lipidov v krvnom sére. Vysoký obsah fytosterolov je, ako je to vidno z tab. 8, v odrode **Golden Delicious**. Je teda na škodu, keď sa aj takýmto, v princípe minoritným obsahovým látkam, avšak so zaujímavým fyziologickým účinkom, nevenuje dostatočná pozornosť.

Tabuľka 9. Nutričné hodnoty jablák [6]

Nutričné hodnoty jablák na 100 g	
Energia 50 kcal / 220 kJ	
Sacharidy celkom	13.81 g
- mono a di	10.39 g
- Vlákna	2.4 g
Lipidy	0.17 g
Bielkoviny	0.26 g
Vitamín A equiv. 3 µg	0%
Thiamín (Vit. B1) 0.017 mg	1%
Riboflavín (Vit. B2) 0.026 mg	2%
Niacín (Vit. B3) 0.091 mg	1%
Kys. Pantoténová (B5) 0.061 mg	1%
Vitamin B6 0.041 mg	3%
Kys. Listová (Vit. B9) 3 µg	1%
Vitamín C 4.6 mg	8%
Vápnik 6 mg	1%
Železo 0.12 mg	1%
Horčík 5 mg	1%
Fosfor 11 mg	2%
Draslík 107 mg	2%
Zinok 0.04 mg	0%

4. LITERATÚRA

1. Rouzaud, G., Young S. A., Duncan A. J., Hydrolysis of Glucosinolates to Isothiocyanates after Ingestion of Raw or Microwaved Cabbage by Human Volunteers, *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, **13**, 125 - 131, 2004
2. Potzyová, A., Konzervačné látky rastlinného pôvodu, Diplomová práca, FCHPT STU, Bratislava, máj 2008
3. Gremeň, L., Rekonštitúcia prírodných ovocných aróm, Diplomová práca, FCHPT STU, Bratislava, máj 2007.
4. Gremeň, L., Moravčíková, P., Fodran, P., GC-MS Analysis of Natural Banana Flavours, *Chem. Listy*, **102**, 148 – 251, 2008
5. Dimick, P. S., Hoskin, J. C.: Review of apple flavor - State of the art. In: *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **18**, 1983, 387-409.
6. <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search/>