

VĚDECKÝ  
CASOPIS



# Potravinářské vědy

4

ROČNÍK 28 (LXV)  
PRAHA 1992  
CS ISSN 0032-0568

AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD ČSFR  
ÚSTAV VĚDECKOTECHNICKÝCH INFORMACÍ  
PRO ZEMĚDĚLSTVÍ

Řídí redakční rada : ing. Zeno Šimůnek, 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., prof. ing. Mojmír Rychtera, CSc., MUDr. Bohumil Turek, CSc., ing. Jaroslav Vígner, CSc.

Vedoucí redaktorka: RNDr. Marcela Braunová

---

## OBSAH - CONTENT

|   |     |
|---|-----|
| Bobek P., Kuniak L., Ginter E.: Hypolipemic effect of extracts of dried and fresh oyster mushroom ( <i>Pleurotus ostreatus</i> ) in the Syrian hamster - Hypolipemický efekt extraktov zo sušenej a čerstvej hľivy ústřicovitej ( <i>Pleurotus ostreatus</i> ) u sýrskeho škrečka   | 257 |
| Pokorný J., Vierecklová M., Nováková M.: Correlations between the sensory quality of frying oil and fried bread - Vzťahy medzi senzoricou jakostí olejů ke smažení a smaženého pokrmu   | 263 |
| Brandštetterová E., Holečková E., Tekel J.: Stanovenie rezíduí substituovaných fenylmočovinných herbicidov v mlieku metódou HPLC - The determination of residues substituted by phenyl-urea herbicides in milk by the HPLC methods  | 271 |
| Schulzová V., Hajšlová J., Roztočil T., Voldřich M.: Stanovení obsahu glykoalkaloidů $\alpha$ -solaninu a $\alpha$ -chaconinu v bramborách metódou HPLC - The determination of $\alpha$ -solanine and $\alpha$ -chaconine glycoalkaloides in potato by HPLC method  | 281 |
| Takácsová M., Šorman <sup>†</sup> L., Dudášová S., Rajniaková A., Hozová B., Slosiarová J.: Zmeny charakteristických vlastností lipidov vzoriek konzervovaných kombináciou termosterilizácie a ionizujúceho žiarenia - Changes in characteristic properties of lipid samples preserved by combination of thermosterilization and ionizing radiation | 293 |
| Dodok L., Abid Ali M., Halášová G., Poláček I.: Vlastnosti zrna a základné chemické zloženie celozrnnej múky cícera - Characteristics of the grain and primary chemical composition of whole grain flour of chickpea  | 303 |

## KRÁTKÁ SDĚLENÍ

|   |     |
|---|-----|
| Koman V.: Overenie možnosti numerickeho určovania hodnot dilatácie a tuhých podielov v triacylglyceroloch - Testing the possibility of numeric determination of dilatation values and solid proportions of triacylglycerols | 309 |
|---|-----|

## PŘEHLEDY

|  |     |
|--|-----|
| Velíšek J.: Antinutriční a toxické látky vznikající v potravinách reakcemi přirozených složek s exogenními cizorodými látkami - Antinutritive and toxic compounds arising in foods by reactions of natural constituents with some contaminants | 317 |
|--|-----|

## HYPOLIPEMIC EFFECT OF EXTRACTS OF DRIED AND FRESH OYSTER MUSHROOM (*PLEUROTUS OSTREATUS*) IN THE SYRIAN HAMSTER

Pavel BOBEK, Ludevít KUNIAK<sup>1</sup>, Emil GINTER<sup>2</sup>

Výskumný ústav výživy, Limbová 14, CS-833 37 Bratislava; <sup>1</sup>Chemickotechnologická fakulta STU, Kolárovo nám. 4, CS-812 37 Bratislava; <sup>2</sup>Ústav preventívnej a experimentálnej medicíny, Limbová 14, CS-833 37 Bratislava, Czechoslovakia

---

In an eight-week experiment conducted with Syrian hamster on hyperlipemizing diet the influence of addition of concentrated extracts from the oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) in the diet was studied with respect of their effects on serum, liver and heart lipids. Dried or fresh fungal pilei were extracted with 30% ethanol, the extract filtered, vacuum-evaporated and the alcohol removed. Both extracts were used as food additives in amounts corresponding to 2 % of the whole dried fungi. Both extracts have, to similar (18 - 21 %) extents succeeded in reducing the level of serum cholesterol and triacylglycerols but shown no effects on the cholesterol distribution in lipoproteins or on the lipid contents in the liver and heart.

oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*); extracts; lipids; serum; liver

---

The oyster mushroom is a wood-rotting fungus, cultivated in the CSFR in industrial scale, using waste lignocellulose type substrates. It was found by a series of experiments that by adding 2 to 4 % of the dried pilei of this fungus to the diet of experimental animals, expressive hypolipemic effect can be achieved in model cases of hyperlipoproteinemia of alimentary (Bobek et al., 1989, 1990, 1991) or endogenous (Bobek et al., 1991c) origins. Oyster mushroom, administered in various forms within preliminary experiments to hyperlipoproteinemic patients was found to reduce their serum levels of cholesterol (C) as well as triacylglycerols (TG) (Kajaba, 1990). We believe that in a perspective considered utilization of the fungus within the dietary--therapeutic treatment of hyperlipoproteinemias its hypolipemic effect could be mediated in the form of its concentrated extract, favourable from the viewpoints of increasing the effect as well as standardization of the application. The essential condition of this method, i. e. the capability of extracts from the fresh or dried fungus to decrease the level of serum lipids has been verified in this series of works using the Syrian hamster with alimentarily induced hyperlipoproteinemia.

## MATERIAL and METHODS

Male Syrian hamsters were used with initial 120-130 g of body weight (Velaz, Praha), *ad libitum* fed with basic DOS-2B (Velaz, Praha) laboratory diet which was adjusted with 15 % butter and 5 % sugar, resulting in C-contents of 60 mg per 100 g of the food, with proteins, fats and saccharides representing 21, 38 and 41 %, respectively, of the energy source. The utilization of this diet resulted in a gradual extensive accumulation of lipids in the serum and liver of the hamster (B o b e k et al., 1989).

Fungal extracts were prepared as follows: dried or fresh pilei of the oyster mushroom were ground, and extracted with 30% aqueous ethanol (3 x 24 h, with ten times the volume of the initial mushroom weight, calculated as dry matter) followed by filtration and evaporation in vacuum. Animals in two experimental groups, held on the diet shown above were obtaining extract from the dried mushroom (HS) or from the fresh mushroom (HČ) in amounts corresponding to 2 % of the total dried mushroom in the diet. After eighth weeks the animals were decapitated following to 18 hours of food deprivation, and the levels of C and TG in the blood serum determined (Bio-La-Test AM, Lachema). Joined samples of the serum from two animals were used for the isolation of very low density (VLDL,  $d < 1.006$ ), low density (LDL,  $d < 1.063$ ) and high density (HDL,  $d < 1.21 \text{ kg/m}^3$ ) lipoproteins by sequential flotation in a preparative ultracentrifuge (Beckman L8-50, rotor 50.3 Ti, U.S.A., 36,000 rpm/5 °C/18 h; HDL 48 h) (H a v e l et al., 1955). The levels of total C in the lipoproteins were determined by the Z l a t k i s et al. (1953) method; in the liver and cardiac muscle the C contents were determined by the Abel method (A b e l et al., 1952) and the TG contents by the modified Bio-La-Test method following to extraction of the tissue homogeneate with 2:1 chloroform:methanol (F o l c h et al., 1957). The results were statistically evaluated by the Student's *t*-test.

## RESULTS

Over the duration, and upon termination of the eight-week experiment the addition of dry or fresh mushroom extract had no influence upon the body weight of the animals ( $183 \pm 11$ ;  $178 \pm 4$ ;  $182 \pm 5$  g in the K, HS and HČ groups, respectively). After eight weeks of the experiment, animals fed with diet containing extract from fresh or dried oyster mushrooms had explicitly, and statistically significantly lower C and TG levels in the serum compared to the control group (Table I). Both extracts have failed to show particular influence on the C contents in lipoproteins of the individual groups (VLDL-LDL-HDL) or on the ratio of C carried in these lipoproteins (Table II). Both extracts caused

a statistically insignificant decrease of C and TG in the liver but not in the heart muscle (Table I).

#### I. Serum, liver and heart lipids in hamster

| Lipids                            |                  | Diet (group)             |                          |                          |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                                   |                  | Control (K)              | Fungal extract           |                          |
|                                   |                  |                          | Dried (HS)               | Fresh (HČ)               |
|                                   |                  | <i>n</i> = 12            | <i>n</i> = 12            | <i>n</i> = 12            |
| Serum<br>[mmol.l <sup>-1</sup> ]  | cholesterol      | 6.81 ± 0.27 <sup>a</sup> | 5.97 ± 0.3 <sup>b</sup>  | 5.35 ± 0.17 <sup>c</sup> |
|                                   | triacylglycerols | 7.24 ± 0.38              | 5.97 ± 0.48 <sup>a</sup> | 5.76 ± 0.48 <sup>a</sup> |
| Liver<br>[mmol.kg <sup>-1</sup> ] | cholesterol      | 35.30 ± 5.28             | 28.87 ± 5.48             | 31.90 ± 4.82             |
|                                   | triacylglycerols | 13.85 ± 3.19             | 11.39 ± 1.11             | 11.67 ± 1.61             |
| Heart<br>[mmol.kg <sup>-1</sup> ] | cholesterol      | 4.96 ± 0.11              | 4.76 ± 0.15              | 4.89 ± 0.16              |
|                                   | triacylglycerols | 13.95 ± 0.89             | 14.17 ± 1.87             | 12.53 ± 0.67             |

\* averages ± SEM

Statistical significances compared to (K): <sup>a</sup>*P* < 0.05; <sup>b</sup>*P* < 0.01; <sup>c</sup>*P* < 0.001

#### II. Cholesterol distribution in serum lipoproteins in hamster

| Lipoprotein                  | Diet         |                |               |               |
|------------------------------|--------------|----------------|---------------|---------------|
|                              | Control (K)  | Fungal extract |               |               |
|                              |              | Dried (HS)     | Fresh (HČ)    |               |
|                              |              | <i>n</i> = 6   | <i>n</i> = 12 | <i>n</i> = 12 |
| VLDL [mmol.l <sup>-1</sup> ] | 2.53 ± 0.24* | 1.97 ± 0.90    | 1.87 ± 0.54   |               |
| [%]                          | 36.7 ± 4.3   | 37.8 ± 5.4     | 35.9 ± 8.5    |               |
| LDL [mmol.l <sup>-1</sup> ]  | 1.37 ± 0.19  | 0.85 ± 0.26    | 1.12 ± 0.16   |               |
| [%]                          | 19.8 ± 2.6   | 16.2 ± 2.6     | 21.9 ± 2.2    |               |
| HDL [mmol.l <sup>-1</sup> ]  | 3.04 ± 0.45  | 2.20 ± 0.15    | 2.10 ± 0.46   |               |
| [%]                          | 43.5 ± 5.4   | 46.0 ± 7.5     | 42.2 ± 10.5   |               |

\* averages ± SEM

### DISCUSSION

Compared to the control diet, both oyster mushroom extracts used in the tests have reduced the serum C and TG levels by 18 - 21 % in the hamster. In comparison with the 2 % addition of the whole dried mushroom which had resulted in a 40 - 46 % decrease of the serum lipids (B o b e k et al., 1990, 1991) the hypolipemic effect of the corresponding aliquote of both extracts in an identically arranged experiment was weaker by more than 20 %. Moreover, none of the extracts showed favourable effects on the

extracts in an identically arranged experiment was weaker by more than 20 %. Moreover, none of the extracts showed favourable effects on the contents of lipids in the liver which were, however, always accompanying the hypolipemic influence of the whole mushroom. We have assumed that the hypolipemic effect of the whole fungus in these experiments had been mediated mainly by decreasing production of primary lipoproteins, in our opinion due to a limited lipid resorption by combined effects of the fibrous matter (V a h o u n y et al., 1980), plant sterols (I k e d a et al., 1988) and undigested proteins (S u g a n o et al., 1988) in the oyster mushroom. Obviously, the contents of these compounds were minimal in the tested extracts. The demonstrated hypolipemic effect of the fungal extracts supports the assumption that the oyster mushroom contains and as yet unspecified substance capable of interfering with the metabolism of lipids at an other than resorptive level. Similarly to the Japanese shiitake mushroom, which contains the hypocholesterolemically highly active eritadenine (C h i b a t a et al., 1969). In this relation some substances isolated from lower fungi (*Penicillium citrinum*, *Monascus ruber*) effectively inhibit endogenous cholesterol synthesis (for review see G i n t e r a n d B o b e k , 1991). With respect to the increasing threat imposed by health complications, derived from elevated C levels in the blood of the population, the continuing study of the preparation, definition and mechanism of effects of various oyster mushroom extracts can be considered as a prospective contribution to the dietetic therapy of hyperlipoproteinemiae.

#### References

- ABELL, L. L. - LEVY, B. B. - BRODIE, B. B. - KENDAL, F. M.: A simplified method for the estimation of total cholesterol in serum and demonstration of its specificity. *J. Biol. Chem.*, 195, 1952 : 357-364.
- BOBEK, P. - GINTER, E. - BABALA, J. - OZDÍN, L.: Vplyv hľivy ústřicovitej v diéte na niektoré parametre lipidového metabolizmu u zvierat s hyperlipoproteinémiou. *Biológia*, 44, 1989 : 1955-1062.
- BOBEK, P. - GINTER, E. - JURČOVIČOVÁ, M. - BABALA, J. - OZDÍN, L. - ČERVEŇ, J.: Dlhodobý hypolipemický efekt hľivy ústřicovitej u sýrskeho škrečka s hyperlipoproteinémiou. *Potrav. Vědy*, 8, 1990 : 67-75.
- BOBEK, P. - GINTER, E. - KUNIAK, L. - BABALA, J. - JURČOVIČOVÁ, M. - OZDÍN, L. - ČERVEŇ, J.: Effect of mushroom *Pleurotus ostreatus* and isolated fungal polysaccharide on serum and liver lipids in Syrian hamsters with hyperlipoproteinemia. *Nutrition*, 7, 1991 : 105-108.
- BOBEK, P. - CHORVATHOVÁ, V. - GINTER, E.: Hypocholesterolemický efekt hľivy ústřicovitej (*Pleurotus ostreatus*) u potkana so streptozotocínovým diabetom. *Biológia (Bratislava)*, 46, 1991a : 1025-1030.
- BOBEK, P. - GINTER, E. - JURČOVIČOVÁ, M. - OZDÍN, L. - MEKIŇOVÁ, D.: Effect of oyster fungus (*Pleurotus ostreatus*) on serum and liver lipids of Syrian hamsters with a chronic alcohol intake. *Physiol. Res.*, 40, 1991b : 327-332.

- BOBEK, P. - GINTER, E. - JURČOVIČOVÁ, M. - KUNIAK, L.: Cholesterol-lowering effect of the mushroom *Pleurotus ostreatus* in hereditary hypercholesterolemic rats. *Ann. Nutr. Metab.*, 35, 1991c : 191-195.
- FOLCH, J. - LEES, M. - SLOANE-STANLEY, G. H.: A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissue. *J. Biol. Chem.*, 226, 1957 : 497-509.
- GINTER, E. - BOBEK, P.: Protiskleroticky aktívne látky z húb. *Vesmír*, 70, 1991 : 76-78.
- HAVEL, R. J. - EDER, H. - BRAGDON, J. H.: The distribution of ultracentrifugally separated lipoproteins in human serum. *J. Clin. Invest.*, 34, 1955 : 1345-1355.
- CHIBATA, I. - OKUMURA, K. - TAKEYAMA, S. - KOTERA, K.: Lentinacin: A new hypocholesterolemic substance in *Lentinus edodes*. *Experientia*, 25, 1969 : 1237-1238.
- IKEDA, I. - TANAKA, K. - SUGANO, M. - VAHOUNY, G. V. - GALLO, L. L.: Inhibition of cholesterol absorption in rats by plant sterols. *J. Lipid. Res.*, 29, 1988 : 1573-1582.
- KAJABA, L.: Štúdium zmien lipidového a sacharidového metabolizmu u osôb s hyperlipoproteinémiou pod vplyvom dietetických zásahov. [Research report.] Bratislava, VÚVE 1990.
- SUGANO, M. - YAMADA, Y. - YOSHIDA, K. - HASHIMOTO, Y. - MATSUO, M. - KIMOTO, M.: The hypocholesterolemic action of the undigested fraction of soyabean protein in rats. *Atherosclerosis*, 72, 1988 : 115-122.
- VAHOUNY, G. V. - ROY, T. - GALLO, L. L. - STORY, J. A. - KRITCHEVSKY, D. - CASSIDY, M.: Dietary fibers.III. Effect of chronic intake on cholesterol absorption and metabolism in rat. *Amer. J. Clin. Nutr.*, 33, 1980 : 2182-2191.
- ZLATKIS, A. - ZAK, B. - BOYLE, A. J.: New method for direct determination of serum cholesterol. *J. Lab. Clin. Med.*, 41, 1953 : 486-492.

