

VĚDECKÝ
ČASOPIS



Potravinářské vědy

1x

1

ČÍSLO 10
LÉTO 1992
ISSN 0232-0568

AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD ČSFR
ÚSTAV VĚDECKOTECHNICKÝCH INFORMACÍ
PRO ZEMĚDĚLSTVÍ

Řídí redakční rada : ing. Zeno Š i m ů n e k , CSc. (předseda), ing. Miloslav Adam, CSc., ing. Luisa Benešová, prof. ing. Dušan Čurda, CSc., ing. Jiřina Houšová, CSc., ing. Vladimír Hušek, CSc., prof. ing. Ivo Ingr, DrSc., ing. Milan Kovář, CSc., prof. ing. Jan Pokorný, DrSc., prof. ing. Alexander Příbela, DrSc., doc. ing. Mojmír Rychtera, CSc., MUDr. Bohumil Turek, CSc., ing. Jaroslav Vígner, CSc.

Vedoucí redaktorka RNDr. Marcela Braunová

OBSAH

Strejček F., Čepička J., Pokorný J., Nováková M.: Změny senzorické hořkosti piva při opakovaném napití	1
Pavlíková Š., Březina P., Korbová I., Rauch P.: Hodnocení zrání a senzorické jakosti sýru splísni na povrchu	11
Voldřich M., Ondroušek S., Dobiáš J.: Steroidní glykoalkaloidy v čerstvých a konzervovaných rajčatech	23
Koman V., Valla M., Benosman A., Taleb Bendiab S.A.: Identifikace silic transformacemi výsledků jejich chromatografických analýz do systémů lineárních rovnic	31
Pilková L., Pokorný J., Davídek J.: Vliv kategorových ordinálních stupnic na přenos výsledku senzorické analýzy	41
Poskočilová H., Mihulka S., Pexiederová E., Čížková J.: Simulace vývoje spotřeby základních potravin a nároků výrobců na vstupní zemědělskou surovinu	49

PŘEHLEDY

Velíšek J., Pokorný J.: Antinutriční a toxické látky vznikající v potravinách reakcemi základních živin	59
---	----

Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA

Voldřich M.: EURO FOOD CHEM VI	22
--	----

CONTENTS

Strejček F., Čepička J., Pokorný J., Nováková M.: Changes in the sensory bitterness of beer at repeated ingestion	1
Pavlíková Š., Březina P., Korbová I., Rauch P.: Evaluation of ripening and sensory quality of cheeses with surface mould	11
Voldřich M., Ondroušek S., Dobiáš J.: Steroid glykoalkaloids in fresh and processed tomatoes	23
Koman V., Valla M., Benosman A., Taleb Bendiab S.A.: Contribution to the identifications of essential oils by the transformations of the results of their chromatographic analyses into the systems of linear equations	31
Pilková L., Pokorný J., Davídek J.: The influence of category ordinal scales on the accuracy of results in the sensory analysis	41

CHANGES IN THE SENSORY BITTERNESS OF BEER AT REPEATED INGESTION

František STREJČEK, Jaroslav ČEPIČKA, Jan POKORNÝ,
Markéta NOVÁKOVÁ

Institute of Chemical Technology, Technická 5, CS-166 28 Praha 6, Czechoslovakia

A set of 44 beer samples, produced in Czech breweries, was evaluated by a panel of 43 trained and experienced tasters, and the effect of repeated ingestion on the intensity of bitterness was determined using an unstructured graphical scale. The maximum intensity was attained after the 5th ingestion on an average where the relative standard deviation of the result reached its minimum. The correlation between this value and the bitterness after the first ingestion (where the relative standard deviation had its maximum) had a low correlation coefficient. The bitterness development during repeated ingestion and the absolute values of bitterness showed considerable variability so that no relation of this course on the kind of beer or the assessor could be detected.

beer; sensory bitterness; development of bitterness after repeated ingestion; multi-variate analysis; cluster analysis

Bitterness is one of those sensory attributes which are appreciated in various beverages. It may be caused by substances with considerably different chemical composition (Belitz, Wieser, 1985). Beer is ranked among beverages highly regarded just because of its agreeable bitterness caused by a group of hop resins belonging to cyclopentanone derivatives (Scheeler, 1985), particularly by hop bitter acids (Narziss, Scheeler, 1985) which change during the storage of hops (Foster, Beck, 1984) and during the beer processing (Gassiot-Matas et al., 1986). Alpha-acids affect the resulting bitterness more than non-specific soft resins or hard resins (Verzele, Anteuin, 1965). Oxidation reactions also have a great influence on the beer flavour and its changes on storage, especially at a higher temperature (Briggs et al., 1981; Foster et al., 1988).

Due to the complicated character of bitter substances, the assessment of beer bitterness is not simple and should be carried out with extreme care (Nemán, 1986). The sample is usually tasted only once at the sensory evaluation of beer, which does not correspond to consumers' habits; the actual consumer generally drinks beer by several draughts, and observes the development of flavour during the repeated ingestion at the consumption.

A single degustation does not guarantee that receptors of the bitter taste have been saturated or that an equilibrium value has been attained at least which would lead to reproducible results. Therefore, the results of a sensory analysis depend to a substantial degree on the way of serving samples, on the experience of assessors or tasters (We y h , 1985), on their age and sex (We y h , 1978), and on other factors (We y h , 1990).

A very important factor at the degustation of beer is the volume of the sample tested. The sample volume is usually sufficient, otherwise the temperature might change appreciably during the serving and degustation, and rapid oxidation of terpenic components and loss of carbon dioxide could take place; however it is not guaranteed that the assessor tastes the whole sample or at least defined volume of the sample. The result of the assessment may thus be considerably affected by this variability as was found by studying the development and fading of bitterness at repeated ingestions (G u i n a r d et al., 1986). The maximum bitterness increased with the increasing number of subsequent ingestions and with the content of isocompounds. It depended on the volume of beer drunk at one ingestion and on increasing intervals between two subsequent ingestions.

The total volume of the ingested sample at a degustation was only between 50 and 100 ml in the above experiments which is still too little compared with drinking beer under actual consumers' conditions where the minimum volume consumed is 300 ml. For this reason, we investigated the development of bitterness at repeated ingestion of total 300 ml of Czech beer.

MATERIAL and METHODS

Material: A set of 44 samples of beer processed in various breweries in the Czech Republic was selected (pale 10 %, 11 %, 12 %, dark and low alcoholic beer PITO); the total content of bitter substances varied between 46 - 90 mg per litre and the content of isocompounds between 13 - 25 mg per litre. The beer quality was in agreement with requirement of the respective standard (ČSN, 1982) and the overall flavour assessment corresponded to the quality degree "satisfactory" to "very good".

Methods: The total content of bitter substances and the content of isocompounds were determined using common procedures (K o l b a c h , S c h i l f a r t h , 1955; Analytica EBC, 1977).

The sensory analysis was carried out under standard conditions (ISO, 1985) in a testing room provided with six assessor booths in agreement with the international standard (ISO, 1988). Samples were served in randomized blocks,

cooled to 10 - 12 °C, in 300 ml degustation glasses marked with four digit code numbers.

A group of 43 assessors consisted of 24 females and 19 males, mostly of the age between 22 - 30 years, with college education, trained by the standard method (ISO, 1989) in a 60-hour course and with at least 6-month experience (2 - 3 sessions per week). The assessors were instructed, both orally and by a written text, about the degustation procedure and the completing of assessors' forms, immediately before the session. A previous inquiry revealed that 98.2 % preferred beers of the Czech type (produced in the Czech Republic), 71 % preferred pale beers, a moderate majority preferred 10 % beers to 11 % or 12 % beers; about two-thirds liked beer, drinking it generally several times a week or a month, the total consumption varied between 20-50 litres per head on an average (substantially under the mean beer consumption in the country).

The overall beer quality was evaluated using a seven-point category ordinal scale provided with verbal descriptions. The intensity of bitterness at the degustation was evaluated with the application of a graphic unstructured scale (ISO, 1978), represented by a 100 mm line, where the left end was defined as a sample possessing no bitterness while the right end corresponded to a very bitter sample. The assessing form contained 12 graphic scales, and the task of each assessor was to drink a draught of 20 - 30 ml of beer every 10 seconds, keep it in the mouth for 3 - 5 seconds, swallow it slowly, record the bitterness after 10 seconds, and to repeat the ingestion. Some assessors used up their samples before completing 12 ingestions.

The experimental data were treated by the multivariate and cluster statistical methods. The method of the hierarchical clustering ("Sahn-technique") was used for the construction of a dendrogram in the case of the cluster analysis, with the Euclidian calculation of distances (K o v a l s k i, B e n d e r, 1975). The same method was applied for the procedure of k -th nearest neighbour (V a r m u z a, 1980).

RESULTS and DISCUSSION

A set of 44 beer samples was evaluated by a panel of 43 persons, each sample was assessed five times on an average; each assessor consumed the sample with maximum 12 ingestions. Total 242 results of beer assessment were thus obtained. Since the calculation was based on a matrix of 242 x 12 values, it is not presented here, but can be obtained from the authors.

I. Average values of the determination of beer bitterness by a sensory analysis with the use of graphical unstructured scales

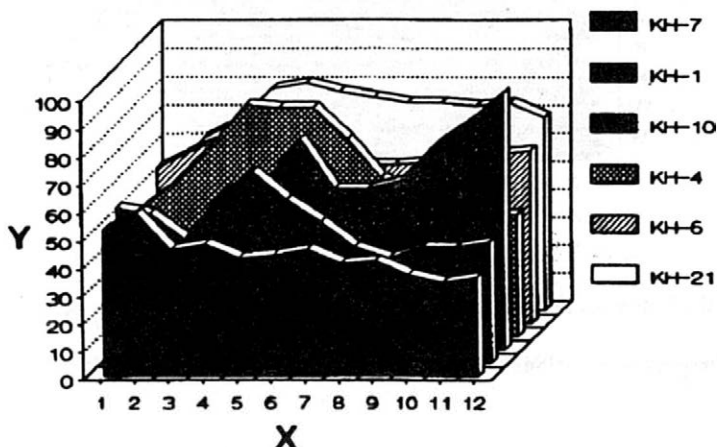
Type of beer	Number of samples	Average number of		Maximum bitterness		Minimum bitterness attained at the ingestion	
		tasters	ingestions	mean [mm]	RSD* [%]	average	RSD* [%]
PITO	3	6.0	11.1	61.6	28.3	4.4	56.1
10 %	8	5.8	10.0	62.1	19.4	4.6	55.4
11 %	7	5.9	10.4	61.2	19.4	5.0	55.7
12 %	26	5.5	10.0	66.4	18.1	5.3	52.2
Total	44	5.7	10.2	64.4	19.3	5.0	53.7

* - relative standard deviation

II. Effect of the number of subsequent ingestions on the relative standard deviation of bitterness determined by a sensory analysis of beer

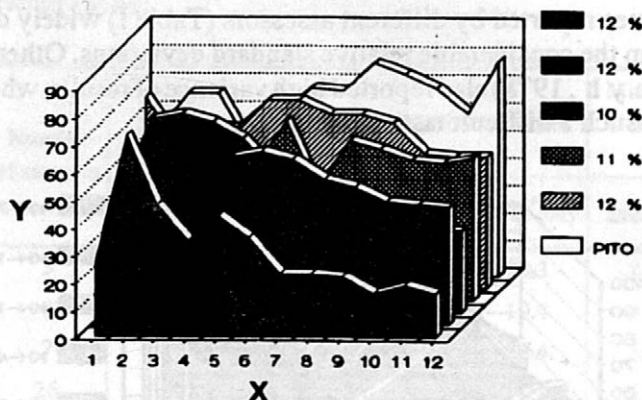
Number of repeated ingestions	Relative standard deviation in mm of the scale in case of beer type				
	PITO	10 %	11 %	12 %	total
1	17.2	17.8	17.1	13.7	13.1
2	17.4	17.0	15.5	11.6	11.6
3	18.1	15.6	9.7	12.8	10.9
4	18.7	14.2	8.9	13.2	10.7
5	19.0	14.0	13.3	10.5	10.1
6	20.0	14.9	12.7	11.0	10.5
7	19.6	16.8	14.5	11.2	11.0
8	19.4	12.7	15.0	16.5	10.8
9	18.3	18.5	16.4	11.4	10.7
10	18.2	13.1	15.4	17.2	11.2
11	13.3	20.6	13.7	14.4	12.3
12	13.8	22.2	14.7	14.6	12.4

The mean values of bitterness assessment are given in Table II. The absolute bitterness values reported by different assessors (Table I) widely differed, as it is evident from the considerable relative standard deviations. Other authors (for instance - W e y h , 1978) also reported high variance of results, which is natural in the case of such a difficult taste as bitterness.



1. Relation of the bitterness of nonalcoholic beer PITO Prague to the number of subsequent ingestions X - number of repeated ingestions; Y - bitterness of beer (mm of graphical scale); KH - taster's code

The course of bitterness changes during the repeated ingestion depended very much on the assessor and on the analyzed sample; the sample in Fig. 1 concerns the dependence on the assessor, and that in Fig. 2 the dependence on the type of beer. On an average, the intensity of bitterness increases at the beginning which was expected because of gradual saturation of bitter taste receptors. The observed values did not, however, approach a maximum limiting value as would correspond to the theory of taste percepts (B e i d l e r , 1954), but after reaching the maximum, they slowly decreased again, obviously due to gradual adaptation (loss of sensitivity) of the respective taste receptors. The adaptation is especially strong in the case of intensive percepts (B a r y l k o - P i k i e l n a , 1975) such as beer bitterness. Our results show that the maximum bitterness is attained at the fifth ingestion when the accuracy reaches its optimum (the minimum relative standard deviation). Therefore, we consider it as best advantageous method to evaluate the bitterness of a beer sample not after the first ingestion (when the relative standard deviation reaches



2. Relation of the bitterness determined by repeated ingestions of various types of beer by the taster K-32

X - number of repeated ingestions; Y - beer bitterness (mm of graphic scale)

its maximum), but only after the fifth ingestion. It is true that a linear relation exists between the two values ($H_5 = 0.487 \times H_1 + 35.895$; $r = 0.544$; $N = 242$; $p = 0.95$) but the correlation is not very close so that the evaluation of the maximum bitterness (after the fifth ingestion) from the bitterness after the first ingestion is not very reliable. It must be admitted, however, that five ingestions (i. e. about 150 ml) are not very convenient when several samples have to be assessed.

III. Effect of the taster on the results, interval of values and accuracy of sensory evaluation of bitterness at repeated ingestion of beer

Characteristics investigated	Experimental interval of results
Average number of ingestions	7.0 - 12.0
Average maximum bitterness [mm]	43.0 - 81.5
RSD* [%]	6.3 - 33.9
Average number of ingestion necessary to attain the maximum bitterness	2.0 - 10.5
RSD* [%]	14.3 - 68.9

* - relative standard deviation

The influence of the assessor on the results of bitterness evaluation is evident from Table III which demonstrates that differences between personal opinions of individual assessors are the main reason of a higher variance of results. It is not only due to differences in the determination of the absolute maximum bitterness but especially to the whole development of bitterness during subsequent ingestions; some tasters attain maximum bitterness very rapidly while others only at the end of degustation. Since both the maximum bitterness and the number of ingestions necessary should vary in wide intervals (Table III), the results were examined by the Dixon test (Olehl et al., 1982). Nevertheless, even the extreme values were not qualified as gross errors ($p = 0.95$) in a single case. In spite of this conclusion, we tried to evaluate the results after eliminating the extreme values: In each case, a set of 25 extremely low values and a set of 25 extremely high values (i. e. about 10 % of the total of 242 results). The same calculation was then made for this reduced set of data but the statistical evaluation showed no significant difference from the whole set of samples.

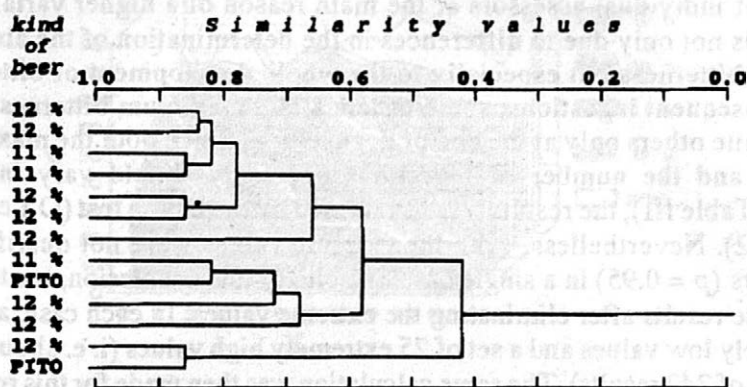
The cluster analysis, used for the description of inner attributes of all 242 samples, resulted in the separation of the data into two clusters (133 and 109 samples respectively), but no relation was found to the type of beer, number of ingestions or to the assessor. The cluster analysis was then applied for the description of inner relations of such samples which were evaluated by the same assessor (due to practical reasons, such calculations were affected only when the assessors evaluated more than 10 samples; an example of such a dendrogram is given in Fig. 3). In the latter case, the assessors may be divided into two groups:

1° the group where individual beer samples tasted by the assessor cannot be divided into two basic clusters at least one of which would contain more than 20 % of the samples; the assessor thus perceives the beer samples tested continuously from a few very similar to those entirely different (the dendrogram in Fig. 3 is shown as an example);

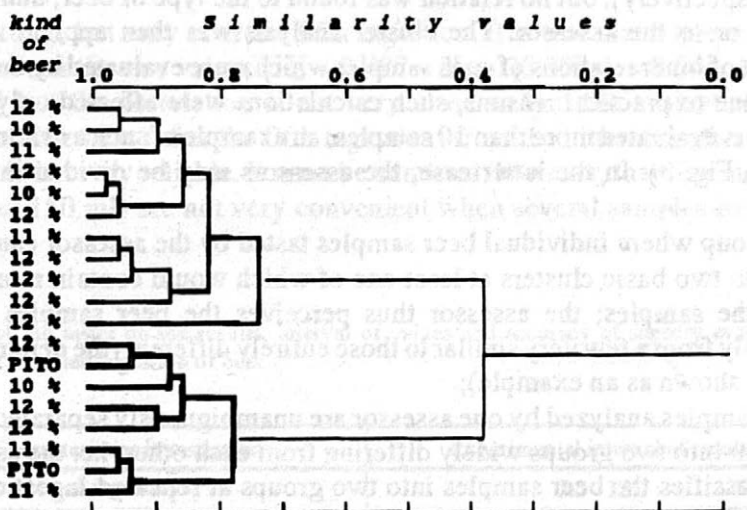
2° beer samples analyzed by one assessor are unambiguously separated in the dendrogram into two groups widely differing from each other, i.e. the assessor actually classifies the beer samples into two groups at repeated ingestion (the example in Fig. 4).

Also these cases, failed to exhibit any relations between the type of beer and the number of ingestions.

The total set of data was also tested by the method of the k -th nearest neighbour and by the principal component analysis. Even in this statistical evaluation, no tendency was found towards the formation of groups regarding the type of beer



3. Dendrogram based on the determination of beer bitterness after repeated ingestions (13 samples analyzed by the taster KH-19 where the samples were not associated into groups in pronounced degree)



4. Dendrogram based on the determination of beer bitterness after repeated ingestions (19 samples analyzed by the taster KH-12 where the samples were classified into two pronounced groups - distinguished by a single and a double line)

and the assessor. In all the cases tested, the development coefficients of the first main component were the highest at the fourth to sixth ingestions which shows that the maximum bitterness of the beer samples tested lies in this interval.

References

- BARYLKO-PIKIELNA, N.: Zarys analizy sensorycznej żywności. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 1975.
- BEIDLER, L. M.: A theory of taste stimulation. *J. gen. Physiol.*, 38, 1954 : 133-139.
- BELITZ, H.-D. - WIESER, H.: Bitter compounds: Occurrence and structure-activity relationships. *Food Revs. int.*, 1, 1985 : 271-354.
- BRIGGS, D. E. - HOUGH, J. S. - STEVENS, R. - YOUNG, T. W.: Malting and brewing science. Volume II, 2nd Edition, London, Chapman and Hall 1981.
- FORSTER, A. - BECK, B.: Hopfen und Hopfenpellets: Über den Einfluss des Wassergehalts auf deren Lagerverhalten. *Brauwelt*, 124, 1984 : 1524-1527.
- FORSTER, A. - BECK, B. - ANDEREGG, P. - PFENNINGER, H.: Untersuchungen an Hopfenbitterstoffen in Bier mittels HPLC während verschiedener Alterungsbedingungen. *Msch. Brauwissensch.*, 41, 1988 : 236-243.
- GASSIOT-MATAS, M. - DÍAZ-MAROT, A. - SALA-FORTUNY, H. - VALLMAYOR-PRAT, A.: Study of the evolution through time of the iso-alpha acids in stored beer. *Afinidad*, 43, 1986 : 161-165.
- GUINARD, J. X. - PANGBORN, R. M. - LEWIS, M. J.: Effect of repeated ingestion on temporal perception of bitterness in beer. *J. amer. Soc. brew. Chem.*, 44, 1986 : 28-32.
- KOLBACH, P. - SCHILFARTH, H.: *Msch. Brauerei, wiss. Beilage*, 1, 1955 : 3-10.
- KOVALSKI, B. R. - BENDER, C. F.: *J. amer. chem. Soc.*, 94, 1972 : 5632.
- NARZISS, L. - SCHELLER, L.: Über die Bitterstoffzusammensetzung von Hopfen und Hopfenprodukten und ihre Veränderung beim Brauprozess, 2. Über die Zusammensetzung der Bitterstoffe in verschiedenen Hopfen und Hopfenprodukten. *Brauwissensch.*, 38, 1985 : 4-12.
- NEUMANN, L.: Evaluation of beer. In: KOCH, J. (Ed.): *Getränkebeurteilung*. Stuttgart, Ulmer 1986 : 365-397.
- OLEHLA, M. - VĚCHET, V. - OLEHLA, J.: Řešení úloh matematické statistiky ve Fortranu. Praha, NADAS 1982.
- SCHELLER, L.: Die Bittersäuren des Hopfens. *Weihenstephaner*, 53, 1985 : 108-113.
- VARMUZA, K.: Pattern recognition in chemistry. Berlin, Springer Verlag 1980 : 62-64.
- VERZELE, M. - ANTEUNIS, M.: Isohumulones. *J. Inst. Brew.*, 71, 1965 : 232-239.
- WEYH, H.: Über den Einfluss des Lebensalters und Geschlechts von Prüfpersonen auf das Ergebnis von Geschmacksproben. *Brauwissensch.*, 31, 1978 : 121-128.
- WEYH, H.: Möglichkeiten und Grenzen von Sinnesprüfungen. 2. Teil. *Brauwelt*, 125, 1985 : 982-984, 989-990, 992-993, 996-1000.
- WEYH, H.: Konstanz der Bierbittere. *Brauwelt*, 130, 1990 : 2179-2188.
- Analytica EBC*, 3rd Edition. Amsterdam, Elsevier 1977.
- ČSN 56635. Pivo. 1982.
- ISO 41231. Sensory analysis - Grading of food products by methods using scale categories. Geneva, International Organization for Standardization 1978, Revised 1985.
- ISO 6658. Sensory analysis - Methodology - General guidance. Geneva, International Organization for Standardization 1985.

ISO 8586. Sensory analysis - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors - selected assessors. Geneva, International Organization for Standardization 1989.

ISO 8589. Sensory analysis - General guidance for the design of test rooms. Geneva, International Organization for Standardization 1988.

Received for publication April 2, 1991

*F. Strejček, J. Čepička, J. Pokorný, M. Nováková
(Vysoká škola chemicko-technologická, Praha)*

Změny senzorické hořkosti piva při opakovaném napití

Soubor 44 vzorků piv, vyrobených v České republice, byl hodnocen skupinou 43 školených a zkušených hodnotitelů. Intenzita hořké chuti byla stanovena s použitím nestrukturovaných grafických stupnic. Byla zjištěna závislost intenzity hořké chuti na počtu po sobě následujících napití a maxima intenzity hořkosti se v průměru dosáhlo po 5. napití, po němž byla také hodnota rozptylu výsledků nejnižší. Při dalším ochutnávání se již projevila adaptace chuťových receptorů. Závislost hořkosti po pátém a po prvním napití (hodnota rozptylu největší) měla nízký korelační koeficient. Vývoj hořkosti během opakovaného napití i absolutní hodnoty hořkosti vykazovaly značnou variabilitu, takže nebyla zjištěna závislost tohoto průběhu na druhu piva nebo na osobě hodnotitele.

pivo; senzorická hořkost; opakované napití; multivariátní analýza; shluková analýza

HODNOCENÍ ZRÁNÍ A SENZORICKÉ JAKOSTI SÝRU S PLÍSNÍ NA POVRCHU

Šárka PAVLÍKOVÁ, Pavel BŘEZINA, Ivana KORBOVÁ, Pavel RAUCH

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie mléka a tuků,
Technická 5, 166 28 Praha 6

Byla porovnávána technologie zrání sýrů camembertského typu s plísní na povrchu Hermelín ve dvou výrobních závodech se zaměřením na sledování změn bílkovin a senzorickou kvalitu sýrů. Během zrání a skladování byly sledovány fyzikálně-chemické parametry sýrů (obsah sušiny, obsah NaCl, aktivní a titrační kyselost). Změny bílkovin byly hodnoceny podle obsahu dusíku rozpustného při pH 4,6, podle obsahu a zastoupení volných aminokyselin a elektroforézou na škrobovém gelu. Sensorické hodnocení bylo prováděno pomocí hedonického testu a metodou intenzitního profilu. Technologické parametry výroby sýrů značně ovlivňují jejich výslednou kvalitu. Vyšší prokysání syřeniny vede ke zpomalení proteolýzy během zrání sýrů a vytváření tvarohového jádra sýrů.

plísňové sýry; zrání sýrů; proteolýza; senzorická jakost

Zrání sýrů je složitý proces, při kterém probíhá řada biochemických, chemických a fyzikálních změn. Za jeden z nejdůležitějších pochodů je považována proteolýza mléčných bílkovin, která významně ovlivňuje výslednou kvalitu sýra.

V případě plísňových sýrů typu Camembert probíhá v důsledku biochemické aktivity plísně *Penicillium camemberti* rozsáhlá proteolýza, při které jsou mléčné bílkoviny rozkládány na peptidy až volné aminokyseliny (G r i p o n , 1987). Na tomto ději se však v menší míře podílí i řada dalších enzymů: nativní proteasy mléka, proteasy mikroorganismů kyselých kultur, syřidlové enzymy a proteasy kontaminující mikroflóry (V i s s e r , 1981; F o x , 1989). Zrání camembertských sýrů a faktory, které ho ovlivňují, jsou předmětem řady studií (V a s s a l et al., 1986; D o l e ž á l e k et al., 1978; H y l m a r o v á , 1976).

Cílem této práce bylo porovnání technologie zrání sýrů s plísní na povrchu Hermelín ve dvou výrobních závodech (Sedlčany, s. p. Povltavské mlékárny a Přibyslav, s. p. PMV Hradec Králové) z hlediska analytického a senzorického s důrazem na sledování změn bílkovin během zrání.

MATERIÁL a METODY

Sýry vyráběné podle Směrných technologických postupů "Sýr s bílou plísní na povrchu Hermelín" byly odebírány ve zracím sklepe (16 °C, rel. vlhkost 80 %) 1., 6. a 11. den po zäsýření. Poté byly uskladněny v lednici při 9,5 °C a sledovány 16., 22. a 26. den od zäsýření. Sýry byly analyzovány ve dvou vrstvách: povrchovou vrstvu tvořila část seříznutá z obou stran o síle 6 mm a mezikruží vzniklé skrojením 10mm vrstvy po obvodu sýra. Zbytek byl považován za středovou část. Pro analýzu byly vždy čtyři sýry rozstrouhány a homogenizovány. Všechny výsledky uváděné v práci jsou průměrné hodnoty analýz sýrů vyrobených ve dvou různých výrobcích v každém závodě.

Titrační kyselost sýrů byla stanovena podle metody Soxhlet-Henkela (Č e r n á , C v a k ; 1987). Aktivní kyselost byla měřena povrchovou elektrodou digitálním pH-metrem 2111/1 Radelkis. Sušina byla stanovena sušením při 104 °C do konstantní hmotnosti za použití písku (Č e r n á , C v a k , 1987), obsah chloridu sodného metodou podle Erbacha (ČSN 57 0107).

Stanovení dusíku: Celkový obsah dusíku byl stanoven Kjeldahlovou metodou na přístroji Kjeltac Auto Plus 1030 Analyzer (Manual Kjeltac Auto Analyzer). Obsah dusíku rozpustného při pH 4,6 byl stanoven podle metody, kterou popsali O ' K e e f f e et al. (1976). pH vzorku bylo po odstranění tuku upraveno 1 mol/l HCl a rozpustný dusík byl stanoven na přístroji Kjeltac Analyzer. Celkový obsah a zastoupení volných aminokyselin byl zjišťován na automatickém analyzátoru aminokyselin T 339 Mikrotechna za použití norleucinu jako vnitřního standardu po předchozím vysrážení peptidů a bílkovin 5% (hm.) kyselinou sulfosalicylovou (R e i t e r et al., 1969).

Elektroforéza na škrobovém gelu byla prováděna v přítomnosti močoviny (8 mol/l) a 2-merkapt ethanolu (Č e r n á , C v a k , 1987) v borátovém pufru (pH 8,6).

Senzorické hodnocení probíhalo za podmínek normy ON 56 0110. K hodnocení byly předkládány porce sýra o rozměrech 10 x 10 x 10 mm označené čtyřmístným číselným kódem. Jako chuťový neutralizátor byla použita voda. Soubor hodnotitelů tvořilo 10 mužů a 15 žen (věk 22 až 35 let) se schopnostmi k senzorickému hodnocení, které byly předem ověřeny podle uvedené normy. Hodnocení bylo prováděno hedonickým testem. Výsledky byly vyjadřovány graficky pomocí jedenáctibodové stupnice na úseče a vyhodnoceny jako celistvá hodnota aritmetického průměru. Statistická významnost rozdílu mezi dvěma vzorky byla zjištěna Wilcoxonovým pořadovým testem (E c k s c h l a g e r et al., 1980). Senzorický profil byl připraven ve shodě

s mezinárodními normami ISO 6564 a ISO 4121. Byly hodnoceny chutě: sýrová, tvarohovitá, nasládlá, žampionová, slaná, nakyslá, hořká, palčivá a zatuchlá. Intenzita chuti byla vyjádřena graficky na nestrukturované úsečce a výsledky zpracovány jako aritmetické průměry. Korelační závislosti mezi výsledky testu intenzitního profilu a analytickými výsledky byly hodnoceny pomocí metody dvou regresních rovnic (Eckshlager et al., 1980).

VÝSLEDKY a DISKUSE

V tab. I jsou shrnuty základní technologické parametry výroby v závodech Sedlčany (pokus I) a Příbyslav (pokus II). Vyšší teplota sýrárny a solné lázně v závodě Příbyslav (pokus II) měla za následek výraznější prokysání sýrů při výrobě, jak je patrné z hodnot titrační kyselosti v průběhu výroby sýrového zrna (tab. II). Rozdíl aktivní kyselosti u sýrů před solením činil mezi výrobnami asi 0,5.

I. Fyzikální podmínky výroby sýrového zrna v pokusných výrobních I a II - Physical conditions of curd making in experimental cheese-making plants I and II

	Pokus ¹ I	Pokus ¹ II
Teplota sýrárny ² (°C)	18-21	20-23
Teplota solné lázně ³ (°C)	20-21	24-26
Hustota solné lázně ⁴ (kg.m ⁻³)	1160-1170	1125-1135
Kyselost solné lázně ⁵ (podle SH)	12,0-12,8	18,4-18,6

¹trial; ²cheese-making plant temperature; ³brine bath temperature; ⁴brine bath density; ⁵brine bath acidity

V tab. III jsou shrnuty hodnoty obsahu sušiny a NaCl během zrání a skladování sýrů. Absolutní hodnoty obsahu NaCl (%) se pohybovaly v rozmezí 2 až 3,6 % a odpovídaly ČSN 57 1210. Jak je patrné z tab. I a III, hustota a kyselost solné lázně zřejmě značně ovlivnily výslednou sušinu a obsah NaCl v sýrech. Vyšší koncentrací a nižší kyselostí solné lázně v závodě Sedlčany (pokus I) lze vysvětlit vyšší obsah NaCl a nižší obsah sušiny sýra. Obsah sušiny ve středu sýra měl v obou výrobních vzrůstající tendenci. Zvláště významné je toto zvýšení v případě závodu Příbyslav (pokus II) ze 46,1 na 48,3 %. Na povrchu sýrů v prvních 12 až 16 dnech obsah sušiny vzrůstal, pak začal klesat. Podobný průběh popisují i Le Graet et al. (1983), kteří uvádějí, že migrace vody ze středu na povrch sýra je způsobena migrací hydratovaných iontů, zvýšením hydratace bílkovin jako výsledku zvýšení

pH a absorpci vody plísní *Penicillium* použitou v technologii. Zvýšení obsahu NaCl (% suš.) ve středu sýra je důsledkem difuze soli (Martín-Hernández, Juárez, 1988), která přechází do místa s vyšším obsahem vody.

V průběhu výroby sýrového zrna se snížila aktivní kyselost, hlavně v důsledku činnosti zákysových bakterií, z 6,62 na 5,46 v závodě Sedlčany (pokus I), resp. z 6,61 na 5,01 v závodě Příbyslav (pokus II). V průběhu zrání a skladování sýrů se pH výrazně zvyšovalo zvláště na povrchu sýrů, což je způsobeno aktivitou plísně, která metabolizuje kyselinu mléčnou a rozkládá bílkoviny za vzniku produktů, které zvyšují pH. Tyto změny pH byly zaznamenány i jinými autory (Trieu-Cuot, Gripon, 1982). Jak je patrné z obr. 1 byly hodnoty pH v pokusu I značně vyšší v průběhu celého sledování jak na povrchu, tak i ve středu sýra. Na konci skladování dosáhly hodnoty pH 6,85 ve středu a 7,80 na povrchu proti 6,21, resp. 6,86 v pokusu II. Tento rozdíl byl způsoben výraznějším prokysáním sýrů při pokusu II. Statistickým zpracováním byla zjištěna lineární korelační závislost ($r = 0,63$) mezi hodnotou pH povrchové a středové části sýra.

II. Změny titrační kyselosti v průběhu výroby sýrového zrna v pokusných výrobcích I a II (dle SH)
- Changes in titratable acidity in the process of curd making in experimental cheese-making plants I and II (SH degrees)

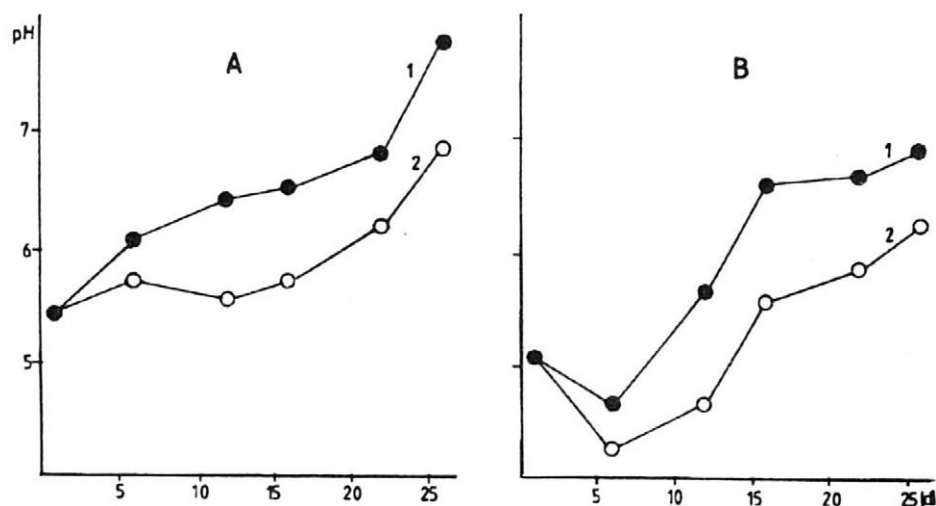
	Pokus ¹ I		Pokus II	
	Ia	Ib	IIa	IIb
Sýrové mléko ²	6,4	6,4	6,5	6,5
Mléko po 1 dnu předezení ³	7,4	7,0	6,7	6,6
Mléko na vaně ⁴	8,3	9,1	9,2	9,2
Sýrovátka ⁵	5,1	6,2	9,8	7,2
Zrno z odkapního pásu ⁶	19,0	17,0	29,5	16,0
Sýr po naformování ⁷	21,0	19,0	35,0	31,5
Sýr po 1. obracení ⁸	30,0	25,0	35,0	31,5
Sýr po 2. obracení ⁹	58,0	44,0	59,0	56,0
Sýr po 3. obracení ¹⁰	-	-	74,0	79,0
Sýr před solením ¹¹	62,5	67,0	77,0	82,5

a, b = 1., resp. 2. výroba v pokusu - 1st, or 2nd plant in trial
¹trial; ²raw milk; ³milk after one-day pre-ripening; ⁴milk in cheese vat; ⁵whey; ⁶curd from draining belt; ⁷cheese after moulding; ⁸cheese after first turning; ⁹cheese after second turning; ¹⁰cheese after third turning; ¹¹cheese before salting

III. Změny obsahu sušiny a NaCl ve středové a povrchové vrstvě sýrů v pokusných výrobcích I a II v průběhu zrání (0 - 11 dní) a skladování (11 - 26 dní) - Changes in solid and NaCl contents in the middle and surface layer of cheeses in experimental cheese-making plants in the process of ripening (0 - 11 days) and during storage (11 - 26 days)

Dny od zasýření ¹	6	11	16	22	26
Pokus ² I					
Sušina ³ [%] - střed ⁴	45,05	44,03	44,33	44,92	44,96
- povrch ⁵	45,05	47,52	47,71	45,59	44,03
NaCl [% suš.] - střed	5,46	5,81	5,77	6,58	6,23
- povrch	4,96	5,08	5,38	6,28	7,02
Pokus II					
Sušina [%] - střed	46,05	47,12	47,29	48,60	48,33
- povrch	46,02	49,04	48,11	49,40	48,08
NaCl [% suš.] - střed	3,74	4,32	4,58	4,61	5,09
- povrch	4,02	4,50	4,63	4,67	5,30

¹ days from the start of renneting; ² trial; ³ solids; ⁴ middle; ⁵ surface



1. Změny pH sýrů během zrání (1 až 11 dní, 16 °C) a skladování sýrů (11 až 26 dní, 9,5 °C) - Changes in the pH values of cheeses in the process of ripening (0 to 11 days, 16 °C) and during cheese storage (11 to 26 days, 9.5 °C)

Přítí pro obr. 1 až 3 - Holds for Fig. 1 to 3

1 = povrch sýra - cheese surface; 2 = střed sýra - cheese centre

IV. Obsah jednotlivých volných aminokyselin na počátku zrání na konci skladovací doby sýrů v pokusných výrobcích I a II (mg na 100 g sýra) - The free amino-acid content of on beginning of ripening and on the end of storage (mg per 100 g of cheese)

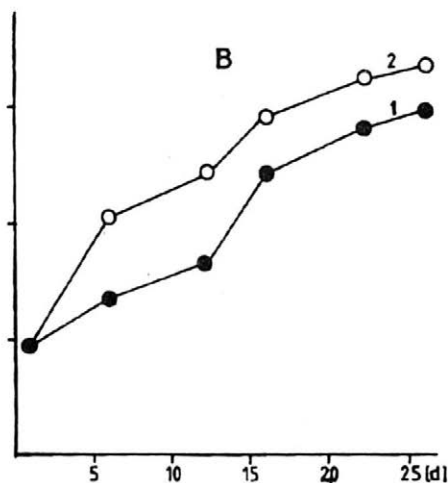
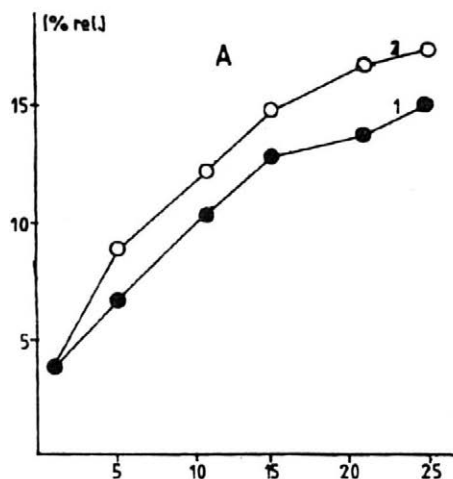
Aminokyselina ¹	Pokus ² I				Pokus II			
	S1	P1	S26	P26	S1	P1	S26	P26
Asp	4,7	4,3	13,1	24,7	6,0	5,4	11,7	16,7
Thr	0,8	0,9	7,3	5,9	1,4	0,8	3,8	4,6
Ser	2,8	3,4	22,4	21,6	2,4	1,7	7,6	16,9
Glu	14,4	15,0	49,2	55,2	10,0	9,3	30,5	30,9
Pro	7,5	8,9	15,2	26,5	1,2	2,3	14,1	23,1
Cys	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gly	0,2	0,3	4,5	6,8	0,3	0,2	2,4	3,8
Ala	1,2	1,5	6,4	12,4	1,8	1,7	4,0	8,2
Val	2,0	2,2	19,4	22,8	3,1	2,8	10,8	12,8
Met	1,7	2,1	11,1	12,7	0,3	0,7	8,8	9,5
Ile	1,2	1,5	10,1	14,4	1,1	0,6	6,7	9,4
Leu	4,5	5,2	46,3	45,8	5,3	4,4	23,1	23,9
Tyr	11,7	14,7	30,7	9,6	10,0	13,5	27,1	23,3
Phe	7,2	9,0	46,9	36,8	11,1	9,7	34,8	26,1
His	8,2	8,5	32,0	26,5	6,4	7,1	27,5	22,5
Orn	5,5	5,1	21,4	15,3	3,1	2,6	12,4	10,5
Trp	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lys	7,3	6,7	24,9	36,2	4,7	4,5	14,4	19,5
Arg	1,7	1,8	4,0	6,6	1,5	1,7	5,6	6,0

S1, S26 = střed sýra 1., resp. 26. den po výrobě - cheese centre on the 1st, or 26th, day since its making

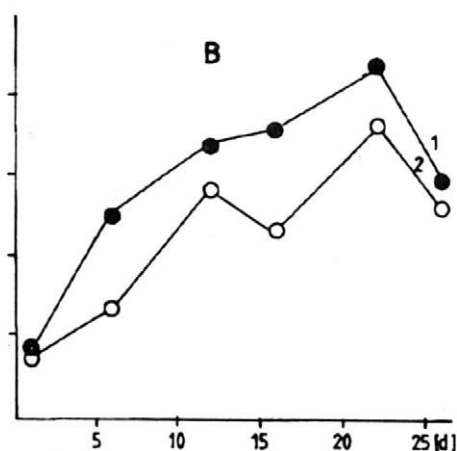
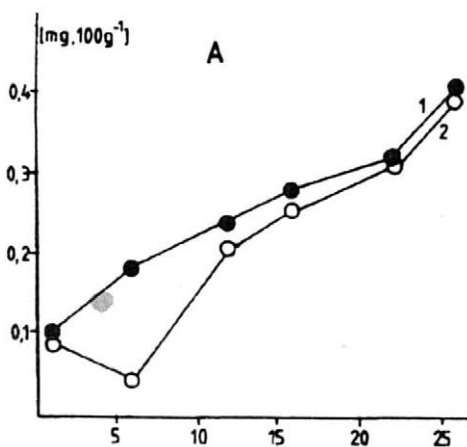
P1, P26 = povrch sýra 1., resp. 26. den po výrobě - cheese surface on the 1st, or 26th, day since its making

¹amino acid; ²trial

Hodnoty celkového obsahu dusíku vyjádřené v procentech sušiny se během sledování pohybovaly v případě středové části sýra v rozmezí $7,38 \pm 0,36$ % suš., v případě povrchové části $7,27 \pm 0,52$ % suš. v pokusu I, v pokusu II to bylo $7,44 \pm 0,22$ % suš., resp. $7,24 \pm 0,13$ % suš. Nižší hodnoty na povrchu sýra jsou zřejmě způsobeny většími změnami bílkovinné části sýra. Na obr. 2 je zachycen průběh procentuálního zastoupení dusíku rozpustného při pH 4,6 k celkovému obsahu dusíku. Je patrné, že se jeho obsah zvýšil v obou případech asi třikrát.



2. Změny obsahu dusíku rozpustného při pH 4,6 vyjádřeného v relativních procentech k celkovému obsahu dusíku během zrání (0 až 11 dní, 16 °C) a skladování (11 až 26 dní, 9,5 °C) - Changes in the content of pH 4.6-soluble nitrogen, expressed as relative percent of the total nitrogen during ripening (0 to 11 days, 16 °C) and during storage (11 to 26 days, 9.5 °C)



3. Změny celkového obsahu volných aminokyselin během zrání (0 až 11 dní, 16 °C) a skladování sýrů (11 až 26 dní, 16 °C) - Changes in the total contents of free amino-acids in the process of ripening (0 to 11 days, 16 °C) and during cheese storage (11 to 26 days, 9.5 °C)

V případě pokusu II je zřejmý výrazný rozdíl této hodnoty ve středové a povrchové části sýra. I když hodnoty obsahu rozpustného dusíku byly v sýrech při pokusu II vysoké, bylo u těchto sýrů v průběhu celého zrání viditelné

neprozrádlé tvarohové jádro, které zmizelo až po skladovací době (25 dní od zasyření). Naopak sýry z pokusu I zrály poměrně rovnoměrně v celé hmotě sýra. Tato skutečnost úzce souvisí také s vývojem pH, jak bylo uvedeno dříve. Nižší pH uvnitř sýrů zamezuje rozpuštění kaseinu a nenapomáhá změnám textury sýra (N o o m e n , 1983).

V průběhu zrání a skladování sýrů byl sledován také obsah jednotlivých volných aminokyselin. Jejich celkový obsah je zachycen na obr. 3. V tab. IV je porovnán obsah jednotlivých aminokyselin na počátku zrání a na konci skladovací doby. Je zřejmé, že zatímco 1. den zrání není výrazný rozdíl mezi středem a povrchem sýra, tak 26. den po výrobě je zastoupení některých aminokyselin (Glu, Pro, Ala, Lys) na povrchu značně vyšší. Obsah některých aminokyselin (Ala, Val, Ile, Leu) je až desetkrát vyšší než na počátku zrání. Zajímavá je skutečnost, že na konci skladovací doby je v obou pokusech obsah aminokyselin Tyr, Phe, His, Orn na povrchu sýrů menší než ve středu. Stejný rozdíl byl pozorován v průběhu celého zrání a skladování sýrů.

Pro studium rozkladu kaseinových frakcí byla použita elektroforéza na škrobovém gelu. V průběhu výroby sýrového zrna, byl kromě para- κ -kaseinu identifikován i produkt α_{s1} -I, který vzniká degradací α_{s1} -kaseinu účinkem syřidlového preparátu (v tomto případě Fromase) a zákysových mikroorganismů (F o x , 1981). V obou pokusech byla frakce α_{s1} -kaseinu štěpena jak na povrchu, tak i ve středu sýra v průběhu celého zrácího procesu. Frakce byla viditelně hydrolyzována pouze na povrchu, a to asi až po 16 dnech zrání. Tento poznatek je v souladu s tvrzením, které uvedli L e n o i r a A u b e r g e r (1982), že enzymy *Penicillium camemberti* hydrolyzují lépe α_{s1} -kasein než β - a κ -kasein. Také M a r t í n - H e r n á n d e z , J u á r e z (1988) objevili degradační produkty β -kaseinu až na konci zrání. Hydrolýza β -kaseinu může být způsobena i činností plasminu, který se aktivuje zvýšením pH povrchové vrstvy sýra (T r i e u - C u o t , G r i p o n , 1982).

Senzorickým hodnocením sýrů a následným statistickým zpracováním výsledků hedonického posouzení byly nalezeny statisticky významné rozdíly v chutnosti sýrů. Sýry vyrobené v závodě Sedlčany (pokus I) byly celkově chutnější (sýrová hmota rovnoměrněji prozrála). Při porovnání výsledků senzorického hodnocení sýrů pomocí intenzitních profilů chuti byla vždy zjištěna u sýrů stejné zralosti z pokusu I převaha sýrové, nasládlé a žampionové chuti a u sýrů z pokusu II tvarohové a slabě hořké chuti. Ostatní sledované chutě byly na stejné úrovni. Zpracováním korelačních závislostí senzorické analýzy a fyzikálně-chemických parametrů sýrů byl zjištěn lineární korelační koeficient $r = 0,45$ mezi pH povrchu a tvarohovou chutí, $r = 0,76$ mezi pH středu sýra a tvarohovou chutí.

Pomalejší prozrávání sýrů ze závodu Příbyslav (pokus II) vede však k lepší skladovatelnosti těchto sýrů. Doba minimální trvanlivosti sýrů Hermelín je 16 dnů od balení sýrů. Tento interval se však může lišit mezi jednotlivými sýry až o tři dny, neboť termín balení, a tím i doba zrání ve zracích sklepích, kolísá podle provozních podmínek mezi 9. až 11. dnem od zasýření. Obchod pak může dobu trvanlivosti sýrů prodloužit ještě maximálně o jednu třetinu (Věstník ministerstva obchodu, 1987). Na konci sledovaného období byly sýry ze závodu Sedlčany již značně ztekucené a jejich další skladování by nebylo možné.

Z uvedených výsledků vyplývá, že výsledná kvalita a chutnost sýrů závisí nejen na vlastních podmínkách zrání, ale také na technologických parametrech výroby sýrového zrna. Z tohoto pohledu bude v následujícím období zaměřeno sledování na vliv těchto parametrů, zvláště vlastního prokysání zrna, na celkové zrání sýrů s plísní na povrchu.

Literatura

- ČERNÁ, E. - CVAK, Z.: Analytické metody pro mléko a mlékárenské výrobky. díl I. Praha, STI potrav. Prům. 1987.
- DOLEŽÁLEK, J. - HLADÍK, J. - BŘEZINA, P. - KONRÁDOVÁ, B.: Influence des pressures microbiennes sur la maturation et la qualité du Camembert. In: XX. Int. Dairy Congr., Brief Com., Paris 1978, s. 496.
- ECKSCHLAGER, K. - HORSÁK, I. - KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1980.
- FOX, P. F.: Proteinases in dairy technology. Neth. Milk Dairy J., 35, 1981, s. 233-253.
- FOX, P. F.: Proteolysis during cheese manufacture and ripening. J. Dairy Sci., 72, 1989, s. 1379-1400.
- GRIPON, J. C.: Mould-ripened cheeses In: FOX, P. F.: Cheese: chemistry, physics and microbiology. Vol. 2., London, Elsevier 1987, s. 121-150.
- HYLMAROVÁ, E.: Vliv *Streptococcus lactis* a *Streptococcus cremoris* na zrání a jakost camembertu. [Diplomová práce.] Praha, 1976. - VŠCHT.
- Le GRAET, Y. - LEPIENNE, A. - BRULL, G. - DUCRUET, P. L Migration du calcium et des phosphates inorganiques dans les fromages a pate molle de type Camembert au cours de l'affinage. Lait, 63, 1983, s. 317-322.
- LENOIR, J. - AUBERGER, A.: Effect of *Penicillium caseicolum* proteases on α_{s1} , β and κ -caseins. In: XXI. Int. Dairy Congr., Brief Com., Vol. I, Moscow, 1982, s. 335-336.
- MARTÍN-HERNÁNDEZ, M. C. - JUÁREZ, M.: A ripening and storage study of soft goat cheese with *Penicillium candidum* on the surface. Food Chem., 30, 1988, s. 191-203.
- NOOMEN, A.: The role of the surface flora in the softening of cheeses with a low initial pH. Neth. Milk Dairy J., 37, 1983, s. 229-232.
- O'KEEFFE, R. B. - FOX, P. F. - DALY, C.: Contribution of rennet and starter proteases to proteolysis in Cheddar cheese. J. Dairy Res., 43, 1976, s. 97-107.
- REITER, B. - SOROKIN, Y. - PICKERING, A. - HALL, A. J.: Hydrolysis of fat and protein in small cheeses made under aseptic conditions. J. Dairy Res., 36, 1969, s. 65-76.

- TRIEU-CUOT, P. - GRIPON, J. C.: A study of proteolysis during Camembert cheese ripening using isoelectric focusing and two-dimensional electrophoresis. *J. Dairy Res.*, 49, 1982, s. 501-510.
- VASSAL, L. - MONNET, V. - LE BARS, D. - ROUX, C. - GRIPON, J. C.: Relation entre le pH, la composition chimique et la texture des fromages de type Camembert. *Lait*, 66, 1986, s. 341-351.
- VISSER, S.: Proteolytic enzymes and their action on milk proteins. A review. *Neth. Milk Dairy J.*, 35, 1981, s. 65-88.
- ČSN 57 0107: Metody zkoušení přírodních a tavených sýrů. 1982.
- ČSN 57 1210: Sýr s bílou plísň na povrchu. 1986 (změna 1988, 1989).
- ISO 4121: Sensory analysis - Methodology - Grading of food products by methods using scales and categories. Geneva, International Organization for Standardization, 1985.
- ISO 6564: Sensory analysis - Methodology - Flavour profile methods. Geneva, International Organization for Standardization, 1985.
- ON 560110: Senzorické zkoušení potravinářských výrobků (základní metody). 1965 (změna 1979).
- Manual Kjeltac Auto 1030 Analyzer, Švédsko.
- Věstník ministerstva obchodu, č. 5, vydán 24. 3. 1987.
- Směrné technologické postupy, Praha, Mlékárenský průmysl koncern.

Došlo dne 18.3.1991

Š. Pavlíková, P. Březina, I. Korbová, P. Rauch
(Institute of Chemical Technology, Praha, Czechoslovakia)

Evaluation of ripening and sensory quality of cheeses with surface mould

In the present study, the technology of ripening of cheeses of Camembert type with surface mould, called Hermelín, was investigated in two cheese-making plants (trial I and II), in view of changes in proteins and sensory quality of cheese. The cheeses made pursuant to the Guideline Technological Procedures "Hermelín - cheese with white surface mould" were sampled for evaluation in a cheese cellar (16 °C, rel. humidity 80 %) on the first, sixth and eleventh day since cheese making. Then the cheese samples were stored in a refrigerator at 9.5 °C and examined on the 16th, 22nd and 26th day since their making when the minimum shelf life of cheeses expires. The cheeses were analyzed at two layers: rind and in the centre. Physical and chemical parameters of cheeses were investigated (solid content, NaCl, active and titratable acidity), along with changes in proteins which were evaluated according to the content of nitrogen soluble at pH 4.6 (O'Keefe et al., 1976), according to the free amino acid contents and score (Reiter et al., 1969) and to starch gel electrophoresis (Černá, Cvak, 1987). A hedonic test and intensity profile method were used for sensory evaluation (ISO 6564, ISO 4121). Basic technological production parameters of trial I and II are presented in Table I. The higher temperature of the cheese-making plant and brine bath used in trial II, given by

different climatic conditions, resulted in more rapid fermentation (Table II), which could be seen during the whole process of cheese ripening and storage (Fig. 1). At the beginning of ripening the value of active acidity was pH = 5.40 in trial I versus pH = 5.04 in trial II. At the end of storage the pH values made 6.85 in the centre and 7.80 on the rind in trial I, the respective values in trial II were 6.21 and 6.86. The linear coefficient of correlation between the pH value of the cheese surface and middle part was $r = 0.63$. The solids content in the cheese centre showed an increasing tendency in both trials (Table III). Sixteen days later, counted from cheese making, the solids content on the cheese surface began to decrease. A similar pattern is also described by Le G r a e t et al. (1983). The content of soluble nitrogen increased about three times in both cases in the course of observation. In trial II there is a great difference in this value for the surface and middle part of cheese (Fig. 2). Although the values of soluble nitrogen obtained in trial II are comparable to those in trial I, the latter cheeses had clearly visible unripened curdy cores.

The values of the total content of free amino acids (Fig. 3) point to a great difference between the cheese surface and centre as soon as on the fifth day since its making; in this way the great proteolytic activity of the fungus *Penicillium camemberti* is demonstrated and the mould on the cheese surface appears as soon as on the fourth day since its making. The content of some amino acids (Ala, Val, Ile, Leu) at the end of storage is as much as ten times higher than at the beginning of ripening (Table IV). Starch gel electrophoresis revealed that α_{s1} -casein was hydrolyzed both on the surface and in the centre of the cheese during the whole ripening process. β -fraction was hydrolyzed on the cheese surface in about 11 to 16 days of ripening. A sensory evaluation and subsequent statistical processing of the results of hedonic assessment revealed statistically significant differences in cheese taste. The cheeses made in trial I in general tasted better and they were ripening uniformly within the whole cheese matter. The linear correlation coefficients $r = 0.76$ were found for the pH value of cheese centre and curdy taste, and $r = 0.45$ for the pH value of cheese surface and curdy taste. It can be summarized in general that the initial more rapid fermentation of curd had great effects on the following process of ripening. It is probable that the lower pH value inside cheeses prevented casein solubility and did not stimulate changes in cheese texture; this is the reason why there were such differences in the cheeses produced in these cheese-making plants.

cheeses with surface mould; cheese ripening; proteolysis; sensory quality

Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA

EURO FOOD CHEM VI

Evropská obecně potravinářská sympozia, pravidelně pořádaná Pracovní skupinou potravinářské chemie (WPFC) Federace evropských chemických společností (FECS), jejímž členem je také ČSFR, měla své šesté pokračování ve dnech 22. až 26. 9. 1991 v Hamburku za účasti více než 700 potravinářských chemiků z celé Evropy. Euro Food Chem VI se tentokrát konalo pod názvem "Strategie řízení kvality potravin a analytické metody v Evropě". Název také odpovídal odborný program a zejména v plenárních přednáškách odrážel současné problémy spojené se změnami probíhajícími v Evropských společenstvích, které vyvolávají nutnost společného postupu při zajišťování kvality potravin.

Plenární přednášky zejména v úvodu sympozia byly věnovány obecným otázkám v oblastech: Kvalita potravin; Řízení výroby potravin ve vztahu ke kvalitě produkce; Kvalifikace kontrolních pracovníků; Požadavky na kontrolní laboratoře (akreditace, standardizace metod). Kromě obecných přednášek byla též prezentována sdělení týkající se konkrétních aspektů kvality potravin jako např. Regulace a analýzy reziduí veterinárních léčiv, Migrace z obalových materiálů, Automatizace rutinní kontroly v EC, použití robotů apod.

Těžiště konference spočívalo ve více než 140 vývěskových sděleních, která byla rozdělena do řady sekcí: 1. Surovin, zpracování potravin, použití aditiv, 2. Základní výzkum složek surovin a zpracovaných potravin, 3. Analytické metody potravinářského výzkumu a kontroly potravin, 4. Kontaminace potravin, analytické metody a výsledky a 5. Výživa.

Konference přinesla řadu poznatků, přispěla zejména v přípravě jednotných pravidel kontroly jakosti potravin v rámci EC. Pro pracovníky v různých oblastech byla zdrojem informací o současném stavu potravinářské vědy v jednotlivých oborech a o aktuálních problémech, které jsou v poslední době na evropských pracovištích řešeny. Z jednotlivých sekcí v oblasti technologie výroby např. stále zůstává aktuální použití klasických aditiv jako SO_2 a problémy s tím spojené, dosud rovněž neodezněla vlna zájmu o superkritickou extrakci, která byla předmětem sdělení. V oblasti základního potravinářského výzkumu bylo kromě obecných témat prezentováno několik prací zabývajících se neenzymovým hnědnutím. V oblasti analytiky převládaly vedle již zmíněných příspěvků k organizaci a systému kontroly potravin práce týkající se sledování autentičnosti potravinářských surovin a výrobků, tj. např. sledování aditivních látek, obsahu vajec ve vaječných výrobcích, oxidace tuků apod. Zajímavé byly aplikace mikrovlnného ohřevu při hydrolýze proteinů a stanovení prolinu. V sekci pokrývající potravinářské kontaminanty byly příspěvky vztahující se k "běžným" potravinářským kontaminantům, jako jsou PCB, PAH, těžké kovy, nitráty, mykotoxiny, biogenní aminy a řada příspěvků byla věnována problematice pesticidů. Zajímavé byly příspěvky na téma kontaminace potravin obalem ať již uvolňování acetaldehydu z PET obalu, nebo přehledný referát dr. C a s t l a z Norwiche o aktuálních problémech v této oblasti kontaminace potravin.