Received for publication January 13, 1992

*P. Bobek, L. Kuniak, E. Ginter (Výskumný ústav výživy, Ústav preventívnej a experimentálnej medicíny a Chemickotechnologická fakulta STU, Bratislava)*

### Hypolipemický efekt extraktov zo sušenej a čerstvej hľivy ústřicovitej (*Pleurotus ostreatus*) u sýrskeho škrečka

U sýrskych škrečkov sa v osem týždňov trvajúcom pokuse sledoval vplyv alkoholických extraktov hľivy ústřicovitej (*Pleurotus ostreatus*) na lipidy séra, pečene a srdca a na distribúciu cholesterolu (C) v plazmatických lipoproteínoch. Sušené alebo čerstvé plodnice huby boli extrahované 10násobným objemom 3 x 24 h 30% vodným roztokom etanolu. Extrakty boli po filtrácii vákuovo zahustené. Zvieratám dvoch pokusných skupín sa extrakty podávali v strave v množstve ekvivalentnom 2% prídavku celej sušenej hľivy. Všetky zvieratá boli kŕmené *ad libitum* štandardnou diétou upravenou prídavkom masla (15%) a sacharózy (5%) tak, že bielkoviny, tuky a sacharidy hradili 21, 38 a 41% energie a obsahovala 60 mg C/100 g. Použitá diéta viedla u škrečkov k postupnej, výraznej akumulácii C a triacylglycerolov (TG) v sére a sledovaných tkanivách. Výrazne sa zmenila aj distribúcia C v lipoproteínoch (v porovnaní so štandardnou diétou): viac ako na dvojnásobok sa zvýšil podiel C nesený v lipoproteínoch veľmi nízkej hustoty (VLDL) a naopak poklesol podiel C nesený v lipoproteínoch vysokej hustoty (HDL).

Přidavok extraktov zo sušenej ani čerstvej hlivy neovplyvnil finálne hmotnosti zvierat. Oba extrakty signifikantne, v podobnom rozsahu (o 17 až 21 %), znížili hladiny sérového C i TG, výraznejšie však neovplyvnili obsah C a TG v pečeni a srdci (tab. I). Pokles celkového sérového C sa premietol do nesignifikantného zníženia obsahu C v lipoproteínoch všetkých tried. Podobne podiel C nesený v jednotlivých frakciách lipoproteínov nebo extraktmi hlivy ovplyvnený (tab. II). V porovnaní s efektom celej sušenej hlivy bol hypolipemický efekt oboch extraktov o viac ako 20 % slabší, neovplyvnil diétou indukovanú akumuláciu lipidov v pečeni ani neznižil vysokú koncentráciu C-bohatých VLDL v prospech transportu C cestou HDL.

hliva ústřicovitá (*Pleurotus ostreatus*); extrakty; lipidy; sérum; pečeň

## CORRELATIONS BETWEEN THE SENSORY VALUE OF FRYING OIL AND OF FRIED BREAD

Jan POKORNÝ, Martina VIERECKLOVÁ, Markéta NOVÁKOVÁ

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

---

Edible oils and hydrogenated oils of different degree of moderate oxidation were tested before deep frying, and the sensory quality (rated using a 10-point category ordinal scale) was compared with the sensory quality of fried bread (rated using a 7-point category ordinal scale). The reproducibility between assessors was about one point of the rating scale in both scales. There were statistically significant relations between the two sensory ratings, and their relation could be expressed by linear regression functions. The variabilities of the regression constants showed that the differences between the ratings of frying oil and the respective fried bread were dependent on the type of frying oil. The correlation coefficients confirmed great variance so that the sensory assessment of frying oils would not enable prediction of the quality of fried products with sufficient accuracy.

deep frying; edible vegetable oils; hydrogenated oils; hedonic sensory analysis; fried bread

---

Fried foods possess characteristic flavour appreciated by the consumers. The fried flavour is produced by complex effect of numerous volatile compounds formed during frying. Many volatile products were isolated from fried foods and identified (Chang et al., 1978,a,b), such as homologous alkanals, 2-alkenals, 2,4-alkadienals, lactones (saturated or unsaturated), ketones, fatty acids and esters, alcohols, hydrocarbons, aromatic and heterocyclic derivatives. Most of them are derived from oxidation products of frying oils, and from interactions of oxidation products with fried material, mainly sugars and proteins (Pokorný, 1989). Therefore, the composition of fried flavour volatiles depends both on the composition of frying oil, and on the type fried food (Pokorný, 1980).

The sensory value of fried food is thus affected by the origin of frying oil, and can be correlated with certain peaks in the gas chromatographic profile of the volatiles (Blumenthal et al., 1976). In addition to the fatty acid composition of frying oil, the degree of its oxidation is also important. Entirely

fresh, non-oxidized oils are not optimal for frying, and very slightly oxidized frying oils are preferable (Blumenthal, 1987) as they contain precursors of fried flavour compounds. Oils oxidized to much higher degree than the optimum give, however, fried products with lower flavour scores, and with some off-flavours (Pokorný et al., 1982), so that they should be rejected. The content of 25 % polar (oxidation and hydrolysis) compounds is considered as the maximum limit for the replacement of used frying oil with fresh oil (Pardun, 1976; Billek, 1973, 1979; Bege mann, 1986; Pomeyrol, 1986; Castang, 1981). We studied correlations between the oxidation degree of frying oil and the sensory quality of doughnuts (Pokorný et al., 1985), chicken meat (Pokorný et al., 1982a) and fish fillet (Pokorný et al., 1982). In this paper we present our results relating the effects of slight oxidation of frying oil on the sensory value of fried bread, and the correlation between sensory ratings of the two products.

#### MATERIAL and METHODS

**Material** - Edible refined vegetable oils Vegetol (sunflowerseed oil with high linoleic acid content), Vitol (zero-erucic rapeseed oil), Silva (soybean oil), Salo (citrus-flavoured zero-erucic rapeseed oil), Vitolan (partially hydrogenated zero-erucic rapeseed oil, containing only traces of linolenic acid but sufficient amount of linoleic acid, turbid but still liquid), Iva (cooking fat produced from hydrogenated zero-erucic rapeseed oil with low polyenoic-acid content and high trans-monoenoic fatty acid content), Isa (cooking fat produced from partially hydrogenated rapeseed oil with addition of pork lard), and Ceres soft (soft cooking fat produced by blending hydrogenated rapeseed oils and whipping in 13 % nitrogen). Oils were produced in various Czechoslovak factories, and were stored for 1 - 12 months at 10 - 20 °C in the dark before use. In order to obtain more rancid samples, some bottles were stored open with loosely tightened caps. The degree of oxidation prior to frying varied within the ranges given in Table I. Mixed wheat-rye bread „Consumer type“ was used for frying.

**Methods** - The acid value (mg/g), the peroxide value (mval/kg), and the p-anisidine value (A at 350 nm in 10 mm cells per g) were determined after international standards (IUPAC, 1987). The content of total oxidized fatty acids (% total fatty acids) was determined by reversed-phase HPLC (Valentová et al., 1986).

## I. Content of oxidation products in fats and oils

| Kind of oil | Number of samples | Range of analytical values            |  |   |                       |
|-------------|-------------------|---------------------------------------|--|---|-----------------------|
|             |                   | acid value<br>[mg · g <sup>-1</sup> ] | peroxide value<br>[mval · kg <sup>-1</sup> ] | anisidine value<br>[A <sub>(10mm)</sub> · g <sup>-1</sup> ] | oxidized acids<br>[%] |
| Vegetol     | 303               | 0.0 - 0.30                            | 1.4 - 38.5                                   | 0.05 - 1.84   | 0.4 - 3.2             |
| Vitol       | 538               | 0.3 - 0.15                            | 2.7 - 65.3                                   | 0.13 - 7.86   | 0.8 - 4.0             |
| Silva       | 92                | 0.02 - 0.10                           | 1.7 - 45.4                                   | 0.10 - 1.17   | 0.7 - 2.4             |
| Salo        | 87                | 0.03 - 0.08                           | 1.8 - 26.5                                   | 0.14 - 0.44   | 0.8 - 2.7             |
| Vitolan     | 120               | 0.05 - 0.20                           | 1.4 - 23.7                                   | 0.08 - 0.56   | 0.8 - 2.4             |
| Iva         | 120               | 0.03 - 0.13                           | 1.0 - 18.4                                   | 0.05 - 1.15   | 0.4 - 3.0             |
| Isa         | 47                | 0.06 - 0.18                           | 1.7 - 28.5                                   | 0.08 - 1.86   | 0.8 - 2.7             |
| Ceres soft  | 46                | 0.02 - 0.05                           | 1.9 - 34.3                                   | 0.05 - 2.02   | 1.2 - 4.1             |

The sensory analysis was carried out under conditions specified by the international standard (I S O, 1985) in a test room equipped after the standard requirements (I S O, 1988). A group of 48 trained assessors (I S O, 1989) - a training course consisting of 60 hours followed by at least four month practical experience, tested 1 - 2 samples (taken prior to the frying) of oil, and the respective 1 - 2 samples of fried bread in random blocks, using 40% ethanol as a taste neutralizer.

## II. Category ordinal scale used for grading fats and oils

| Score | Description   |
|-------|---|
| 0     | completely fresh, bland, neutral taste, no sign of rancidity  |
| 1     | fresh, slightly oily, very slight taste of the original oil (characteristic for the kind of oil)  |
| 2     | relatively fresh, moderate oily taste, very slight rancid or beany flavour  |
| 3     | strong oily flavour, very slight rancid flavour   |
| 4     | intensive oily flavour, very weak rancid flavour, pronounced beany taste, older, stored off-flavour   |
| 5     | pronounced rancid off-flavour, strong beany, walnut flavour, fried flavour, milk fat, oily, tallowy, lard flavour notes, on the border of acceptability |
| 6     | rather rancid, possessing various off-flavours, weak painty or fishy off-flavour, already unacceptable  |
| 7     | very intensively rancid, with pronounced off-flavours, rancid buttery taste, pronounced painty or fishy off-flavours, unacceptable                      |
| 8     | entirely rancid, very strong off-flavours, strong painty or fishy flavour notes, rejectable   |
| 9     | totally rejectable, impossible to swallow, very strong off-flavours   |

Ordinal category scales (I S O, 1978) were used for flavour scoring. The scales used for grading oils and fried bread are given in Tables II and III, respectively. In tasting fried bread the assessors had to concentrate their attention on the flavour of the frying oil fraction present.

### III. Category ordinal scales used for grading fried bread

| Score | Description  |
|-------|--|
| 1     | excellent taste, neutral or fresh, typical flavour of fried food   |
| 2     | very good flavour of fried food, slightly reminding the oil used but still very agreeable, pronounced fried flavour, no off-flavours |
| 3     | good flavour, oily, characteristic, typical for the frying oil used, typical fried flavour, only negligible rancid flavour, good     |
| 4     | flavour still satisfactory, good fried flavour note but already with distinct off-flavour notes                                      |
| 5     | inferior flavour, after fried product, still acceptable, weakly rancid, oily, slightly painty, weakly fishy, grassy, hayish          |
| 6     | bad flavour, pronounced rancid off-flavour, distinct painty or fishy notes, dumpy, disagreeable, unacceptable                        |
| 7     | very bad flavour, strongly rancid, pungent off-flavour, totally unacceptable, rejectable   |

**Frying experiments** - The sample of oil was taken from the refrigerator, and a 100 g portion was taken for the analysis. Another sample of 300 g oil was put into a pan (20 mm oil layer before frying), the oil was preheated up to 180 °C (heating took 10 - 12 min), and slices of bread (50 mm x 50 mm x 10 mm, with crust cut off) were fried for 3 minutes on each side. The excess oil was left to drip, and the sample was tested while being still warm. The experimental batch of oil was used for one frying of six slices solely. All tested oils were found to be suitable when checked with standard kits, such as Fri-test<sup>®</sup>. The pairs of results obtained by the same assessor were used for the statistical evaluation, no mean values being calculated.

### RESULTS and DISCUSSION

The reproducibility of the sensory analysis was determined between the results of two different assessors at a session using the same samples (Table IV). The total of  $N = 603$  pairs of oils were evaluated (the median of differences = 1 point, the mean 1.4 points), and the total of  $N = 709$  pairs of fried bread were evaluated with the median = 1 point, and the mean value = 1.0 point. The number

of points in the two grading scales was thus appropriate as it corresponded to the capacity of the assessors to distinguish between two neighbouring grades.

#### IV. Reproducibility of grading frying oils and fried bread slices

| Difference in the score (points) | Percentage of the total pairs of differences |             |
|----------------------------------|--|-------------|
|                                  | frying oil                                   | fried bread |
| 0                                | 24.5   | 30.2        |
| 1                                | 34.8   | 39.9        |
| 2                                | 23.4   | 19.2        |
| 3                                | 12.8   | 7.9         |
| 4                                | 3.2  | 2.7         |
| 5                                | 1.0  | 0.1         |
| 6                                | 0.0  | 0.0         |
| 7                                | 0.3  | -           |
| 8                                | 0.0  | -           |
| 9                                | 0.0  | -           |

Relations between ratings of the sensory acceptability of frying oils and the acceptability of fried bread are summarized in Table V. It is evident that only the sets consisting of more than 100 samples showed any statistically significant difference ( $\chi^2$ - test) but even the smaller sets of solid hydrogenated oils (Iva, Isa, Ceres) gave significant results when combined into a larger set (shortenings in Table V).

#### V. Relations between grading of frying oil and fried bread

| Kind of frying oil | Number of analyses | Value of $\chi^2$ | Constant |       | Correlation coefficient |
|--------------------|--------------------|-------------------|----------|-------|-------------------------|
|                    |                    |                   | a        | b     |                         |
| Vegetol            | 303                | 116               | -0.18    | 0.858 | 0.4700                  |
| Vitol              | 538                | 320               | 2.34     | 0.237 | 0.4759                  |
| Silva              | 92                 | 61                | 1.26     | 0.580 | 0.7832                  |
| Salo               | 87                 | 39                | 2.52     | 0.422 | 0.6089                  |
| Vitolan            | 120                | 60                | -1.70    | 1.160 | 0.4945                  |
| Iva                | 120                | 75                | 0.41     | 0.720 | 0.3831                  |
| Isa                | 47                 | 46                | 1.07     | 0.753 | 0.4976                  |
| Ceres soft         | 46                 | 33                | 2.80     | 0.047 | -0.0900                 |
| Shortenings        | 213                | 91                | 1.08     | 0.563 | 0.3358                  |
| Total              | 1353               | 399               | -0.54    | 1.067 | 0.5196                  |

Regressions between the ratings of oils and fried bread were significant ( $\alpha = 0.05$ ) except those obtained with Ceres soft where rancidity was not easily

determined because of intensive hydrogenation flavour detected even in fresh samples. Hydrogenated frying oils always give lower hedonic scores of fried products (Blumenthal et al., 1976). Our earlier results relating the effect of rancid products in frying oils on the quality of fried foods (Pokorný et al., 1982a,b) were thus confirmed. Great differences were observed between oils (differences among the intercepts  $a$  in Table V up to 4 points). Small differences were observed, on the contrary, between bread crumb cubes fried in different fresh oils in a minifryer while large differences were observed in frying used oils (Miller, White, 1988) which could explain the pronounced differences detected in our experiments with slightly oxidized oils. This conclusion is in congruency with other authors (Theunissen et al., 1977), only small differences were found between products fried in different fresh edible oils. During prolonged frying, however, larger differences were observed among oils (Kajimoto, Mukai, 1965) which have been repeatedly confirmed since that time by various researchers. This influence could explain various slopes of the regression lines (constants  $b$  in Table V) obtained with different frying oils in our experiments.

#### VI. Prediction of the flavour score of fried bread on the basis of the flavour score of frying oil

| Expected flavour score of fried bread [points] | The corresponding flavour score of frying oil (points) | Fraction of samples within the predicted range [%] | Range in which 90 % the experimental scores of frying oil were observed (points) |
|--|--|--|--|
| 1  | 0 - 3  | 78.6   | 0 - 4  |
| 2  | 1 - 4  | 86.8   | 1 - 5  |
| 3  | 2 - 5  | 79.0   | 1 - 6  |
| 4  | 3 - 6  | 73.0   | 1 - 7  |
| 5  | 3 - 6  | 74.6   | 2 - 8  |
| 6  | 4 - 8  | 81.9   | 3 - 9  |
| 7  | 5 - 8  | 63.2   | 3 - 9  |

The possibility of quality prediction of fried products based on the quality assessment of frying oils is shown in Table VI. The prediction is possible only with probability of  $\alpha = 20 - 30 \%$  ( $P = 70 - 80 \%$ ). Generally, it may be assumed that very good frying oils give very good fried products but great discrepancies may be observed in slightly oxidized oils. Some moderately rancid oils will still give good, acceptable fried products but others may be already unacceptable or at least, unsatisfactory. Therefore, the frying test is always necessary for the complete evaluation of frying oils.

## References

- BEGEMANN, O.: Erfahrungen in der Beurteilung gebrauchter Fritierfette. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 88, 1986 : 124-127.
- BILLEK, G.: Veränderungen der Fette unter Fritierbedingungen und deren analytische Erfassung. Chemische Veränderungen der Fette beim Fritieren. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 75, 1973 : 582-586.
- BILLEK, G.: II. DGF-Symposium über Brat- und Siedefette. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 81, 1979 : 246-251.
- BLUMENTHAL, M. M.: *Optimum frying: Theory and Practice*, 2nd ed. Piscataway, NJ, Libra 1987.
- BLUMETHAL, M. M. - TROUT, J. R. - CHANG, S. S.: Correlation of gas chromatographic profiles and organoleptic scores of different fats and oils after simulated deep fat frying. *J. amer. Oil Chem. Soc.*, 53, 1976 : 496-501.
- CASTANG, J.: Étude sur les huiles de friture. Caracteres analytiques et projet de réglementation. *An. Fals. Exp. chim.*, 74, 1981 : 701-718.
- CHANG, S. S. - PETERSON, R. J. - HO, C.-T.: Lipids as a source of flavor. *Am. chem. Soc. Symp. Ser.*, 75, 1978a.
- CHANG, S. S. - PETERSON, R. J. - HO, C.-T.: Flavor of frying food and oil. *J. am. Oil Chem. Soc.*, 55, 1978b : 718-723.
- KAJIMOTO, G. - MUKAI, K.: Influence of rancid oil on the cooking. 32. Relation between the kind of oil and deterioration of frying oil. *Eiyo To Shokuryo*, 17, 1965 : 323-327.
- MILLER, L. A. - WHITE, P. J.: High-temperature stabilities of low-linoleate high-stearate and common soybean oils. *J. am. Oil Chem. Soc.*, 65, 1988 : 1324-1327.
- PARDUN, H.: Qualitative and quantitative analysis methods for the investigation of fresh and used frying oils. *Süßwaren*, 20, 1976 : 157-162.
- POKORNÝ, J.: Effect of substrates on changes of fats and oils during frying. *Riv. ital. Sostanze grasse*, 57, 1980 : 222-225.
- POKORNÝ, J.: Flavor chemistry of deep fat frying in oil. In: MIN, D. B. - SMOUSE, (Eds.): *Flavor chemistry of lipid foods*. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, IL, 1989 : 113-155.
- POKORNÝ, J. - DAVÍDEK, J. - VALENTOVÁ, H.: Vztahy mezi stupněm oxidace tuku ze smažicí pánve a sensorickou jakostí smažených koblih. *Mlýn.-pekár. Prům.*, 31, 1985 : 296-300.
- POKORNÝ, J. - KOVÁŘOVÁ, H. - MARCÍN, A. - DAVÍDEK, J. - Pokorný, J.: Effect of oxidation of frying oil on the sensory value of fried fish fillet. *Nahrung*, 26, 1982a : 121-126.
- POKORNÝ, J. - KOVÁŘOVÁ, H. - VOŽENÍLKOVÁ, B. - MARCÍN, A. - DAVÍDEK, J.: Effect of frying oil on the quality of fried chicken muscle. *Nahrung*, 26, 1982b : 681-687.
- POUMEYROL, G.: Study of alternation of frying oils used in catering by determination of the polar compounds. *Rev. fr. Corps gras*, 33, 1986 : 263-268.
- THEUNISSEN, T. J. J. M. - KOUWENHOVEN, T. - BLAUW, Y. H.: Effect of vegetable oils on preferences for fried foodstuffs. *J. Food Sci.*, 42, 1977 : 1380-1383.
- VALENTOVÁ, H. - DAVÍDEK, J. - POKORNÝ, J.: Stanovení polárních oxidovaných mastných kyselin tukového podílu potravin kapalinovou chromatografií s vysokou účinností. *Potrav. Vědy*, 4, 1986 : 1-8.
- ISO 4121: Grading of food products by methods using scale categories. International Organization for Standardization, Geneve, 1978.
- ISO 6658: Sensory analysis - methodology - general guidance. International Organization for Standardization, Geneve, 1985.

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

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

IUPAC, Commission on Oils, Fats and Derivatives; Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 7th ed. (C. PAQUOT, A. HAUTFENNE, eds.). Blackwell, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne, 1987.

Received for publication December 19, 1991

*J. Pokorný, M. Vierecklová, M. Nováková  
(Vysoká škola chemicko-technologická, Praha)*

### **Vztahy mezi senzoricou jakostí olejů ke smažení a smaženého pokrmu**

Cílem výzkumu bylo zjištění, do jaké míry stupeň oxidace smažicího oleje ovlivní senzoricou jakost smaženého produktu. Ke smažení byly použity rafinované rostlinné oleje (slunečnicový, řepkový, sójový a aromatizovaný řepkový olej), mírně ztužený polotekutý řepkový olej a ztužené pokrmové tuky (celkem 1353 vzorků). Vzorky byly před smažicí zkouškou oxidovány za podmínek běžného skladování do různého stupně, definovaného peroxidovým číslem, číslem kyselosti a obsahem veškerých oxidačních produktů. Vzorky byly senzoricou hodnoceny skupinou školených hodnotitelů s použitím desítibodové kategorové ordinální stupnice se slovním popisem jednotlivých stupňů; reprodukovatelnost mezi hodnotiteli byla kolem jednoho stupně.

V oleji předeřhátém na 180 °C byly v komerční fritěze smaženy plátky chleba (každá strana 3 min) a smažený produkt byl senzoricou hodnocen ihned po smažení, opět s použitím hedonické kategorové ordinální stupnice, tentokrát o sedmi stupních, definovaných slovním popisem. Počet stupňů byl zvolen tak, aby reprodukovatelnost stanovení zároveň smažených produktů byla opět kolem jednoho stupně.

Mezi oběma výsledky senzoricou hodnocení (oleje před zahřátím ke smažení a chlebem těsně po usmažení) byla s použitím faktorové analýzy a kontingentačních tabulek zjištěna statisticky průkazná závislost, kterou bylo možné vyjádřit lineární regresní funkcí (pro všech 1353 vzorků byla hodnota  $\chi^2 = 399$ ). Hodnoty obou regresních konstant vykazovaly značný rozptyl, daný druhem použitého oleje. Také hodnoty korelačních koeficientů prokázaly značný rozptyl ( $r = 0,38 - 0,78$ , u šlehaného tuku dokonce blízko nuly) a v průměru byly dosti nízké, takže korelace se jevila průkazná jen u souborů s velkým počtem vzorků. Hodnoty  $r^2$  se pohybovaly mezi 14,4 - 60,8 %, takže stanovení senzoricou hodnoty smažicího oleje nedovoluje přesně předpovědět senzoricou jakost smaženého výrobku. Smažicí zkouška je tedy nezbytná pro zhodnocení, zda je mírně oxidovaný olej ještě vhodný pro smažení.

smažení tuku; jedlé rostlinné oleje; ztužené pokrmové tuky; smažený chléb; hedonická senzoricou analýza

## STANOVENIE REZÍDUIÍ SUBSTITUOVANÝCH FENYLMOČOVINOVÝCH HERBICÍDOV V MLEIEKU METÓDOU HPLC

Eva BRANDŠTETEROVÁ, Júlia HOLEČKOVÁ, Jozef TEKEL<sup>1</sup>

Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava;  
<sup>1</sup>Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava

---

Vypracovali sme analytický postup na stanovenie rezíduí vybraných herbicídov typu substituovaných fenylmočovín (monolinuron, linuron, izoproturon, chlorbromuron, chlortoluron, chloroxuron, metoxuron) v mlieku s využitím vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) s obrátenou fázou a detektorom diódového poľa (DAD). Analyzovali sme fortifikované vzorky (0,01 až 1 mg/kg), ako aj nefortifikované vzorky konzumného mlieka. Po vyzrážaní bielkovín sa rezíduá herbicídov extrahovali chloroformom. Extrakty sa čistili cez kolónky plnené florisilom za účelom odstránenia lipidov z mlieka. Výťažnosť metódy bola v rozmedzí 71,4 až 91,3 % pre uvedený rozsah koncentrácií. Atrazín sme použili ako vnútorný štandard. V niektorých vzorkách konzumného mlieka sme stanovili veľmi nízke koncentrácie linuronu a monolinuronu (2 až  $3 \cdot 10^{-3}$  mg/kg).

mlieko; rezíduá močovínových herbicídov; monolinuron; linuron; izoproturon; chlorbromuron; chlortoluron; chloroxuron; metoxuron; vysokoúčinnná kvapalinová chromatografia; detektor diódového poľa

---

Substituované močoviny sú v poľnohospodárstve aplikované ako účinné herbicídy. Do požívateľín sa môžu dostať ako látky znečisťujúce (kontaminanty). Na úseku živočíšnej výroby môže dôjsť ku kontaminácii niektorých produktov použitím kontaminovaných krmív, čo môže spôsobiť preniknutie rezíduí do mlieka.

Substituované fenylmočoviny sa aplikujú hlavne na obilniny (izoproturon, linuron, metoxuron), kukuricu (chlorbromuron, linuron), viku jarnú (chlorbromuron, linuron). Herbicídny účinok spočíva v inhibícii fotosyntézy. LD<sub>50</sub> sa pohybuje od 1800 mg/kg (izoproturon) do 4000 mg/kg (linuron). (WHO, 1989).

Rezíduá substituovaných fenylmočovín (diuron, metoxuron) analyzovali de Kok et al. (1982, 1984) a Walters et al. (1984) vo vybraných poľnohospodárskych produktoch, pôde a vode. Použili metódu HPLC, UV a fluorescenčnú detekciu ako aj tenkovrstvovú chromatografiu (TLC). Niektorú

z nich testovali okrem kolón s obrátenými fázami aj iné chemicky viazané fázy (-NH<sub>2</sub>, -CN) v kombinácii s mobilnými fázami rôznych polarít a elučných síl.

T e k e l et al. (1991) publikovali analýzu substituovaných fenylmočovínových derivátov kapilárnou plynovou chromatografiou s priamou injekčnou technikou. Podmienky separácie sa vypracovali pre metoxuron, monolinuron, linuron, chloroxuron, metobromuron a chlórbrómuron. T e k e l et al. (1988) odporučili metódou na účinnú úpravu mlieka a masla pred stanovením plynovou chromatografiou. Postup byl odvodený z analytickej metódy na stanovenie rezíduí triazínových herbicídov v mlieku, ktorú vypracovali K n ü s l i et al. (1964).

Je zrejme, že močovínové herbicídy nie sú stále a dochádza k ich degradácii. Z degradačných reakcií substituovaných močovín sú najčastejšie N-dealkylačné a N-dealkoxylačné. Niekedy bývajú sprevádzané hydroxyláciou na benzénovom jadre. Taká hydroxylácia bola pozorovaná u niektorých cicavcov. Niekedy po N-dealkylačných reakciách nasledujú hydrolytické reakcie. Konečným produktom sú potom deriváty anilínu. Oxidáciou sa môžu tvoriť nitroderiváty a formylanilíny (D a v í d e k et al., 1983). Potenciálne ekologické problémy a zdravotné riziká z používaných herbicídov, ich degradačných produktov a metabolitov nie sú zatiaľ komplexne prebádané (R o z s í v a l et al., 1983).

Niektorí autori sa zaoberali štúdiami simultánnej separácie vybraných močovín spolu s príslušnými degradačnými produktami a metabolitmi. Väčšina prác ale publikuje stanovenie len jedného herbicídu a jeho rozkladného produktu.

Metoxuron a jeho degradačný produkt (3-chlór-4-metoxyanilín) analyzovali L a n t o s et al. (1984) metódou TLC a HPLC s fluorescenčnou detekciou po derivatizácii dansylchloridom. Autori zistili, že intenzita fluorescencie DNS-anilínov klesá s vyšším počtom halogenidových substituentov a narastá za prítomnosti metoxysubstituentu. Analyzovali vzorky paradajok, pôdy a vody.

HPLC s použitím detektora elektronového záchytu (ECD) použili niektorí autori na stanovenie herbicídov a ich prípadných degradačných produktov väčšinou v rastlinnom materiáli a pôde (M a r i s et al., 1985).

G o e w i e et al. (1985) stanovili diuron a jeho metabolit 3,4-dichlóranilín v špargli. Autori dosiahli detekčný limit pre diuron 20 ppb a pre jeho metabolit 50 ppb.

M i l i a d i s et al. (1990) publikovali čistenie a HPLC - UV analýzu linuronu a jeho troch metabolitov [3-(3,4-dichlorofenyl)-1-metyl močovina, 3-(3,4-dichlorofenyl) močovina a 3,4-dichloroanilín] v zemiakoch.

HPLC separáciu vybraných močovínových herbicídov v mikroprevedení publikovali B r a n d š t e t e r o v á et al. (1991). V práci sú porovnávané výsledky získané touto metódou a klasickou HPLC v analytickom prevedení.

Cieľom tejto práce bolo aplikovať kvapalinovú chromatografiu na monitorovanie herbicídov uvedeného typu v konzumnom mlieku, nakoľko

kompletný analytický postup stanovenia rezíduí substituovaných fenylmočovín v mlieku s využitím HPLC nebol doteraz publikovaný.

### MATERIÁL a METÓDY

**Materiál** - V práci sa použili vzorky mlieka plnotučného a polotučného (ČSN 57 0599).

**Chemikálie na spravovanie vzoriek:** metanol UV čistoty; tlmivý roztok octanu sodného ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $c = 2$  mol/l, NaOH  $c = 1$  mol/l 1 : 1); chloroform p. a. (redestilovaný); žiháný síran sodný bezvodý (60 °C, 18 hod); florisil (60 - 100 mesh, Merck, premytý acetonom, aktivovaný 24 hod pri 110 °C, prídavok vody 5 % hm).

Štandardné látky herbicídov boli dodané Výskumným ústavom potravinárskym, Bratislava.

**Prístroje a vybavenie** - HPLC modulárny systém WATERS s detektorom diódového poľa (DAD, 990), 190 - 600 nm; počítač NEC APC IV; vákuová rotačná odparka, Mikrotechna, Praha.

**Separáčné podmienky HPLC** - Kolóna: Separon SGX C-18, 5m (15 x x 0,32 cm), Tessek Praha; predkolóna: Separon SGX C-18, 7 m (3 x 0,32 cm), Tessek Praha; mobilná fáza: metanol - voda (7 : 3) - izokratický systém, metanol (65 až 80 %), 15 min - gradientový systém.

**Pracovný postup** - vzorka mlieka (50 ml) sa zriedi v kadičke s 50 ml metanolu, pridá sa 10 ml tlmivého roztoku octanu sodného a obsah kadičky sa premieša. Kadička sa chladí v ľadovej vode 10 až 15 minút a vyzrážaný podiel sa odfiltruje cez skladaný papierový filter. Zvyšok na filtri sa opatrne vytlačí, premyje 50 ml destilovanej vody a opakuje sa zrážanie. Spojené filtráty sa extrahujú tri až štyri razy 30 ml chloroformu. Chloroformové fázy sa prefiltrujú cez vrstvu bezvodého síranu sodného. Chloroform sa odparí na rotačnej odparke pri teplote 40 °C. Obsah banky sa zahustí na objem asi 2 ml a naniesie sa na kolónku plnenú florisilom (3 g), prevrstveným bezvodým síranom sodným (1 g). Eluuje sa 25 ml chloroformu, ktorý sa odparí do sucha na rotačnej vákuovej odparke a odparok sa rozpustí v 1 ml metanolu. Objem 20 l sa dávkuje na kolónu kvapalinového chromatografu. Uvedený pracovný postup je obdobný ako publikovali T e k e l et al. (1988) pre rezíduá triazínových herbicídov v mlieku.

### VÝSLEDKY a DISKUSIA

Optimalizovali sa podmienky HPLC separácie modelovej zmesi herbicídov typu substituovaných fenylmočovín vo vzorkách mlieka. Použila sa chromatografia na obrátených fázach s mobilnou fázou metanol-voda izokratickým alebo gradientovým spôsobom. Vzhľadom na skutočnosť, že izokraticky sa

podarilo separovať simultánne maximálne päť študovaných herbicídov na kompletnú HPLC separáciu doporučila sa aj gradientová elúcia, ktorá umožnila separovať všetky herbicídy (B r a n š t e t e r o v á et al., 1991). Nakoľko ale v praxi sa nepredpokladá, že vzorka mlieka by mohla byť kontaminovaná rezíduami niekoľkých herbicídov súčasne, na bežnú kontrolnú analýzu je dostatočná aj izokratická elúcia, ktorá umožní separovať herbicídy, ktoré môžu spôsobiť reálnu kontamináciu vzorky mlieka. Použitie detektora diódového poľa (DAD) dáva možnosť potvrdiť prítomnosť študovaných látok vo vzorke, charakterizovať ich čistotu a vybrať optimálnu vlnovú dĺžku detekcie.

Výťažnosť metódy sa sledovala pre vybrané močovínové herbicídy pri fortifikácii vzoriek mlieka 0,01; 0,1 a 1 mg/kg (tab. I).

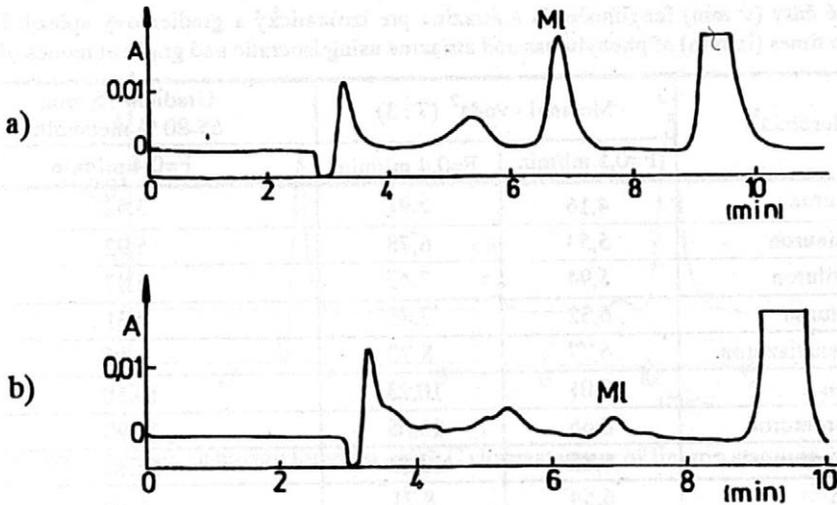
I. Výťažnosť extrakcií fenylmočovínových herbicídov v mlieku - The recoveries of phenylurea herbicides in milk

| Herbicíd <sup>1</sup> | Hladina fortifikácie <sup>2</sup><br>[mg/kg] | Výťažnosť extrakcie <sup>3</sup><br>[%] | Relatívna smerodajná<br>odchýlka <sup>4</sup> [%] |
|-----------------------|--|---|---|
| Monolinuron (Ml)      | 1,0  | 86,2                                    | 1,2   |
|                       | 0,1  | 81,0                                    | 0,8   |
|                       | 0,01   | 74,9                                    | 0,7   |
| Linuron (Li)          | 1,0  | 91,3                                    | 1,8   |
|                       | 0,1  | 82,4                                    | 0,9   |
|                       | 0,01   | 78,6                                    | 0,8   |
| Chlorbromuron (Cb)    | 1,0  | 87,9                                    | 1,4   |
|                       | 0,1  | 78,6                                    | 0,9   |
|                       | 0,01   | 71,4                                    | 0,8   |

<sup>1</sup>herbicide; <sup>2</sup>level of fortification; <sup>3</sup>extraction recoveries; <sup>4</sup>relative standard deviation

Elučné časy pre izokratický a gradientový spôsob pre študované močovínové herbicídy ako aj atrazín (triazínový herbicíd), ktorý sa použil ako vnútorný štandard pre kvantitatívnu analýzu, sú uvedené v tab. II. Je zrejmé, že gradientová elúcia dáva reálnu možnosť separovať simultánne vybrané močoviny (linuron, monolinuron) a niektorých triazínov (atrazín, simazín). Použitím detektora diódového poľa sa potvrdil výber vlnovej dĺžky detekcie 245 nm. Medza stanovenia sa určila 0,0013 mg/kg pre monolinuron a 0,0019 mg/kg pre linuron.