Součástí sympozia byla též rozsáhlá výstava světových výrobců analytických zařízení a německých vydavatelů odborné literatury.

Na sympoziu se v nezvykle široké míře prezentovali také zástupci našich pracovišť (potravinářských fakult VŠCHT v Praze, STU Bratislava a VÚP Bratislava), kteří vystoupili s osmi příspěvky.

Ing. Michal Voldřich, CSc.

STEROIDNÍ GLYKOALKALOIDY V ČERSTVÝCH A KONZERVOVANÝCH RAJČATECH

Michal VOLDŘICH, Stanislav ONDROUŠEK¹, Jaroslav DOBIÁŠ

Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

¹Konzervárny a lihovary, Vídeňská 1083, 140 00 Praha

Ke stanovení obsahu steroidních glykoalkaloidů v nezralých rajčatech byl použit obvyklý postup izolace extrakcí a srážením glykoalkaloidů alkalizací. Vlastní stanovení bylo prováděno kapalinovou chromatografií na Sepharonu NH₂ mobilní fází ethanol-acetonitril-0,005M dihydrogenfosfát draselný (3:2:1). V analyzovaných vzorcích rajčat byl nalezen pouze tomatin, v zelených rajčatech těsně po sklizni v koncentracích 50 až 80 mg/kg v čerstvých plodech, během skladování rajčat při 4 °C došlo během tří měsíců k poklesu téměř k nule. Ve výrobcích ze zelených rajčat bylo nalezeno 10 až 30 mg tomatinu na 1 kg, podle podílu rajčat ve výrobku, během skladování došlo k poklesu obsahu glykoalkaloidů zřejmě v důsledku hydrolyzy glykosidů. V práci jsou diskutovány hygienicko-toxikologické aspekty zpracování zelených rajčat.

zpracování rajčat; steroidní glykoalkaloidy; tomatin; solanin

Významnou skupinou přirozených toxických látek potravin jsou steroidní glykoalkaloidy. Hlavní pozornost v této oblasti je vzhledem k objemu produkce a spotřeby upřena na glykoalkaloidy brambor, ale významným zdrojem těchto látek mohou být také nezralá rajská jablka. Zelená rajčata nejsou ve světě běžnou konzervářskou surovinou, proto nebylo problematice alkaloidů rajčat dosud věnováno tolik výzkumných prací jako v případě brambor.

Zelené plody rajčat, ale i další části rostliny, obsahují -tomatin a solanin (pro používané neselektivní metody stanovení není v citovaných pracích blíže specifikován) (Morris, Lee, 1984; Kibler et al., 1985). Sledováním obsahu glykoalkaloidů v rajčatech se zabývalo několik autorů. Šimek a Horčín (1980) zjišťovali obsah solaninu a jeho změny během dozrávání sklizených zelených rajčat, podle výsledků spektrometrického stanovení se obsah solaninu v rajských jablkách pohyboval od 30 do 150 mg/kg v zelených a až po podlimitní koncentrace v červených plodech. Podobné výsledky uvádějí také Kibler et al. (1985), a to 20 až 50 mg solaninu na kg čerstvé hmotnosti. Kyzlík et al. (1981) našli v zelených rajčatech odrůdy Tanzimech těsně po sklizni 90 mg tomatinu na 1 kg v čerstvé hmotnosti (1040 mg/kg v sušině) a třikrát až čtyřikrát méně solaninu. Obsah glykoalkaloidů v rajčatech klesá

během dozrávání k nule. M í k o v á et al. (1984) pozorovali několik dnů po sklizni zelených plodů nárůst obsahu tomatinu téměř na dvojnásobek původní hodnoty, poté zpočátku strmý pokles přibližně na polovinu počáteční koncentrace a další velmi pozvolný úbytek. Mírný pokles obsah tomatinu byl popsán během zpracování rajčat a skladování výrobků (K i b l e r et al. 1985; K y z l i n k et al., 1981).

Toxicita glykoalkaloidů byla sledována opět zejména v souvislosti s glykoalkaloidy brambor, jejich smrtelná dávka se odhaduje mezi 3 až 6 mg na kg tělesné hmotnosti (tj. hodnota srovnatelná se strychninem) v závislosti na stavu jedince. Toxický účinek spočívá v inhibici cholinesterasy a ochromení nervové soustavy. Tomatin je podle výsledků testů na zvířatech o něco mírnější (1,5 až 2krát vyšší hodnoty LD₅₀ pro myš a králíka) než alkaloidy brambor (M o r r i s , L e e , 1984). Zdravotní potíže mohou vyvolat i nižší dávky, uvádí se hlavně pravděpodobné embryotoxické a teratogenní účinky, např. pravidelné dávky 3 až 4 mg glykoalkaloidů na kg tělesné hmotnosti podávané denně makakům vyvolaly dočasnou sterilitu (M o r r i s , L e e , 1984). V případě brambor jsou proto v některých zemích stanoveny limitní hodnoty pro obsah glykoalkaloidů v bramborách, např. v USA je limitem obsah 200 mg na kg čerstvé hmotnosti, někteří autoři pokládají za bezpečnou hranici koncentraci 60 mg/kg (C a r m a n n et al., 1986).

Mechanizovanou jednorázovou sklizní rajčat je kromě zralých plodů sklizen také určitý podíl nezralých rajčat. Aby mohl i tento podíl být případně konzervárensky zpracován, musí být zhodnocena všechna možná zdravotní rizika zejména ve vztahu ke glykoalkaloidům. Cílem předkládané práce bylo sledovat obsah steroidních glykoalkaloidů v čerstvých a zpracovaných zelených rajčatech.

MATERIÁL a METODY

Vzorky plodů rajčat neurčené odrůdy o průměru 5 až 7 cm, na počátku zelené až mléčně zelené barvy byly skladovány při 4 °C a analyzovány v průběhu několika měsíců. Analyzované vzorky výrobků byly: rajčatové řezy s cibulkou sterilované při 90 °C, rajčatové řezy s cibulkou sterilované při 120 °C, rajčatové řezy s cibulkou a paprikou a mléčně kysaná rajská jablka (všechny popsané vzorky byly připraveny v S. p. vědeckotechnických a obchodních služeb, Konzervárny lihovary, Praha), dále byl analyzován rajčatový protlak (Sloko).

K izolaci glykoalkaloidů byl použit modifikovaný klasický postup (Š í c h o , 1956; K o z o k u e , K o z o k u e , 1987): vzorky rajčat nebo výrobků byly homogenovány, homogenát extrahován methanolem, resp. směsí methanol-chloroform (1:2), po odpaření rozpouštědel byly alkaloidy sráženy alkalizací

NH₄OH, sraženina byla oddělena odstředěním, promyta, odpařena do sucha a rozpuštěna v methanolu. 20 µl roztoku bylo dávkovací smyčkou nastříkáváno do kapalinového chromatografu a děleno na koloně Sepharon NH₂ 5 µm (LP Praha) s mobilní fází ethanol-acetonitril-0,005M dihydrogenfosfát draselný v poměru 3:2:1 (K o b a y a s h i et al., 1989), k detekci byl použit UV (208 nm) a refraktometrický detektor. Chromatografické stanovení bylo prováděno jednak s použitím kapalinového chromatografu LP Praha: pumpa LCP 3001, smyčka LCI 30, detektory UV LCD 2040 a RIDK 101, zapisovač TZ 4626 a integrátor CI 100 a na sestavě fy Spectra Physics (USA): čerpadlo SP-8800, refraktometrický detektor SP 8430, integrátor SP-Chrom Jet a dávkovací ventil Rheodyne 7125. Kromě popsaných sestav byl při identifikaci používán kapalinový chromatograf Hewlett Packard HP 1090 s DA detektorem. Glykoalkaloidy byly identifikovány na základě retenčních časů a UV spekter srovnáním se standardy -tomatinu (Merck, SRN) a -solaninu (Aldrich, USA). Stanovení bylo prováděno metodou absolutní kalibrace.

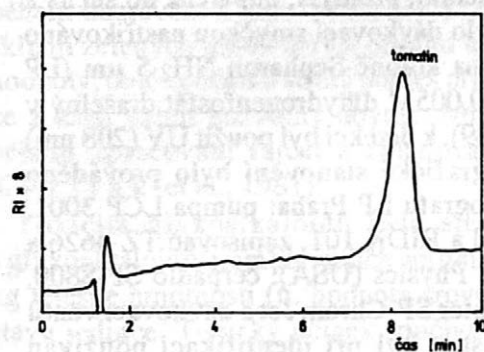
VÝSLEDKY a DISKUSE

Při stanovení jsme použili klasický postup izolace využívající nerozpustnosti nedisociované formy glykoalkaloidů ve vodě, postup izolace jsme doplnili chromatografickou koncovkou, vybrali jsme z hlediska používaných rozpouštědel výhodnou soustavu, která umožňovala použití i UV detekce při nízkých vlnových délkách bez nutnosti příliš pracného postupu jejich čištění. Zejména tomatin, ale i další alkaloidy vykazují velmi nízké absorpční vlastnosti v UV světle, proto byla s výhodou užita také detekce refraktometrickým detektorem. Příklady chromatogramů standardního roztoku a analyzovaných vzorků jsou uvedeny na obr. 1 až 4. Použitý postup stanovení je kombinací ověřených metod, většinou se ale jedná o metodiku používanou ke stanovení glykoalkaloidů brambor, proto byla také ověřována výtěžnost stanovení tomatinu (tab. I).

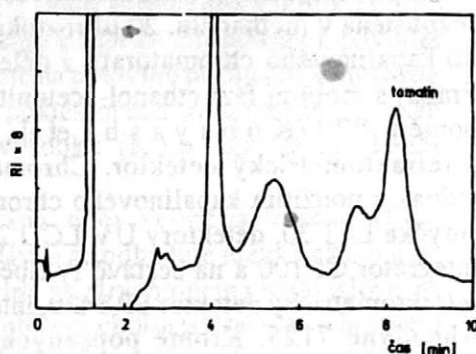
Ve všech analyzovaných vzorcích rajčat i výrobků byl nalezen pouze tomatin, žádný ze vzorků neobsahoval α -solanin popisovaný v některých citovaných pracích, přičemž detekční limit metody byl 1 mg na kg čerstvé hmotnosti plodů. Změny obsahu α -tomatinu v nezralých rajčatech skladovaných při 4 °C jsou uvedeny v tab. II.

I. Výtěžnost stanovení α -tomatinu ve sterilizovaných řezech z rajčat a cibulky - Recovery of α -tomatine from sterilized green tomato salad with onion

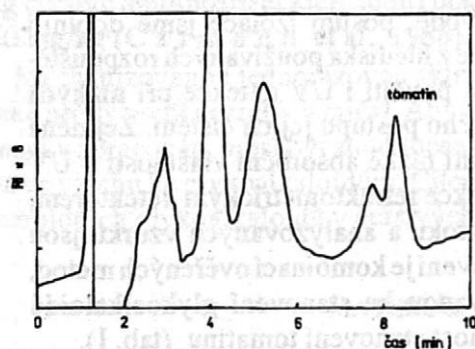
Přidáno tomatinu ¹ [mg.kg ⁻¹]	Stanoveno ² [mg.kg ⁻¹]	%
0	stopy ³	-
5,3	3,9	74
9,6	7,8	81



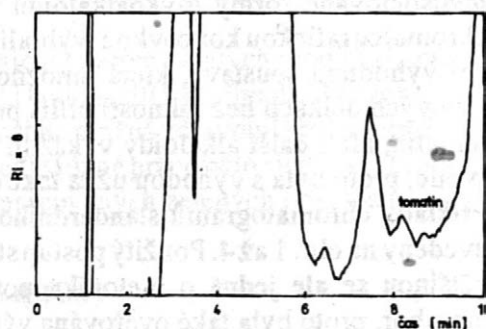
1. Chromatogram standardního roztoku α -tomatinu - Chromatogram of α -tomatine stanard solution solution



2. Chromatogram extraktu z nezralých rajčat - Chromatogram of unripe tomato extract



3. Chromatogram extraktu ze zeleninového salátu se zelenými rajčaty - Chromatogram of extract from green tomato salad with onion



4. Chromatogram extraktu z rajčatového protla-ku - Chromatogram of extract from tomato

Z tab. II je zřejmé, že jsou významné rozdíly mezi jednotlivými plody, přesto, že se jednalo o jednu odrůdu, jablka byla i přibližně stejně zralá a stejné velikosti. Vzhledem k tomu, že vzorky nebyly analyzovány bezprostředně po sklizni, nebylo možné citovaný nárůst obsahu glykoalkaloidů v plodech po sklizni potvrdit. Skutečností je, že když byly v rámci předběžných expe-

rimentů při výběru metodiky analyzovány čerstvě utržené malé plody (2 až 3 cm), obsahovaly bezprostředně po utržení asi pětkrát více tomatinu a po třech dnech byly zjištěné hodnoty srovnatelné s výsledky v tab. II.

II. Obsah tomatinu v rajčatech skladovaných při 4 °C - Tomatine content of unripe tomatoes stored at 4 °C

Datum ¹	Barva ²	Obsah tomatinu [mg na kg čerstvé hmotnosti] ³		+
19. 9.	zelená ⁴	52	83	46
26. 9.		38	47	25
3. 10.	mléčně zelená ⁵	43	12	0
7. 11.		0	22	7
26. 11.	žlutozelená ⁶	0	0	5

Homogenát byl připraven ze tří až čtyř plodů, z homogenátu byly provedeny tři paralelní stanovení, jejich průměrné hodnoty jsou uvedeny v tabulce. Relativní směrodatná odchylka paralelních stanovení nepřevyšovala 8 % - The homogenate was prepared from three to four fruits; three parallel assays were made in this homogenate, the average values are given in the table. The relative standard deviation of parallel assays did not exceed 8 %

¹ date; ² colour; ³ tomatine content [mg per kg of fresh weight]; ⁴ green; ⁵ milky green; ⁶ yellow green

Významné z hlediska zdravotní nezávadnosti výrobků jsou změny obsahu glykoalkaloidů během zpracování rajčat a skladování výrobků. Výsledky analýz různých výrobků v průběhu několika měsíců skladování jsou uvedeny v tab. III.

Výsledky jsou v souladu s předchozími pracemi, glykoalkaloidy jsou obecně poměrně stabilní, např. záhřev roztoku α -chaconinu a α -solaninu vede pouze k jejich mírným ztrátám, při běžných "kuchyňských" teplotách do 150 °C nedochází téměř k žádným změnám (K o z o k u e , M i z u m o , 1986), podobné výsledky také pro tomatin uvádí H a r i š o v á (1981). Příčinou poklesu obsahu tomatinu ve výrobcích je pravděpodobně jeho hydrolýza v kyselém prostředí, obdobný pokles koncentrace tomatinu byl popsán při varu roztoku obsahujícího kyselinu citronovou (H a r i š o v á , 1981).

Vzhledem k poměrně nízkým obsahům a také k nesrovnatelně nižším konzumovaným objemům výrobků z nezralých rajčat ve srovnání s obsahy glykoalkaloidů a spotřebou brambor nepředstavují zřejmě výrobky ze zelených rajských jablek vážné zdravotní riziko. Přesto, vzhledem ke zhoršující se ekologické situaci, k nárůstu dalších potenciálních rizik v prostředí, není žádoucí zvyšovat expozici spotřebitele dalšími příjmy látek s negativními účinky. Proto je nezbytné věnovat otázce obsahu steroidních glykoalkaloidů v potravinách pozornost, v této souvislosti bude nezbytné provést rozsáhlou studii

zaměřenou na degradaci glykoalkaloidů v nativním pletivu a v podmínkách výrobků.

III. Obsah tomatinu ve výrobcích z rajčat - Tomatine content of tomato products

Vzorek ¹	Datum analýzy ²	Obsah tomatinu ³ [mg.kg ⁻¹]
Rajčata s cibulkou sterilovaná při ⁴ 90 °C	20. 9.	28
	30. 10.	21
	20. 12.	3
Rajčata s cibulkou sterilovaná při 120 °C	20. 9.	20
	30. 10.	23
	29. 11.	13
	20. 12.	0
Rajčata s cibulkou a paprikou ⁵	20. 9.	8
	30. 10.	4
	29. 11.	0
	20. 12.	0
Zelená rajčata mléčně kysaná ⁶	30. 10.	plody ⁷ 14 nálev ⁸ 7
	29. 11.	plody ⁷ 3 nálev ⁸ 0
Rajčatový protlak ⁹	30. 10.	18; 20; 16
	29. 11.	8; 1; 12
	20. 12.	0; 1; 0

¹ sample; ² date of analysis; ³ tomatine content; ⁴ green tomato salad with onion sterilized at; ⁵ green tomato salad with onion and paprika; ⁶ lactic acid fermented green tomatoes; ⁷ fruits; ⁸ brine; ⁹ tomato puree

V případě dozrávajících plodů je možné předpokládat kompletní degradaci, včetně rozkladu aglykonu, zatímco ve výrobcích dochází zřejmě vzhledem ke vlastnostem steroidních glykoalkaloidů pouze k hydrolýze glykosidové vazby. Ve výrobku zůstává aglykon, který je nositelem toxického účinku, avšak i pouhá hydrolýza má pravděpodobně pozitivní význam, protože odštěpením polární cukerné složky se zřejmě sníží rychlost resorpce v trávicím traktu, a tím i negativní účinek.

Literatura

- CARMAN, A. S. - KUAN, S. S. - WARE, G. M. - FRANCIS, O. J. Jr. - KIRSCHENHEUTER, G. P.: Rapid High performance liquid chromatographic determination of the potato glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine. *J. Agric. Food Chem.*, 34, 1986, s. 279-282.
- HARIŠOVÁ, E.: Stanovenie tomatínu v nezrelých rajčinách. [Diplomová práce.] Bratislava 1981. - SVŠT.
- KIBLER, R. - LANG, H. - ZIEGLER, W.: Einfluss küchentechnischer Massnahmen auf den Solanin Gehalt grüner Tomatenfrüchte. *Dtsch. Lebensm.-Rdschau*, 81, 1985, s. 111-113.
- KOBAYASHI, K. - POWELL, A. D. - TOZODA, M. - SAITO, V.: High performance liquid chromatographic method for the simultaneous analysis of α -solanine and α -chaconine in potato plants cultured *in vitro*. *J. Chromatogr.*, 462, 1989, s. 357-364.
- KOZOKUE, N. - KOZOKUE, E.: Glycoalkaloids in potato plants and tubers. *Hort. Sci.*, 22, 1987, s. 294-296.
- KOZOKUE, N. - MIZUNO, S.: Determination of α -chaconine and α -solanine in Mary queen potatoes by HPLC. *Nippon Shokugin Kogyo Gakkaishi*, 33, 1986, s. 232-237.
- KYZLINK, V. - MÍKOVÁ, K. - JELÍNEK, R.: Tomatine, solanine and embryotoxicity of unripe tomatoes. In: Sbor. VŠCHT, *E 511*, 1981, s. 69-83.
- MÍKOVÁ, K. - KÁŠOVÁ, Z. - KYZLINK, V.: Změny obsahu tomatinu v různých konzervovaných rajčatech. *Prům. Potr.*, 32, 1981, s. 196-197.
- MORRIS, S. C. - LEE, T. H.: The toxicity and teratogenicity of *Solanaceae* glycoalkaloids, particularly those of the potato (*Solanum tuberosum*): a review. *Food Technol. Aust.*, 36, 1984, s. 118-124.
- ŠÍCHO, V.: Možnosti použití tomatinu v potravinářském průmyslu. *Prům. Potr.*, 7, 1956, s. 223-224.
- ŠIMEKOVÁ, E. - HORČIN, V.: Determination of solanine in tomatoes cultivars. *J. Food Sci.*, 45, 1980, s. 386-387.

Došlo dne 1. 3. 1991

M. Voldřich, S. Ondroušek, J. Dobiáš
(Institute of Chemical Technology, Praha, Czechoslovakia)

Steroid glycoalkaloids in fresh and processed tomatoes

A mechanized tomato harvest may allow the processing of a certain part of unripe tomatoes. The immature fruits contain mutagenic and teratogenic steroid glycoalkaloids, which can be also found in processed products. In the present paper the glycoalkaloids content in fresh and processed immature tomatoes was studied.

Fresh and processed unripe tomatoes and/or the products made from them were analyzed. Glycoalkaloids were isolated by extraction (methanol, and/or methanol/chloroform mixture 1:2) and alkali precipitation. The rinsed and dried precipitate was dissolved in the mobile phase and separated by HPLC on

while the fruits did not reach a full red colour (Table II). Besides the fresh fruits, we also studied tomato products: green tomato salad with onion, sterilized using two different sterilization regimes (at 90 °C and 120 °C); green tomato salad with onion and paprika; lactic acid fermented green tomatoes; tomato purée (Table III). The α -tomatine content found in freshly prepared products corresponded with the concentrations found in fresh fruits. During three months of storage at 20 °C, the content decreased below 1 mg per kg. The tomatine concentration in sterilized tomato products was not significantly affected by sterilization regime.

The glycoalkaloids content determined in fresh and processed tomatoes varied below the limit values prescribed or proposed in some countries for potato tubers. Considering the relatively low amounts of immature tomato products which are regularly consumed, in comparison with potato, the unripe tomatoes seems not to be acutely dangerous to the consumer's health. But on the other hand, owing to the bad ecological situation, all potential health risks have to be avoided, therefore only processing methods which minimize glycoalkaloids content in food should be used.

tomato processing; steroid glycoalkaloids; tomatine; solanine; HPL

IDENTIFIKÁCIE SILÍC TRANSFORMÁCIAMI VÝSLEDKOV ICH CHROMATOGRAFICKÝCH ANALÝZ DO SÚSTAV LINEÁRNYCH ROVNÍC

Václav KOMAN, Miloš VALLA¹, Aunmar BENOSMAN²,
Sidi Ahmed TALEB BENDIAB²

Chemickotechnologická fakulta STU, 812 37 Bratislava;

¹Vysoká škola zemědělská, 165 21 Praha;

²Université de Tlemcen, B. P. 358, 130 00 Tlemcen, Alžírsko

V práci je uvedená možnosť charakterizácie a identifikácie silíc a éterických olejov graficko-numerickým vyjadrením experimentálnych výsledkov ich TLC analýz. K tomu sa vypracoval výpočtový program transformujúci analytické výsledky do sústav lineárnych rovníc s následnou grafickou interpretáciou priamok oproti priamke tej silice, ktorá sa zvolila za štandardnú. Tým sa stáva vzájomne porovnateľným celý súbor hodnôt, t. j. rovníc priamok, uhlov, ich smerníc, súradníc ich priesečiek, uhlov pretínajúcich sa priamok, ako aj všetkých determinantov príslušných sústav lineárnych rovníc. Týmto spôsobom sme zhodnotili osem vzoriek silíc izolovaných z rastlín spontánne rastúcich v severozápadnom regióne Alžírsku (kraj Tlemcen). Za konštantných analytických podmienok sú všetky takto získané údaje konštantami dobre dopĺňajúcimi kvalitatívnu identifikáciu silíc.

Prírodné rastlinné silice sú charakteristické svojím kvalitatívno-quantitativným, pritom harmonickým zastúpením jednotlivých éterických olejov. V dôsledku toho sú celkové výsledné vlastnosti príslušnej silice veľmi špecifické. Snahy po poznaní ich vzájomných pomerov sú oprávnené, pretože slúžia ako modely k napodobňovaniu, ktoré nachádza využitie v mnohých výskumných i priemyselných aplikáciách (lekárnictve, medicíne, kozmetike, potravinárstve, líkérnictve atď.). Výhodou ich užívania je bezrizikovosť z vedľajších účinkov. Nevýhodou sú relatívne nízke koncentrácie účinných látok v pôvodných rastlinách. Získanie väčších množstiev silíc a ostatných účinných zložiek z nich je v rovine izolácie alebo chemickej syntézy. To predpokladá, že identita silice, zastúpenie jej zložiek a ich štruktúry sú známe. Len takto možno napodobňovať, vytvárať a využívať jednotlivé zložky i celé ich harmonické komplexy.

Poznanie silíc, najmä cestou identifikácie jej jednotlivých éterických olejov, sú pomerne náročné. Je to sťažené nedostatkom čistých štandardných látok i analytických metód samých. Nie je totiž zriedkavosťou, že prírodné silice obsahujú viac ako 100 zložiek éterických olejov.

Za optimálnu identifikačno-analytickú metódu sa v súčasnosti označuje priame porovnávanie výsledných chromatografických obrazov (B r u n k e , 1986; D a v í d e k , 1977) za použitia vysokoúčinných kapilárnych kolón. Presné výsledky sa dosahujú nadväznými fyzikálno-chemickými analýzami jednotlivých vyizolovaných zložiek (podľa pikov), najmä hmotnostnou spektrometriou (M c F a d d e n , 1973). To je spôsob všestranne náročný i zdĺhavý. Preto sú žiadúce prístupy, ktoré by boli metodicky i materiálovo jednoduchšie. Z tohto hľadiska sa za vhodnú základnú separačnú metódu doporučuje chromatografia na tenkých vrstvách adsorbentov (TLC). Všeobecne jej výhody a aplikácie v oblasti organických látok uvádzajú v svojej monografii S c h w a r z a L á b l e r (1965) a špecializované uplatnenie pre oblasť silíc a éterických olejov S t a h l (1975). Uplatnenie Martinových R_M hodnôt (M a r t i n , S y n g e , 1941) pri charakterizácii silíc po rozdelení TLC uvádza K o m a n (1990).

Identifikáciu jednotlivých zložiek silíc - éterických olejov - pomocou novozavedenej hodnoty Relatívny adsorpčný index RAI, ako aj pomocou modifikovaných Deckerových R_c hodnôt (D e c k e r , 1958) dopĺňa práca K o m a n et al. (1990). Prínosom týchto prác je, že k identifikačným účelom partikulárnych éterických olejov silíc sa využíva jediný, vždy dostupný n-alkán. Iným zjednodušujúcim prístupom k charakterizácii silíc je linearizácia výsledkov TLC analýz silíc ich následným vzájomným grafickým porovnaním (K o m a n , 1990).

Predmetom tejto práce bolo naprogramovanie transformačného postupu pre linearizáciu výsledkov TLC analýz tak, aby sa získali sústavy lineárnych rovníc, z ktorých jedna - ako celok - sa zvolí za štandardnú a ďalej, aby sa kvalitatívnymi identifikátormi silíc stali všetky numericky získané a graficky interpretované údaje celých takých sústav.

MATERIÁL A METÓDY

K práci sa použili nasledujúce rastlinné materiály: *Artemisia absinthium*, *Artemisia arborescens*, *Thymus siliatus*, *Mentha pulegium*, *Mentha piperinata*. U posledných dvoch sa porovnávali hodnoty z extraktov listov, kvetov a ich zmesí. V prípade *Thymus siliatus* tiež zmeny v závislosti na vplyve nadmorskej výšky a hladiny vlhkosti. Základnou silicou z rodu *Artemisia* bola *Artemisia absinthium* (D a r w i s h et al., 1970), v ostatných prípadoch *Mentha pulegium* (S t i c k e r , F l u k , 1968).

Silice - zmesi éterických olejov z uvedených materiálov sme izolovali hydrodestilačnou metódou, ktorú opísal M o r i t z (1955). Analýzu izolovaných silíc sme robili v dvoch stupňoch: 1. adsorpčne-chromatografickou (TCL) a 2. rozdeľovacou plynovou chromatografiou (GLC) za použitia kapilárnej kolóny.

V prvom prípade sa použili tenké vrstvy silikagelu na sklenom podklade (Merck), 60F254 pre možnosť detekcie v oblasti UF svetla. Štandardná aktivita bola dosiahnutá zohrevom 30 minút pri 110 °C (aktivita 3 Brookmanovej stupnice). Vyvíjanie bolo robené vzostupnou technikou sústavou benzén:etylacetát (95:5) do výšky čela 15 cm. Chromatogramy boli detekované parami jódu (dôkaz nenasýtených väzieb), UF lampou s filtrom 386 nm a postrekom zmesou koncentrovanej kyseliny sírovej s prídavkom 1 % vanilínu. Bezprostredne po vyvinutí chromatogramu sme zaznamenali prirodzené sfarbenie jednotlivých rozdelených zón. Paralelne so vzorkou každej silice bol nanášaný a vyvíjaný referenčný štandard n-alkánu.

Kvalitatívna charakterizácia zón sa robila pomocou R_f hodnôt, R_M hodnôt (Martín, Synge, 1953) a retečných adsorpčných indexov (Koman, 1989), kde jediným štandardom je ľahko dostupný n-alkán. Kvantifikácie chromatogramov bola robená fotodensitometricky (Beckman). Paralelnú GLC-analýzu vyizolovaných silíc sme robili na prístroji Philips PU-4550 s integrátorom. Použili sme sklené kapilárne kolóny dĺžky 25 m, s vnútorným priemerom 0,25 mm, so stacionárnou kvapalnou fázou SE 30 o hrúbke filmu 0,27 μ . Optimálne pracovné podmienky pre tepelný program boli: 2 minúty pri počiatočnej teplote 75 °C, teplotný nárast do 250 °C rýchlosťou 4 °C/min s predĺžením o 10 minút po dosiahnutí konečnej teploty. Ako nosný plyn sa použil dusík s prietokom 0,5 ml/min, prietok vodíka bol 40 ml/min a 400 ml/min vzduchu ako prídavného plynu.