Súčasne s fortifikovanými vzorkami sa analyzovali reálne vzorky mlieka. Chromatografické záznamy HPLC separácie extraktov mlieka fortifikovaného monolinuronom (0,1 mg/kg a 0,01 mg/kg) sú znázornené na obr. 1a, b. Z HPLC záznamu vzorky mlieka nefortifikovaného (obr. 2) je zrejmá prítomnosť monolinuronu (0,0018 mg/kg), ktorá sa potvrdila DAD detekciou. Identifikácia

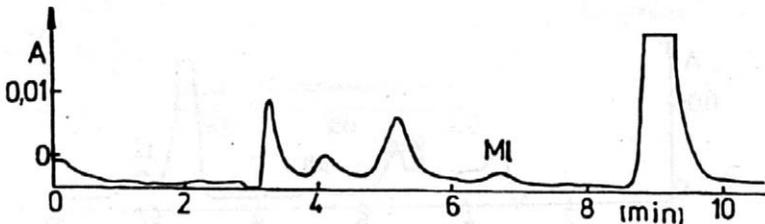


Kolóna: Separon SGX C-18, 5 mm (15 x 0,32 cm)

Mobilná fáza: metanol - voda 7:3, prietok 0,5 ml/min

1. HPLC chromatogram extraktov mlieka fortifikovaného monolinuronom - HPLC chromatogram of milk extracts fortified with monolinuron (a - 0,1 mg/lg; b - 0,01 mg/kg)

monolinuronu v nefortifikovanej vzorke mlieka sa realizovala porovnaním UV spektier získaných DAD pre vzorku bez prípravku monolinuronu a vzorky extraktu tej istej vzorky s prídavkom monolinuronu. Normalizáciou UV spektier oboch chromatogramov sa jednoznačne potvrdila skutočnosť, že elučná vlna monolinuronu vo vzorke s prídavkom je chromatograficky čistá a patrí jednej látke. Rovnaký výsledok sa získal aj z pomeru absorbanie pri dvoch rozdielnych vlnových dĺžkach (245 a 254 nm).



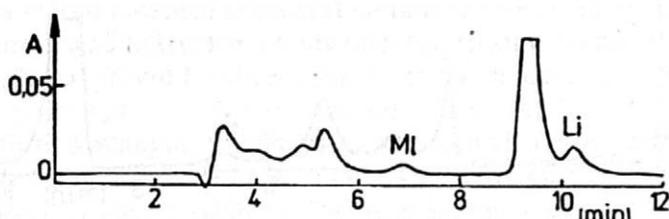
2. HPLC chromatogram extraktu mlieka nefortifikovaného - HPLC chromatogram of the milk extract without the fortification

II. Elučné časy (v min) fenylmočovín a atrazínu pre izokratický a gradientový spôsob HPLC - Retention times (in min) of phenylureas and atriazine using isocratic and gradient modes of HPLC

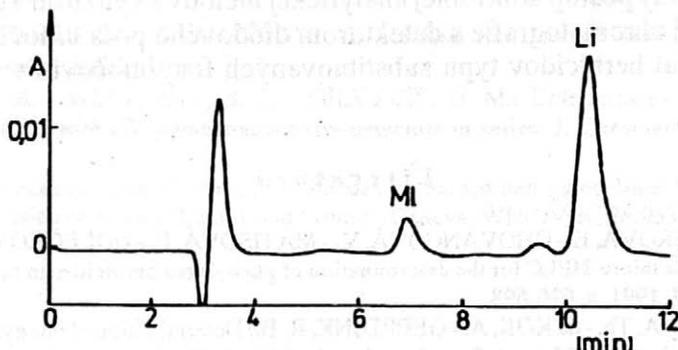
| Herbicíd <sup>1</sup> | Metanol - voda <sup>2</sup> (7 : 3) |              | Gradient 15 min,<br>65-80 % metanolu <sup>3</sup> |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------|---|
|                       | F=0,5 ml/min                        | F=0,4 ml/min | F=0,4 ml/min                                      |
| Metoxuron             | 4,16                                | 5,91         | 3,62  |
| Monolinuron           | 5,54                                | 6,78         | 5,92  |
| Chlortoluron          | 5,94                                | 7,42         | 6,87  |
| Izoproturon           | 6,32                                | 7,86         | 8,31  |
| Metabenzthiazuron     | 6,77                                | 8,70         | 9,15  |
| Linuron               | 8,01                                | 10,23        | 10,10   |
| Chlorbromuron         | 8,66                                | 11,05        | 10,90   |
| Chloroxuron           | 9,85                                | 12,13        | 11,38   |
| Atrazín               | 6,54                                | 8,21         | 7,47  |

<sup>1</sup>herbicide; <sup>2</sup>methanol-water; <sup>3</sup>methanol gradient

Zaujímavá skutočnosť sa zistila pri analýze vzorky mlieka fortifikovaného linuronom (0,01 mg/kg) - obr. 3. Okrem elučnej vlny pridaného linuronu sa potvrdila aj prítomnosť monolinuronu, ktorý do mlieka nebol pridaný. Zistené množstvo monolinuronu bolo opäť veľmi nízke (okolo 0,002 mg/kg). Nakoľko sa detektorom diódového poľa potvrdilo prekrytie normalizovaných spektier (s prídavkom monolinuronu), že linuron sa po určitom čase rozkladá za vzniku monolinuronu (obr. 4), zistené rezíduá monolinuronu v nefortifikovanom mlieku (obr. 2) môžu byť aj rozkladným produktom pôvodne aplikovaného linuronu.

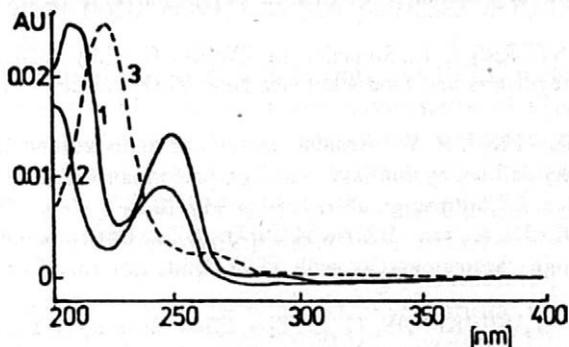


3. HPLC chromatogram extraktu mlieka fortifikovaného linuronom (0,01 mg/kg) HPLC chromatogram of milk extracts fortified with linuron (0.01 mg/kg)



4. HPLC chromatogram štandardu linuronu - HPLC chromatogram of linuron standard

Obr. 5 znázorňuje preloženie UV spektier (DAD) študovaných močovínových herbicídov (linuron, monolinuron) a atrazínu ako predstaviteľa triazínových herbicídov. Je zrejmé, že rozdielnosť UV spektier je značná, čo uľahčuje identifikáciu herbicídov v neznámych vzorkách okrem už uvedenej skutočnosti, že zmes vybraných triazínov a močovín je možné separovať gradientovou elúciou.



5. UV spektrá monolinuronu, linuronu a atrazínu (DAD) - UV spectra of monolinuron, linuron and atrazine (DAD)  
1 = linuron  
2 = monolinuron  
3 = atrazin

Simultánna HPLC separácia vybraných močovínových a triazínových herbicídov spolu s ich niektorými degradačnými produktami je rozpracovaná, najmä v mikroprevedení a bude publikovaná po ukončení štúdie.

## ZÁVER

Vypracovaný postup kontrolnej analytickej metódy s využitím vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s detektorom diódového poľa umožňuje sledovať výskyt rezíduí herbicídov typu substituovaných fenylmočovín v konzumnom mlieku.

## Literatúra

BRANDŠTETEROVÁ, E. - CHOVANCOVÁ, V. - MATISOVÁ, E. - HOLEČKOVÁ, J. - TEKEL, J.: Application of micro-HPLC for the determination of phenylurea herbicides in milk. *J. High Res. Chromatogr.*, 14, 1991, s. 696-698.

BRINKMAN, U. A. Th. - de KOK, A. - GEERDINK, R. B.: Determination of phenylurea herbicides via direct derivatization with heptafluorobutyric anhydride. *J. Chromatogr.*, 283, 1984, s. 113-126.

DAVÍDEK, J. - JANÍČEK, G. - POKORNÝ, J.: *Chemie potravín. 1. vydanie.* Bratislava, SNTL/ALFA 1983, 630 s.

GOEWIE, C. E. - HOGENDOORN, E. A.: LC determination of diuron and its metabolite 3,4-dichloraniline in asparagus. *Food Addit. Contam.*, 2, 1985, s. 217-220.

GUTENMANN, W. H. - LISK, D. J.: Excretory pathway of terbacil (sinbar) in lactating cows. *J. agric. Food Chem.*, 17, 1969, s. 1011-1013.

GUTENMANN, W. H. - LISK, D. J.: Metabolism and excretion of bromacil in milk of dairy cows. *J. agric. Food Chem.*, 18, 1970, s. 128-129.

KOK, A., de - GREEDING, R. B. - BRINKMAN, U. A. Th.: Improved interface for liquid chromatography - electron capture detector. *J. Chromatogr.*, 252, 1982, s. 101-111.

KOK, A., de - VOS, Y. J. - GARDEREN, C., van - JONG, T., de - OPSTAL, M., van - FREI, R. W. - GEERDINK, R. B. - BRINKMAN, U. A. Th.: Chromatographic determination of phenylurea herbicides and their corresponding aniline degradation products in environmental samples. *J. Chromatogr.*, 288, 1984, s. 71-89.

KNÜSLI, E. - BURCHFIELD, H. P. - STORRS, E. E.: Simazine. In: ZWEIG, G. (Ed.): *Analytical methods for pesticides, plant growth regulators and food additives.* New York, Academic Press 1964, s. 222-224.

LANTOS, J. - BRINKMAN, U. A. Th. - FREI, R. W.: Residue analysis of methoxuron and its breakdown product (3-chloro-4-methoxy-aniline) by thin-layer and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr.*, 292, 1984, s. 117-127.

MARIS, F. A. - GEERDINK, R. B. - DELFT, R., van - BRINKMAN, U. A. Th.: Determination of chloroxuron in strawberries using liquid chromatography with ECD. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 1985, s. 711-715.

MILIADIS, G. E. - SISKOS, P. A. - VASILIKIOTIS, G. S.: Simplified clean-up and liquid chromatographic ultraviolet determination of linuron and three metabolites in potatoes, *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 73, 1990, s. 435-437.

ROSIVAL, L. - SZOKOLAY, A. a kol.: *Cudzorodé látky v požívatinách. 2. vydanie* Martin, Osveta 1983, 612 s.

TEKEL, J. - FARKAŠ, P. - SCHULTZOVÁ, K. - KOVAČIČOVÁ, J. - SZOKOLAY, A.: Analysis of triazine herbicides residues in butter. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 186, 1988, s. 319-322.

TEKEL, J. - SCHULTZOVÁ, K. - FARKAŠ, P. - KOVAČIČOVÁ, J. - BRANDŠTETEROVÁ, E.: Analysis of phenylurea herbicides by capillary GC with NPD detection. *J. High Res. Chromatogr.*, 14, 1991, s. 423-424.

TEKEL, J. - ŠPAŇÁR, M. - KOVAČIČOVÁ, J.: Reziduá triazinových herbicidů v mléku. *Čs. Hyg.*, 33, 1988, s. 531-537.

WALTERS, S. M. - WESTERBY, B. C. - GILVYDIS, D. M.: Determination of phenylurea pesticides by HPLC with UV photoconductivity detectors in series. *J. Chromatogr.*, 317, 1984, s. 533-544.

The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 1988 - 1989. Division of Vector Biology and Control, Geneva, WHO/VBC 88.953.

Došlo dňa 10. 5.1991

*E. Brandšteterová, J. Holečková, J. Tekel' (Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University and the Research Institute of Food Industry, Bratislava, Czechoslovakia)*

### **The determination of residues substituted by phenyl-urea herbicides in milk by the HPLC method**

Urea derivatives represent the important group of herbicides. The chromatographic methods are widely used for their qualitative and quantitative analysis in food and the environment.

High performance liquid chromatography (HPLC) has often been recommended for the determination of urea herbicides in real samples, especially agricultural products, soil and water. But no papers have been published for HPLC determination of urea herbicides in milk.

The aim of this work was to work out HPLC method for the determination of trace concentration of substituted phenyl urea herbicides (isoproturon, linuron, monolinuron, chlorbromuron, chlortoluron, metoxuron and chloroxuron) in milk.

Preseparation procedure was recommended for the extraction, preconcentration and clean-up of milk matrix before HPLC analysis. Milk proteins were precipitated and the herbicides residues were extracted with chloroform. The extraction was combined with solid-phase extraction using Florisil cartridges (for lipids removing) and herbicides residues dissolved in methanol were injected into HPLC column.

Reversed-phase chromatography with methanol-water mobile phase (isocratic or gradient), UV and diode array detection (DAD) were applied.

Qualitative analysis was improved using the normalized DAD spectra of fortified and non fortified extracts of milk.

Quantitative analysis was evaluated using linear regression according to the calibration curves or using of the methods of internal standard. Atrazine (triazine herbicides) was applied as an internal standard. It could be confirmed that two analyzed urea herbicides

(monolinuron and linuron) could be successfully separated from atrazine (using gradient elution).

The extraction recoveries for the wide range of concentrations of the individual urea herbicides (0.01 - 1 mg per kg) were 71.4 - 91.3 %.

The determination limits of the method were about 2 ppb for linuron 1.9 ppb and for monolinuron 1.3 ppb.

It was found out that monolinuron had been identified in some milk samples (about 2 ppb). It was confirmed that linuron could be degraded into monolinuron as it was confirmed by DAD detection. For this reason very low concentration of monolinuron determined in the samples of non fortified milk could be the degradation product of linuron.

Gradient elution seems to be the ideal mode for the multiresidual HPLC analysis of herbicides (substituted ureas and triazines) and in all cases the chromatographic resolutions were higher than 1.25 what is sufficient for the quantitative analysis. Maximum of elution time was 15 minutes for HPLC separation of real samples.

This work could be applied as an effective control method for the residues of phenyl urea herbicides in milk. The detection limits are lower than maximum allowed residual limits in food. The results confirmed the persistence of some herbicides in agricultural chain and the trace analysis of their residues could help significantly in the systematic control of the environmental contamination.

milk; residues of urea herbicides; high performance liquid chromatology; diode array detection

## STANOVENÍ OBSAHU GLYKOALKALOIDŮ $\alpha$ -SOLANINU A $\alpha$ -ČACONINU V BRAMBORÁCH METODOU HPLC

Věra SCHULZOVÁ, Jana HAJŠLOVÁ, Tomáš ROZTOČIL,  
Michal VOLDŘICH

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

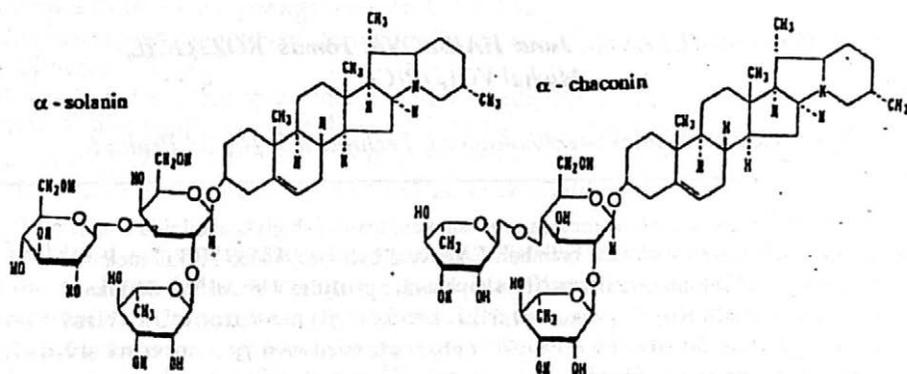
Byla vypracována a ověřena metoda pro stanovení toxických glykoalkaloidů  $\alpha$ -solaninu a  $\alpha$ -chaconinu v hlízách brambor. Stanovení bylo prováděno HPLC metodou na silikagelové koloně s vázanými  $\text{NH}_2$  skupinami, s použitím mobilní fáze acetonitril : ethanol : 0,005M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  v poměru 3:2:1. Detekce byla prováděna v UV oblasti při vlnové délce 208 nm. Mez stanovení pro  $\alpha$ -chaconin 400 pg a pro  $\alpha$ -solanin 800 pg v nástřiku odpovídá při navážce 50 g  $4 \cdot 10^{-4}$ , resp.  $8 \cdot 10^{-4}$  mg na 1 kg vzorku, výtěžnost postupu byla  $80 \pm 2$  %.

glykoalkaloidy v bramborách;  $\alpha$ -chaconin;  $\alpha$ -solanin; HPLC

V některých zemědělsky a potravinářsky významných druzích rostlin z čeledi lilkovitých se vyskytují toxické glykoalkaloidy. Alkaloidy obsažené v bramborách (*Solanum tuberosum* L.) bývají často uváděny pod společným názvem solanin. Solaninový komplex zahrnuje celkem šest látek:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -solanin a  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -chaconin, lišících se vázaným cukerným zbytkem. Nejrozšířenějším aglykonem je solanidin (solanid-5-en-3 $\beta$ -ol) (S c h e i b e r, 1968) vyskytující se ve formě glykosidů jako  $\alpha$ -solanin a  $\alpha$ -chaconin. Solanin a chaconin obsahují ve své molekule tři vázané monosacharidy. Pro chaconin je to glukosa a rhamosa (Glu-Rha-Rha) a pro solanin galaktosa, glukosa a rhamosa (Gal-Glu-Rha) - obr. 1.

Bramborové hlízy obsahují v průměru 1 až 15 mg glykoalkaloidů ve 100 g (S c h m i e d i c h e et al., 1980; Z i t n a k et al., 1970; L e p e e r, 1949). Obsah glykoalkaloidů je více či méně ovlivněn odrůdou, podmínkami růstu, zralostí hlíz, mechanickým poškozením, intenzitou a složením světla, skladováním a teplotou.

Za toxické množství je již považováno 20 mg na 100 g čerstvé hmoty (S l a n i n a, 1990). Brambory obsahující vyšší hladiny než 20 mg na 100 g mohou způsobovat četné projevy otravy zahrnující gastrointestinální, oběhové, neurologické a dermatologické symptomy a dokonce je známo několik smrtelných případů u lidí a chovných zvířat (J a d h a v, 1975; K e e l e r, 1976; K e e l e r et al., 1978). Toxická dávka je pro člověka a chovná zvířata asi 2 až 5 mg na kg tělesné hmotnosti a letální dávka je 3 až 6 mg na kg tělesné hmotnosti (M o r r i s, L e e, 1984). Malý rozdíl mezi toxickou a letální dávkou lze zdůvodnit dobrou



1. Struktura glykoalkaloidů  $\alpha$ -solaninu a  $\alpha$ -chaconinu - The structure of  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine glycoalkaloides

vstřebávatelností glykoalkaloidů střevní stěnou, podíl vstřebávaných alkaloidů se zvyšuje s jejich obsahem v krmivu či v potravě.

V řadě zemí a ani u nás nejsou zatím hladiny glykoalkaloidů limitovány. V některých státech, např. ve Švédsku jsou maximální hladiny zakotveny v příslušných hygienických předpisech (celkové solanidinové glykosidy – 200 mg na kg brambor) (Swedish Food Regulations, 1991).

### Metody stanovení glykoalkaloidů

Ke stanovení obsahu glykoalkaloidů v rostlinných materiálech je možné použít několik různých metod. V současné době patří mezi nejpoužívanější metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) a metoda plynové chromatografie (GLC). Izolace glykoalkaloidů z hlíz brambor je nejčastěji prováděna extrakcí roztoky kyselin nebo extrakcí polárními organickými rozpouštědly.

**Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC)** - Nejčastěji používanou metodou pro stanovení glykoalkaloidů je metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie. Výhodou použití HPLC je méně náročná příprava vzorku než u GLC metody. Analýzy lze provádět jak na reverzní fázi, tak i na normální (případně modifikované) silikagelové fázi. K detekci byl ve většině případů použit UV detektor. Přehled uváděných podmínek HPLC je shrnut v tab. I.

## I. Podmínky HPLC stanovení glykoalkaloidů - A survey of conditions of HPLC of determination glycoalkaloid determination

| Kolona s vázanými (citace) <sup>1</sup>                       | Složení mobilní fáze <sup>2</sup>  | Detektor <sup>3</sup> | Vlnová délka <sup>4</sup> [nm] | Výtěžnost <sup>5</sup> [%]  |
|---|--|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| - C <sub>8</sub><br>(Carman et al., 1986)                     | NH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:acetonitril<br>(0,12:1:1)          | UV                    | 220                            | a) 96 ± 4,5<br>b) 90 ± 4,5  |
| - NH <sub>2</sub><br>(Kozukue et al., 1986)                   | tetrahydrofuran:0,025M<br>KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :acetonitril<br>(50:25:25) | UV                    | 208                            | a) 89,8<br>b) 96,8          |
| - C <sub>18</sub><br>(Bushway et al., 1979)                   | tetrahydrofuran:voda:acetonitril<br>(56:14:30)                                       | UV                    | 215                            | *                           |
| - C <sub>18</sub><br>(Osman et al., 1989)                     | acetonitril:methanol:ethanolamin<br>(60:40:0,001)                                    | RI                    |                                | *                           |
| - NH <sub>2</sub><br>(Kobayashi et al., 1989)                 | ethanol:acetonitril:0,005M<br>KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (3:2:1)                | UV                    | 205                            | a) 91,4 ± 6<br>b) 98,8 ± 12 |
| - C <sub>8</sub> , - C <sub>18</sub><br>(Morris et al., 1981) | acetonitril:voda:ethanolamin<br>(55:45:0,1)  | UV                    | 200                            | *                           |
| - Si<br>(Morris, 1981)  | (77,5:22,5:0,5)  | UV                    | 200                            | *                           |
| - C <sub>18</sub><br>(Hellenas, 1986)                         | (35:65:0,05)   | UV                    | 202                            | a) 86 ± 4,0<br>b) 86 ± 4,0  |
| - NH <sub>2</sub><br>(Kozukue et al., 1987)                   | tetrahydrofuran:0,25M<br>KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :acetonitril<br>(50:25:25)  | UV                    | 208                            | a) 89,8 ± 4<br>b) 96,8 ± 6  |

\* detailnější údaje nebyly k dispozici - more detailed data were not available

a) α-solanin; b) α-chaconin

<sup>1</sup>columns with bound (quotation); <sup>2</sup>composition of mobile phase; <sup>3</sup>detector; <sup>4</sup>wave length; <sup>5</sup>recovery

**Plynová chromatografie (GLC) - Stanovení glykoalkaloidů metodou GLC** je založeno na hydrolýze mateřské sloučeniny a na následném stanovení vzniklého aglykonu.

Stanovení solanidinu uvolněného v kravském mléce bylo prováděno na skleněné koloně plněné 3% OV 17 na Chromosorb WHP (Bushway et al., 1984). K detekci byl použit dusíko-fosforový detektor. Glykoalkaloidy lze také stanovovat metodou kapilární plynové chromatografie na křemenné kapilární koloně potažené filmem 0,12 μm CP-Sil 5CB (van Gelder et al., 1988). Detekce byla prováděna simultánně dusíko-fosforovým detektorem a plamenově ionizačním detektorem a byly porovnávány retenční indexy.

**Biochemické stanovení glykoalkaloidů** - V současné době jsou glykoalkaloidy s úspěchem stanovovány i biochemickými metodami. Tyto metody jsou poměrně rychlé a odpadá složitá příprava vzorků.

Pro stanovení celkového obsahu glykoalkaloidů v bramborových hlízách byla použita imunometoda ELISA (H e l l e n a s , 1986). Podobnou metodou, užívanou ke stanovení solanidinu v krevní plazmě je RIA metoda (C o x o n et al., 1983).

## MATERIÁL a METODY

**Materiál** - K analýzám byly použity vzorky brambor ošetřené přípravkem Cultar (sklizeň 1990, Výzkumný ústav bramborářský, Havlíčkův Brod). Byly zpracovány bramborové natě a hlízy odrůdy Karin (ranná konzumní odrůda) a Kamýk (pozdní průmyslová odrůda). Rostliny byly postříkány růstovým regulátorem Cultar - účinná složka paclobutrazol - 250 g/l (ICI, Velká Británie) dne 18.6. 1990. Postřik byl proveden v dávkce 0,125, 0,250 a 0,500 l/ha.

Vzorky brambor byly odebírány v průběhu vegetace třikrát: 1. odběr - 12. 7. 1990 (hlízy + natě), 2. odběr - 6. 8. 1990 (hlízy) a 3. odběr - 28. 9. 1990 (v období fyziologické zralosti hlíz).

Dále byly analyzovány odrůdy brambor Elba, Lada, Lukava a Ostara. U těchto brambor byl sledován obsah glykoalkaloidů v závislosti na délce skladování.

**Chemikálie** - Standardy:  $\alpha$ -chaconin,  $\alpha$ -solanin, čistota 95 % (Supelco, USA); acetonitril - (VEB Laborchemie Apolda, SRN). Ostatní použité chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema Brno), všechna použitá rozpouštědla byla přečištěna (Organická syntéza, 1977) a předestilována, popř. redestilována.

**Přístroje** - K analýzám byl používán kapalinový chromatograf firmy Hewlett Packard HP 1090, vybavený diode-array detektorem HP 1041, integrátorem a plotrem, řízený počítačem HP 79994A.

**Metody stanovení** - Izolace glykoalkaloidů z brambor: 50 g zhomogenizovaného vzorku brambor bylo extrahováno dvakrát 200 ml směsí methanol : chloroform (2:1) po dobu 30 minut. Získaný homogenát byl zfiltrován přes Buchnerovu nálevku (filtr o střední porezitě) a filtrační koláč byl promyt 50 ml směsí methanol : chloroform (2:1). Spojené filtráty byly zahuštěny na rotační odparce na objem asi 15 ml. K zahuštěnému vzorku bylo přidáno 30 ml HCl ( $c = 0,2 \text{ mol/l}$ ), roztok byl 5 minut sonikován a poté odstředěn (10 000 g, 10 minut). K supernatantu bylo přidáno 25 ml 25%  $\text{NH}_2\text{OH}$ , vzorek byl zahříván na vodní lázni o teplotě 70 °C po dobu 30 minut, poté byl vzorek ochlazen a nechán v chladničce při 5 °C přes noc.

Precipitát byl znovu odstředěn (10 000 g, 10 minut). Sraženina byla rozpuštěna v methanolu, který byl následně odpařen na rotační odparce (50 °C) do

sucha. Odparek byl před analýzou rozpuštěn v 5 ml mobilní fáze, 10 minut sonikován a zfiltrován před nástřikem na kolnu přes mikrofiltr.

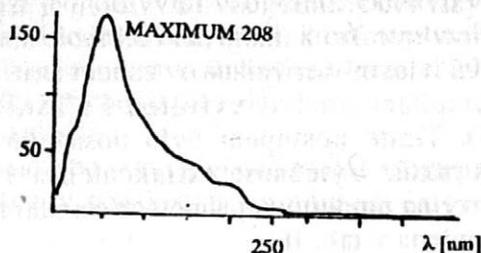
**Vysokoučinná kapalinová chromatografie** - Stanovení obsahu glykoalkaloidů  $\alpha$ -solaninu a  $\alpha$ -chaconinu bylo prováděno za následujících podmínek: **Kolona:** skleněná kolona 150 x 3 mm s náplní Separon SGX  $\text{NH}_2$ , 5  $\mu\text{m}$ , Tessek Ltd. Praha; **Detekce:** 208 nm; **Mobilní fáze:** acetonitril : ethanol : 0,005M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (3:2:1); **Průtok mobilní fáze:** 0,5 ml/min; **Nástřik:** 20  $\mu\text{l}$ ; **Obsah glykoalkaloidů v bramborách** byl vyhodnocován metodou standardního přidavku.

## VÝSLEDKY a DISKUSE

**Optimalizace chromatografických podmínek** - V úvodní fázi práce byly hledány podmínky, vhodné pro stanovení glykoalkaloidů metodou HPLC. Pozornost byla věnována výběru stacionární fáze a hledání vhodné mobilní fáze. Nejdříve byla testována kolona plněná reverzní fází  $\text{C}_{18}$ . Při použití mobilní fáze methanol:voda v různém poměru se nepodařilo dosáhnout uspokojivého rozdělení standardů  $\alpha$ -solaninu a  $\alpha$ -chaconinu a jejich oddělení od koextraktů. Při použití mobilní fáze methanol : 0,005M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (4:1), bylo dosaženo dobrého rozdělení glykoalkaloidů, docházelo však k interferencím s přirozenými koextrakty z brambor.

Při použití kolony s vázanými aminoskupinami a elucí mobilní fází acetonitril : ethanol : 0,005M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bylo dosaženo dobrého rozdělení glykoalkaloidů. Kobayashi et al. (1989) se zabývali optimalizací poměru rozpouštědel v mobilní fázi. Při použití doporučeného složení mobilní fáze byly kapacitní faktory pro  $\alpha$ -solanin i  $\alpha$ -chaconin příliš vysoké (více než 10). Za našich podmínek se jako optimální poměr složek mobilní fáze jevil poměr 3:2:1 (pH 6,72), kapacitní faktory byly pro chaconin přibližně 2,5 a pro solanin 6,0.

Určitým problémem, se kterým jsme se při opakovaných nástřicích vzorků na kolonu setkávali, bylo postupné zvyšování kapacitních faktorů. Příčinou tohoto jevu by mohlo být „zamrznutí“ koextraktů s vysokou hodnotou kapacitních faktorů na koloně a s tím související změna chromatografických vlastností systému. Pro odstranění



2. UV spektrum  $\alpha$ -solaninu - UV spectrum of  $\alpha$ -solanine

těchto jevů lze doporučit promytí kolony po analýze či několika analýzách rozpouštědlem s vyšší eluční mohutností, např. acetonitrilem. Toto opatření sice prodlouží dobu nutnou ke zpracování větší série vzorků, ale zaručí lepší opakovatelnost chromatografických analýz. K vyhodnocování výsledků byla použita metoda standardního přídatku.

Detekce analytů byla prováděna diode-array detektorem (DAD), měření byla prováděna v UV oblasti při vlnové délce 208 nm. Absorbční maximum  $\alpha$ -solaninu je 208 nm,  $\alpha$ -chaconinu 210 nm. Spektra těchto látek jsou si velmi podobná, na obr. 2 je uvedeno spektrum  $\alpha$ -solaninu. Při těchto relativně nízkých hodnotách vlnových délek jsou kladeny vysoké nároky na čistotu použitých rozpouštědel.

Závislost odezvy DAD na koncentraci  $\alpha$ -chaconinu a  $\alpha$ -solaninu je lineární v testovaném rozsahu ( $4 \cdot 10^{-4}$  až  $1 \cdot 10^2$  mg/ml). Detekční limit je za podmínek popsané metody 400 pg  $\alpha$ -chaconinu a 800 pg  $\alpha$ -solaninu v nástřiku, což odpovídá  $4 \cdot 10^{-4}$ , resp.  $8 \cdot 10^{-4}$  mg/kg pro navážku vzorku 50 g.

Citlivost uvedené metody je dostatečná i pro stanovení velmi nízkých koncentrací glykoalkaloidů v materiálu, nacházejících se hluboko pod hladinami představujícími hygienické riziko.

**Izolace glykoalkaloalkaloidů z brambor** - Pro izolaci sledovaných glykoalkaloidů byl hledán postup, který by vyhovoval jak dobrou výtěžností, tak i co nejjednodušším provedením a současně byla tímto postupem odstraněna převážná část interferujících koextraktů z homogenátů brambor.

Ověřeny byly dvě nejčastěji v literatuře uváděné varianty, tj. extrakce matrice vodnými roztoky minerálních kyselin a extrakce polárními rozpouštědly. Při extrakci glykoalkaloidů do roztoků kyselin bylo na rozdíl od literárních pramenů (C o x o n et al., 1983; C a r m a n et al., 1986) dosaženo velmi nízké výtěžnosti extrakce (asi 20 %). Z tohoto důvodu byla dále věnována pozornost možnosti extrakce glykoalkaloidů do organických rozpouštědel. Byla testována řada doporučených polárních rozpouštědel a jejich směsí (B u s h w a y et al., 1979, 1984, 1986; O s m a n et al., 1989; K o b a y a s h i et al., 1989; H e l l e n a s, 1986; v a n G e l d e r et al., 1988; C a r m a n et al., 1986; G a s i et al., 1984). Nejvyšší výtěžnosti extrakce a zároveň nejlepšího oddělení koextraktů bylo dosaženo při extrakci homogenátu brambor směsí methanol : chloroform (2:1).

Před vlastní analytickou koncovkou byly extrakty přečištěny srážením a precipitací (analyty vytvářejí v alkalickém prostředí nerozpustnou sraženinu). Tímto postupem bylo dosaženo účinného odstranění přirozených koextraktů. Výtěžnost extrakčních a izolačních postupů byla testována nejprve na modelových směsích standardů. Výtěžnost používaného postupu je uvedena v tab. II.

## II. Výtěžnost izolačního postupu na standardech - Recovery of isolation procedure of standards

| Standard <sup>1</sup> | Koncentrace <sup>2</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ] | Výtěžnost <sup>3</sup> [%] |
|-----------------------|---|----------------------------|
| α-chaconin            | 0,7743  | 101,8 ± 8,3                |
| α-solanin             | 0,8748  | 95,4 ± 6,5                 |

<sup>1</sup>standard; <sup>2</sup>concentration; <sup>3</sup>recovery

Po „modelovém“ ověření výtěžnosti izolačního postupu na standardech byla testována výtěžnost na vzorcích brambor se zvýšenou hladinou přirozeného obsahu glykoalkaloidů o 1) 15,5 mg na kg α-chaconinu a 17,5 mg na kg α-cholaninu (obr. 3) a 2) 23 mg na kg α-chaconinu a 24 mg na kg α-solaninu. Výtěžnost izolace alkaloidů z brambor je uvedena v tab. III.

## III. Výtěžnost izolace glykoalkaloidů z brambor - Recovery of isolation of glycoalkaloides from potatoes

| Zvýšení obsahu o <sup>1</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ] |           | Výtěžnost <sup>2</sup> [%] |            |
|--|-----------|----------------------------|------------|
| α-chaconin   | α-solanin | α-chaconin                 | α-solanin  |
| 23,0   | 24,0      | 80,1 ± 0,7                 | 82,0 ± 2,0 |
| 15,5   | 17,5      | 70,5 ± 1,2                 | 70,8 ± 2,5 |

<sup>1</sup>spiked level; <sup>2</sup>recovery

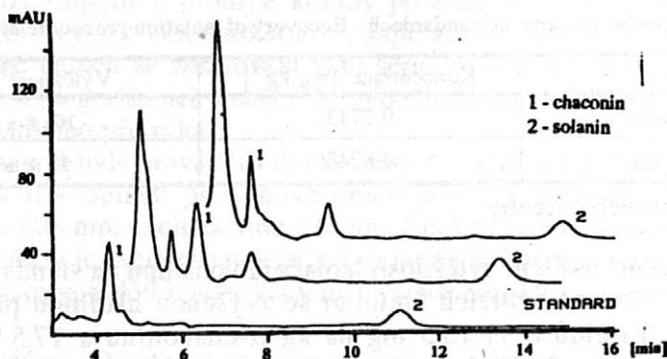
Při zvýšení hladiny glykoalkaloidů o asi 25 mg na kg brambor je výtěžnost čistícího postupu 80 %, chyba metody je 2 %. Tyto koncentrace glykoalkaloidů v bramborách odpovídají běžným hladinám výskytu.