Výpočtový program transformácií analytických TLC výsledkov do lineárnych sústav a s formátom graficko-numerického výstupu sme konštruovali na číslicovom počítači PC IBM radu XT. Algoritmus programu bol vypracovaný v zmysle a rozsahu podmienok vývojového diagramu (tab. I). Po vstupe INPUT-om vyžiadanych R_f hodnôt, program sa realizuje automaticky ako v grafickom, tak v numerickom formáte. Ústrednou je definovaná funkcia

$$R_M(I) / R_M(z) = f(R_f)$$

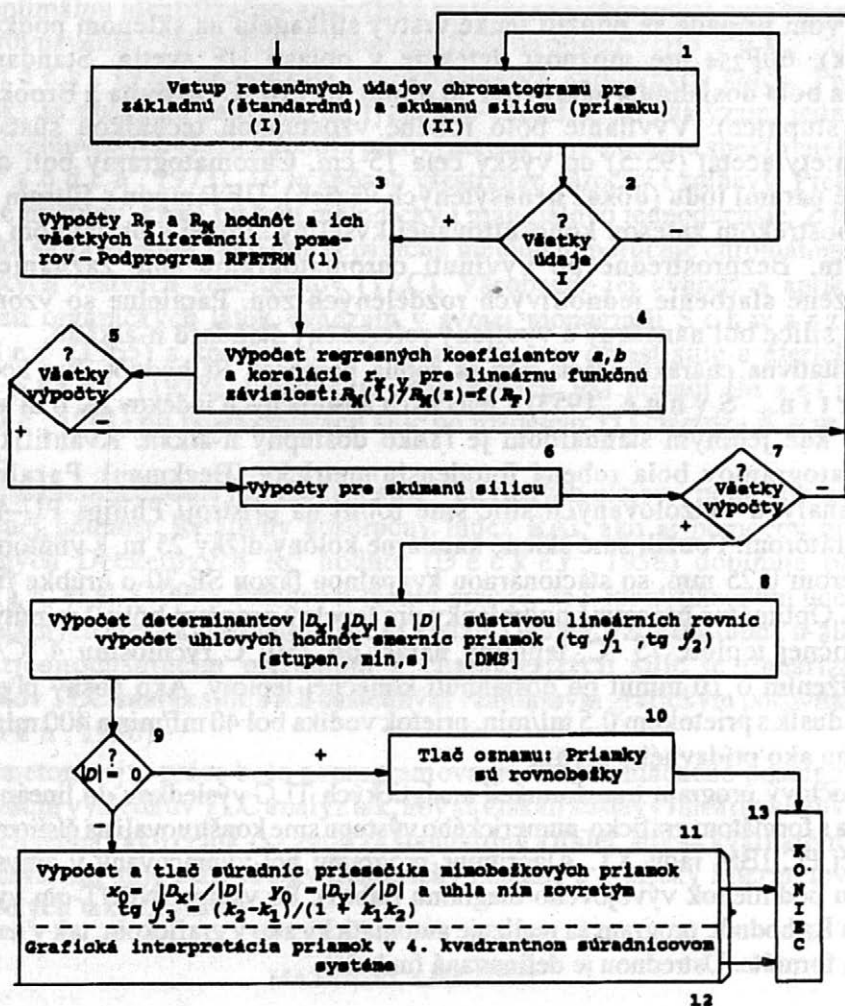
kde: $R_M = \log R_f / 1 - R_f$

z = štandardný n-alkán

I = 1,2n chromatografická zóna látky

VÝSLEDKY a DISKUSIA

Integrátorový GLC záznam silice *Thymus ciliatus* je uvedený v tab. I. Identitu takto analyzovanej silice, keby nebol známy jej pôvod, alebo identita jej jednotlivých zložiek - éterických olejov - by bolo možno určiť iba pomerne



1. Vývojový diagram výpočtového programu pre numericko-grafickú charakterizáciu silíc voči štandardnej - Flow chart of a computation programme for numerico-graphical characterization of essential oils in comparison with the standard

¹input of chromatogramme retention data for standard and examined essential oil (straight line); ²all data; ³computations of R_f and R_m values and all their differences and ratios - RFETRM subroutine; ⁴computation of regression coefficients a and b correlations $r_{x,y}$ for the linear functional dependence; ⁵all computations; ⁶computation for the examined essential oil; ⁷all computations; ⁸computation of determinants $|D_x|$, $|D_y|$ and $|D|$ of the system of linear equations, computation of angular values of straight line gradients ($\text{tg } \varphi_1$, $\text{tg } \varphi_2$) (degrees, min, sec) [DMS]; ¹⁰notice print: straight lines are parallels; ¹¹computation and printing of the coordinates of the intersection of skew lines $x_0 = |D_x|/|D|$ $y_0 = |D_y|/|D|$ and of the included angle $\text{tg } \varphi_3 = (k_2 - k_1) / (1 + k_1 k_2)$; ¹²graphical interpretation of straight lines in the 4th quadrant coordinate system; ¹³end

I. Integrátorový záznam GLC analýzy silice *Thymus siliatus* - Integrator record of GLC analysis of *Thymus siliatus* essential oil

Pík č. ¹	12	15	16	18	21	22	23	24
Ret. čas [min] ²	5,28	5,72	5,81	6,1	6,52	6,59	7,03	7,15
Plocha ³	2010	6753	2022	673	15 323	13 379	63 575	2860
% plochy ⁴	0,278	0,935	0,28	0,093	2,121	1,852	8,798	0,396
Pík č.	25	26	27	28	29	30	31	32
Ret. čas [min]	7,31	7,43	7,51	7,68	7,86	7,99	8,36	8,67
Plocha	6977	1164	1287	1319	518	539	900	806
% plochy	0,966	0,161	0,178	0,183	0,072	0,075	0,125	0,112
Pík č.	33	46	50	53	56	57	58	60
Ret. čas [min]	8,82	10,61	11,14	11,49	11,95	12,09	12,16	12,41
Plocha	2282	677	1714	1585	3895	25822	2281	949
% plochy	0,316	0,094	0,237	0,219	0,539	3,574	0,316	0,131
Pík č.	61	64	69	71	72	74	76	77
Ret. čas [min]	12,55	12,86	13,31	13,49	13,56	13,67	13,85	13,93
Plocha	594	1735	3077	457	364	491	390	762
% plochy	0,082	0,24	0,426	0,063	0,05	0,068	0,054	0,105
Pík č.	78	81	82	89	93	99	100	103
Ret. čas [min]	14,12	14,37	14,52	15,52	16,25	17,31	17,45	19,76
Plocha	3689	1004	1945	590	419	5661	607	1454
% plochy	0,511	0,139	0,268	0,082	0,058	0,783	0,084	0,201
Pík č.	107	109	111	112	113	114	117	
Ret. čas [min]	22,02	22,83	24,64	24,66	24,68	25,01	25,97	
Plocha	2027	2348	326352	21 260	29 607	396	993	
% plochy	0,281	0,325	45,164	2,942	4,097	0,055	0,137	

¹peak no.; ²retention time [min]; ³area; ⁴% of area

obťažne najmä, keď vždy nie je k dispozícii GLC zariadenie s kapilárnymi kolónami, resp. ďalšou identifikačnou technikou.

Za podmienky, ktorú overil K o m a n (1990), môže byť ľahšie porovnanie identifikovaných silíc voči jednej, zvolenej za štandard, formou pomerov ich R_f/R_m hodnôt, ktoré vyjadrujú ich charakteristické štruktúrno-zónové vzťahy na adsorpčnej vrstve TLC a potom ich vyhodnotenie počítačovými úpravami.

Vývojový diagram k algoritmu výpočtového programu, ktorý umožňuje linearizáciu vzťahov R_f a R_m hodnôt z experimentálnych TLC analýz je znázornený na obr. 1. Požadované a súčasne postačujúce údaje v tých podmienkach sú iba R_f hodnoty zón identifikovaných silíc po ich TLC rozdelení. Súhrn R_f hodnôt silíc, ktoré sa použili k charakterizácii v tejto práci, resp. ktoré sa spontánne vyskytujú v tlemcenskom regióne severozápadného Alžírsku, sú zhrnuté v tab. II.

Za uvedených podmienok sme vyhodnotili osem takých vzoriek silíc. Dva príklady z nich vo forme kópií ich grafických výstupov počítača sú interpretované obr. 2. a 3. V prvom prípade sa za štandard považovala *Artemisia absinthium* voči skúmanej *Artemisia arborescens*, v druhom *Mentha piperinata* oproti charakte-

II. R_f hodnoty éterických olejov (silíc) rôznych rastlín izolovaných hydrodestiláciou a rozdelených po analýze pomocou TLC použitím vyvíjacej sústavy benzén + etylacetát = 95 + 5 (obj.) - R_f values of essential oils of different plants isolated by means of hydrodistillation and following TLC analysis, separated by the developing system benzene + ethyl acetate = 95 + 5 (vol.)

Druh-rastlina (silica) ¹	R_f hodnoty													
<i>Artemisia absinthium</i> (Palina pravá)	0,97	0,92	0,86	0,73	0,66	0,59	0,51	0,44	0,38	0,31	0,27	0,21	0,12	0,07
<i>Artemisia arborescens</i> (Palina dračia)	0,67	0,65	0,54	0,46	0,41	0,21	0,25	0,19	0,17	0,14	0,12	0,05		
<i>Mentha piperita</i> L. (Mäta pieporná)	0,96	0,93	0,77	0,71	0,62	0,59	0,52	0,46	0,40	0,31	0,17			
<i>Mentha pulegium</i> (Mäta pulegová) (2)	0,87	0,71	0,66	0,60	0,50	0,38	0,24	0,20	0,15					
<i>Mentha pulegium</i> (3)	0,65	0,49	0,39	0,37	0,34	0,31	0,28	0,25	0,21	0,15				
<i>Mentha pulegium</i> (4)	0,677	0,580	0,440	0,306	0,189	0,177	0,096	0,064	0,024					
<i>Mentha pulegium</i> (5)	0,685	0,588	0,440	0,306	0,185	0,177	0,096	0,080	0,028					
<i>Thymus ciliatus de Terni</i> (Materina dúška de Terni)	0,71	0,64	0,44	0,38	0,28	0,25	0,22	0,20	0,20	0,10	0,06	0,05	0,03	

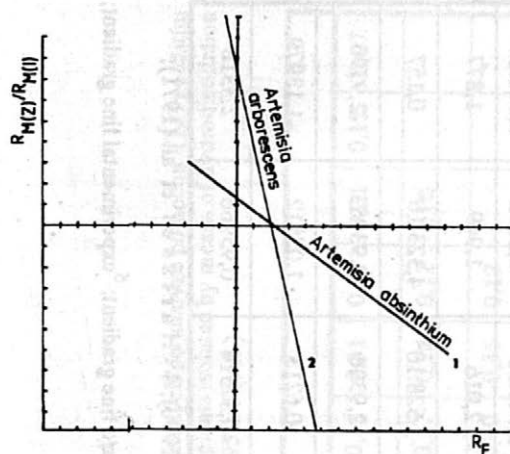
¹species - plant (essential oil) ; ² R_f values

III. Úplný súbor numerických hodnôt, ktoré boli zistené v podmienkach pripraveného linearizačného programu pre všetky v práci sledované silice
 - Complete set of numerical values which were determined in the conditions of a linearization programme prepared for all the investigated essential oils

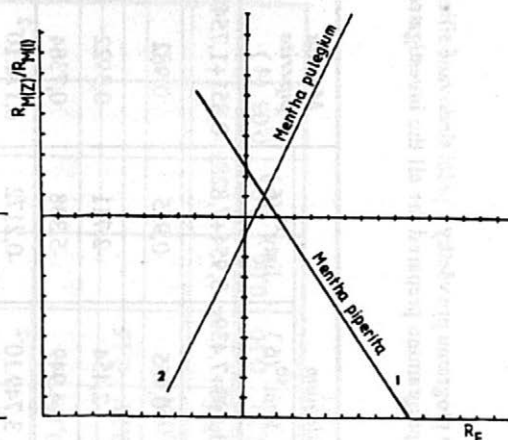
	<i>Artemisia absinthium</i> (štandard) (1)	<i>Artemisia arborescens</i> (2)	<i>Thymus siliatis</i> (3)	<i>Mentha pulegium</i>				<i>Mentha piperita</i> (4)
				štandard ⁸ (5)	kvet+list ⁹ (6)	kvet ¹⁰ (6)	listy ¹¹ (6)	
Rovnica priamky ¹ (y =)	-0,785+1,631x	3,674+7,304x	0,024+1,613x	-1,243+2,491x	-3,675+7,404x	-3,698+7,439x	-3,954+7,828x	-0,851+1,754x
Korelačný koeficient ² (r)	0,985	0,979	0,944	0,9971	0,994	0,965	0,955	0,982
Determinant ³ D		-2,889	0,7602		-2,432	-2,454	-2,711	0,3922
Determinant D _x		-5,673	1,761.10 ⁻²		4,914	-4,949	-5,338	0,7364
Determinant D _y		-0,2598	1,226		4,995.10 ²	3,749.10 ⁻²	-0,2172	6,176.10 ⁻²
Súradnice priesečiek ⁴ (x ₀)		1,9634	2,3162.10 ⁻²		2,0204	2,016	1,969	1,877
Súradnice priesečiek ⁴ (y ₀)		8,99.10 ⁻²	1,6128		-2,054	-1,528.10 ²	4,323.10 ²	0,157
Smernica tg φ ₁ štand. priamky ⁵		-0,9989	-0,99395		-2,939	-2,9396	-2,93963	-2,9396
Smernica tg φ ₂ exper. priamky ⁶		-0,5873	-2,4709.10 ⁻²		-0,906	-0,6213	1,05512	-1,13979
Úhol pretínajúcich sa priamok ⁷		-0,4164	5,98624		0,494	-0,37514	0,95966	2,3316

1 - Darwish (1979); 2 - Koman, Bekkara (1989); 3 - Loukidi, Koman (1990); 4 - Harisset et al. (1971);
 5 - Sticker, Fluk (1968); 6 - Hamidou (1990)

¹straight line equation; ²correlation coefficient; ³determinant; ⁴coordinates of intersections; ⁵standard line gradient; ⁶experimental line gradient;
⁷angle of intersecting lines; ⁸standard; ⁹flower+leave; ¹⁰flower; ¹¹leaves



2. Grafický výstup počítača závislosti $R_M(z)/R_M(I)$ na R_F (*Artemisia absinthium* - štandard)
- Computer output of the dependence $R_M(z)/R_M(I)$ on R_F (*Artemisia absinthium* - standard)



3. Grafický výstup počítača závislosti $R_M(z)/R_M(I)$ na R_F (*Mentha piperinata* - štandard)
- Computer output of the dependence $R_M(z)/R_M(I)$ on R_F (*Mentha piperinata* - standard)

rizovanej *Mentha pulegium*. Z grafických vyobrazení vyplýva, že geometrické parametre takto interpretovaných dvoch silíc sú zjavne rozdielne rozlišiteľné. Všetky numerické, v podmienkach výpočtového programu získané hodnoty sledovaných silíc sú zhrnuté v tab. III. Tie znova potvrdzujú, že každá silica je popísateľná inou rovnicou priamky. Celý súbor parametrov vyplývajúci z porovnania či už dvojíc, alebo i vyšších súborov, bude charakteristický, resp. za daných pracovno-analytických podmienok konštantný. Môže sa teda táto metóda stať zjednodušujúcim identifikátorom silíc ako celkov, t.j. bez potreby individuálnych štandardov éterických olejov. Reprodukovateľnosť, presnosť ako aj vypovedacia hodnota výsledkov sú vysoké. Pritom čas, za ktorý sa dosiahne identifikácia, je v porovnaní s inými spôsobmi podstatne kratší.

PodĎakovanie: Za technickú pomoc ďakujem Ing. J. Komanovi, p. Bystrickej a p. Grmanovej.

Literatúra

- BRUNKE, E. J.: Progress in essential oil research. Berlin, New York, W. de G. 1986.
DARWISH, M. - EL SHAAMY, A. M. - SOULIMAN, F. M. - EL SHABRAWY, A. O.: A study of volatile oils and fatty acids of *Artemisia absinthium*. Bull. Fac. Pharm. Cairo, Egypt, 16, 1979, s. 85.
DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha, SNTL 1977.
DECKER, F.: R_F -Werte auf eine Homologenreihe von Eichsubstanzen bezogene R_F -Werte, als reproduzible Konstanten bei der Dokumentation in der Papierchromatographie und ihre Verwendung

zur Elimination von Gradienteneffekten und zur Konstitutionsaufklärung aus R_F-Werten. Naturwissenschaften, 45, 1958, s. 1958.

HAMIDOU, N.: Contribution à l'analyse qualitative de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* L. (fliou) cultivé à Tlemcen: Identification de certains de ces composés par chromatographies et leur évolution au cours de cycle biologique thèse. Université de Tlemcen, I. N. E. S. de Biologie, Tlemcen, Algérie, 1990.

HERISSET, A. - JOLIVET, J. - REY, P.: Differenciation de quelques Huile Essentiels présentant une constitution voisine: 1. Essences de mentha poivrée. Pls médic. phytothér., 5, 1971, s. 187.

KOMAN, V.: Možnosti širšieho využitia adsorpčno-chromatografických analýz (TLC) v oblasti silíc a éterických olejov. Potravinárske Vědy, 8, 1990, s. 223-225.

KOMAN, V.: Programový príspevok k chromatografickému štúdiu zloženia a štruktúr éterických olejov. Bull. PV, 28, 1989, s. 427-440.

KOMAN, V. - TALEB-BENDIAB, S. A. - BÉN HENNI, F.: Identifikácia zložiek éterických olejov relatívnymi adsorpčnými indexmi. Bull. PV, 29, 1990, s. 89-105.

LOUKIDY, B. - KOMAN, V.: Analyse de huile essentielle du *Thumus ciliatus* par C.P.G. et C.C.M. In: 1^{er} Séminaire Maghrebien sur les Plantes Aromatiques. Université de Tlemcen, Institute de Biologie, Tlemcen, Algérie, 29-31. Mai 1990.

MC FADDEN, W. H.: Techniques of combined Gas chromatography - Mass spectrometry. New York, Wiley 1973.

MARTIN, A. J. P. - SYNGE, R. L. M.: A new form of chromatogram employing two liquid phases. I. A theory of chromatography. II. Application of the microdetermination of the higher monoaminoacids in proteins. Biochem. J., 35, 1941, s. 1358-1368.

MORITZ, O.: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse. III. Berlin, Springer Verlag 1955.

STICKER, V. P. - FLUK, H.: Die Zusammensetzung von genuinen, extrahierten und destillierten ätherische Ölen einiger Mentha-Arten. Pharm. Acta Helvetiae, 43, 1968, s. 411.

SCHWARZ, L. - LÄBLER, V.: Chromatografie na tenké vrstvě. Praha, Nakl. ČSAV 1965.

STAHL, E.: Analyse Chromatographique et Microscopiques des Drogues. Paris, Mc Graw-Hill 1975.

Došlo dňa 7. 2. 1991

V. Koman, M. Valla, A. Benosman, S. A. Taleb Bendiab
(Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University,
Bratislava; University of Agriculture, Praha, Czechoslovakia
and Université de Tlemcen, Algérie)

Contribution to the identifications of essential oils by the transformations of the results of their chromatographic analyses into the systems of linear equations

The possibility of identification of essential oils (etheric oils) by graphic-numeric interpretation of the experimental results of their TLC analyses is given. To this aim a computing programme was developed, transforming the sets of analytical results into the systems of linear equations and simultaneously into graphic interpretations of their straight line forms in comparison with the equation - straight line of the

essential oil chosen as the basic one (standard). A developing diagramme in tabulated form is added. Its algorithm is realized in the Basic A language in a dialogue version for IBM-compatible personal computers (PC). The measured R_F and R_M values and their relations obtained by two special subprogrammes (RFETRM and LINREG) serve as input data. Eight samples of essential oils from medicinal plants spontaneously growing in the northwestern region of Algeria (Tlemcen area) were analysed and characterized. Their essential oils were isolated by a hydrodistilling method. The obtained data of TLC analyses are summarized in a special table.

All numerical results, which may be marked as characteristics of these essential oils, are summarized and compared in Table III. In this way the whole set of exact and reproducible values, characterising the essential oil, i.e. the straight line equations, their regression coefficients, angles of their line slopes, coordinates of their intersection points, determinants and angles of crossing straight lines became comparable.

The linearization of analytical results is projected into the forms: $R_{M(i)} / R_{M(z)} kX + q$, where $i = 1, 2, 3, \dots, n$ zone, z = standard hydrocarbon and $X = R_{Fi}$ value. All correlation coefficients of linearized relations of the compared essential oils are ranging from 0.944 to 0.997, i.e. the achieved approximations are very close. Graphic interpretations of computer outputs are completed by two picture in four-quadrant projection. The first of them shows characteristic courses of the straight lines: *Artemisia arborescens* compared with *Artemisia absinthium*, which was in this case chosen as a standard. The second picture illustrates the course of two *Menthas* with *Mentha piperita* chosen as a standard. The visual differences of graphically interpreted essential oils straight lines are in all cases evident: in no one are they identical or parallel.

It can be assumed that in identical analytical conditions all so obtained graphical-numerical data of the compared essential oils will be well reproducible and reliably exact characteristics (constants) and can suitably extend the classical macrophysico-chemical characteristics of the essential or etheric oils. This way of micro-identification can also be used in the case of no standards of the etheric oils being available. These standards, which are hardly accessible and expensive, are needed in a greater number for the characterization of certain essential oils. By the cited method the characterization of the oils toward the chosen, always well accessible standard is simplified and much valuable information can be obtained. This procedure can also be applied in the case of HPLC analyses or it can complement the whole chromatographic pictures obtained on the high-performance capillary columns.

There is one and the only question in connection with these fact - what essential oil should be chosen as a standard or whether choose a separate standard for each plant.

VLIV KATEGOROVÝCH ORDINÁLNÍCH STUPNIC NA PŘESNOST VÝSLEDKU SENZORICKÉ ANALÝZY

Lenka PILKOVÁ, Jan POKORNÝ, Jiří DAVÍDEK

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie a analýzy potravin,
Technická 5, 166 28 Praha 6*

Různé druhy potravinářských výrobků byly hodnoceny s použitím hedonických kategorových ordinálních stupnic se slovním popisem o počtu 3, 5, 7, 9 a 11 stupňů. Průměrná odchylka mezi dvěma výsledky byla značně nižší než jeden stupeň u tří- a pětibodových stupnic, odpovídala přibližně jednomu stupni u sedmi- a devítibodových stupnic a značně více než jeden stupeň u jedenáctibodové stupnice. Reprodukovatelnost byla lepší u piva než u masných výrobků, cukrovinek nebo celerového salátu. Zkušební hodnotitelé byli významně přesnější než stejně zaškolení hodnotitelé s menšími zkušenostmi, pro které byly vhodnější pěti- a sedmi- bodové stupnice, zatímco pro zkušené to byly sedmi- a devítibodové stupnice, a tomu odpovídalo i vlastní hodnocení vhodnosti stupnic u obou souborů hodnotitelů.

senzorická analýza; hedonické hodnocení; kategorové ordinální stupnice; reprodukovatelnost stanovení

V senzorické analýze se velmi často setkáváme s úkolem kvantitativně hodnotit intenzitu nebo příjemnost vjemu a k tomuto účelu se zpravidla používají různé stupnice: k nejvýznamnějším typům stupnic patří prahové, rozdílové a kategorové stupnice (M o s k o w i t z , 1975). Kategorové stupnice patří k nejrozšířenějším stupnicím, zvláště při hedonickém hodnocení, a proto byly snahy takové stupnice standardizovat (ISO, 1978) a sjednotit počet kategorií (M o l n á r , 1982). Přijatelnější z psychologického hlediska se však jeví, aby se použitý počet stupňů řídil schopností hodnotitelů rozlišovat mezi stupni tak, aby rozdíly mezi stupni odpovídaly právě postřehnutelnému rozdílu (L u c e , E d w a r d s , 1958). Počet stupňů by tedy měl být tak veliký, jak mnoho jich hodnotitelé jsou schopni rozeznat.

Tomuto požadavku se blíží stupnice sestavená z postupně zjišťovaných rozdílových intervalů (E d w a r d s , 1952). Optimální rozlišovací schopnost by tedy měly stupnice, v nichž by se právě rozlišilo mezi sousedními stupni, tedy stupnice s co možná stejně velkými intervaly intenzity nebo přijatelnosti mezi jednotlivými stupni. Potom závisí velice mnoho na volbě termínů použitých při slovním popisu jednotlivých stupňů: např. pomocí grafické stupnice bylo zhodnoceno 43 výrazů. Termíny popisující intenzitu tvoří významové kontinuum (G a c u l a , W a s h a m , 1986), takže je možné pro tvorbu stupnice

volit takové výrazy, aby stupně byly v kontinuu co nejrovnoměrněji rozloženy. Pro pětibodovou stupnici se podařilo dosáhnout rovnoměrně rozložených intervalů, kdežto u devítibodových nebo patnáctibodových nikoli (C l o n i n g e r et al., 1976). Byla vytvořena stupnice o devíti bodech, mezi nimiž sice byly intervaly nestejně, ale zato byly stupně dobře reprodukovatelné, takže mohly být dodatečně transformovány na ekvidistantní stupnici (J o n e s et al., 1955).

Kategorové stupnice jsou ovšem značně závislé na různých okolnostech, např. na rozdílech v jakosti předložených vzorků a na jejich pořadí (R i s k e y , 1986). Při dlouhodobých studiích se jejich význam může postupně měnit, takže je zapotřebí je transformovat tak, aby výsledky získané v různých dobách byly srovnatelné (M i l l e r , 1987).

V této studii se zabýváme volbou počtu stupňů kategorové škály tak, aby průměrný rozdíl v hodnocení mezi jednotlivými členy poroty činil přibližně jeden stupeň.

MATERIÁL a METODY

Všechny použité potravinářské výrobky odpovídaly svou jakostí platným normám. Z masných výrobků byly voleny paštiky, pomazánky a podobné homogenní výrobky, uzeniny nebo sardinky, které byly před podáváním homogenizovány. U bílého pečiva, trvanlivého pečiva (oplatky, sušenky), čokolády, tofé a jiných nečokoládových i čokoládových cukrovinek byl podáván celý kus nebo několik kusů, u sýra, kompotu nebo zeleninového salátu bylo podáváno takové množství, aby byl zajištěn průměrný vzorek; kečupy, hořčice byly homogenní a byly podávány na plátku vepřového lunccheon meatu, z nápojů pivo a víno byly podávány chlazené.

Metody a podmínky senzorické analýzy byly voleny tak, aby odpovídaly mezinárodnímu standardu (ISO, 1985); standardní bylo také vybavení zkušební místnosti (ISO, 1988) i zaškolení hodnotitelů (ISO, 1989). Soubor A tvořili hodnotitelé po absolvování tříměsíčního kursu (60 hodin) s další, nejméně šestiměsíční praxí (dvě až tři hodnocení týdně); soubor B tvořili hodnotitelé se stejným stupněm zaškolení, ale bez následující praxe. V obou případech šlo o studenty nebo mladé zaměstnance s odborným potravinářským vzděláním, z nichž 60 % tvořily ženy. V obou případech hodnotilo stejné vzorky vždy šest osob. Hodnotitelé postupně dostávali pět až šest vzorků, které zařazovali na základě degustace do stejné kategorové stupnice. Každý den používali pouze jeden typstupnice, přičemž začali s třibodovou, potom další dny postupně hodnotili tytéž výrobky pětibodovou, sedmibodovou, devítibodovou a jedenáctibodovou stupnicí; všechny stupnice byly

sestaveny v souladu s příslušným mezinárodním standardem (ISO, 1978) a příslušné slovní popisy jsou uvedeny v tab. I..

1. Kategorové ordinální stupnice použité pro srovnávací senzorické hodnocení - Categorical ordinal scales used for a comparative sensory evaluation

Celkový počet stupňů ¹	Stupeň ²	Slovní popis jednotlivých stupňů jakosti	Verbal description of particular quality grades
3	1	vynikající, nadprůměrná	excellent, above the average
	2	vyhovující, průměrná	satisfactory, average
	3	nevyhovující, špatná	unsatisfactory, bad
5	1	velmi dobrá až vynikající	very good to excellent
	2	dost dobrá, lepší než průměrná	rather good, better than average
	3	uspokojivá, standardní, průměrná	satisfactory, standard, average
	4	ještě vyhovující, ale horší než průměrná	still satisfactory, but worse than average
	5	nevyhovující, špatná až velmi špatná	unsatisfactory, bad to very bad
7	1	vynikající	excellent
	2	velmi dobrá	very good
	3	dost dobrá	rather good
	4	uspokojivá, vyhovující	satisfactory, adequate
	5	nepříliš dobrá, ale ještě vyhovující	not very good, but still satisfactory
	6	špatná	bad
	7	velmi špatná	very bad
9	1	vynikající	excellent
	2	velmi dobrá	very good
	3	dost dobrá	rather good
	4	uspokojivá	satisfactory
	5	nepříliš dobrá	not very good
	6	ještě vyhovující, na hranici přijatelnosti	still satisfactory, at the limit of acceptability
	7	špatná	bad
	8	velmi špatná	very bad
	9	odporná	offensive
11	1	výborná, vynikající	delicious, excellent
	2	velmi dobrá	very good
	3	plně uspokojující	fully satisfactory
	4	dost dobrá	rather good
	5	mírně lepší než průměrná	slightly better than average
	6	střední, průměrná	medium, average
	7	mírně horší než průměrná	slightly worse than average
	8	nepříliš dobrá, ale ještě vyhovující	not very good, but still satisfactory
	9	špatná, již nevyhovující	bad, unsatisfactory any longer
	10	velmi špatná	very bad
	11	odporná, zcela nevyhovující	offensive, quite unsatisfactory

¹total number of grades, ²grade

U každé stupnice dostali zároveň dotazník, kde se měli vyjádřit k obtížnosti hodnocení zaškrtnutím jedné ze tří odpovědí: A - zbytečně malý, mohl bych hodnotit citlivěji; B - přiměřeně velký, optimální; C - příliš velký, nedovedu tak citlivě rozlišit.