**Stanovení obsahu glykoalkaloidů v reálných vzorcích brambor** - Postup vypracovaný pro stanovení obsahu toxických glykoalkaloidů, přirozeně přítomných ve vzorcích brambor, byl v další práci použit ke kontrole hladin α-chaconinu a α-solaninu v konzumních bramborách.

**Brambory ošetřené přípravkem Cultar** - Byl sledován vliv nového růstového regulátoru paclobutrazolu na přirozený obsah glykoalkaloidů v bramborách. Byly porovnávány obsahy glykoalkaloidů v neošetřených hlízách brambor a v bramborových hlízách ošetřených přípravkem Cultar v dávce 0,125 (varianta I), 0,250 (varianta II) a 0,500 l/ha (varianta III).

Z výsledků stanovení je patrné, že množství obou glykoalkaloidů v bramborách se zvyšuje v závislosti na zralosti hlíz (v závislosti na termínu odběru) a při určité vyžralosti hlíz opět klesá.

Obecně lze konstatovat, že při ošetření brambor růstovým regulátorem Cultarem - varianta I a II - dochází ke snížení obsahu glykoalkaloidů v hlízách proti



3. Výtěžnost izolace glykoalkaloidů z brambor při zvýšení přirozeného obsahu glykoalkaloidů o 15 mg/kg - Recovery of isolation of glycoalkaloides from potatoes at spiked level 15 mg/kg

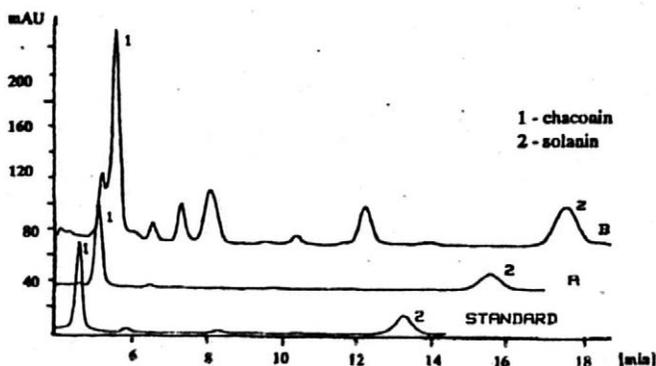
neošetřeným bramborám o 20 až 50 %, při ošetření vyšší dávkou (varianta III) dochází ke zvyšování obsahu glykoalkaloidů proti bramborám neošetřeným o 50 až 100 %. Obecnější závěry by bylo možné zformulovat na základě několikaletých polních experimentů.

**Stanovení obsahu glykoalkaloidů v loupaných a neloupaných bramborách** - Pozornost byla též věnována rozložení glykoalkaloidů v hlízách brambor. Byl sledován obsah solaninu a chaconinu v celých (zhomogenizovaných) hlízách brambor a v bramborách po odstranění slupky (vrstva asi 3 mm). Tato sledování byla prováděna na odrůdách konzumních brambor Elba, Lada, Lukava a Ostara.

U brambor loupaných dochází k výraznému poklesu obsahu glykoalkaloidů. Námi nalezené výsledky jsou v souladu s literaturou (L a m p i t t et al., 1943). Největší podíl glykoalkaloidů byl nalezen ve slupce - 30 až 40 % z celkového obsahu glykoalkaloidů (K o z u k u e et al., 1987).

Obsah glykoalkaloidů se v loupaných bramborách proti bramborám neloupaným snížil asi o 65 %. Obsah  $\alpha$ -chaconinu v bramborách je nižší než obsah  $\alpha$ -solaninu, oba glykoalkaloidy se vyskytují v poměru přibližně 40:60. Na obr. 4 je uveden chromatogram, zobrazující obsah glykoalkaloidů v loupaných a neloupaných bramborách odrůdy Lada.

U uvedených odrůd brambor byl také sledován vliv délky skladování na změnu obsahu glykoalkaloidů. Při skladování brambor v chladničce (5 °C) poklesl obsah glykoalkaloidů za jeden měsíc v průměru o 60 % ( $\alpha$ -chaconinu o 66 %,  $\alpha$ -solaninu o 55 %). K dosažení obecných závěrů by bylo potřeba provést skladovací pokusy v širším rozsahu.



4. Obsah glykoalkaloidů v loupáných a neloupáných bramborách odrůdy Lada - Glycoalkaloides content in peeled and unpeeled potatoes, the Lada variety

### ZÁVĚR

Byla vypracována a ověřena metoda pro stanovení toxických glykoalkaloidů  $\alpha$ -solaninu a  $\alpha$ -chaconinu v hlízách brambor. Osvědčilo se použití HPLC metody s využitím silikagelové kolony s vázanými  $\text{NH}_2$  skupinami. Jako mobilní fáze byla používána směs acetonitril : ethanol :  $0,005\text{M KH}_2\text{PO}_4$  v poměru 3:2:1. Detekce byla prováděna v UV oblasti při vlnové délce 208 nm. Mez stanovení byla pro  $\alpha$ -chaconin 400 pg a pro  $\alpha$ -solanin 800 pg v nástřiku, což odpovídá při navážce 50 g  $4 \cdot 10^{-4}$ , resp.  $8 \cdot 10^{-4}$  mg na 1 kg vzorku. Výťažnost postupu pro oba alkaloidy se pohybovala na hladinách kontaminace odpovídajících běžnému výskytu glykoalkaloidů v bramborách kolem 80 %.

Zjištěný obsah glykoalkaloidů v hlízách brambor byl nízký a nalezená množství glykoalkaloidů nepředstavují s ohledem na literární údaje zdravotní riziko (v žádném případě nepřesáhla koncentraci 20 mg na 100 g brambor). Přesto považujeme za žádoucí pravidelně sledovat výskyt těchto přirozeně toxických látek, protože právě brambory jsou v našich podmínkách významnou položkou diety a konzumace např. netradičních odrůd či nevhodně skladovaných hlíz by mohla vést k nežádoucí expozici spotřebitelů. Z měření je zřejmé, že ke snížení příjmu glykoalkaloidů vede i odstranění slupky před kulinární úpravou. Při sledování rozložení glykoalkaloidů v hlíze bylo zjištěno, že většina glykoalkaloidů (asi 65 %) se nachází v povrchových vrstvách hlíz (asi 3 mm silná vrstva slupky).

Glykoalkaloidy jsou značně termostabilní, odolávají mražení i sušení, nerozkládají se vařením, pečením ani mikrovlnným ohřevem. Vzhledem ke své rozpustnosti ve vodě je možné počítat při jejich vaření s částečným vylu-

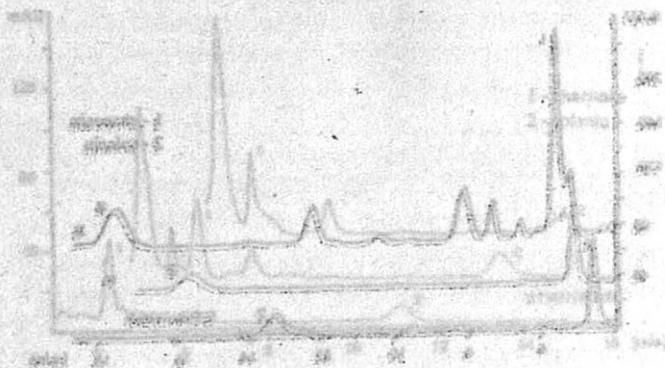


Figure 1. Comparison of the results of the two series of measurements. The x-axis represents time in minutes, and the y-axis represents the intensity of the signal.

### RESULTS

The results of the measurements are presented in Figure 1. The x-axis represents time in minutes, and the y-axis represents the intensity of the signal. The top series, labeled 'Series 1', shows a sharp peak at approximately 25 and another at 100. The bottom series, labeled 'Series 2', shows a smaller peak at approximately 25 and a very sharp peak at 100. The data indicates that the two series are highly correlated, with the most significant differences occurring at the 25 and 100-minute marks.

The following table summarizes the key data points from the graph:

| Time (min) | Series 1 Intensity | Series 2 Intensity |
|------------|--------------------|--------------------|
| 0          | ~10                | ~10                |
| 10         | ~15                | ~15                |
| 20         | ~20                | ~20                |
| 25         | ~80                | ~40                |
| 30         | ~25                | ~25                |
| 40         | ~30                | ~30                |
| 50         | ~35                | ~35                |
| 60         | ~40                | ~40                |
| 70         | ~45                | ~45                |
| 80         | ~50                | ~50                |
| 90         | ~55                | ~55                |
| 100        | ~90                | ~100               |

The data shows a clear trend of increasing intensity over time, with a notable jump at the 100-minute mark. The correlation between the two series is strong, suggesting that the measurements are consistent and reliable.

The first of these is the fact that the...

The second is the fact that the...

The third is the fact that the...

The fourth is the fact that the...

The fifth is the fact that the...

coumpounds are given in the Fig. 1. Usual average glycoalkaloides content in potatoes is ranging within 1 to 15 mg to 100 g of tubers. The contents exceeding 20 mg in 100 g are considered as toxic.

The HPLC determination was carried out on silicagel column with NH<sub>2</sub> bond (Separon SGX NH<sub>2</sub>, 5 μm, Tessek, 150 x 3 mm). Mobile phase was acetonitri l : ethanol : 0,005M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (3:2:1, v/v), pH 6,72. Flow rate of mobile phase was 0,5 ml/min. Following separation analytes were detected at 208 nm. Absorbance maximum of α-solanine was 208 nm and α-chaconine 210 nm. Absorption of these two glycoalkaloides was similar to that in Fig. 2 giving UV spectrum of solanine. Standard addition technique was use for the quantitation.

The DAD response was linear in the wide range of concentration ( $4 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-2}$  mg/ml). The detection limit for injected standards represented 0,4 ng for α-chaconine and 0,8 ng for α-solanine. The limit of detection for the sample amount of 50 g is  $4 \times 10^{-4}$  mg/kg for chaconine and  $8 \times 10^{-4}$  mg/kg for solanine.

Following optimized procedure was used for isolation and purification of glycoalkaloides from potato tubers. 50 grams of homogenized sample was extracted with two 200 ml portions of methanol/chloroform mixture (2:1, v/v) for 30 min. at room temperature. Combined extracts were filtered under vacuum (Buchner funnel) and filtrate was then evaporated to 15 ml on rotatory evaporator. 30 ml of 0.2M HCl was then added and solution was sonicated for 5 min. and then centrifuged (10 000g, 10 min). To supernatant was added 25 ml of 25% NH<sub>4</sub>OH and sample was kept at 70 °C for 30 min. and then cooled to 5 °C over night. Precipitate was centrifuged (10 000g, 10 °C) and sediment was dissolved in methanol and evaporated to dryness. Prior to HPLC analyses the sample was dissolved in 5 ml of mobile phase, sonicated 10 min., filtered through microfilter.

Table II summarized recoveries of all extraction and purification steps for standards, Table III gives recoveries for spiked samples of potato. Chromatographic analysis of potatoes containing 15 mg of each glycoalkaloide per kg are in Fig. 3. The recovery of method on normal glycoalkaloides level was determined to be  $80 \pm 2$  %.

As a part of our study the influence of new prospective plant growth regulator Cultar (active ingredient paclobutrazol) on levels of glycoalkaloides contained in treated tubers was investigated. In none of examined samples the found content of glycoalkaloides was not higher than 20 mg in 100 g of tubers. As expected the highest concentration of glycoalkaloides (about 65 %) can be found in surface layer (peel cca. 3 mm) of potato tuber. Fig. 4 shows chromatographic illustration of distribution of glycoalkaloides within potato tubers.

glycoalkaloides in potatoes; α-chaconine; α-solanine; HPLC

## ZMENY CHARAKTERISTICKÝCH VLASTNOSTÍ LIPIDOV VZORIEK KONZERVovaných KOMBINÁCIU TERMOSTERILIZÁCIE A IONIZUJÚCEHO ŽIARENIA

Mária TAKÁCSOVÁ, Ladislav ŠORMAN<sup>†</sup>, Slavomíra DUDÁŠOVÁ<sup>1</sup>,  
Alica RAJNIAKOVÁ, Bernadette HOZOVÁ, Jaroslava SLOSIAROVÁ

Chemickotechnologická fakulta STU, 812 37 Bratislava;

<sup>1</sup>Výskumný ústav výživy ľudu, 833 37 Bratislava

---

Zamerali sme sa na sledovanie zmien lipidov v priebehu skladovania vzoriek modelového výrobku Bravčové mäso vo vlastnej šľave, konzervovaného kombináciou termosterilizácie a ionizujúceho žiarenia. Za účelom zníženia prípravy počtu vzoriek a analýz čísla kyslosti, peroxidového a tiobarbiturového čísla, ktoré charakterizujú zmeny lipidov, sme využili metódu plánovaného experimentu. Faktormi boli dávky žiarenia v rozsahu 0,5 až 9,5 kGy a čas sterilizácie 15 až 55 minút pri teplote 121 °C. Dosiahnuté výsledky sme spracovali na počítači EC 10 programom ROUCEKOP. Zistili sme, že z hľadiska stability lipidov je najvhodnejšia kombinácia sterilizácie počas 32 minút s dávkou žiarenia 5 kGy.

plánovaný experiment; bravčové mäso; kombinovaná metóda konzervácie; termosterilizácia a ionizujúce žiarenia; zmeny lipidov

---

V súčasnosti vystupuje vo svete do popredia výskum kombinácie dvoch a viacerých konzervačných metód. Ich cieľom je predovšetkým obmedziť intenzitu pôsobenia nepriaznivých faktorov samostatne aplikovanej konzervačnej metódy a doplniť ju ďalšími konzervačnými metódami, ktoré musia zaručiť mikrobiálnu nezávadnosť potraviny a súčasne aj lepšie uchovanie jej vlastností.

Kombinácii sterilizácie s nižšou intenzitou záhrevu a rôznych dávok žiarenia sa venuje zvýšená pozornosť. Z výsledkov výskumných prác totiž vyplýva, že táto konzervačná metóda môže zabezpečiť požadované vlastnosti a poskytnúť výrobkom vyššiu výživovú a senzorickú hodnotu ako majú výrobky len ožarované alebo len tepelne upravené (J o s e p h s o n , 1981; Š o r m a n et al., 1985; D i m i t r o v a et al., 1984; U r b a i n , 1989.)

Za účelom rozšírenia poznatkov z tejto oblasti sme sa zamerali na sledovanie zmien lipidov vzoriek bravčového mäsa, konzervovaných kombináciou termosterilizácie a ionizujúceho žiarenia, stanovením čísla kyslosti, peroxidového a tiobarbiturového čísla.

# ANALYSIS OF TOBACCO BY HPLC

The HPLC determination was carried out on silica gel column with SGX NH<sub>2</sub>... separation analysis was detected at 206 nm. Absorbance maximum at 206 nm and at chlorophyll 210 nm. Absorption of these two glycosides was 2 giving UV spectra...

The DAD response was 0.5 ng(50). The detection limit for injected substance was 0.5 and 0.8 ng for  $\alpha$ -cotinine. The limit of detection for...

Following from 10 mg/kg of meth... extracts to 15 ml for 5 min... NH<sub>4</sub>OH and sample was kept at 70 °C... Precipitate was centrifuged (10 000 g, 10 min) and solvent was evaporated... phase, sonicated 10 min. Filtered through...

Table II summarizes the results of the analysis of tobacco...

Table III gives the results for spiked samples of tobacco...

The results of the analysis of tobacco samples are shown in Table II. The detection limit for injected substance was 0.5 and 0.8 ng for  $\alpha$ -cotinine. The limit of detection for...

The results of the analysis of tobacco samples are shown in Table II. The detection limit for injected substance was 0.5 and 0.8 ng for  $\alpha$ -cotinine. The limit of detection for...