VÝSLEDKY a DISKUSE

Pro senzorickou analýzu byly vybrány běžné, dobře známé potravinářské výrobky o jakosti odpovídající příslušným normám jakosti; průměrná konzumní jakost byla zvolena z toho důvodu, aby výsledky hodnocení odpovídaly střední části stupnice a rozdíly mezi hodnotiteli pak nebyly deformovány umístěním do některé z krajních poloh, kde by rozdíly byly pochopitelně menší. Problematické stupnic s výrobky o špatné jakosti bude věnována další práce.

II. Střední odchylka výsledků mezi hodnotiteli souboru A při použití různých stupnic - The mean deviation of the results obtained among the assessors of set A, using different scales

Druh výrobku ¹	Velikost rozdílu v bodech při počtu stupňů ²				
	3	5	7	9	11
Masité výrobky³					
Svačinka	0,0	1,1	1,0	1,4	1,6
Drůbeží paštika	0,3	0,5	0,9	0,7	1,8
Sonka paštika	0,3	0,6	1,1	1,2	1,5
Kuřecí krém	0,3	0,6	0,9	1,5	1,7
Kuřecí krém	0,3	0,7	1,2	1,3	1,9
Kuřecí krém	0,5	0,7	0,6	0,7	1,0
Sardinové filé	0,0	0,5	0,6	0,9	1,4
Průměr masitých výrobků ⁴	0,2	0,7	0,9	1,1	1,6
Cukrovinky⁴					
Čokoládový desert	0,5	0,3	0,0	1,2	1,9
Griletky	0,5	0,9	0,6	1,1	1,5
Želé v čokoládě	0,0	1,0	0,9	1,4	2,3
Tofé pastilky	0,3	0,6	1,5	1,5	2,3
Tofé pastilky	0,5	1,3	1,2	1,0	0,9
Průměr cukrovinek ⁶	0,4	0,8	0,8	1,2	1,8
Celerový salát⁷	0,5	0,6	0,9	0,9	2,1
Pivo⁸					
Staropramen 10 %	0,6	0,9	1,1	0,9	1,7
Prazdroj 12 %	0,5	0,5	0,9	0,6	0,9
Prazdroj 12 %	0,3	0,3	0,3	0,3	1,0
Staropramen 12 %	0,5	0,9	0,9	0,9	0,5
Staropramen 12 %	0,3	0,7	0,7	0,8	0,8
Průměr piv ⁹	0,4	0,7	0,8	0,7	1,0
Celkový průměr¹⁰					
ve stupních ¹¹	0,3	0,7	0,9	1,1	1,5
v % stupnice ¹²	10	14	13	12	14

¹ sort of product; ² size of difference expressed in points at the number of points; ³ meat products; ⁴ average of meat products; ⁵ sweets; ⁶ average of sweets; ⁷ pickled celery; ⁸ beer; ⁹ average of beer; ¹⁰ general average; ¹¹ in degrees; ¹² in % of the scale

Výsledky dosažené se souborem A jsou shrnuty v tab. II; u každého souboru výrobků šlo celkem o pět až sedm odděleně hodnocených výrobků, zeleninového salátu byl jeden výrobek. Průměrný rozdíl mezi výsledky hodnotitelů ve skupině (Gini, 1912) rostl s rostoucím počtem stupňů kategorié stupnice, přičemž podíl v procentech stupnice zůstával prakticky stejný; pivo bylo hodnoceno reprodukovatelněji než tuhé vzorky a homogenní tuhé vzorky (paštiky) reprodukovatelněji než nehomogenní (celerový salát). U třibodové a pětibodové stupnice byl průměrný rozdíl podstatně menší než jeden stupeň, u sedmibodové a devítibodové stupnice odpovídal přibližně jednomu stupni, kdežto u jedenáctibodové stupnice byl zřetelně vyšší. Sedmibodová nebo devítibodová kategorié stupnice se tedy jevila jako nejvhodnější pro hedonické posouzení výrobků.

U souboru B nebyly vždy předkládány tytéž vzorky a nebyly tedy srovnány všechny stupnice na týchž vzorcích; počet hodnotitelů se pohyboval mezi 6 až 12. Výsledky jsou uvedeny v tab. III jen jako průměry pro jednotlivé typy vzorků. Z tab. III plyne, že sice školené, ale nezkušené osoby hodnotily méně přesně a střední odchylka mezi výsledky byla o 25 až 40 % vyšší; i v tomto případě odpovídala u všech stupnic zhruba stejnému podílu délky stupnice. Pro hodnotitele s malými zkušenostmi se jako optimální jevila pětibodová až sedmibodová stupnice.

III. Střední odchylka výsledků mezi hodnotiteli souboru B při použití různých stupnic - The mean deviation of the results obtained among the assessors of set B, using different scales

Druh výrobku ¹	Počet výrobků ²	Velikost rozdílu v bodech (průměr) při počtu stupňů ³				
		3	5	7	9	11
Masité ⁴	15	0,6	0,8	1,0	1,1	1,4
Cukrovinky ⁵	2	0,3	1,0	1,4	1,8	2,4
Pečivo ⁶	6	0,5	0,5	1,0	1,4	2,3
Sýr ⁷	1	0,8	1,1	1,4	2,1	2,8
Zelenina, ovoce ⁸	7	-	-	-	-	2,4
Víno ⁹	3	-	-	0,9	1,7	-
Celkový průměr ¹⁰						
stupňů ¹¹		0,5	0,8	1,1	1,3	2,0
v % stupnice ¹²		17	16	16	14	18

¹ sort of product; ² number of product; ³ size of difference expressed in points (average) at the number of points; ⁴ meat products; ⁵ sweets; ⁶ pastry; ⁷ cheese; ⁸ vegetables, fruits; ⁹ wine; ¹⁰ general average; ¹¹ of degrees; ¹² in % of the scale

V tab. IV jsou shrnuty názory hodnotitelů na přiměřenost počtu stupňů (šlo o záznam názorů bezprostředně po použití stupnice k hodnocení). Výsledky prokázaly, že odpovídají experimentálním údajům. Zkušební hodnotitelé považovali za nejprůměrnější sedmi- až devítibodové stupnice, kdežto málo zkušební pěti- až sedmibodové stupnice.

IV. Náзор hodnotitelů na přiměřenost počtu stupňů kategorové stupnice - The assessors' opinions of adequacy of the number of degrees of a category scale

Soubor hodnotitelů ¹	Počet stupňů ²	Názor na počet stupňů v % celkových odpovědí ³		
		zbytečně malý ⁴	přiměřený ⁵	příliš velký ⁶
A N = 29	3	100	0	0
	5	66	34	0
	7	34	66	0
	9	14	83	3
	11	0	70	30
B N = 38	3	92	5	3
	5	37	61	2
	7	17	71	12
	9	2	57	41
	11	2	29	69

¹group of assessors; ²number of grades; ³opinion of the number of grades in % of all responses; ⁴uselessly small; ⁵adequate; ⁶too large

Při kontrole jakosti potravin se senzorického hodnocení zpravidla zúčastňují zaškolené osoby s dostatečně dlouhou praxí, takže je možné pro hedonické posouzení volit i delší kategorovou stupnici než pětičlennou. Jako optimální se jeví sedmibodová stupnice, která by ještě vyhovovala i méně zkušeným hodnotitelům, nebo devítibodová stupnice, pokud by celá porota měla dlouhodobé zkušenosti v senzorické analýze.

Literatura

- CLONINGER, M. R. - BALDWIN, R. E. - KRAUSE, G. F.: Analysis of sensory rating scales. J. Food Sci., 41, 1976, s. 1225-1228.
 EDWARDS, A. L.: The scaling of stimuli by the method of successive intervals. J. appl. Psychol., 36, 1952, s. 118-122.
 GACULA, M. C. Jr. - WASHAM II, R. W.: Scaling word anchors for measuring off-flavour. J. Food Quality, 9, 1986, s. 57-65.
 GINI, C.: Variabilità e mutabilità contributo allo studio delle distributioni e delle relationi statistiche. Bologna, Università degli Studi 1912.
 JONES, L. V. - PERYAM, D. R. - THURSTONE, L. L.: Development of a scale for measuring soldier's food preferences. Food Res., 20, 1955, s. 512-520.

- JONES, L. V. - PERYAM, D. R. - THURSTONE, L. L.: Development of a scale for measuring soldier's food preferences. *Food Res.*, 20, 1955, s. 512-520.
- LUCE, R. D. - EDWARDS, W.: The derivation of subjective scales from just noticeable differences. *Psychol. Rev.*, 65, 1958, s. 222-237.
- MILLER, A. J.: Adjusting taste scores for variations in use of scales. *J. sensory Stud.*, 2, 1987, s. 231-242.
- MOLNÁR, P.: Sensory evaluation of food. I. Scoring method Budapest, European Organization for Quality Control: Food Section, 1982, s. 1-24.
- MOSKOWITZ, H. R.: Application of sensory measurement to food evaluations. I. Threshold, category and discrimination scales. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 8, 1975, s. 245-248.
- RISKEY, D. R.: Use and abuses of category scales in sensory measurement. *J. sensory Stud.*, 1, 1986, s. 217-236.
- ISO 4121: Sensory analysis - Grading of food products by methods using scale categories. Ženeva, International Organization for Standardization 1978.
- ISO 6658: Sensory analysis - Methodology - General guidance. Ženeva, International Organization for Standardization 1985.
- ISO 8586: Sensory analysis - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors - selected assessors. Ženeva, International Organization for Standardization 1989.
- ISO 8589: Sensory analysis - General guidance for the design of test rooms. Ženeva, International Organization for Standardization, 1988.

Došlo dne 23. 1. 1991

*L. Pilková, J. Pokorný, J. Davídek (Institute of Chemical Technology,
Praha, Czechoslovakia)*

The influence of category ordinal scales on the accuracy of results in the sensory analysis

Various kinds of food products were evaluated by means of hedonic category ordinal scales with verbal description and 3, 5, 7, 9 or 11 points. The verbal descriptions are given in Table I. Samples were tested by two groups of assessors. Group A consisted of subjects after a training course (60 hours) with further 6-month training (2-3 sessions weekly). Subjects with the same training course but without following training formed group B.

The assessors tested 5 - 6 samples in session. Every day they used only one type of scale for their evaluations, starting with a three-point scale and finishing with an eleven-point scale.

The results obtained with group A are given in Table II. Average differences between the results of two assessors in a group increased with increasing number of points of a scale, the proportion in percentage of the scale remaining almost

the same. The evaluation of beer was more reproducible than that of solid samples, the evaluation of homogeneous solid samples (pastes) was more reproducible than that of non-homogeneous ones (celery salad). The average difference was essentially less than one point in case of the three-point scale and five-point one, about one point in case of the seven-point scale and nine-point one, but considerably higher than one point in case of the eleven-point scale. Consequently, seven-point scales and nine-point scales are most suitable for the hedonic evaluation of a product by experienced persons.

The results obtained by group B are given in Table III. In case of group B the same samples were not presented and all scales were not compared for the same samples. Results given in Table III are only the average values for single types of products. From this table it follows that unexperienced persons did the assessment less accurately and the average deviation between the results was 25 - 49 % higher; even in this case it corresponded approximately to the same proportion of scale for all scales tested. Thus the five-point scale and the seven-point one were found optimal for unexperienced assessors.

The opinion of assessors as to the suitability of the number of points is summarized in Table IV. The results correspond to the experimental data. Experienced subjects consider the seven-point scales and the nine-point ones the most adequate, while unexperienced persons so consider the five-point scales and the seven-point ones.

Fairly experienced persons usually take part in the sensory evaluation of food; thus it is possible to use a scale with a higher number of points. The seven-point scale is optimal - this scale is suitable even for less experienced persons. As long as the whole panel has long-term experience in the sensory analysis, a nine-point category scale is also suitable.

sensory analyse; hedonic category; category ordinal scales; evaluation

SIMULACE VÝVOJE SPOTŘEBY ZÁKLADNÍCH POTRAVIN A NÁROKŮ VÝROBCŮ NA VSTUPNÍ ZEMĚDĚLSKOU SUROVINU

*Hana POSKOČILOVÁ, Stanislav MIHULKA¹, Eva PEXIEDEROVÁ¹,
Jindřiška ČÍŽKOVÁ¹*

INFOOD, V zápolí 1163/32, 141 00 Praha 4,

*¹Výzkumný ústav potravinářského průmyslu-středisko technických informací,
Londýnská 55, 120 00 Praha 2*

Byly prověřeny vlastnosti, možnosti a funkčnost IG modelu pro potřeby surovinových a výrobních vertikál jednotlivých potravinářských oborů. Jako nástroj byla použita simulace variant (scénářů) vývoje spotřeby potravin a nároků potravinářského průmyslu na vstupní surovinu. Odhad byl proveden do roku 2010 po pětiletých intervalech. Při tvorbě scénářů bylo využito i extrémních předpokladů (lineární extrapolace vývoje, vliv cenové liberalizace, plošné zavedení alternativního způsobu hospodaření, přechod 15 % obyvatel na vegetariánskou formu výživy, využití výsledků prognózy ČSAZ z roku 1989 - racionalizační model výživy obyvatelstva). Vyústění modelových simulací představuje vícefaktorová analýza vývoje spotřeby vybraných základních potravin.

spotřeba potravin; vícefaktorová modelová simulace; prognostický scénář

Na základě výsledků zpracování surovinových a výrobních vertikál oborů potravinářského průmyslu (B o h a č e n k o et al., 1988; P o s k o č i l o v á et al., 1989, 1990) byl vytvořen model pro počítačové zpracování dat, umožňující variantní simulace vývoje hmotných toků v procesu potravinářských výrob. Přestože vlivem radikálních změn v sociálně-ekonomickém vývoji naší společnosti došlo k přerušení, do té doby spojitě probíhajících časových řad vývojových charakteristik, a tím ke ztížení byť krátkodobého prognózování, považujeme nadále uvedený model za adekvátní nástroj analýzy trendů ve výrobě a spotřebě potravin. Mezi charakteristické vlastnosti modelu, patří zejména

- možnost inverzního zobrazení toků v APK (lze názorně charakterizovat tok zemědělských surovin od prvovýroby přes potravinářský průmysl až do sféry spotřeby potravin, včetně řešení inverzní úlohy) - F o l t ý n, Z e d n í č k o v á (1985);

- dialogový (interaktivní) režim (permanentní kontakt uživatele s modelem dovolující operativní zásahy do výpočtu) - F o l t ý n, Z e d n í č k o v á (1988);

- otevřenost modelu (postupné doplňování o nové samostatné nebo navazující úseky).

Vlastní ověření funkčnosti modelu bylo provedeno simulací variant (scénářů) vývoje spotřeby potravin, resp. vývoje nároků potravinářského průmyslu na vstupní surovinu. Při tvorbě jednotlivých scénářů jsme vycházeli z následujících předpokladů a abstrakcí (P o s k o č i l o v á et al., 1990):

- pro zjištění průchodnosti modelu byly jako základní postuláty scénářů voleny takové modelové situace, z nichž většina demonstruje extrémní, v reálném vývoji těžko dosažitelné výsledky vývoje spotřeby potravin;

- scénáře jsou shodně konstruovány s časovým horizontem do roku 2010. Odhady byly prováděny vždy po pěti letech od roku 1990 na základě časových řad z období 1980 až 1989. Hypotézy jednotlivých scénářů se vztahují k horizontům 1990, 2000 a 2010. Údaje v mezidobí (1995, 2005) byly propočítány podle příslušné řídicí křivky scénáře (polynom 1. až 3. stupně);

- u všech variant byl zachován předpoklad, že hodnoty exportu a nepotravinářského užití zůstávají konstantní na úrovni zjištěné analýzou minulého vývoje, stejně tak jako hodnoty spotřeb komodit, které nejsou obvykle FSÚ statisticky sledovány;

- do modelu byly zabudovány uzly, charakterizující naturální spotřebu.

Scénář č. 1

Projekce trendu spotřeby jednotlivých potravinářských komodit vychází z lineární extrapolace statistických údajů výše uvedené časové řady. Exogenní a endogenní vlivy působící na možný vývoj spotřeby potravin jsou zcela abstrahovány. Hodnoty dosažené do rovnice přímky intervalu 1990 až 2010 slouží také jako základ spotřeby potravinářských výrobků na jednoho obyvatele u ostatních scénářů.

Scénář č. 2

Trh potravin bude formován spotřebitelskou poptávkou ovlivněnou změnami cen potravin v důsledku všeobecné cenové liberalizace. Vzhledem k obtížné kvantifikaci vlivu změny cen na pružnost poptávky byla zavedena pouze simulace vlivu odstranění dotací ze státního rozpočtu výrobcům potravin na spotřebu základních potravinářských výrobků. Do propočtu nebyl zahrnut kompenzační vliv dotace k příjmům obyvatelstva.

Pro výpočet vlivu cenových změn byly využity hodnoty indexů zvýšení maloobchodních cen agregovaných skupin výrobků (VÚEZVŽ, 1990). Snížení spotřeby těchto skupin bylo podle výše cenových změn odhadnuto o 0 až 30 % v roce 1990 oproti průměrné spotřebě na jednoho obyvatele z let 1980 až 1989 (P o s k o č i l o v á et al., 1990).

Vzhledem k neustále se snižujícímu významu a vlivu jednorázové přestavby z roku 1990 v závislosti na prodlužujícím se časovém horizontu je v roce 2000 uvažováno snížení spotřeby pouze ve výši jedné třetiny hodnoty úbytku spotřeby z roku 1990. V roce 2010 je již hodnota spotřeby na jednoho obyvatele zcela závislá na sklonu řídicí přímky příslušné komodity scénáře č. 1.

Scénář č. 3

Problémy ekologického rázu se velice silně dotýkají i oblasti výživy. Vedle zavádění dekontaminačních technologií představuje jednu z možných cest ozdravení potravinového řetězce zavedení a využívání metod alternativního zemědělství.

Jedná se o takové metody zemědělské činnosti, které jsou šetrnější k životnímu prostředí, chovaným zvířatům a jejichž výsledkem jsou produkty biologicky a nutričně hodnotnější. Nezanedbatelným přínosem alternativních způsobů výroby potravin je dekontaminační efekt. Minimální obsah cizorodých látek bývá ve světě kontrolován a garantován vystavením certifikátu pro "biopotravinu".

Nejvíce se alternativní zemědělství rozšířilo v SRN, Velké Británii, Švýcarsku, Rakousku a Francii. Rozsah takto obdělávané půdy v jednotlivých zemích se však pohybuje maximálně kolem 1 % z celkové rozlohy půdního fondu.

Nevýhody uváděných způsobů zemědělské výroby spočívají především ve snížení hektarových výnosů, ve zvýšení nákladů a podílu živé práce v hodnotě výrobků. Snížení odbytu bezprostředně po uvedení biopotravin na trh je projevem reakce spotřebitelů na vyšší cenu, často horší senzorické vlastnosti a poněkud méně atraktivní vzhled těchto produktů (Bulletin ČSVTS, 1989; P a t ř i č n ý, 1990).

V SRN jsou zveřejňovány výsledky průzkumu orientovaného na strukturu spotřeby potravin v tradičních a tzv. biologicky orientovaných domácnostech. Biodomácnosti mají zájem o zřetelně větší množství obilovin, ovoce a mléčných výrobků. Preferují rovněž med na úkor cukru, nižší spotřebu vykazují u masa, masných výrobků a alkoholických nápojů. Tyto domácnosti jsou strukturou spotřeby potravin nejbližší představám odborníků na výživu. Významná část respondentů přiznala rovněž přechod na vegetariánskou formu výživy. Neméně zajímavý je z hlediska biodomácností i výsledný ekonomický efekt (úspora) i přes vyšší cenu biopotravin (Agra-Europe, 1990).

Vlastní scénář byl sestaven na základě těchto postulátů:

- alternativní zemědělství bude postupně zavedeno na celém území ČR jak v rostlinné, tak živočišné výrobě,
- v roce 1990 probíhal vývoj spotřeby setrvačností (podle scénáře č. 1),

- při současném poklesu hektarových výnosů a tržní produkce uvažujeme v roce 2000 s extrémním snížením spotřeby potravin až na 35 % lineárního vývoje, v roce 2010 vlivem ozdravení půdního fondu a racionalizace stravovacích návyků obyvatelstva se zavede předpoklad "zvýšení" spotřeby potravin na 60 % hodnoty lineárního vývoje.

Uvedené propočty mají převážně modelový charakter, plošnému rozšíření metod a postupů alternativního zemědělství brání zejména stupeň narušení biologické rovnováhy v zemědělských oblastech, vysoké podnikatelské riziko, malá odolnost pěstovaných odrůd, nedostatečné zdroje organických hnojiv a málo rozvinuté formy biologického boje se škůdci a chorobami.

Scénář č. 4

Lidstvo řeší řadu problémů vyplývajících z chybné výživy. V rozvojových zemích výživové problémy vznikají v důsledku nedostatku potravin, ve vyspělých zemích naopak z nadbytečného příjmu energie. Podle expertních stanovisek je až 40 % onemocnění způsobeno špatnou, nevyváženou výživou. Doporučení výživářů, která budou mít za cíl radikálně změnit špatné nutriční návyky, budou orientovány na postupné zvyšování spotřeby potravin s vyšší užitnou hodnotou, především v nutriční kvalitě.

Vedle tradičních způsobů výživy, charakteristických vždy pro daná teritoria, existuje řada výživových směrů, které se více či méně od "klasické" výživy odchyľují. Dlouhé tradice má vegetariánský způsob výživy. Základní směr klasického vegetariánství předpokládá vyloučení potravin pocházejících z mrtvých zvířat. Tzv. ovo-vegetariánství a lakto-vegetariánství navíc vylučují ze svého jídelníčku buď vejce a vaječné výrobky, nebo mléko a produkty z něj vyrobené. Ortodoxní vegetariáni - vegáni - vytvářejí svůj jídelníček pouze na bázi rostlinných zdrojů.

Všechny skupiny vegetariánů preferují konzumaci celozrnných obilovin, ev. výrobků z nich, čerstvého ovoce, zeleniny, luštěnin a semen. Je prokázáno, že při vegetariánském způsobu života je pravděpodobnost vzniku civilizačních chorob minimalizována. Řada zahraničních lékařů doporučuje tento způsob výživy nejen z terapeutických důvodů, ale i pro zlepšení tělesných a duševních schopností (M e n d e n , 1989; S e i b e l , 1987).

Podle typu vegetariánské stravy může při jednostranném jídelníčku dojít po delším časovém úseku ke zhoršení fyziologické rovnováhy organismu. Aby nedošlo k nevratným změnám v organismu, musí být nutriční vědomí (znalosti z oblasti výživy) na úrovni. To předpokládá respektování nezbytných denních dávek živin při znalosti složení rostlinných potravin a především obsahu deficitních (limitujících) složek. U dospělé části populace je možné krýt potřebu bílkovin vhodným zastoupením obilovin a luštěnin v jídelníčku.

U dětí je otázka vegetariánství problematická. Růst a výstavba organismu vyžadující vyšší hladinu bílkovin a minerálií ve stravě. Je však jistě možné hradit potřebu bílkovin v mezích vegetariánství vyšší konzumací mléčných výrobků. Za zmínku stojí i signifikantní výsledky výzkumu ze SRN, které prokázaly, že omezením denního příjmu potravin pod množstvím potřebné pro maximální růst a velké hmotnostní přírůstky vede k prodloužení délky života. S omezováním potravy je nutné začít již v raném mládí, aby bylo dosaženo maximální délky života v dobrém fyzickém stavu.

Scénář byl vytvořen na základě předpokladů, že 15 % obyvatelstva přejde na vegetariánský způsob stravy. Vegetariánský jídelníček vylučuje maso a masné výrobky, drůbež, ryby a alkohol. Snižuje se spotřeba produktů živočišných, mléčných a vaječných a cukru, proti tomu stoupá spotřeba zeleniny, obilovin, luštěnin a ovoce.

Scénář č. 5

Scénář vychází z doporučených hodnot potravin uvedených v prognóze ČSAZ (M a c h á l e k, 1989) a je založen na základě následujících předpokladů:

- je preferováno hledisko racionální výživy vycházející z aktualizovaných doporučených dávek potravin;
- v oblasti vstupů se očekává zlepšení struktury zemědělské výroby směrem ke zvýšení nutriční jakosti surovin a následně celého potravinového řetězce;
- předpokládá se též zvýšení účinnosti osvěty působící na vědomí a jednání konzumentů při vytváření pozitivních stravovacích návyků.

Výchozí číselné údaje o spotřebě potravinářských výrobků na jednoho obyvatele uvádějí P o s k o č i l o v á et al. (1990).

Scénář č. 6

Tento scénář představuje pokus o simulaci současného působení faktorů, postulovaných ve scénářích č. 1 až 5. Vzhledem k diversitě jednotlivých předpokladů a délce časového horizontu je pravděpodobnost dosažení skutečných potřeb potravinářských výrobků podle jednotlivých scénářů různá. Ve scénáři jsou tedy prezentovány hodnoty váženého průměru spotřeby, resp. "nároků" na vstupní surovinu při řešení úlohy (tab. I). Váhy bylo nutné určit ve dvou variantách. Varianta II byla použita u výrobků, jejichž spotřebu scénář č. 5, vycházející z prognózy ČSAZ, neuvádí.

I. Vážené průměry spotřeby potravinářských výrobků - Weighted mean of the food products consumption

Scénář ¹	Varianta ² I					Varianta II				
	1990	1995	2000	2005	2010	1990	1995	2000	2005	2010
1	0,30	0,28	0,26	0,25	0,23	0,36	0,35	0,34	0,33	0,31
2	0,35	0,25	0,13	0,07	0,03	0,42	0,33	0,19	0,16	0,10
3	0,05	0,07	0,08	0,09	0,10	0,06	0,08	0,12	0,12	0,15
4	0,10	0,15	0,25	0,32	0,34	0,16	0,24	0,35	0,39	0,40
5	0,20	0,25	0,28	0,27	0,30	-	-	-	-	-

¹variant; ²scenario

Při zobrazení lineárního trendu potravin (scénář č. 1) je při konstrukci vah zvýrazněna pravděpodobnost větší odchylky skutečných hodnot od řídicí přímky v uvažovaném časovém horizontu.

U scénáře č. 2 (cenové změny) jsme simulovali okamžitou reakci spotřebitelů, projevující se zejména relativním snížením výdajů za potraviny (vzrůst natu-
rální spotřeby, čerpání spekulativních zásob) a snahou saturovat dříve nuceně odloženou koupěschopnou poptávku (po statcích dlouhodobé spotřeby). Neza-
nedbatelným faktorem je i vzrůst investičních příležitostí podnikatelského
charakteru, umožňující odklon od tradičního konzumentského přístupu obyva-
telstva při realizaci finančních prostředků. Nedomníváme se však, že by disku-
tovaná jednorázová přestavba cen potravin mohla z hlediska dlouhodobého
časového horizontu prognózy podstatněji ovlivnit vývoj spotřeby potravin.

Pomocí alternativních způsobů hospodaření (scénáře č. 3) je i ve vyspělých
zemích zabezpečováno jen nízké procento vstupních surovin pro výrobu potra-
vin. Nereálnost předpokladu celoplošného rozšíření alternativního zemědělství
v ČSFR je ilustrována i vahou příslušného ukazatele extrémně nízkých spotřeb
sledovaných komodit na jednoho obyvatele.

Přechod 15 % obyvatelstva na vegetariánské formy výživy (scénář č. 4)
považujeme přes určitou setrvačnost konzumních zvyklostí a dosud nízkou
účinnost zdravé výživy za reálný předpoklad. Odpovídající změny v životním
stylu obyvatelstva však očekáváme až po roce 2000. Hodnoty spotřeby vybra-
ných výrobků potravinářského průmyslu v ČR na jednoho obyvatele v letech
1985 až 2010 jsou obsaženy v tab. II, údaje o odpovídajících požadavcích na
zemědělskou prvovýrobu (surovinové nároky) jsou k dispozici u autorů.

II. Projekce spotřeby vybraných výrobků potravinářského průmyslu ČR na jednoho obyvatele (1985-2010)- Pattern of the consumption to the selected products of food industry of the Czech Republic per capita (1985-2010)

Spotřebitelské komodity na 1 obyvatele ¹	Scénář č. ²	1985 (Ø 1980-1989)	1990	1995	2000	2005	2010
Opracované maso výsekové ⁵ [kg]	1	36,55	36,30	36,05	35,80	35,55	35,30
	2		25,41	26,09	32,22	37,42	35,30
	3		36,30	25,16	12,53	8,00	21,18
	4		30,86	30,64	30,43	30,22	30,01
	5		33,99	33,59	33,18	32,78	32,37
	6		31,48	31,37	31,40	30,75	31,21
Masné výrobky ⁶ [kg]	1	23,69	24,34	24,99	25,64	26,29	26,94
	2		17,04	18,24	23,08	27,40	26,94
	3		24,34	17,19	8,97	6,39	16,16
	4		20,69	21,24	21,80	22,35	22,90
	5		24,26	23,98	23,70	23,41	23,13
	6		21,40	21,94	22,36	22,54	23,35
Masné konzervy ⁷ [kg]	1	2,18	2,38	2,58	2,78	2,98	3,18
	2		1,43	1,73	2,50	3,17	3,18
	3		2,38	1,74	0,97	0,79	1,91
	4		2,02	2,19	2,36	2,53	2,70
	5		2,39	2,36	2,34	2,31	2,28
	6		2,01	2,20	2,37	2,47	2,62
Cukr ⁸ [kg]	1	37,77	37,83	37,89	37,95	38,01	38,07
	2		30,26	30,88	35,29	39,14	38,07
	3		37,83	26,32	13,28	8,77	22,84
	4		35,94	36,00	36,05	36,10	36,17
	5		37,60	37,20	36,80	36,40	36,00
	6		34,95	34,87	34,83	34,41	35,28
Konzumní mléko ⁹ [l]	1	97,03	90,73	84,43	78,13	71,83	65,53
	2		63,51	59,46	70,32	77,63	65,53
	3		90,73	60,35	27,35	13,19	39,32
	4		86,19	80,21	74,22	68,24	62,25
	5		94,28	95,51	96,74	97,96	99,19
	6		81,46	78,64	77,29	72,86	71,89
Máslo ¹⁰ [kg]	1	11,08	12,53	13,98	15,43	16,88	18,33
	2		8,77	10,39	13,89	17,22	18,33
	3		12,53	9,33	5,40	4,65	11,00
	4		11,90	13,28	14,66	16,04	17,41
	5		10,90	11,04	11,19	11,33	11,47
	6		10,83	12,37	13,05	14,04	15,23
Ryby ¹¹ [kg]	1	2,68	2,58	2,48	2,38	2,28	2,18
	2		2,06	2,01	2,22	2,38	2,18
	3		2,58	2,48	2,38	2,28	2,18
	4		2,19	2,11	2,02	1,94	1,85

Pokr. tab. II

Spotřebitelské komodity na 1 obyvatele ¹	Scé- nář č. ²	1985 (Ø 1980-1989)	1990	1995	2000	2005	2010
Ryby ¹¹ [kg]	5		2,60	2,80	3,00	3,40	3,40
	6		2,36	2,39	2,44	2,43	2,43
Zabitá drůbež ¹² [kg]	1	8,39	7,14	5,89	4,64	3,39	2,14
	2		6,43	5,28	4,49	3,60	2,14
	3		7,14	4,42	1,62	0,10	1,28
	4		6,07	5,01	3,94	2,88	1,82
	5		7,90	7,80	7,70	7,60	7,50
	6		6,94	5,98	5,06	4,08	3,55
Vejce ¹³ [ks]	1	153,50	152,80	152,00	151,30	150,50	149,80
	2		152,80	152,00	151,30	150,50	149,80
	3		152,80	105,90	53,00	34,30	90,00
	4		142,10	141,40	140,70	140,00	139,30
	5		148,00	144,40	140,70	137,10	133,40
	6		150,80	145,30	137,80	122,50	130,80
Olej ¹⁴ [kg]	1	5,57	6,47	7,37	8,27	9,17	10,07
	2		6,47	7,37	8,27	9,17	10,07
	3		6,47	4,89	2,89	4,89	6,04
	4		6,79	7,74	8,68	9,63	10,57
	5		-	-	-	-	-
	6		6,52	7,26	7,77	8,84	9,69
Chléb ¹⁵ [kg]	1	60,40	62,10	63,80	65,50	67,20	68,90
	2		49,68	52,29	61,11	69,02	68,90
	3		62,10	43,97	22,93	16,28	41,30
	4		77,63	79,75	81,88	84,00	86,13
	5		60,30	58,5	56,7	54,9	53,10
	6		58,90	60,60	63,15	64,80	67,26
Pivo ¹⁶ [l]	1	159,20	158,90	158,60	158,30	158,00	157,70
	2		158,90	158,60	158,30	158,00	157,70
	3		158,90	110,30	55,40	36,20	94,60
	4		135,10	134,80	134,60	134,30	134,00
	5		-	-	-	-	-
	6		155,10	149,00	137,60	134,10	137,80

¹consumer commodities per capita; ²scenario; ³unit; ⁴year; ⁵jointed dressed meat; ⁶meat products;
⁷meat cans; ⁸sugar; ⁹market milk; ¹⁰butter; ¹¹fish; ¹²slaughtered poultry; ¹³eggs; ¹⁴edible oil; ¹⁵bread;
¹⁶beer

Tvorbu prognostických scénářů považujeme za důležitý prvek poznání důsledků a souvislostí jednotlivých opatření makroekonomické politiky při regulaci APK a vytváření strategie jeho dalšího rozvoje (Agrárního programu). Zahrnutí hodnotových (cenových, nákladových aj.) charakteristik do modelu

zpřístupní tento analytický nástroj i požadavkům mikrosféry s možností jeho využití při specifikaci taktických a strategických záměrů firmy.

Literatura

- BOHAČENKO, I. - MIHULKA, S. - KRATOCHVÍLOVÁ, J. - PEXIEDEROVÁ, E.: Použití intervalově-grafického modelování hlavních vztahů ZPoK a ZPK pro prognostické práce v oblasti potravinářského odvětví. [Závěrečná zpráva.] Praha, VÚPP 1988.
- FOLTÝN, I. - ZEDNÍČKOVÁ, I.: Možnosti využití a dalšího rozšíření intervalově prognostického modelu výrobních vertikál v ZPoK v prognostické činnosti. [Závěrečná zpráva.] Praha, ČSAZ 1989.
- FOLTÝN, I. - ZEDNÍČKOVÁ, I.: Matematické a programové aspekty intervalově prognostického modelování. [Závěrečná zpráva.] Praha, ČSAZ 1988.
- MACHÁLEK, E.: Prognóza hlavních směrů výživy lidu a rozvoje potravinářského průmyslu do roku 2010. [Závěrečná zpráva.] Praha, ČSAZ 1989.
- MENDEN, E.: Ernährung, 36, 1989, č. 3, s. 84-86.
- PATŘIČNÝ, V.: Posouzení vlivu biologizace zemědělské výroby na změny společenských nákladů vybraných plodin. [Průběžná zpráva.] Praha, VÚE ZPoK 1990.
- POSKOČILOVÁ, H. - MIHULKA, S. - PEXIEDEROVÁ, E. - ČÍŽKOVÁ, J.: Použití intervalově grafického modelování hlavních vztahů ZPoK a ZPK pro prognostické práce v oblasti potravinářského odvětví. [Závěrečná zpráva.] Praha, VÚPP 1989.
- POSKOČILOVÁ, H. - MIHULKA, S. - PEXIEDEROVÁ, E. - ČÍŽKOVÁ, J. - BÖHM, T.: Použití intervalově grafického modelování hlavních vztahů ZPoK a ZPK pro prognostické práce v oblasti potravinářského odvětví. [Závěrečná zpráva.] Praha, VÚPP 1990.
- SEIBEL, W.: Getr., Mehl und Brot, 41, 1987, č. 5, s. 143-147.
- Bulletin celostátní odborné skupiny ČR ČSVTS pro alternativní zemědělství. Praha, 1989.
- Markt + Meinung, Agra Europe, 31, 1990, č. 43, s. 1-11.
- Strategie radikální ekonomické reformy v APK. Praha, FMZVž-VÚEZVž 1990.

Došlo dne 22. 1. 1990

H. Poskočilová, S. Mihulka, E. Pexiederová, J. Čížková
(Research Institute of Food Industry, Praha, Czechoslovakia)

Simulation of the development of basic foodstuff consumption and demands of producers for input agricultural raw material

Properties, possibilities and IG functionality (interval-graphical) of the model for needs of raw material and product verticals of different food production fields were tested. The characteristic properties of computer-based model, utilizable especially for prognostic needs comprise inversive representation of material flows in agro-food production complex, communication with the user in dialogue regime and openness of the model permitting its adding in

connecting sections of the vertical. To test all functions of the model apparatus, extreme available characteristics with low probability presenting the development of the food consumption (six variants of scenario). Scenarios are constructed in the time horizon to 2010 on the basis of the development of time sequences of market consumption, of production (food-production and non-food production) and natural consumption and exports over the years 1980 to 1989. Export and non-food production utilization values were left on the constant level. The scenario No. 1 starts from the linear extrapolation of characteristics observed. The scenario No. 2 simulates the effects of single price change (removal of subsidies from the state budget to the food producers) in the demand for basic foodstuffs. Reduction in consumption was estimated in individual commodities by 0 to 30 % in comparison with an average consumption in the years 1980 to 1989. Scenario No. 3 investigates the impacts of ecologization of food chain in case of all-round introduction of alternative agriculture. This is based on the decrease of yields and yieldings during conversion (35 % of the value of linear development), to the end of studied time period the effect of land fund sanitation (rearing herd) is reflected together with the value of increased rationality of consumer behavior in the value of 60 % value of linear development of foodstuff consumption. The scenario No. 4 predicts the transition of 15% of population to vegetatirian customs. The scenarios No. 5 imports recommended values of foodstuff consumption as presented in the prognosis of the Czechoslovak Academy of Agriculture (1990). The scenario No. 6 represents a serious simulation of present effect of more discussed factors postulated in the scenarios No. 1 to 5. The results of all simulations are presented in Table I. An application of interval-prognostic modelling is considered as an important component of knowing the consequences and connections of the formation of the strategy of agro-food production complex reproduction and state interventions into this sphere.

foodstuff consumption; multifactorial model of simulation; prognostic scenario

PŘEHLEDY

ANTINUTRIČNÍ A TOXICKÉ LÁTKY VZNIKAJÍCÍ V POTRAVINÁCH REAKCEMI ZÁKLADNÍCH ŽIVIN

Jan VELÍŠEK, Jan POKORNÝ

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie a analýzy potravin,
Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice*

Vedle cizorodých látek, mezi něž se zpravidla řadí nejen všechny aditivní a kontaminující látky, ale také produkty jejich metabolismu a degradace, se v poživatinách mohou nepříznivě uplatňovat i látky, které vznikají vzájemnými reakcemi mezi exogenními cizorodými látkami, jejich metabolity a degradačními produkty.

V poživatinách se však také vyskytují další sloučeniny, vznikající za určitých podmínek z přirozených, prospěšných nebo neškodných složek při reakcích s exogenními cizorodými látkami, aditivy i kontaminanty, dále pak enzymovými reakcemi během zpracování a skladování jak potravinových surovin, tak i hotových poživatin. Množství fyziologicky negativně působících látek vzniká také z přirozených složek poživatin jako následek různých fyzikálních vlivů, resp. chemickými reakcemi. Jedná se na příklad o toxické produkty ionizujícího záření, termických, oxidačních nebo vzájemných reakcí bílkovin, degradace sacharidů, lipidů a jiných složek poživatin.

Ve smyslu obecných definic se také v těchto případech jedná o cizorodé látky, neboť jejich přítomnost v poživatinách může mít ve větším množství vliv na zdraví člověka. Zpravidla se však látky vznikající z přirozených složek potravin enzymovými reakcemi řadí mezi přirozené toxické složky. Za cizorodé látky se většinou považují pouze takové, které vznikají z přirozených složek poživatin působením různých fyzikálních vlivů a chemickými reakcemi a dále také látky vznikající reakcemi přirozených složek poživatin s exogenními cizorodými látkami. V české a slovenské odborné literatuře se pak od šedesátých let označují podle Janíčka jako cizorodé látky endogenní nebo sekundární cizorodé látky (D a v í d e k et al., 1983; R o s i v a l, S z o k o l a y, 1983). Striktní dělení cizorodých látek v poživatinách je však značně problematické, ne-li dokonce nemožné.

Antinutriční a toxické látky vznikající z bílkovin a sacharidů

Celá řada bílkovin, peptidů a volných aminokyselin, jejichž přítomnost v poživatinách živočišného nebo rostlinného původu je podmíněna geneticky, se řadí mezi antinutriční nebo toxické látky, resp. mezi přirozené toxické složky poživatin. Antinutričními nebo toxickými látkami jsou rovněž biogenní aminy vznikající z bílkovin, resp. z aminokyselin, chemickými, ale především enzymově katalyzovanými reakcemi. Za určitých podmínek vznikají další antinutriční a dokonce toxické látky z bílkovin při běžných způsobech kulinárního zpracování, při průmyslové výrobě a skladování buď zcela bez účasti dalších složek poživatin, a nebo reakcemi s některými jejich složkami jako jsou především sacharidy (Maillardova reakce), lipidy (reakce s oxidovanými lipidy) a polyfenoly (reakce analogické reakcím enzymového hnědnutí, které jsou katalyzovány o-dife-nol : O₂ oxidoreduktasami). Antinutriční a toxické látky vznikají také z bílkovin při reakcích

s aditivními látkami jako jsou alkálie, kyselina chlorovodíková, oxid siřičitý, oxidační činidla, některá rozpouštědla a jiné aditivní látky.

Značná reaktivita bílkovin je především podmíněna přítomností reaktivních esenciálních a semiesenciálních aminokyselin, zvláště pak lysinu, tryptofanu, methioninu a cysteinu (cystinu), které také zpravidla bývají v příslušných komoditách limitujícími aminokyselinami. Při zpracování poživatin a jejich skladování vznikají z těchto aminokyselin kovalentní sloučeniny reakcemi se složkami poživatin a vznikají také jejich oxidační produkty. Důsledkem je kromě žádoucích, ale i nežádoucích diskolorací a produkce látek ovlivňujících vůni a chuť poživatin také snížení nutriční hodnoty (snížení využitelnosti reakčních produktů aminokyselin, snížení trávitelnosti bílkovin). Nově vznikající reakční produkty mohou mít také specifické fyziologické účinky, jimiž se řadí do kategorií látek cizorodých.

D-aminokyseliny a lysinoalanin

Významnými cizorodými sloučeninami jsou D-aminokyseliny, vzniklé z původně v bílkovinách přítomných, stereospecifickou biosyntézou vzniklých, L-stereoisomerů. Současně vznikají další xenobiotické aminokyseliny, z nichž nejvýznamnější je nevyužitelný lysinoalanin. Důsledkem je snížení výživové hodnoty poživatin, jednak z důvodů nižší využitelnosti proteolýzou vzniklých D-aminokyselin, jednak z důvodů vyšší rezistence nově vzniklých vazeb vůči ataku proteolytickými enzymy. Akutní toxicity L- a D-isomerů aminokyselin jsou vesměs srovnatelné, vyšší toxicitu vykazuje pouze D-serin, který je stejně tak jako lysinoalanin nefrotoxický. Zdravotní důsledky dlouhodobého příjmu D-aminokyselin, lysinoalaninu a jeho analogů, s výjimkou inhibice některých peptidas, nebyly intenzivněji studovány (Man, Bada, 1987).

Konvenční způsoby kulinárního i průmyslového zpracování potravin nevedou, s výjimkou asparagové kyseliny, k významnější racemizaci aminokyselin, právě tak jako reakce bílkovin v kyselém prostředí (tab. I).

I. Obsah D-aminokyselin v různých poživatinách (Hurrell, 1984; Man, Bada, 1987)

Poživatina (kontrola)	Obsah D-aminokyselin [%]					
	Asp	Ala	Phe	Leu	Val	Met
Mléko kondenzované	2,5	-	-	-	-	-
(Sýrové mléko původní)	(1,5)	-	-	-	-	-
Toastovaný chléb	10,5	2,8	2,4	2,7	1,1	1,7
(Bílý chléb původní)	(5,6)	(2,4)	(2,3)	(3,2)	(0,9)	(2,3)
Extrudovaná sójová mouka	7,6	2,2	2,4	2,7	0,8	-
(Sójová mouka původní)	(4,4)	(2,5)	(2,8)	(1,4)	(1,0)	-
Pražené mandle (180 °C, 20 min)	4,7	7,2	1,3	6,5	1,1	-
(Mandle původní)	(2,6)	(0,0)	(1,1)	(3,0)	(0,0)	-

K rozsáhlé racemizaci všech aminokyselin i při relativně nízkých teplotách však dochází v alkalickém prostředí používaném např. k destrukci některých enzymů, mikroorganismů, mikrobiálních toxinů, při výrobě koncentrátů a izolátů bílkovin, extrakci nukleových kyselin, odstraňování zbytků masa z kostí, při loupání ovoce a zeleniny. Nejsnáze racemizuje opět asparagová kyselina a dále pak aminokyselina serin, relativně menší množství D-stereoisomerů vzniká z isoleucinu, prolinu, threoninu a valinu. Volné aminokyseliny jsou zhruba desetkrát stabilnější než aminokyseliny vázané v bílkovinách (Provencal et al., 1975; Masters, Friedman, 1979; Hayashy, Kameda, 1980; Schwass, Finley, 1984; Friedman, Liardon, 1985; Liardon, Ledermann, 1986).

Y = OH, OR, SH, S⁺R, SR₂, SSR, NR₃

P = postranní řetězec bílkoviny

CySH = cystein

ε-NH₂-P = ε-aminoskupina lysinu vázaného v bílkovině

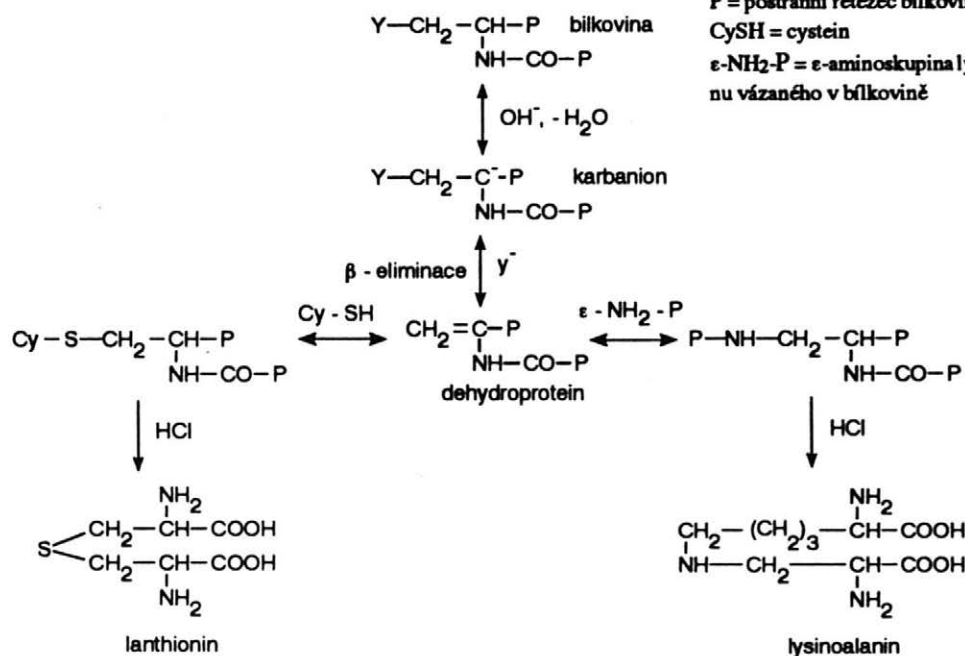


Schéma I. Vznik D-aminokyseliny, lysinoalaninu a lanthioninu z bílkovin

Racemizace začíná odštěpením protonu z volné nebo v bílkovině vázané aminokyseliny, přičemž vzniká opticky neaktivní planární karbanion jako meziprodukt, ze kterého vzniká potom reakcí s protonem (hydroxoniovým iontem) buď D-enantiomer, nebo opět původní L-enantiomer (schéma I). Současně s racemizací dochází v bílkovinách k zesílení polypeptidových řetězců, přičemž vzniká velký počet xenobiotických aminokyselin, z nichž nejznámější je lysinoalanin, N^ε-(DL-2-amino-2-karboxyethyl)-L-lysin, resp. N^δ-[(2RS)-2-amino-2-karboxyethyl]-L-lysin. Kasein z nepasterovaného mléka neobsahoval např. lysinoalanin, kyselé kaseiny ho obsahovaly v množství 70-190 mg/kg, kaseináty sodné a vápenaté obsahovaly 310-6900 mg, resp. 370-1000 mg lysinoalaninu v 1 kg. Obsah lysinoalaninu v mnoha dalších potravinách uvádí Ma a G (1984). Mechanismus vzniku lysinoalaninu související s tvorbou D-enantiomerů aminokyselin je uveden ve schématu I (Man, Bada, 1987; Friedman et al., 1981; Bunjapama et al. 1982). Reakce začíná β-eliminací hydroxyskupiny serinu, fosforylserinu nebo glykosylserinu (Y = OH), disulfidové skupiny cystinu (Y = S-SR) a zřejmě také thiolové skupiny cysteinu (Y = SH), kdy jako meziprodukt vzniká dehydroalanin, který reaguje s ε-aminoskupinou lysinu. Teoreticky vznikají z L-lysinu v ekvimolárním množství LL- a LD-lysinoalanin, došlo-li k racemizaci L-lysinu na D-lysin, vznikají také DL- a DD-lysinoalanin (Hurrell, 1984). Další třináct hlavních xenobiotických aminokyselin, resp. 53 různých stereoisomerů (včetně již uvedených čtyř stereoisomerů lysinoalaninu), může teoreticky vznikat reakcemi dehydroalaninu nebo methyldehydroalaninu se sekundární aminoskupinou histidinu, hydroxyskupinou serinu, threoninu, tyrosinu apod. Reakce cysteinu, který s dehydroalaninem poskytuje lanthionin, je jako příklad těchto reakcí uvedena ve schématu I, reakce s ornithinem vede analogicky k ornithinoalaninu apod.

S dehydroalaninovým zbytkem bílkoviny reagují také biogenní aminy. S fenylethylaminem, produktem dekarboxylace fenylalaninu, např. vzniká fenylethylaminoalanin (Jones et al., 1981).

Studiem faktorů ovlivňujících tvorbu lysinoalaninu (pH, teplota), inhibici jeho tvorby, toxikologickými aspekty s nutričními důsledky přítomnosti lysinoalaninu v poživatinách se zabývala řada publikací, nutriční a hygienickotoxikologický význam ostatních xenobiotických aminokyselin byl studován pouze okrajově (Maga, 1984; Friedman, 1985).

Maillardova reakce

Maillardova reakce, resp. reakce neenzymového hnědnutí, jsou nejvýznamnějšími reakcemi, které vedou ke snížení nutriční hodnoty poživatin během jejich zpracování a skladování, především v důsledku reakcí redukcujících cukrů s α -aminoskupinou lysinu a se sirnými aminokyselinami methioninem a cysteinem nebo cystinem. Mnohem menší význam má v tomto ohledu reakce redukcujících cukrů s N-terminálními aminokyselinami i dalšími aminokyselinami peptidového řetězce bílkovin, reakce cukrů s volnými aminokyselinami, peptidy a aminy nebo amoniakem (amonnými solemi), reakce aldehydů, ketonů a oxokyselin s aminosloučeninami. Při všech těchto reakcích dochází jednak k faktickým ztrátám aminokyselin nevratnými reakcemi jako je Streckerova degradace aminokyselin, jednak k tvorbě nevyužitelných komplexů či kovalentních sloučenin z aminokyselin, enzymově rezistentních příčných vazeb mezi aminokyselinami v postraních řetězcích bílkovin v důsledku reakcí s reaktivními produkty Maillardovy reakce (např. dikarbonylovými sloučeninami), což má za následek snížení trávitelnosti bílkovin v důsledku např. maskování míst ataků proteolytických enzymů. Maillardovou reakcí, resp. obecně reakcemi neenzymového hnědnutí vznikají také četné toxické sloučeniny, které vykazují, kromě jiných, klastogenní, mutagenní a karcinogenní účinky.

Aminodeoxycukry

Maillardova reakce je nesmírně složitý komplex reakcí, které probíhají paralelně s reakcemi samotných cukrů. Reakce začíná adicí volné aminoskupiny aminokyseliny nebo bílkoviny na karbonylovou skupinu redukcujícího cukru. Adiční produkt dehydratuje za vzniku Schiffovy báze, která se stabilizuje cyklizací na N-substituovaný glykosylamin. Schiffovy báze i glykosylaminy se snadno hydrolyzují zpět na původní složky, proto tato fáze reakce nemá vliv na snížení nutriční

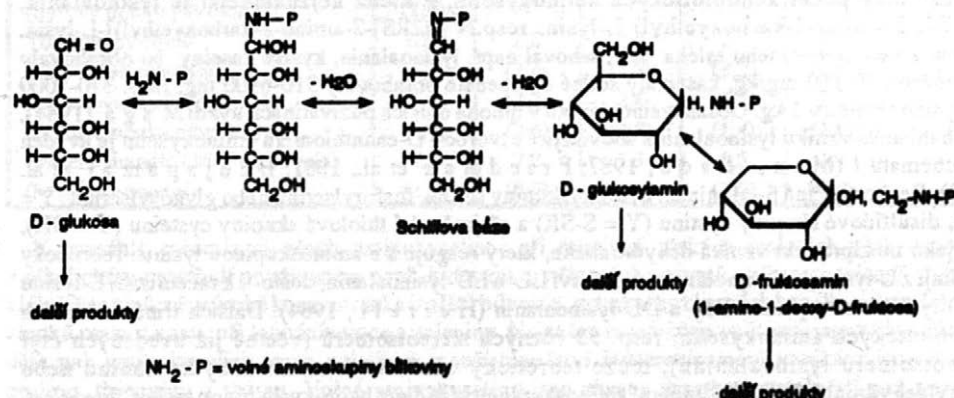


Schéma II. Počáteční fáze Maillardovy reakce D-glukosy s bílkovinami

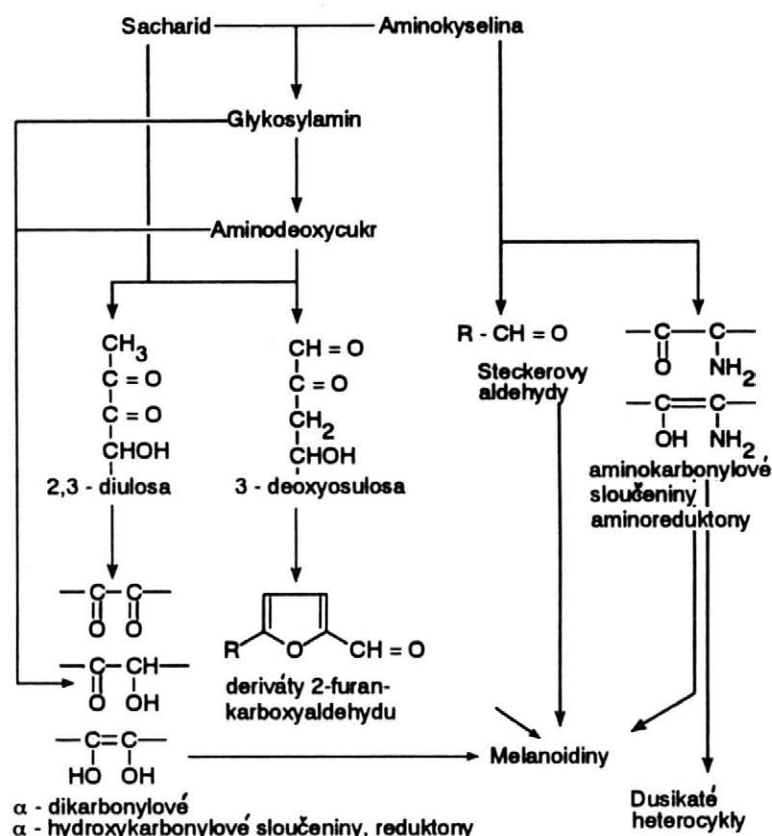
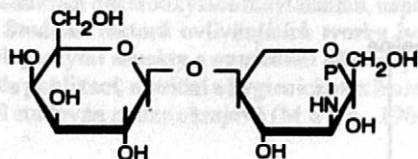
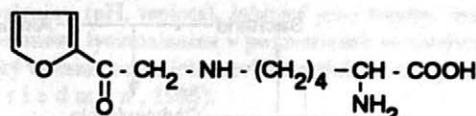


Schéma III. Zjednodušený průběh Maillardovy reakce

hodnoty poživatiny. Nejvýznamnější reakcí je přesmyk glykosylaminu na aminodeoxycukr, nazývaný v případě aldós Amadoriho přesmykem, kterým vzniká tzv. Amadoriho produkt, 1-amino-1-deoxy-ketosa (schéma II). Amadoriho produkty jsou v poživatinách hlavními formami tzv. vázaného (blokováného) lysinu a jsou, na rozdíl od příslušných glykosylaminů, biologicky nevyužitelné.

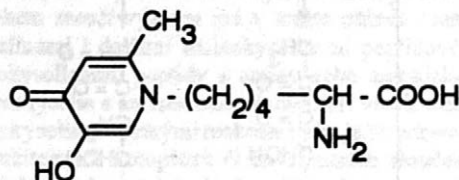
Reakce je ve skutečnosti mnohem složitější než je ve zjednodušeném schématu II uvedeno. Redukující cukry reagují také bez účasti aminosloučenin, u glykosylaminu probíhají i jiné reakce než Amadoriho přesmyk, které vedou ke vzniku reaktivních fragmentů obsahujících karbonylové skupiny, reaktivní degradační produkty vznikají i degradační Amadoriho produktů, dochází k dalším reakcím bílkoviny nebo obecně aminosloučeniny s těmito fragmenty cukrů (vesměs se jedná o dikarbonylové a hydroxykarbonylové sloučeniny), kromě glykosylaminů vznikají z aldós reaktivnější diglykosylaminy, v menším rozsahu reagují také ketosy, po hydrolyze oligo- a polysacharidy. Jako relativně stabilnější produkty reakcí vznikají žluté, hnědé až černé

 ϵ -N-deoxylaktulosyllysine

furosine

výšemolekulární pigmenty (melanoidiny) a četné senzory aktivní látky jako jsou například dusíkaté heterocyklické sloučeniny (schéma III).

Ke snížení nutriční hodnoty v důsledku Maillardovy reakce dochází především u poživatin s nízkým obsahem vody při termických operacích jako je pečení, smažení a sušení. Ztráty lysinu (lysin nevyužitelný, blokován) při pečení chleba, v důsledku reakcí redukujících cukrů vzniklých při fermentaci, dosahující například 10 až 15 %



pyridosine

z původního množství, přičemž až 70 % ztráty byly zjištěny v chlebové kůrce. Sublimačně sušené a pasterované mléko prakticky nevyužitelný lysin neobsahuje, zatímco u mléka sušeného sprejově a UHT mléka činí ztráty lysinu až 2 %, u HTST mléka činí ztráty lysinu 5 až 10 %, u mléka sterilovaného klasickým způsobem 10 až 15 %, u mléka sušeného na válci představuje nevyužitelný lysin 20 až 50 % z původně přítomného množství (Hurrell, 1984). Ztráty lysinu u mléka a mléčných výrobků jsou především důsledkem reakcí bílkovin syrovátky s laktosou. Jediným produktem Maillardovy reakce, který byl prokázán, je příslušný aminodeoxycukr, tj. ϵ -N-deoxylaktulosyllysine, který hydrolyzou (zřejmě i v zažívacím traktu) poskytuje furosine a pyridosine (Burd et al. 1978). K dalším ztrátám lysinu pak dochází při skladování sušeného mléka. Tyto ztráty lze do jisté míry omezit zajištěním nízkého obsahu vlhkosti, tedy vhodným balením a skladováním při chladírenských teplotách. Pouhým skladováním sušeného mléka s obsahem vlhkosti 2,5 % při 60 °C po dobu devět týdnů bylo například blokováno až 40 % přítomného lysinu jako ϵ -deoxylaktulosyllysine. S prodlužující se dobou skladování dochází však také ke snížení obsahu methioninu, tryptofanu a k rychlé destrukci některých vitaminů, zvláště pak thiaminu, vitaminu B₆, B₁₂ a pantothenové kyseliny (Hurrell, 1984).