II. Výsledky stanovenia sušiny (g na 100 g), tuku (g na 100 g), čísla kyslosti (mg KOH na g), peroxidového čísla ( $\mu\text{g}$  kyslíka na g) a tiobarbiturového čísla (mg na kg) sledovaných vzoriek v priebehu skladovania ( $n = 3$ ) - Results of determination of dry matter amount (g per 100 g), fat (g per 100 g), acid number (mg of KOH per g), peroxide number ( $\mu\text{g}$  of oxygen per g) and thiobarbiture number (mg per kg) of studied samples during storing ( $n = 3$ )

| Číslo vzorky <sup>1</sup> | Režim <sup>2</sup> |            | Skladovanie <sup>3</sup><br>[dni] | Sušina <sup>4</sup> | Tuk <sup>5</sup> | ČK   | PČ    | TBC    |
|---------------------------|--------------------|------------|-----------------------------------|---------------------|------------------|------|-------|--------|
|                           | kGy                | min/121 °C |                                   |                     |                  |      |       |        |
| 0                         | -                  | -          | 0                                 | 29,87               | 7,52             | 2,82 | 19,76 | 0,112  |
| 1                         | 8,1                | 49         | 0                                 | 30,18               | 7,01             | 3,83 | 51,70 | 0,316  |
|                           |                    |            | 21                                | 29,96               | 7,24             | 4,88 | 33,52 | 0,445  |
|                           |                    |            | 42                                | 29,77               | 7,03             | 5,99 | 31,62 | 0,407  |
| 2                         | 1,9                | 49         | 0                                 | 30,09               | 7,04             | 3,16 | 36,17 | 0,284  |
|                           |                    |            | 21                                | 29,69               | 7,65             | 3,74 | 43,75 | 0,324  |
|                           |                    |            | 42                                | 30,02               | 7,22             | 4,56 | 41,59 | 0,396  |
| 3                         | 8,1                | 21         | 0                                 | 29,58               | 7,12             | 3,03 | 53,23 | 0,310  |
|                           |                    |            | 21                                | 29,98               | 7,12             | 3,49 | 39,62 | 0,365  |
|                           |                    |            | 42                                | 30,05               | 7,04             | 4,45 | 32,34 | 0,396  |
| 4                         | 1,9                | 21         | 0                                 | 29,60               | 7,21             | 2,94 | 45,48 | 0,177  |
|                           |                    |            | 21                                | 30,00               | 7,14             | 3,07 | 57,30 | 0,269  |
|                           |                    |            | 42                                | 29,71               | 7,14             | 4,03 | 55,86 | 0,350  |
| 5                         | 9,5                | 35         | 0                                 | 29,92               | 7,09             | 4,85 | 54,60 | 0,348  |
|                           |                    |            | 21                                | 30,02               | 7,33             | 4,99 | 76,55 | 0,366  |
|                           |                    |            | 42                                | 30,01               | 7,17             | 6,19 | 64,65 | 0,518  |
| 6                         | 0,5                | 35         | 0                                 | 30,96               | 7,01             | 2,92 | 37,00 | 0,238  |
|                           |                    |            | 21                                | 30,11               | 7,52             | 3,08 | 54,17 | 0,320  |
|                           |                    |            | 42                                | 29,69               | 7,39             | 5,84 | 50,32 | 0,374  |
| 7                         | 5,0                | 55         | 0                                 | 30,13               | 7,69             | 3,42 | 44,82 | 0,341  |
|                           |                    |            | 21                                | 30,02               | 7,01             | 3,73 | 34,31 | 0,432  |
|                           |                    |            | 42                                | 30,13               | 7,26             | 6,65 | 33,51 | 0,5(*) |
| 8                         | 5,0                | 15         | 0                                 | 29,52               | 7,12             | 2,97 | 47,86 | 0,286  |
|                           |                    |            | 21                                | 30,24               | 7,06             | 3,19 | 57,07 | 0,326  |
|                           |                    |            | 42                                | 30,02               | 7,06             | 5,46 | 68,55 | 0,397  |
| 9-13                      | 5,0                | 35         | 0                                 | 30,22               | 7,06             | 3,04 | 46,63 | 0,288  |
|                           |                    |            | 21                                | 30,07               | 7,12             | 3,34 | 41,70 | 0,353  |
|                           |                    |            | 42                                | 30,03               | 7,15             | 5,31 | 39,91 | 0,370  |
| 14                        | -                  | 70         | 0                                 | 29,43               | 7,00             | 3,16 | 26,44 | 0,158  |
|                           |                    |            | 21                                | 29,97               | 7,12             | 3,68 | 38,46 | 0,175  |
|                           |                    |            | 42                                | 30,01               | 7,15             | 5,34 | 34,69 | 0,291  |

<sup>1</sup>number of sample, <sup>2</sup>regime, <sup>3</sup>storing, <sup>4</sup>dry matter, <sup>5</sup>fat

Po 42. dni skladovania najvyšší stupeň hydrolytických zmien sme zistili vo vzorke č. 7, ktorá bola ožiarená dávkou 5 kGy a čas sterilizácie bol 55 min.

Spracovaním experimentálne získaných výsledkov čísla kyslosti počítačovou technikou sme získali v určenom rozsahu dávok žiarenia a času sterilizácie tri regresné rovnice, vyjadrujúce závislosť hodnoty čísla kyslosti od dávok žiarenia ( $\gamma$ ) a času sterilizácie ( $t$ ) v sledovaných fázach skladovania:

$$y_{\text{CK}0} = 3,30828 - 0,33890 \gamma - 0,00192 t + 0,00334 \gamma t + 0,03626 \gamma^2$$

$$y_{\text{CK}21} = 2,5333 - 0,20217 \gamma + 0,02521 t + 0,3740 \gamma^2$$

$$y_{\text{CK}42} = 5,1069 - 0,14451 \gamma - 0,01488 t + 0,00582 \gamma t + 0,00354 \gamma^2 + 0,00028 t^2$$

Pomocou týchto rovníc môžeme určiť závislosť vplyvu času sterilizácie na hodnotu ČK pri konštantnom ožiarení vzoriek - a naopak vplyv dávky žiarenia na hodnotu ČK pri konštantnom čase sterilizácie v troch štádiách skladovania. Okrem regresných rovníc sme získali aj tri vrstevnicové diagramy, ktoré vyjadrujú závislosť hodnoty čísla kyslosti od dávky žiarenia a času sterilizácie. Tieto umožňujú zistiť množstvo produktov hydrolyzy lipidov vzoriek, pripravených rôznou kombináciou dávok žiarenia a času sterilizácie v sledovanom rozsahu, alebo naopak, určiť rôzne kombinácie týchto dvoch faktorov pre dosiahnutie určitého stupňa hydrolyzy.

Množstvo primárnych produktov autooxidácie udáva peroxidové číslo. Z údajov v tab. II vyplýva, že kombináciou sterilizácie a ožarovania vzoriek sa množstvo hydroperoxidov v porovnaní s ich množstvom v surovom mäse a v sterilizovaných vzorkách zvyšuje. Dávky žiarenia 8,1 a 9,5 kGy (vzorky č. 1, 3 a 5) podmieňujú v nultý deň skladovania tvorbu hydroperoxidov intenzívnejšie ako dlhší čas sterilizácie (vzorka č. 7). Ak ožarujeme vzorky dávkou 8,1 kGy a čas sterilizácie je 21, resp. 49 min, alebo ak ich ožarujeme dávkou 5 kGy a čas sterilizácie je 35, resp. 55 min, dochádza v priebehu skladovania týchto vzoriek k zníženiu množstva hydroperoxidov, pretože sa rozkladajú za tvorby sekundárnych produktov.

Najnižšiu hodnotu peroxidového čísla po 42dňovom skladovaní pozorujeme vo vzorke č. 1, avšak pomerne vysoká dávka žiarenia a čas sterilizácie opäť zintenzívnili tvorbu sekundárnych produktov autooxidácie - malondialdehydu. Krátky čas sterilizácie (vzorka č. 8), ako aj vysoké dávky žiarenia (vzorka č. 5) viedli k zvýšeniu množstva primárnych produktov autooxidácie v konečnej fáze skladovania. Spracovaním výsledkov stanovenia peroxidového čísla počítačom EC 10 10 programom ROUCEKOP sme získali opäť regresné

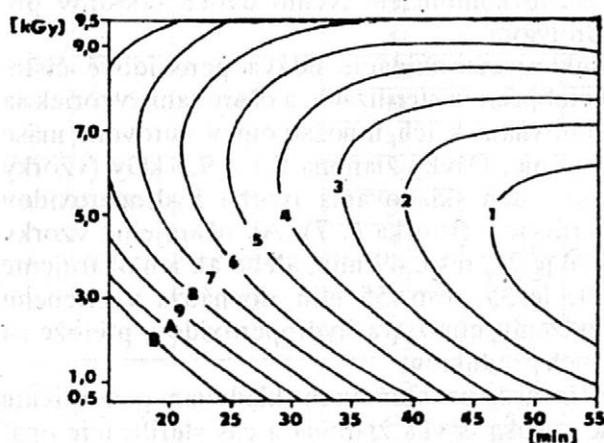
rovnice, vyjadrujúce závislosť množstva hydroperoxidov od dávky žiarenia ( $\gamma$ ) a času sterilizácie ( $t$ ) v priebehu skladovania:

$$y_{P\check{C}0} = 48,7892 + 0,65464 \gamma - 0,35933 t + 0,04483 \gamma t - 0,02812 \gamma^2$$

$$y_{P\check{C}21} = 82,1345 - 10,6940 \gamma - 0,31966 t + 0,04293 \gamma t + 0,91915 \gamma^2 - 0,00511 t^2$$

$$y_{P\check{C}42} = 103,24630 - 8,79208 \gamma - 1,71060 t + 0,07808 \gamma t + 0,55260 \gamma^2 + 0,01063 t^2$$

Na obr. 1 udávame vrstevnicový diagram, charakterizujúci priebeh tvorby primárnych produktov autooxidácie v 42. deň skladovania. Na základe jeho priebehu možno konštatovať, že nízke dávky žiarenia a krátky čas sterilizácie, ako aj vysoká dávka žiarenia nie sú vyhovujúcim režimom z hľadiska stability lipidov, preto je množstvo hydroperoxidov v tejto fáze najvyššie (vrstevnice s označením B, A, 9). Najnižšia tvorba týchto produktov je vo vzorkách ožiarených dávkou v rozpätí 2 až 6,2 kGy, pričom ak napr. ožarujeme vzorku dávkou 5 kGy môžeme zvoliť napr. čas sterilizácie 46 min, a tým dosiahneme hodnotu peroxidového čísla 34,60  $\mu\text{g}$  kyslíka na g (vrstevnica s označením 1).



| PČ       | Vrstevnice <sup>1</sup> |
|----------|-------------------------|
| 31,60000 | 0                       |
| 34,60455 | 1                       |
| 37,60909 | 2                       |
| 40,61364 | 3                       |
| 43,61818 | 4                       |
| 46,62273 | 5                       |
| 49,62727 | 6                       |
| 52,63182 | 7                       |
| 55,63636 | 8                       |
| 58,64091 | 9                       |
| 61,64545 | A                       |
| 64,65000 | B                       |

<sup>1</sup>countour

1. Vrstevnicový diagram hodnôt peroxidového čísla ( $\mu\text{g}$  kyslíka na g) vzoriek v závislosti od dávok žiarenia a času sterilizácie v 42. deň skladovania - Contour diagram of peroxide number values ( $\mu\text{g}$  of oxygen per g) of samples in dependence on radiation doses and sterilization time on day 42 of storing

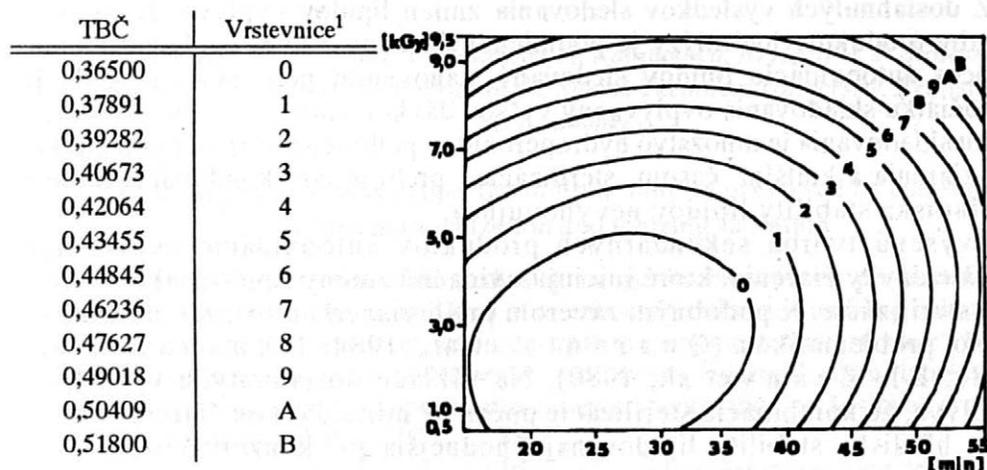
Z výsledkov stanovenia sekundárnych produktov autooxidácie reagujúcich s kyselinou 2-tiobarbiturovou vyplýva, že kombinované konzervačné metódy vyvolávajú zvýšenie hodnoty tiobarbiturového čísla predovšetkým aplikáciou vysokých dávok žiarenia v kombinácii s dlhším časom sterilizácie. V priebehu 42-dňového skladovania pozorujeme najvyššiu hodnotu TBC vo vzorke č. 5, ktorá bola ožiarená najvyššou dávkou žiarenia a vo vzorke č. 7, kde sme aplikovali dávku žiarenia 5 kGy v kombinácii s najdlhším časom sterilizácie, t. j. 55 min.

Regresné rovnice pre TBC vzoriek, analyzovaných v troch fázach skladovania majú tvar:

$$y_{TBC0} = 0,08204 + 0,03813 \gamma + 0,00274 t - 0,00058 \gamma t - 0,00050 \gamma^2 + 0,00003 t^2$$

$$y_{TBC21} = 0,23912 + 0,02712 \gamma - 0,00175 t - 0,00140 \gamma^2 + 0,00006 t^2$$

$$y_{TBC42} = 0,43668 - 0,00598 \gamma - 0,00640 t - 0,00020 \gamma t + 0,00236 \gamma^2 + 0,00013 t^2$$



2. Vrstevnicový diagram hodnôt tiobarbiturového čísla (mg malódiálneho na kg) vzoriek v závislosti od dávok žiarenia a času sterilizácie v 42. deň skladovania - Contour diagram of thiobarbiture number values (mg of malodialdehyde per kg) of samples in dependence on radiation doses and sterilization time on day 42 of storing

Na základe týchto rovníc ako aj vrstevnicových diagramov sme zistili, že v nultý deň skladovania je najnižšia hodnota TBC podmienená nízkymi dávkami žiarenia a krátkym časom sterilizácie. V priebehu 21-dňového skladovania zvýšenie hodnoty tiobarbiturového čísla je spôsobené kombináciou vyšších dávok žiarenia a dlhším časom sterilizácie.

Na obr. 2 udávame vrstevnicový diagram, vyjadrujúci priebeh tvorby sekundárnych produktov autooxidácie po 42-dňovom skladovaní. Na základe jeho priebehu môžeme dedukovať, že najnižšiu hodnotu TBC, ktorú vyjadruje vrstevnica s označením 0 a zodpovedá 0,365 mg/kg, možno dosiahnuť kombináciou dávok žiarenia do 5 kGy a časom sterilizácie kratším ako 38 min. Ak vzorky ožarujeme napr. dávkou 5 kGy a chceme dosiahnuť najnižšiu hodnotu TBC, môžeme na základe priebehu vrstevnice s označením 0 použiť čas sterilizácie 24 alebo 32 min. Najvyššiu hodnotu TBC by sme dosiahli kombináciou vysokých dávok žiarenia a dlhších časov sterilizácie (vrstevnice s označením B, A), ale aj kombináciou vysokých dávok žiarenia a krátkeho času sterilizácie - štvrtý kvadrant, resp. kombináciou nízkych dávok žiarenia a dlhého času sterilizácie - druhý kvadrant.

Množstvo malónaldehydu je vo vzorkách konzervovaných kombinovanou metódou vyššie ako v sterilizovanej vzorke.

Z dosiahnutých výsledkov sledovania zmien lipidov vyplýva, že priebeh tvorby produktov hydrolýzy je podmienený predovšetkým dávkou žiarenia. Proces autooxidácie lipidov sledovaný stanovením peroxidového čísla je v počiatku skladovania ovplyvnený vyššou dávkou žiarenia, zatiaľ čo v priebehu skladovania je množstvo hydroperoxidov podmienené aj nízkymi dávkami žiarenia a kratším časom sterilizácie, preto je táto kombinácia režimu z hľadiska stability lipidov nevhovujúca.

Zvýšenú tvorbu sekundárnych produktov autooxidácie ovplyvňujú vyššie dávky žiarenia, ktoré iniciujú oxidačné zmeny lipidov, ako aj dlhší čas sterilizácie. K podobným záverom prišli viacerí autori, zaoberajúci sa touto problematikou (Quaranta et al., 1984; Bhushan et al., 1981; El-Zeany et al., 1980). Na základe dosiahnutých výsledkov vyplýva, že kombinácia sterilizácie počas 32 min s dávkou žiarenia 5 kGy je z hľadiska stability lipidov najvýhodnejšia pri konzervácii potravín kombinovanou metódou.

#### Literatúra

- BHUSHAN, B. - NINJOOR, V. - NADKARNI, G. D.: Effect of gamma irradiation on lipid constituents of autolysing lamb liver. *J. Food Sci.*, 46, 1981, č. 1, s. 43-46.  
DAVÍDEK, J. et al.: Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha, SNTL 1977, 718 s.

- DIMITROVA, N. - ATANASSOVA, T. - GROZDANOV, A. - DILOVA, N.: Influence of combined treatment on some quality indices of canned meat. In: Microbial. Assoc. and Interactions Food. Proc. 12th int. IUMS-ICFMH Symp., Budapest, 12-15 July 1983. Budapest 1984, s. 343-359.
- EL-ZEANY, B. A. - ABDEL-FATTAH, L. E. - HASSAN, I. M.: Stability of fat during irradiation and subsequent storage of irradiated buffalo meat. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 171, 1980, s. 5-8.
- FOLCH, J. - LEES, M. - STANLEY, G. H. S.: A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. J. Biol. Chem., 226, 1957, č. 1, s. 497-509.
- JOSEPHSON, E. S.: Food irradiation and sterilization. Trends in radiation processing. Radiat. Phys. and Chem., 18, 1981, č. 1/2, s. 223-239.
- KAFAROV, V. V.: Kybernetické metódy v chémii a v chemickej technológii. Bratislava, Alfa 1978, 460 s.
- LODES, A. - ŠIMEK, I.: Štatistické metódy plánovania experimentu. In: Zbor. II. celošt. Sem. OSCH, Bratislava 1978, s. 7-47.
- PRÍBELA, A.: Analýza prírodných látok v požívatinách. Bratislava, Alfa 1978, 431 s.
- QUARANTA, H. O. - PICCINI, J. L. - PEREZ, S. S.: Irradiation delayed oxidative rancidity in tuna loins. Food Chem., 14, 1984, č. 2, s. 135-139.
- ŠORMAN, L. - RAJNIKOVÁ, A. - HOZOVÁ, B. - ORAVCOVÁ, V.: Kombinovanie metód konzervácie potravín. Prům. Potr., 36, 1985, č. 1, s. 11-13.
- URBAIN, W. M.: Food irradiation: the past fifty years as prologue to tomorrow. Food Technol., 43, 1989, č. 7, s. 76-92.