Karbonylové sloučeniny

Významnými produkty degradace sacharidů a aminodeoxycukrů jsou karbonylové sloučeniny, především pak α -hydroxykarbonylové a α -dikarbonylové sloučeniny. Tyto sloučeniny vznikají také působením ionizujícího záření na sacharidy, ale hlavně spontánní degradací v roztocích, hlavně v alkalickém prostředí.

Jako produkty radiolýzy škrobu byly zjištěny glyoxal, glycerinaldehyd a dihydroxyacetone, radiolýzou sacharosu vznikal glyoxal a D-glukosulosa (D-arabinoheksosulosa) (Raffi et al., 1981; Abo u - S e k k i n a et al., 1986). Formaldehyd, glykolaldehyd, glyoxal, methylglyoxal, glycerinaldehyd, dihydroxyacetone, biacetyl, 3-deoxy-D-glukosulosa a jiné sloučeniny vznikají běžně jako produkty degradace samotných sacharidů i jako produkty Maillardovy reakce (Davídek et al.,

1990). Reakce formaldehydu, methylglyoxalu, 3-deoxy-D-glukosulose a dalších karbonylových sloučenin s bílkovinami *in vitro* a dokonce *in vivo* vedou k jejich zesílení, ztrátě biologických aktivit a ke stárnutí tkání; v potravinách vedou ke snížení trávitelnosti digestivními enzymy (proteasami) (Kato et al., 1990).

Mutageny způsobující substituci bází nukleových kyselin jsou četné karbonylové sloučeniny jako je glyoxal, methylglyoxal, biacetyl, D-glukosulosa a 5-hydroxymethyl-2-furankarboxaldehyd (Nagao et al., 1979; Aeschbacher, Würzner, 1980; Kasai et al., 1982; Omura et al., 1983).

Imidazoly a další jednoduché heterocyklické sloučeniny

Reakcemi reaktivních karbonylových sloučenin s aminosloučeninami (amoniakem nebo s aminokyselinami) vznikají další fyziologicky negativně působící sloučeniny. Neurotoxický 4-methylimidazol vzniká např. z methylglyoxalu, formaldehydu a amoniaku (schéma IV) (Nishie et al., 1969; Buckee, Bailey, 1978). Mutagenní ani karcinogenní účinky této sloučeniny nebyly spolehlivě prokázány (Ishidate et al., 1984; Yu et al., 1984; Scheutwinkel, von der Hude, 1985; Aeschbacher, 1986). Reakcí D-fruktosaminu nebo D-glukosulose s methylglyoxalem a amoniakem vzniká analogicky 2-acetyl-4-(arabinotetrahydroxybutyl)-imidazol, způsobující při deficitu vitamínu B₆ úbytek lymfocytů (Kroepfli et al., 1985). Oba imidazoly se vyskytují v množství až několika set mg na 1 kg především v tzv. amoniakálním karamelu. Nejvyšší přípustné množství 4-methylimidazolu je podle údajů WHO 200 mg/kg.

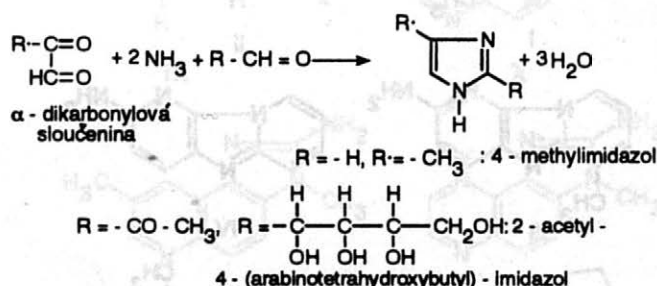


Schéma IV. Vznik 4-methylimidazolu a 2-acetyl-4-(arabinotetrahydroxybutyl)-imidazolu

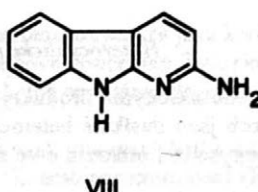
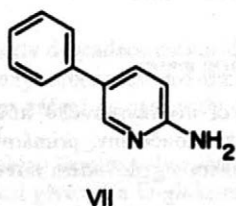
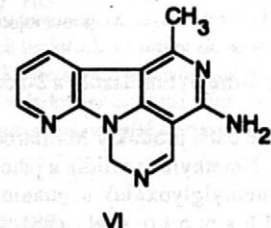
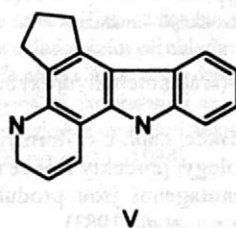
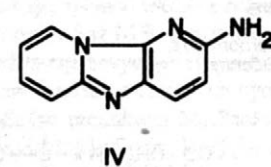
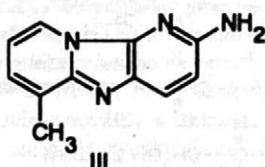
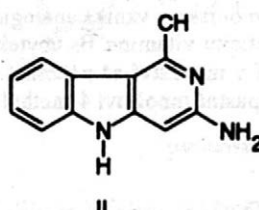
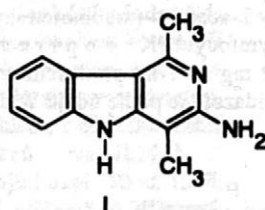
Mutagenní jsou četné další produkty Maillardovy reakce, např. ϵ -(2-formyl-5-hydroxymethyl)-pyrrol-1-yl-norleucin, 2-methylthiazolidin a jeho homology, produkty reakce tzv. triosoreduktinu (enolformy hydroxymethylglyoxalu) s guaninem, mutagenní jsou produkty reakce maltolu s amoniakem aj. (Shibamoto et al., 1981; Omura et al., 1983).

Heterocyklické primární aminy

Nejvýznamnějšími genotoxickými produkty reakcí neenzymového hnědnutí sledovanými v posledních deseti letech jsou dusíkaté heterocyklické sloučeniny, primární aminy vyskytující se v pyrolyzátech aminokyselin i bílkovin a ve smaženém a grilovaném hovězím masu a rybách (tab. II).

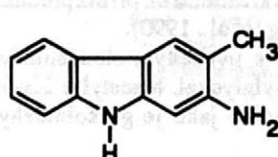
II. Heterocyklické aminy izolované z pyrolyzátů aminokyselin a bílkovin a z tepelně zpracovaných poživatin

Chemický název	Zkratka	Struktura
3-Amino-1,4-dimethyl-5H-pyrido(4,3-b)-indol	Trp-P-1	I
3-Amino-1-methyl-5H-pyrido(4,3-b)-indol	Trp-P-2	II
2-Amino-6-methyldipyrido-(1,2-a:3',2'-d)-imidazol	Glu-P-1	III
2-Aminodipyrido-(1,2-a:3',2'-d)-imidazol	Glu-P-2	IV
3,4-Cyklopentenopyrido-(3,2-a)-karbazol	Lys-P-1	V
4-Amino-6methyl-1H-2,5,10b-tetraazafluoranthén	Orn-P-1	VI
4-Amino-5-fenylpyridin	Phe-P-1	VII
2-Amino- α -karbolin	A α C	VIII

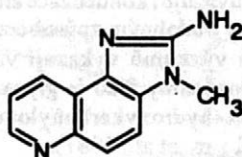


Pokračování tab. II

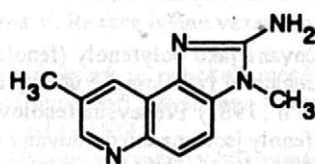
Chemický název	Zkratka	Struktura
2-Amino-3-methyl- α -karbolin	Me α C	IX
2-Amino-3-methylimidazo-(4,5-f)-chinolin	IQ	X
2-Amino-3,8-dimethylimidazol-(4,5-f)-chinolin	MeIQ	XII
2-Amino-3-methylimidazo-(4,5-f)-chinoxalin	IQ _x	XII
2-Amino-3,8-dimethylimidazo-(4,5-f)-chinoxalin	MeIQ _x	XIII
2-Amino-4,8-dimethylimidazo-(4,5-f)-chinoxalin	4,8-DiMeIQ _x	XIV
2-Amino-7,8-dimethylimidazo-(4,5-f)-chinoxalin	7,8-DiMeIQ _x	XV
2-Amino-1-methyl-6-fenylimidazo-(4,5-b)-pyridin	PhIP	XVI



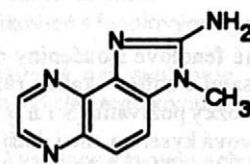
IX



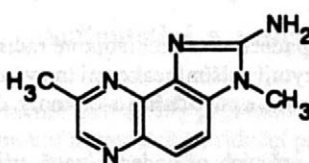
X



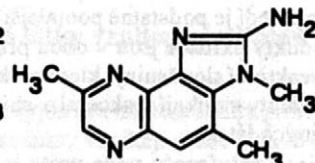
XI



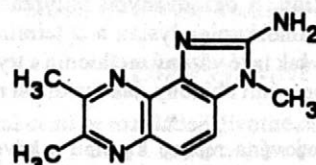
XII



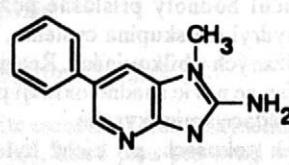
XIII



XIV



XV



XVI

K nejtoxičtějším látkám se řadí imidazochinoliny, imidazochinoxaliny a imidazopyridiny, které vykazují karcinogenní účinky srovnatelné s účinky známých karcinogenů jako je dimethylnitros-amin nebo dibenz/a,h/anthracen (S u g i m u r a et al., 1990). Imidazochinoliny IQ a MeIQ vykazují více než pětsetkrát vyšší specifickou mutagenní aktivitu (mutageny způsobující posunutí čtecího rámce, aktivované mikrosomálními enzymy) než např. benz/a/pyren. Nižší mutagenní aktivitu vykazují sloučeniny AαC, MeαAC a PhIP. Poslední uvedená sloučenina bývá Množství těchto látek závisí na způsobu tepelného zpracování potravy (smažení je mnohem účinnější než grilování, při mikrovlnném ohřevu nevznikají), teplotě a době jejího působení a na dalších faktorech, vznik těchto látek je inhibován přítomností antioxidantů (M i l l e r, 1985; d e n D r i j v e r et al., 1986; G r i v a s et al., 1986; N y h a m m a r et al., 1986; F r i e d m a n et al., 1990). vřak v potravinách přítomna zhruba v desetkrát vyšším množství než ostatní uvedené mutageny. Jejich množství se v závislosti na řadě faktorů pohybuje v desetinách až stovkách mg na 1 kg (N a g a o et al., 1983).

Mechanismus vzniku těchto sloučenin předpokládá vznik pyridinů a pyrazinů reakcí cukrů, resp. jejich degradačních produktů s aminokyselinami. Tyto heterocyklické sloučeniny pak poskytují kondenzací s aldehydy (kondenzace aldolového typu) vinylpyridiny a vinylpyraziny a tyto se pak adicí kreatininu, uzavřením kruhu a eliminací vody poskytují příslušné heterocyklické systémy. Jako jedna z možností se uvažuje i kondenzace aldehydů s kreatininem, při níž produkt reakce dále reaguje s pyridiny a pyraziny obdobným způsobem (S k o g et al., 1990).

Podle některých výzkumů vykazují vzhledem k uvedeným sloučeninám inhibiční aktivitu α-dikarbonylové sloučeniny jako je glyoxal, methylglyoxal, biacetyl a 2,3-pentandion, částečně jsou aktivní také α-hydroxykarbonylové sloučeniny jako je glykolaldehyd, glyceraldehyd a dihydroxyaceton (K i m et al., 1987).

Reakce bílkovin s rostlinnými fenoly

Některé rostlinné fenolové sloučeniny označované jako polyfenoly (fenolové kyseliny, flavonoidy, třísloviny) sami o sobě vykazují různé negativní fyziologické účinky a řadí se proto mezi přirozené toxické složky poživatin (S i n g l e t o n, 1981). Především fenolové kyseliny jako jsou chlorogenová a kávová kyselina, ale i další o-difenoly jsou snadno oxidovány vzdušným kyslíkem za katalýzy některých oxidoreduktas (o-difenol:O₂ oxidoreduktas) v tzv. reakcích enzymového hnědnutí. Obdobně probíhá také oxidace neenzymová, která může být katalyzována solemi těžkých kovů, hlavně dvojmočné mědi. Oxidace probíhá velmi rychle v alkalickém prostředí, v neutrálním a slabě kyselém prostředí je podstatně pomalejší.

Primárními produkty oxidace jsou v obou případech o-semichinonové radikály nebo příslušné o-chinony, velmi reaktivní sloučeniny, které poskytují dalšími reakcemi tmavě zbarvené polymerní produkty. Tyto produkty vznikají reakcemi o-chinonů s původními o-difenoly, často za spoluúčasti bílkovin, kovů a jiných látek.

Reakce bílkovin s polyfenoly vede proto v určitých případech (např. při extrakci bílkovin z alkalického prostředí při výrobě bílkovinných koncentrátů) nejen k různým diskoloracím, ale také ke snížení nutriční hodnoty příslušné poživatiny. S oxidovanými polyfenoly reaguje snadno především sulfdrylová skupina cysteinu, ε-aminoskupina lysinu a α-terminální aminoskupina aminokyselin vázaných v bílkovinách. Reaguje však také vázaný methionin a tryptofan. Methionin, cystein a tryptofan se navíc snadno oxidují přítomnými chinony, jako vedlejší reakce probíhá také Streckerova degradace aminokyselin.

V modelových pokusech, při nichž byla sledována reakce kaseinu s kávovou kyselinou ve vodných roztocích o pH 10 a při teplotě 20 °C, bylo např. zjištěno, že po třech hodinách reakce byly ztráty lysinu, methioninu a tryptofanu 44, 26 a 13 % z původně přítomného množství. Ztráty tryptofanu jsou hlavně způsobeny sníženou trávitelností bílkoviny, ztráty methioninu jeho oxidací

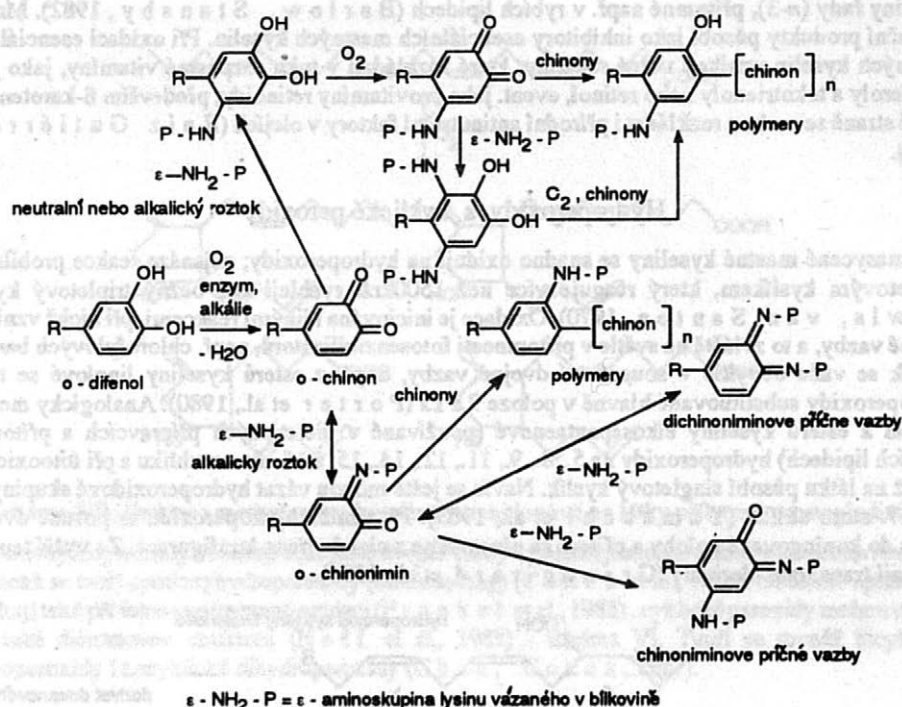


Schéma V. Reakce lysinu vázaného v bílkovině s fenolovými kyselinami

na methioninsulfoxid, který je poněkud méně využitelný než methionin. Lysin, na rozdíl od methioninu a tryptofanu, tvoří s kyselinou kávovou nebo chlorogenovou nevyužitelné kovalentní sloučeniny (Hurrell, 1984).

Některé z reakcí lysinu, vázaného v bílkovinách, s kyselinou kávovou nebo chlorogenovou jsou uvedeny ve schématu V.

Antinutriční a toxické látky vznikající z lipidů

Lipidy jsou poměrně stále složky poživatin, s výjimkou nízké stability proti oxidačním reakcím, při nichž přes primární peroxidické oxidační produkty vznikají různé těkavé i oligomerní toxické nebo alespoň nevyužitelné produkty. Další antinutriční produkty se tvoří reakcemi oxidačních produktů lipidů s aminokyselinami, peptidy a bílkovinami. Hydrolytické reakce zpravidla nezhoršují nutriční hodnotu lipidů, ani nepůsobí toxicky při požití.

Ztráty výživově významných látek

Oxidačními reakcemi se rozkládají životně důležité esenciální mastné kyseliny, hlavně kyselina linolová (Vergoesen, Crawford, 1989), které jsou pro svoji vyšší nenasycenost zvláště oxilabilní. Hormony prostaglandiny a jiné eikosanoidy sice také vznikají u esenciálních mastných kyselin oxidačními reakcemi (Willis, 1987), ale mechanismy autooxidace potravinářských lipidů vedou zpravidla k jiným produktům. Zvláště labilní jsou esenciální mastné

kyseliny řady ($n-3$), přítomné např. v rybích lipidech (Barlow, Stansby, 1982). Mnohé oxidační produkty působí jako inhibitory esenciálních mastných kyselin. Při oxidaci esenciálních mastných kyselin vznikají volné radikály, které rozkládají v tuku rozpustné vitamíny, jako jsou tokoferoly a tokotrienoly nebo retinol, event. jeho provitamíny retinoidy, především β -karoten. Na druhé straně se mohou rozkládat i přírodní antinutriční faktory v olejích (Ruiz Gutiérrez, 1985).

Hydroperoxydy a cyklické peroxidy

Nenasycené mastné kyseliny se snadno oxidují na hydroperoxydy; nejsnáze reakce probíhá se singletovým kyslíkem, který reaguje více než 1500krát rychleji než běžný tripletový kyslík (Rawls, van Santen, 1970). Oxidace je iniciována i jinými reakcemi, při nichž vznikají dvojné vazby, a to zvláště na světle v přítomnosti fotosenzibilizátorů, např. chlorofylových barviv. Kyslík se váže obvykle v sousedství dvojné vazby, např. z esterů kyseliny linolové se tvoří hydroperoxydy substituované hlavně v poloze 9 a 13 (Porter et al., 1980). Analogicky mohou vznikat z esterů kyseliny eikosapentaenové (používané v dietetických přípravcích a přítomné v rybích lipidech) hydroperoxydy na 5., 8., 9., 11., 12., 14., 15. a 16. atomu uhlíku a při fotooxidaci, při níž na látku působí singletový kyslík. Navíc se ještě mohou vázat hydroperoxidové skupiny na 6. a 17. atom uhlíku (Yamauchi et al., 1983). Při vzniku hydroperoxidu se posune dvojná vazba do konjugované polohy a přitom se přesmykne z *cis*- do *trans*-konfigurace. Za vyšší teploty vznikají *trans,trans*-deriváty (Grandgirard et al., 1984).

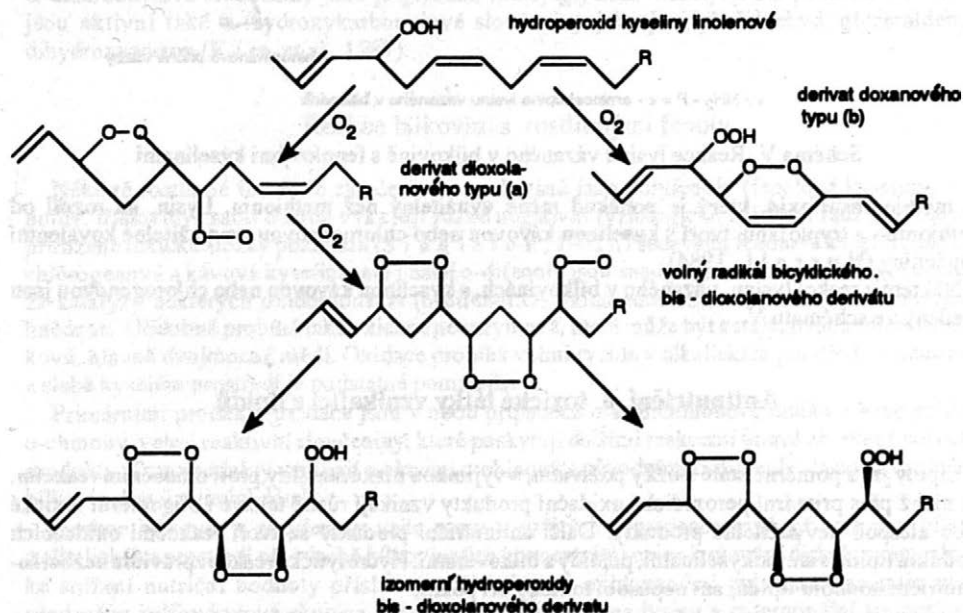


Schéma VI. Další oxidace monohydroperoxidů polyenových kyselin na bis-epidioxidy

Hydroperoxydy nenasycených mastných kyselin potlačují růst pokusných zvířat a působí patologické změny různých orgánů (Yagi, 1980). Slabé mutagenní účinky oxidovaných lipidů lze přičíst alespoň částečně přítomnosti hydroperoxidů (MacGregor et al., 1985; Hageman et al., 1989).

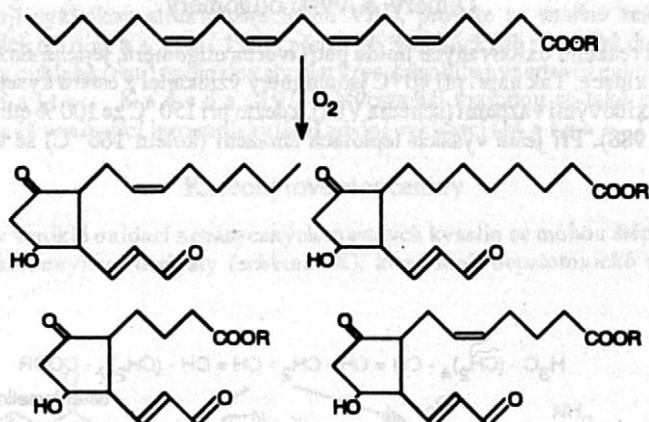


Schéma VII. Oxidace methylesteru kyseliny arachidonové na látky příbuzné prostagladinům

Monohydroperoxyd obsahují stále ještě dvojné vazby a podléhají snadno dalším oxidačním reakcím, při nichž se tvoří epidioxyhydroperoxyd (bisdioxolany) (Coxon et al., 1981). Obdobné epidioxyd vznikají také při fotosenzitizované oxidaci (Frankel et al., 1982), cyklické peroxyd mohou ovšem mít také dioxanovou strukturu (Neff et al., 1983) - schéma VI. Tvoří se rovněž bicyklické hydroperoxyd i nocyklické dihydroperoxyd (Chan, Coxon, 1987).

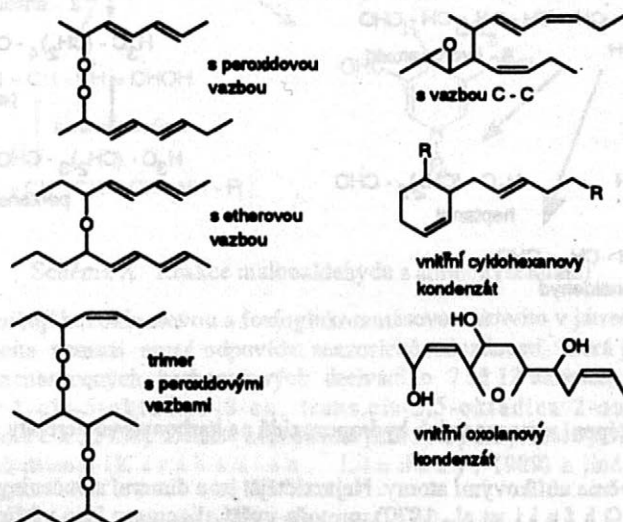


Schéma VIII. Typy dimerů vznikajících při oxidaci polyenových mastných kyselin

Hydroperoxyd vzniklé z esterů tetraenových a pentaenových mastných kyselin jsou velmi nestálé (Cho et al., 1987) a snadno přecházejí v látky podobné svou strukturou prostaglandinům (Nakamura, 1986; Nakamura, Hana, 1988a,b); několik příkladů struktur je uvedeno ve schématu VII.

Dimery a vyšší oligomery

K významným reakcím oxidovaných lipidů patří tvorba oligomerů, jejichž složení značně závisí na podmínkách oxidace. Tak např. při 40 °C jsou dimery vznikající z esterů kyseliny linolenové ze 72 % vázané peroxidovými vazbami (schéma VIII), kdežto při 150 °C ze 100 % etherovými vazbami (N e f f et al., 1988). Při ještě vyšších teplotách smažení (kolem 180 °C) se tvoří také dimery

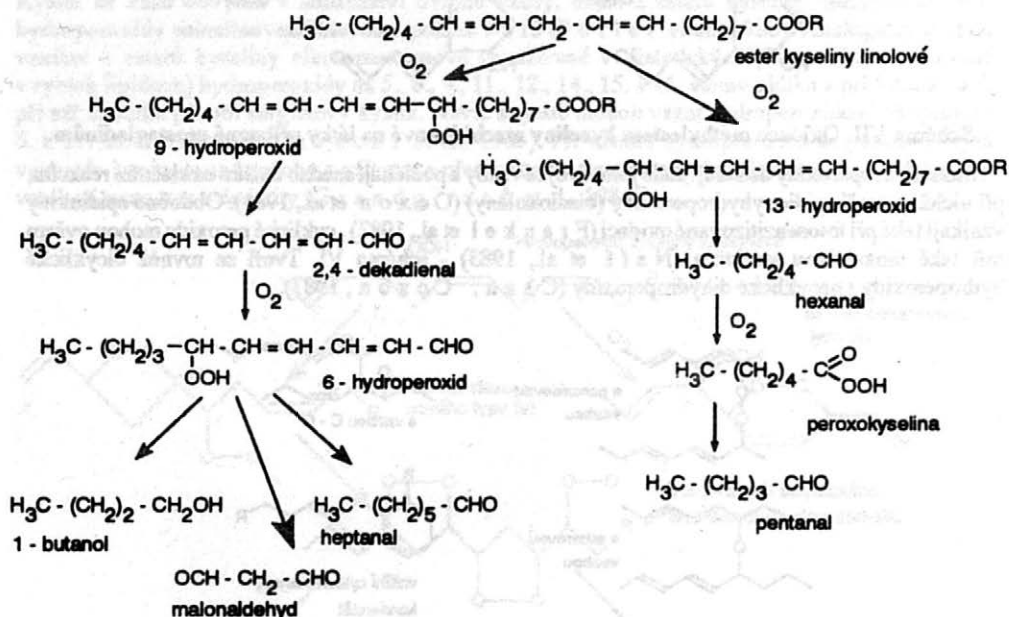


Schéma IX. Štěpení nenasycených hydroperoxidů na karbonylové deriváty a jejich oxidace

s vazbami mezi dvěma uhlíkovými atomy. Nejtoxičtější jsou dimerní sloučeniny (K a j i m o t o , M u k a i , 1970; O h f u j i et al., 1970), protože vyšší oligomery jsou většinou nestrávitelné a tedy nevstřebatelné a nejvýše mohou dráždit střevní sliznici (O h f u j i , K a n e d a , 1970). Malé množství dimerů nemá velký vliv na organismus (H s i e h , P e r k i n s , 1976; P e r k i n s , T a u b o l d , 1978).

Dimery často vznikají také *in vivo*, např. při zkrmování hydroperoxidů methylinoletátu krysám byly prokázány dimery v játrech a v jiných orgánech, i když se metabolizovaly méně snadno než produkty s nižší molekulovou hmotností (O a r a d a et al., 1986).

Zvláště toxické jsou produkty vnitřní dimerizace oxidačních produktů polyenových mastných kyselin, které mají cyklickou strukturu (schéma VIII), protože se snadno resorbují, např. při pokusech na kryších (C o m b e et al., 1981) přešlo 96 % cyklických produktů do lymfy. Cyklické produkty (deriváty cyklohexenu) zpomalovaly růst kryš, působily hypertrofii nebo hyperplastií jater a jiné poruchy (S a i t o , K a n e d a , 1976). Výraznější toxicitou se také uplatňují deriváty cyklohexenu, rovněž vznikající intramolekulární adiční cyklizací (M a t s u o , 1961).

Karbonylové sloučeniny

Hydroperoxydy vzniklé oxidací nenasycených mastných kyselin se mohou štěpit v místě dvojné vazby na různé karbonylové deriváty (schéma IX), které mají hepatotoxické účinky, ovlivňují

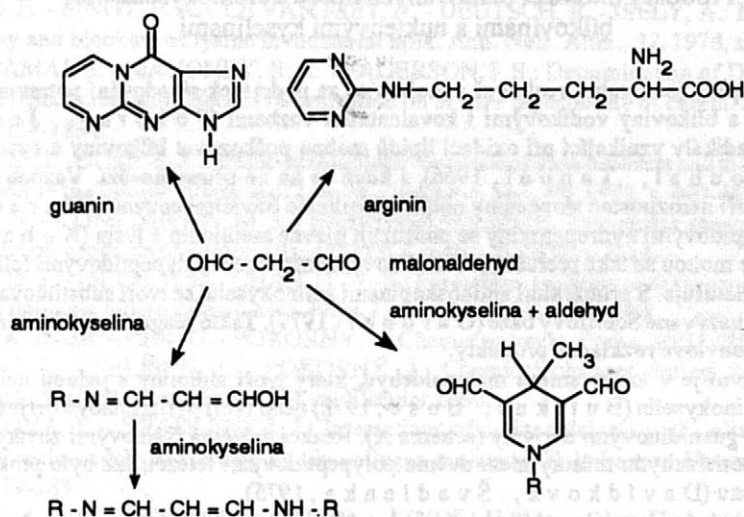


Schéma X. Reakce malonaldehydu s aminokyselinami

citrátový cyklus, snižují hexokinázovou a fosfoglukomutázovou aktivitu v játrech aj. (A s h i d a et al., 1987). Toxicita nemusí nutně odpovídat senzoričké závadnosti, která je nejvyšší u nekonjugovatelných nenasycených karbonylových derivátů o 7 až 12 uhlíků, jako je trans,cis-2,6-nonadienal, 1-cis-5-oktadien-3-on, trans,cis-3,5-oktadien-2-on, cis-3-hexenal (U l l r i c h , G r o s c h , 1988). Zvláště nepříjemné jsou rybí pachy, které jsou typické např. pro trans,trans,cis-dekatrienal (K a r a h a d i a n , L i n d s a y , 1989) a jiné silně nenasycené karbonylové deriváty.

K velmi reaktivním aldehydickým produktům patří akrolein (H i r a y a m a et al., 1989) a malonaldehyd (F r a n k e l , N e f f , 1983), které se tvoří oxidací esenciálních mastných kyselin a snadno reagují s bílkovinami a nukleovými kyselinami.

Aldehydické štěpné produkty hydroperoxidů se dále oxidují; oxidací na karbonylové skupině vznikají příslušné peroxokyseliny (schéma IX) a z nich aldehydy s kratším uhlíkatým řetězcem (F o r n e y , 1974). Kromě toho se mohou tvořit hydroperoxydy oxidací nenasycených aldehydů v řetězci v sousedství dvojné vazby, např. oxidací 3-nonenalu vzniká 2-hydroperoxid a oxidací

2,4-dekadienal odpovídající 6-hydroperoxid (V a r o q u a u x, A v i s s e, 1978), jež se dále štěpí v nižší aldehydy. Z oxidačních produktů nenasycených aldehydů vzniká i výše zmíněný malonaldehyd.

Hydroperoxyalkenaly vznikající sekundární oxidací nenasycených aldehydů mají 87krát vyšší akutní toxicitu než hydroperoxydy mastných kyselin a jejich schopnost inaktivovat suksinátdehydrogenasu nebo thiokinasu je rovněž mnohem vyšší (Y o s h i y o k a, K a n e d a, 1974). Hydroperoxyalkenaly jsou vstřebávány, částečně přenášeny do tkání, kde iniciují oxidaci membránových lipidů; proto např. poškozuji erythrocyty. Podobnou strukturu mají oxidační produkty jaterních mikrosomálních lipidů, protože 4-hydroxy-2-trans-nonenal je indikátorem cytostatického účinku přechodně vznikajících volných radikálů (B e n e d e t t i et al., 1980).

Produkty interakcí oxidovaných lipidů s aminokyselinami, bílkovinami a nukleovými kyselinami

Oxidované lipidy jsou velmi reaktivní a mohou se za podmínek skladování potravin vázat na aminokyseliny a bílkoviny vodíkovými i kovalentními vazbami (P o k o r n ý, J a n í č e k, 1975). Volné radikály vznikající při oxidaci lipidů mohou poškozovat bílkoviny a vyvolat jejich polymeraci (R o u b a l, T a p p e l, 1966), i když se na ně přímo nevazí. Vazbou lipidů na bílkovinu se tvoří nerozpustné sloučeniny obtížně štěpitelné trávicími enzymy (M a r e č k o v á et al., 1968). Lipidovými hydroperoxydy se poškozuji hlavně methionin a lysin (K o b a y a s h i et al., 1983), ale mohou se také přerušovat disulfidové můstky mezi polypeptidovými řetězci, a tak se bílkovina denaturuje. S primárními aminoskupinami aminokyselin se tvoří substituované iminy, ne zcela přesně nazývané Schiffovy báze (G a r d n e r, 1979). Takto reagují nejen hydroperoxydy, ale i jejich karbonylové rozkladné produkty.

Velmi reaktivní je v tomto směru malonaldehyd, který tvoří aldiminy s jednou nebo dvěma molekulami aminokyselin (B u t t k u s, B o s e, 1972) nebo tvoří pyrimidinové deriváty s argininem a jinými guanidinovými deriváty (schéma X). Reakcí s dvěma lysinovými zbytky vznikají působením malonaldehydu můstky mezi dvěma polypeptidovými řetězci, jak bylo prokázáno na příkladu kolagenu (D a v í d k o v á, Š v a d l e n k a, 1975).

Oxidované lipidy nereagují jen s bílkovinami, ale také s nukleovými kyselinami, např. oxidovaná kyselina arachidonová reagovala s DNA při teplotě 37 °C za tvorby fluoreskujících produktů (R e i s s, T a p p e l, 1973) a tato reakce byla usnadněna přítomností hemových sloučenin jako katalyzátorů oxidace (O ' B r i e n, 1984). Rozkladem oxidovaných polyenových kyselin se odštěpuje malonaldehyd, který reaguje např. s guaninem za vzniku fluoreskujícího heterocyklického produktu (H a d l e y, D r a p e r, 1990).

Interakce oxidovaných lipidů s bílkovinami probíhají pochopitelně také *in vivo* a postupně se v organismu během života hromadí, takže ve vyšším věku jsou výrazněji zastoupené a nazývají se proto stařeckými barvivy (age pigments) (S o h a l, 1981). Tradičně se označují v lékařské literatuře jako ceroid nebo lipofuscin (např. N a g y, 1987); u nás byla tato problematika také studována (A r m s t r o n g, 1988). Při vysokém obsahu nenasycených mastných kyselin v dietě se tyto žlutohnědé látky objevují i u mladších organismů.

Literatura

- ABOU-SEKKINA, M. M. - SAKRAN, M. A.: Radiation damage and hydrogen bonding in some mono- and oligosaccharides. *Isotopenpraxis*, 22, 1986, s. 21-24.
AESCHBACHER, H. U.: Genetic toxicology of browning and caramelizing products. *Prog. clin. Biol. Res.*, 206, 1986, s. 133-144.

- AESCHBACHER, H. U. - WÜRZNER, H. P.: An evaluation of instant and regular coffee in the Ames mutagenicity test. *Toxicol. Lett.*, 5, 1980, s.139-145.
- ARMSTRONG, D.D.: Ceroid - lipofuscinózy: biochemické, morfológické a klinické koreláce. *Čas. Lék. čes.*, 127, 1988, s. 225-229.
- ASHIDA, H. - KANAZAWA, K. - MINAMATO, S. - DANNO, G. - NATAKE, M.: Effect of orally administrated autoxidation products of linoleic acid on carbohydrate metabolism in rat liver. *Arch. Biochem. Biophys.*, 295, 1987, s. 114-123.
- BARLOW, S. M. - STANSBY, M. E.: Nutritional evaluation of long-chain fatty acids in fish oil. London - New York, Academic Press 1982.
- BENEDETTI, A. - COMPORTI, M. - ESTERBAUER, H.: Identification of 4-hydroxynonenal as a cytotoxic product originating from the peroxidation of liver microsomal lipids. *Biochim. biophys. Acta*, 620, 1980, s. 281-296.
- BUCKEE, G. K. - BAILEY, T. P.: Examination of some browning materials and caramels for the possible occurrence of 4-methylimidazole. *J. Inst. Brew.*, 84, 1987, s. 158-159.
- BUJARD, E. - FINOT, P. A. - LE VAN KIET, A. - DEUTSCH, R. - ISELY, A.: Measurement of availability and blocking of lysine in industrial milk. *Ann. Nutr. Alim.*, 32, 1978, s. 291-305.
- BUNJAPAMAI, S. - MAHONEY, R. R. - FAGERSON, I. S.: Determination of D-amino acids in some processed foods and effect of racemization on *in vitro* digestibility of casein. *J. Food Sci.*, 47, 1982, s. 1229-1234.
- BUTTKUS, H. - BOSE, R. J.: Amino-malonaldehyde condensation products and their relative color contribution in the thiobarbituric test. *J. amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 1972, s. 440-443.
- COMBE, N. - CONSTANTIN, M. J. - ENTRESSANGLES, B.: Lymphatic absorption of nonvolatile oxidation products of heated oils in the rat. *Lipids*, 16, 1981, s. 8-14.
- COXON, D. T. - PRICE, K. R. - CHAN, H. W.-S.: Formation, isolation and structure determination of methyl linoleate diperoxides. *Chem. Phys. Lipids*, 28, 1981, s. 365-378.
- DAVÍDEK, J. - JANÍČEK, G. - POKORNÝ, J.: Chemie potravin. Praha, SNTL/Alfa 1983, s. 342.
- DAVÍDEK, J. - VELÍŠEK, J. - POKORNÝ, J.: Chemical changes during food processing. Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo, Elsevier 1990.
- DAVÍDKOVÁ, E. - ŠVADLENKA, I.: Interactions of malonaldehyde with collagen. IV. Localisation of malonaldehyde binding site in collagen molecule. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 158, 1975, s. 279-283.
- DRIJVER, L. den - HOLZAPFEL, C. W. - LINDE, H. J. van der: Highperformance liquid chromatographic determination of D-arabino-hexos-2-ulose (D-glucosone) in irradiated sugar solution: application of the method to irradiated mango. *Food Chem.*, 34, 1986, s. 758-762.
- FORNEY, M.: Sur la formation d'hydrocarbures et d'autres produits volatils par oxydation du n-nonanal et du n-nénène-2-al. *Rev. fr. Corps Gras*, 21, 1974, s. 429-436.
- FRANKEL, E. N. - NEFF, W. E.: Formation of malonaldehyde from lipid oxidation products. *Arch. biophys. Acta*, 754, 1983, s. 264-270.
- FRANKEL, E. N. - NEFF, W. E. - WEISLEDER, D.: Formation of hydroperoxy bis-epidioxides in sensitized photooxidized methyl linolenate. *J. chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, s. 599-600.
- FRIEDMAN, M.: Lysinoalanine formation in soybean proteins: kinetics and mechanisms. In: CHERRY, J. P. (Ed.): Food protein deterioration. Mechanisms and functionality. Washington, D.C., Amer. Chem. Soc. 1985, s.230-273.
- FRIEDMAN, M. - LIARDON, R.: Racemization kinetics of amino acid residues in alkali-treated soybean proteins. *J. agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 666-672.
- FRIEDMAN, M. - Mac GREGOR, J. T. - TUCKER, J. D. - WEHR, C. M. - WILSON, R. E. - ZIDERMAN, I. I.: Mutagen formation in wheat gluten, carbohydrates, and amino acid and gluten

- carbohydrate blends. In: FINOT, D. A. - AESCHBACHER, H. U. - HURRELL, R. F. - LIARDON, R. (Eds): The Maillard reaction in food processing, human nutrition and physiology. Basel - Boston - Berlin, Birkhäuser Verlag 1990, s. 373 - 378.
- FRIEDMAN, M. - ZAHNLEY, J. C. - MASTERS, P. M.: Relationship between *in vitro* digestibility of casein and its content of lysinoalanine and D-amino acids. J. Food Sci., 46, 1981, s. 127-134.
- GARDNER, H. W.: Lipid hydroperoxide reactivity with protein and amino acids. J. agric. Food Chem., 27, 1979, s. 220-229.
- GRANDGIRARD, A. - SEBEDIO, J. L. - FLEURY, J.: Geometrical isomerization of linolenic acid during heat treatment of vegetable oils. J. amer. Oil chem. Soc., 61, 1984, s. 1563-1568.
- GRIVAS, S. - NYHAMMAR, T. - OLSSON, K.: Isolation and identification of the food mutagens IQ and MeIQ_x from a heated model system of creatinine, glycine and fructose. Food Chem., 20, 1986, s. 127-136.
- HADLEY, M. - DRAPER, H. H.: Isolation of a guanine-malondialdehyde adduct from rat and human urine. Lipids, 25, 1990, s. 82-85.
- HAGEMAN, G. - KIKKEN, R. - HOOR, F. den - KLEINJANS, J.: Linoleic acid hydroperoxide concentration in relation to mutagenicity of repeatedly used deep-frying fats. Lipids, 24, 1989, s. 899-902.
- HAYASHY, R. - KAMEDA, I.: Racemization of amino acid residues during alkali-treatment of protein and its adverse effect of pepsin digestibility. Agric. biol. Chem., 44, 1980, s. 891-895.
- HIRAYAMA, T. - YAMAGUCHI, M. - NAKATA, T. - OKUMURA, M. - YAMAZAKI, T. - WATANABE, T. - FUKUI, S.: Formation of acrolein by the autoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters. Eisei Kagaku, 35, 1989, s. 303-306.
- HSIEH, A. - PERKINS, E. G.: Nutrition and metabolic studies of methyl esters of dimeric fatty acids in the rat. Lipids, 11, 1976, s. 763-768.
- HURRELL, R. F.: Reactions of food proteins during processing and storage and their nutritional consequences. In: HUDSON, B. J. F. (Ed.): Developments in food proteins-3. London, New York, Elsevier 1984, s. 213-244.
- CHAN, H. W.-S. - COXON, D. T.: Lipid hydroperoxides. In: CHAN, H. W. S. (Ed): Autoxidation of unsaturated lipids. London-Orlando-SanDiego-New York-Austin-Boston-Sydney-Tokyo-Toronto, Academic Press 1987, s. 17.
- CHO, S. - Y. - MAYASHITA, K. - MIYAZAWA, T. - FUJIMOTO, K. - KANEDA, T.: Autoxidation of ethyl eicosapentaenoate and docosahexaenoate. J. amer. Oil Chem. Soc., 64, 1987, s. 876-879.
- ISHIDATE, M. Jr. - SOFUNI, T. - YOSHIKAWA, K. - HAYASHI, M. - NOHMI, T. - SAWADA, M. - MATSUOKA, A.: Genotoxic activity of caramel on *Salmonella* and cultured mammalian cells. Food Chem. toxicol., 22, 1984, s. 623-636.
- JONES, G. P. - RIVETT, D. E. - TUCKER, D. J.: J. Sci. Food agric., 32, 1981, s. 805-812.
- KAJIMOTO, G. - MUKAI, K.: Toxic character of rancid oil. IX. Digestibility of polymerized fatty acids in thermally oxidized soybean oil. Yukagaku, 19, 1970, s. 66-70.
- KARAHADIAN, C. - LINDSAY, R. C.: Evaluation of compounds contributing characterizing fishy flavors in fish oils. J. amer. Oil. Chem. Soc., 66, 1989, s. 953-960.
- KASAI, H. - KUMENO, K. - YAMAIZUMI, Z. - NISHIMURA, S. - NAGAO, M. - FUJITA, Y. - SUGIMURA, T. - NUKAYA, H. - KOSUGE, T.: Mutagenicity of methylglyoxal in coffee. Gann, 73, 1982, s. 681-683.
- KATO, H. - LIANG, Z. Q. - NISHIMURA, T. - SHIN, H. S. - HAYASE, F.: 2-Oxoaldehyde-metabolizing enzymes in animal and plant tissues. In: FINOT, P. A. - AESCHENBACHER, H. U. - HURRELL, R. F. - LIARDON, R. (Eds): The Maillard reaction in food processing, human nutrition and physiology. Basel-Boston-Berlin, Birkhäuser Verlag 1990, s. 379-384.

- KIKUGAWA, K. - IDO, Y. - MIKAMI, A.: Studies on peroxidized lipids. VI. Fluorescent products derived from the reaction of primary amines, malonaldehyde and monofunctional aldehydes. J. amer. Oil Chem. Soc., 61, 1984, s. 1574-1581.
- KIM, S. B. - HAYASE, F. - KATO, H.: Desmutagenic effect of α -dikarbonyl and α -hydroxycarbonyl compounds against mutagenic heterocyclic amines. Mutat. Res., 177, 1987, s. 9-15.
- KOBAYASHI, K. - MURATA, M. - MATSUDOMI, N. - KATO, A.: Damage to methionine and lysine in proteins involved with oxidation of lipids. Nippon Eiyo Shokuryo Gakkaishi, 36, 1983, s. 379-382.
- KROEPLIEN, U. - ROSDERFER, J. - GREEF, J. van der - LONG, R. C. Jr. - GOLDSTEIN, J. H.: J. org. Chem., 50, 1985, s. 1131-1133.
- LIARDON, R. - LEDERMANN, S.: Racemization kinetics of free and protein bound amino acids under moderate alkaline treatment. J. agric. Food Chem., 34, 1986, s. 557-565.
- Mac GREGOR, J. T. - WILSON, R. E. - NEFF, W. E. - FRANKEL, E. N.: Mutagenicity test of lipid oxidation products in *Salmonella typhimurium*: monohydroperoxides and secondary oxidation products of methyl linoleate and methyl linolenate. Food Chem. Toxicol., 23, 1985, s. 1041-1047.
- MAGA, J. A.: Lysinoalanine in foods. J. agric. Food Chem., 32, 1984, s. 955-964.
- MAN, E. H. - BADA, J. L.: Dietary D-amino acids. Ann. Rev. Nutr., 7, 1987, s. 209-225.
- MAREČKOVÁ, O. - VAVŘÍKOVÁ, J. - POKORNÝ, J. - VAVŘÍNKOVÁ, H.: Die biologische Bedeutung von Komplexen oxydierter Lipide mit Eiweiss. 4. Die enzymatische Hydrolyse der Eiweisskomponente *in vivo*. Nahrung, 12, 1968, s. 769-773.
- MASTERS, P. M. - FRIEDMAN, M.: Racemization of amino acids in alkali-treated food proteins. J. agric. Food Chem., 27, 1979, s. 507-511.
- MATSUO, N.: Biochemical studies of fats and oils. XI. Toxicity of cyclic compounds. Tokushima J. exp. Med., 8, 1961, s. 38-40.
- MILLER, A. Y.: Processing-induced mutagens in muscle foods. Food Technol., 39, 1985, s. 75-79, 109-113.
- NAGAO, M. - SATO, S. - SUGIMURA, T.: Mutagens produced by heating foods. In: WALLER, G. R. - FEATHER, M. S. (Eds): The Maillard reaction in foods and nutrition. Washington, D.C., Amer. Chem. Soc. 1983, s. 521-536.
- NAGAO, M. - TAKAHASHI, Y. - YAMANAKA, H. - SUGIMURA, T.: Mutagens in coffee and tea. Mutat. Res., 68, 1979, s. 101-106.
- NAGY, I. Z.: Lipofuscin. Budapest, Akadémiai Kiadó 1988.
- NAKAMURA, T.: Prostaglandin-like substances formed during autoxidation of methyl linolenate. Lipids, 21, 1986, s. 553-557.
- NAKAMURA, T. - HAMA, Y.: Prostaglandin-like substances, precursors of red pigment, formed during autoxidation of methyl arachidonate. J. agric. Food Chem., 36, 1988a, s. 15-18.
- NAKAMURA, T. - HAMA, Y.: Conjugated carbonyls with a prostaglandin-like structure formed by autoxidation of eicosapentaenoate. Nippon Suisan Gakkaishi, 54, 1988b, s. 271-275.
- NEFF, W. E. - FRANKEL, E. N. - FUJIMOTO, K.: Autoxidative dimerization of methyl linolenate and its monohydroperoxides, hydroperoxy epioxides and dihydroperoxides. J. amer. Oil Chem. Soc., 65, 1988, s. 616-623.
- NEFF, W. E. - FRANKEL, E. N. - SELKE, E. - WEISLEDER, D.: Photosensitized oxidation of methyl linoleate monohydroperoxides. Lipids, 18, 1983, s. 868-876.
- NISHIE, K. - WAISS, A. C. Jr. - KEYL, A. C.: Toxicity of methylimidazoles. Toxicol. appl. Pharmacol., 14, 1969, s. 301-307.
- NYHAMMAR, T. - GRIVAS, S. - OLSSON, K. - JÄGERSTADT, M. In: FUJIMAKI, M. - NAMIKI, M. - KATO, H. (Eds): Amino-carbonyl reactions in food and biological systems. Kodansha-Tokyo-Amsterdam, Elsevier 1986, s. 322.

- OARADA, M. - MIYAZAWA, T. - KANEDA, T.: Distribution of ^{14}C after oral administration of ($\text{U-}^{14}\text{C}$) labeled methyl linoleate hydroperoxides and their secondary oxidation products in rats. *Lipids*, 21, 1986, s. 150-154.
- O'BRIEN, P. J.: Lipid peroxide catalyzed chemical carcinogenesis. *J. amer. Oil Chem. Soc.*, 61, 1984, s. 1904-1907.
- OHFUJI, T. - IWAMOTO, S. - KANEDA, T.: Relationship between the nutritive value and the structure of polymerized oils. 3. On the absorption of the toxic components in the thermally oxidized oils. *Yukagaku*, 19, 1970, s. 887-890.
- OHFUJI, T. - KANEDA, T.: Relationship between the nutritive value and the structure of polymerized oils. 5. On the nutritive value of highly polymerized substances in thermally oxidized oils to rats. *Yukagaku*, 19, 1970, s. 1071-1074.
- OMURA, H. - JAHAN, N. - SHINOHARA, K. - MURAKAMI, H.: Formation of mutagens by the Maillard reaction. In: WALLER, G. R. - FEATHER, M. S. (Eds): *The Maillard reaction in foods and nutrition*. Washington, D.C., Amer. Chem. Soc. 1983, s. 537-563.
- PERKINS, E. G. - TAUBOLD, R.: Nutritional and metabolic studies of noncyclic dimeric fatty acid methyl esters in the rat. *J. amer. Oil Chem. Soc.*, 55, 1978, s. 632-634.
- POKORNÝ, J. - JANÍČEK, G.: Wechselwirkung zwischen Proteinen und oxydierten Lipiden. *Nahrung*, 19, 1975, s. 911-920.
- PORTER, N. A. - WEBER, B. A. - WEENEN, H. - KHAN, J. A.: Autoxidation of polyunsaturated lipids. Factors controlling the stereochemistry of product hydroperoxides. *J. amer. Chem. Soc.*, 102, 1980, s. 5597-5601.
- PROVENSAL, M. M. P. - CUQ, J. L. A. - CHEFTEL, J. C.: Chemical and nutritional modification of sunflower proteins due to alkaline processing. Formation of amino acid crosslinks and isomerization of lysine residues. *J. agric. Food Chem.*, 23, 1975, s. 938-943.
- RAFFI, J. J. - ANGEL, J. P. - FREJAVILLE, C. M. - SAINT-LEBE, L. R.: Radioinduced products in maize starch: glyceraldehyde, dihydroxyacetone, and 2-hydroxymalonaldehyde. *J. agric. Food Chem.*, 29, 1981, s. 548-550.
- RAWLS, H. R. - SANTEN, P. J. van: Singlet oxygen: a possible source of the original hydroperoxides in fatty acids. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 171, 1970, s. 135-138.
- REISS, U. - TAPPEL, A. L.: Fluorescent product formation and changes in structure of DNA reacted with peroxidizing arachidonic acid. *Lipids*, 8, 1973, s. 199-202.
- ROSIVAL, L. - SZOKOLAY, A.: *Cudzorodé látky v potravínach*. 2 vyd. Bratislava, Osveta 1983, s. 553.
- ROUBAL, W. T. - TAPPEL, A. L.: Polymerization of protein induced by free radical lipid peroxidation. *Arch. Biochem. Biophys.*, 113, 1966, s. 150-155.
- RUIZ GUTIÉRREZ, V.: Toxicología de aceites y grasas cosméticas, I. *Grasas Aceites*, 36, 1985, s. 390-398.
- SAITO, M. - KANEDA, T.: Studies of the relationship between the nutritive value and the structure of polymerized oils. XI. Mechanism of toxicity of heat-polymerized oils. *Yukagaku*, 25, 1976, s. 842-847.
- SCHEUTWINKEL-REICH, M. - HUDE, W. von der: Untersuchungen zur Mutagenität von Zuckercouleuren. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 181, 1985, s. 455-457.
- SCHWASS, D. E. - FINLEY, J. W.: Heat and alkaline damage to proteins: racemization and lysinoalanine formation. *J. agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 1377-1382.
- SINGLETON, V. L.: Naturally occurring food toxicants: phenolic substances of plant origin common in foods. *Adv. Food Res.*, 27, 1981, s. 149-242.

- SHIBAMOTO, T. - NISHIMURA, O. - MIHARA, S.: Mutagenicity of products obtained from a maltol-ammonia browning model system. *J. agric. Food Chem.*, 29, 1981, s. 643-646.
- SKOG, K. - JÄGERSTAD, M. - OLSSON, K.: Maillard reaction and the formation of genotoxic aminoimidazoazarenes (AIA) present in fried meat and fish. In: FINOT, P. A. - AESCHBACHER, H. U. - HURRELL, R. F. - LIARDON, R. (Eds): *The Maillard reaction in food processing, human nutrition and physiology*. Basel-Boston-Berlin, Birkhäuser Verlag 1990, s. 349-354.
- SOHAL, R. S.: *Age pigments*. Amsterdam, Elsevier 1981.
- SUGIMURA, T. - TAKAYAMA, S. - OHGAKI, H. - WAKABAYASHI, K. - NAGAO, M.: Mutagens and carcinogens formed by cooking meat and fish: heterocyclic amines. In: FINOT, P. A. - AESCHBACHER, H. U. - HURRELL, R. F. - LIARDON, R. (Eds): *The Maillard reaction in food processing, human nutrition and physiology*. Basel, Boston, Berlin, Birkhäuser Verlag 1990, s. 323-334.
- ULLRICH, F. - GROSCH, W.: Identification of the most intense odor compounds formed during autoxidation of methyl linolenate at room temperature. *J. amer. Oil Chem. Soc.*, 65, 1988, s. 1313-1317.
- VAROQUAUX, P. - AVISSE, C.: Les problèmes de flaveur liés aux constituants lipidiques et à leur oxydation dans les légumes. *Rev. franç. Corps Gras*, 22, 1978, s. 373-378.
- VERGROESEN, A. J. - CRAWFORD, M.: *The role of fat in human nutrition*. 2 vyd. London-San Diego-New York, Academic Press 1989.
- WILLIS, A. L.: *Handbook of eicosanoids: prostaglandins and related lipids*. Vol. I, pt. A, B. Boca Raton, CRC Press 1987.
- YAGI, K.: Toxicity of lipid peroxides in processed foods. *J. Sci. ind. Res.*, 39, 1980, s. 702-706.
- YAMAGUCHI, R. - YAMADA, T. - KATO, K. - UENO, A.: Monohydroperoxides formed by autoxidation and photosensitized oxidation of methyl eicosapentaenoate. *Agric. Biol. Chem.*, 47, 1983, s. 2897-2902.
- YOSHIOKA, M. - KANEDA, T.: Studies on the toxicity of the autoxidized oils. III. The toxicity of hydroperoxyalkenals. *Yukagaku*, 23, 1974, s. 321-326.
- YU, Y. - CHEN, X. - DING, C. - CAI, Z. - LI, Q.: Genotoxic activity of caramel on *Salmonella* and cultured mammalian cells. *Mutat. Res.*, 139, 1984, s. 161-165.

Antinutritional and toxic substances produced in foodstuffs by reactions of main nutrients

Amino acids are transformed from the L- into the D-form; the elimination of hydrogen sulphide or water from amino acids, and the subsequent condensation of products yields antinutritional substances such as lysinoalanine. Maillard reactions result in the formation of various antinutritional substances as well, such as aminodeoxysugars, various carbonyl derivatives, imidazoles and related heterocyclic compounds. The most objectionable products are formed by pyrolysis of amino acids and proteins because of the carcinogenic and mutagenic activities; imidazoquinolins, imidazoquinoxalins and imidazopyridines belong to this group of compounds. The nutritive value of proteins is deteriorated by reactions with polyphenolic substances and their oxidation products. Lipids are deteriorated by various oxidation reactions, peroxides and dimeric products belonging to the most objectionable substances, as well as carbonyl products with toxic activity. The nutritive value of proteins is damaged by their reactions with lipid hydroperoxides and aldehydes or free radicals.



**VÝHODNÝ LEASING
STROJŮ A ZAŘÍZENÍ
NEJEN PRO ZAČÍNÁJÍCÍ
PODNIKATELE**

ADEKO a. s. Vám nabízí

- ☐ kapitálovou účast v jiných podnikatelských subjektech
- ☐ společné podnikání
- ☐ poradenskou, konzultační a zprostředkovatelskou činnost v oboru ekologie
- ☐ investorskou a investiční činnost
- ☐ řešení odbytových potíží výrobcům a obchodním organizacím formou leasingového financování

**ADEKO a. s.
Slezská 7
120 56 Praha 2
tel.: 258 342
fax.: 207 229**



Poskočilová H., Mihulka S., Pexiederová E., Čížková J.: Simulation of the development of basic foodstuff consumption and demands of producers for input agricultural raw material	49
---	----

SURVEYS

Velíšek J., Pokorný J.: Antinutritonal and toxic substances produced in foodstuffs by reactions of main nutrients	59
---	----



Vědecký časopis POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY • Vydává Akademie zemědělských věd ČSFR - Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství • Vychází čtyřikrát ročně • Redaktorka RNDr. Marcela Braunová • Redakce: 120 56 Praha 2, Slezská 7, telefon 25 10 98 • Sazba a tisk ÚVTIZ Praha • © Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství, Praha 1992

Rozšuuje PNS. Informace o předplatném podá a objednávky přijímá každá administrace PNS, doručovatel tisku a Administrace centralizovaného tisku, Kafkova 19, 160 00 Praha 6