Došlo dňa 18. 7. 1991

*M. Takáčsová, L. Šorman, S. Dudášová, A. Rajniaková, B. Hozová, J. Slosiarová*  
*(Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University, Bratislava,*  
*Czechoslovakia)*

### **Changes in characteristic properties of lipid samples preserved by combination of thermosterilization and ionizing radiation**

We directed our attention to the studies of changes in characteristic properties of lipid samples preserved by the combination of thermosterilization and ionizing radiation.

To prepare the model product, we used pork ham „pork meat in natural juice“. Samples containing 1.6 percent of salt added were filled into tins and sterilized on autoclave AUT 26/II. After sterilization they irradiated on the equipment of the Czechoslovak production with the source of radiation  $^{60}\text{Co}$ .

Doses of irradiation and time of sterilization for different samples were determined by two-factor plan of experiment by the programme ROUCEKOP. Sterilization time within 15 to 55 minutes at 121 C and radiation doses within 0.5 to 9.5 kGy (Table I) were the factors. We received regression equations and contour diagrams expressing dependence of acid number, peroxide and thiobarbiture numbers from chosen parameters - radiation doses and sterilization time.

Changes in lipid samples were observed by these characteristic during 42-day storing. The results of analyses were supplemented with determination of dry matter and fat

amounts (Table II). As a control we used the samples preserved by thermosterilization (No. 14).

It follows from the results of determination of dry matter and fat amount that neither directly after preservation, nor during storing, any significant differences were observed in their representation.

The initial stage of storing exhibited the highest value if acid number in sample 5 irradiated by the highest radiation dose. After 42-day storage the highest level of hydrolytic changes was observed in sample 7 irradiated with the dose of 5 kGy and in sterilization time of 55 minutes. By processing the experimentally obtained results on the computer EC 10 10 we acquired in given range of radiation doses and sterilization time three equations expressing dependence of acid number value ( $\check{C}K$ ) on radiation doses ( $^{\circ}$ ) and sterilization time ( $t$ ) in studied stages of storing (day 0, 21 and 42).

Amount of hydroperoxides was again higher at the beginning of storing in sample 5. After 42-day storing, a short time of sterilization (sample 8), as well as high radiation dose (sample 5) conditioned increase formation of primary products of autooxidation.

Processing of results by computers gave again regression equations expressing dependence of peroxide number ( $P\check{C}$ ) on radiation doses and sterilization time. Except regression equations three contour diagrams expressing the same dependence were achieved. Fig. 1 gives this dependence on the day 42 of storing. On the basis of the pattern of contours it follows that low radiation doses and short sterilization time, together with high radiation doses in combination with the short sterilization time condition higher formation of hydroperoxides (contours B, A, 9).

An amount of secondary products of autooxidation was determined by thiobarbiture number ( $T\check{B}\check{C}$ ). On the basis of regression equations, as well as on contour diagrams, it was found that on zero day of storing the lower  $T\check{B}\check{C}$  value is conditioned by combination of low radiation doses and short sterilization time.

Fig. 2 shows the contour diagram expressing formation of secondary products on day 42 of storing. It follows from its pattern that the lowest  $T\check{B}\check{C}$  value (contour 0) can be achieved by combination of radiation up to 5 kGy and sterilization time shorter than 38 minutes. The highest formation of secondary products was gained by combination of high radiation doses and longer sterilization time (contour B, A), as well as by combination of low radiation doses and long sterilization time (second quadrant), or by combination of high radiation doses and short sterilization time (fourth quadrant).

In view of stability of lipids, the most suitable was found to be the combination of thermosterilization for 32 minutes and radiation dose of 5 kGy

plan experiment; pork meat; combination method of preserving process; thermosterilization and ionizing radiation; lipids changes

## VLASTNOSTI ZRNA A ZÁKLADNÉ CHEMICKÉ ZLOŽENIE CELOZRNNEJ MÚKY CÍCERA

Ladislav DODOK, Modhir Abid ALI, Gabriela HALÁSOVÁ, Ivan POLÁČEK<sup>1</sup>,  
Bernadetta HOZOVÁ

Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava;  
<sup>1</sup>Výskumný ústav krmovinárskeho priemyslu a služieb,  
Nádražná ul. 1, 900 28 Ivanka pri Dunaji

---

V práci je uvedený stručný popis vlastností cícera baranieho (*Cicer arietinum*) z hľadiska pestovateľského s hlavným zameraním na možnosti širšieho využitia zrna tejto plodiny, hlavne v cereálnej technológii. Robilo sa porovnanie dvoch druhov cícera dopestovaného u nás a v Iraku. Z výsledkov vyplynulo, že celozrná múka zo zrn tejto plodiny by z hľadiska obsahu nutrične významných zložiek mohla byť vhodnou prísadou do niektorých cereálnych výrobkov.

*Cicer arietinum* L.; múka; nutrične významné látky

---

Cícer (*Cicer arietinum* L. - po česky cizrna) je jednou z najlepších plodín teplých, suchých a polosuchých oblastí. V kultúrnom pestovaní je známy iba jeden druh - cícer baraní.

Najstaršie záznamy o pestovaní cícera sú z Indie (1. storočie n. l.), kde bol pestovaný ako plodina slúžiaca na prípravu pokrmov podobne ako hrach. Zvlášť je rozšírený vo všetkých krajinách v okolí Stredozemného mora a na veľkých plochách sa pestuje aj v bývalom Sovietskom zväze v oblastiach suchých, nezavlažovaných pôd. Najviac je rozšírený v Indii a v Ázii. U nás sa pestoval v najteplejších a suchých oblastiach Slovenska a Moravy, dnes sa pestuje ojedinele v záhradkách. Na pôdu nemá vyhranené nároky, možno ho pestovať na pôdach stredných, ťažkých i ľahších. Je veľmi dobrou predplodinou pre obilniny.

V stepnom a subtropickom pásme sa používa ako strukovina, ale tiež ako zelenina. Z hľadiska pestovania a zberu má tú dobrú vlastnosť, že nepolieha a úrodu možno zberať pomocou poľnohospodárskych strojov. Naše odrody dosahujú v súčasnosti úrody zrna 2 t/ha, za veľmi priaznivých podmienok sa dosiahli až 3 t/ha. Podľa štatistických údajov sa cícer ukázal na Slovensku výnosnejší ako hrach, a to zvlášť v suchých klimatických podmienkach. Suchovzdornosťou predstihuje všetky hlavné druhy strukovín.

Strukoviny sú významnou skupinou poľnohospodárskych plodín na všetkých svetadieloch. Cícer je veľmi dôležitá konzumná strukovina, málo používaná pre kŕmne účely. Zo strukovín zaujíma vo svete druhé miesto po fazuli. Semená cícera sa používajú na prípravu polievok, ako príloha k mäsu a pri výrobe kávovinových náhražok. V niektorých krajinách sa zo zrna melie múka, ktorá nachádza použitie pri výrobe chleba, cestovín alebo mäsových nátierok a salám. Semená možno používať pre jedlé účely tiež ako pražené.

V súčasnosti dochádza u nás k oživeniu pestovania strukovín, a to okrem známejších tiež aj čiastočne zabudnutých, medzi ktoré patrí aj cícer, prípadne hrachor a bôb.

Strukoviny v porovnaní s inými plodinami majú veľké prednosti. Zaraďujú sa k poľnohospodárskym plodinám s vysokou nutričnou hodnotou. Sú dôležitým zdrojom výživy, istou ich nevýhodou je prítomnosť napr. lektínov.

Za účelom zvýšenia spotreby strukovín je okrem doterajších spôsobov prípravy potrebné zabezpečiť výrobu dostatočného množstva atraktívnych polotovarov a inovovaných výrobkov zo strukovín. Hľadanie nových vhodných aditív pre cereálny priemysel vyústilo do výberu z oblasti netradičných surovín cereálneho priemyslu u nás. Pre porovnanie sme mali možnosť analyzovať okrem zrna cíceru dopestovaného vo Výskumnom ústave rastlinnej výroby v Piešťanoch, aj zrná dovezeného z Iraku.

Cícer je jednoročná rastlina, vzpriamená, pevná, stonku má rebrnatú, 0,50 až 0,60 m vysokú, struky krátke, obsahujú jedno až dve, zriedkavejšie tri až štyri semená. Semená sú guľaté až nepravidelne hrboľaté, alebo hladké s charakteristicky vyčnievajúcim korienkom, takže semeno pripomína hlavu barana - od toho je odvodený aj jeho názov. Farba semien súvisí s farbou kvetov. Bielokvitnúce odrody majú semená svetlé, krémové a farebnokvitnúce odrody majú semená hnedé až čierne. Pre potravinárske účely sa používajú prevažne odrody s bledosfarbenými semenami, ostatné sa používajú na kŕmenie (Š i n s k ý, 1985; H r u š k a, 1955; H o l o v l a s k ý, 1971; J a y a, V e n k a t a r a m a n, 1979; T i w a r i, S h a r m a, 1977).

## MATERIÁL a METÓDY

Experimentálne sme sledovali chemické zloženie celozrnných múk zo zrna cícera baranieho, ktorý bol dopestovaný na pokusných poliach VÚRV v Piešťanoch (vzorka A), a zo zrn dovezených z Iraku (vzorka B). Celozrnná múka bola získaná mletím v úderovom laboratórnom mlyne firmy VEB Nossener Maschinenbau. Pri laboratórnych a prevádzkových pokusoch sa používala pšeničná múka hladká pečivárska slabá, ktorá zodpovedala norme ON 56 0636.

Stanovili sme základné vlastnosti zrna (sypná hmotnosť, hmotnosť tisíc zŕn) a robili sme zmyslové hodnotenie. Ďalšie rozborý sa týkali celozrnnnej múky. Jej vlhkosť bola stanovená sušením 1 hodinu pri teplote 130 °C (S m e l í k , 1985), množstvo popola spaľovaním v muflovej peci pri teplote 900 °C, petroléterový extrakt podľa Twisselmana (S m e l í k , 1985), celkový dusík podľa Kjeldahla (S m e l í k , 1985), vlákna prístrojom Fibertec (P r í b e l a et al., 1979; D a v í d e k , 1981), zrnitosť preosievaním na hodvábnom site (230 µm, 160 µm) a bol stanovený obsah titrovateľných kyselín (S m e l í k , 1985). Minerálne látky boli stanovené atómovou absorpčnou spektrometriou (P r í b e l a et al., 1979; D a v í d e k , 1981), tiamín a riboflavín fluorometricky (tiochrómovou alumiflavínovou metódou) (ČSN 56 0052, ČSN 56 0054).

### VÝSLEDKY a DISKUSIA

Z hodnotenia zrna cícera baranieho (tab. I) vidieť, že ide o zrná, ktorých ďalšie spracovanie pre účely cereálnej technológie si vyžiada osobitný prístup a výber vhodného mlecieho zariadenia.

#### I. Rozbor zrna cícera baranieho - Analysis of chickpea grain

| Vlastnosti <sup>1</sup>        | Vzorka A   | Vzorka B  | Sample A  | Sample B  |
|--------------------------------|--|---|---|---|
| Farba <sup>2</sup>             | svetlá, béžová   | svetlá, béžová s nádychom do ružova                       | bright, beige   | bright, beige with the rose-coloured tinge            |
| Tvar <sup>3</sup>              | guľatý s malým charakteristiky vyčnievajúcim korienkom | guľatý s výrazným charakteristiky vyčnievajúcim korienkom | round, with small characteristically sticking radicle | round with marked characteristically sticking radicle |
| Povrch <sup>4</sup>            | zvráskovaný  | zbrázdnený  | wrinkled  | furrowed  |
| Hmotnosť 1000 zŕn <sup>5</sup> | 303 g  | 367 g   | 303 g   | 367 g   |
| Sypná hmotnosť <sup>6</sup>    | 816 g.dm <sup>-3</sup>                                 | 796 g. dm <sup>-3</sup>                                   | 816 g.dm <sup>-3</sup>                                | 796 g. dm <sup>-3</sup>                               |

<sup>1</sup>characteristics; <sup>2</sup>colour; <sup>3</sup>shape; <sup>4</sup>surface; <sup>5</sup>1000-grain weight; <sup>6</sup>bulk density

Vzhľadom na vlastnosti zrna sme sa rozhodli zo zrna vymlieť celozrnnú múku v úderovom laboratórnem mlyne a túto používať v ďalších pokusoch. Rozbor týchto múk je uvedený v tab. II.

## II. Rozbor celozrnných múk z cícerov - Analysis of chickpea whole-grain flours

|  | Vzorka <sup>1</sup> A        | Vzorka B                          |
|--|------------------------------|-----------------------------------|
| Vlhkosť <sup>2</sup> [%]                         | 8,38                         | 7,42                              |
| Sušina <sup>3</sup> [%]                          | 91,62                        | 92,58                             |
| Popol <sup>4</sup> [% v suš.]                    | 3,26                         | 3,08                              |
| Petroléterový extrakt <sup>5</sup> [% v suš.]    | 5,8                          | 6,2                               |
| Celkový dusík <sup>6</sup> [% v suš.]            | 4,38                         | 3,71                              |
| Vláknina <sup>7</sup> [% v suš.]                 | 27,37                        | 23,18                             |
| Zrntosť [%] - prepad sitom <sup>8</sup> (230 µm) | 84,6                         | 86,8                              |
| - prepad sitom (160 µm)                          | 70,2                         | 73,2                              |
| Farba <sup>9</sup>                               | svetlá krémová <sup>10</sup> | krémová <sup>11</sup>             |
| Vôňa <sup>12</sup>                               | prirodzená <sup>13</sup>     | pripomínajúca hrach <sup>14</sup> |
| Chuť <sup>15</sup>                               | prirodzená                   | sladkastá <sup>16</sup>           |

<sup>1</sup>sample; <sup>2</sup>moisture; <sup>3</sup>dry matter; <sup>4</sup>ash; <sup>5</sup>petroleum ether extract; <sup>6</sup>total nitrogen; <sup>7</sup>fiber; <sup>8</sup>granulation - falling through a mill silk; <sup>9</sup>colour; <sup>10</sup>bright cream-coloured; <sup>11</sup>cream-coloured; <sup>12</sup>odour; <sup>13</sup>natural; <sup>14</sup>seminding of pea; <sup>15</sup>taste; <sup>16</sup>sweetish

Zo základného rozboru oboch vzoriek cícerov a organoleptických vlastností z nich vymletých celozrnných múk vidno okrem bielkovín iba malé rozdiely.

Čo sa týka množstva bielkovín tieto suroviny vynikajú ich vysokým obsahom, a to hlavne pri cíceri dopestovanom u nás (27,37 %). Svojím obsahom bol blízky najvyšším hodnotám, ktoré sú uvádzané v zahraničnej literatúre.

Vláknina bola zastúpená približne v polovičnom množstve v porovnaní s údajmi zo zahraničnej literatúry.

Z hľadiska času odležiavania celozrnných múk sme predpokladali ako negatívny faktor vysoký obsah lipidov. Tento je v cíceri trojnásobne vyšší ako v bežných strukovinách (5,8, ev. 6,2 %).

Sledovaním obsahu titrovateľných kyselín celozrnných múk (tab. III) sme zistili, že ich hodnoty vzrastajú len mierne počas šiestich týždňov v priebehu ktorých sme vykonávali pokusy. V čase spracovania múk nedošlo k zmenám ich organoleptických vlastností.

III. Obsah titrovateľných kyselín celozrnných múk cícerá [mmol.kg<sup>-1</sup>] - Content of titratable acids in the chickpea whole-grain flours

| Vzorka <sup>1</sup> | V deň vymletia <sup>2</sup> | Čas odležiavania múky (podľa týždňov) <sup>3</sup> |      |      |      |      |      |
|---------------------|-----------------------------|--|------|------|------|------|------|
|                     |                             | 1.   | 2.   | 3.   | 4.   | 5.   | 6.   |
| A                   | 86,6                        | 87,0   | 87,3 | 87,6 | 87,7 | 88,5 | 89,0 |
| B                   | 82,4                        | 82,5   | 82,9 | 83,3 | 83,9 | 84,5 | 84,5 |

<sup>1</sup>sample; <sup>2</sup>in the day of milling out; <sup>3</sup>time of flour maturing (according to weeks)

Z obsahu minerálních látek (tab. IV) je zřejmý relativně vysoký obsah vápníka a horčíka. Vo vzájomnom porovnaní oboch vzoriek cícero v sú výraznejšie rozdiely v niektorých prvkoch. Nižšie zastúpenie pri cíceri z Iraku vykazoval fosfor (o 40 %), avšak podstatne vyššie hodnoty boli zistené pri Na, Fe a Mn.

IV. Obsah popola v celozrnnnej múke z cíceru a jeho zloženie - Ash content in the whole-grain chickpea flour and its composition

| Vzorka <sup>1</sup> | Popol<br>[% v suš.] <sup>2</sup> | P                     | Ca   | Mg   | Na   | K     | Cu                     | Fe    | Mg    | Zn    |
|---------------------|----------------------------------|-----------------------|------|------|------|-------|------------------------|-------|-------|-------|
|                     |                                  | [g.kg <sup>-1</sup> ] |      |      |      |       | [mg.kg <sup>-1</sup> ] |       |       |       |
| A                   | 3,26                             | 5,19                  | 1,01 | 1,40 | 0,05 | 11,01 | 11,74                  | 82,40 | 16,47 | 26,94 |
| B                   | 3,08                             | 3,18                  | 1,16 | 1,59 | 0,16 | 10,02 | 11,04                  | 11,09 | 32,95 | 33,41 |

<sup>1</sup>sample; <sup>2</sup>ash [% of dry matter]

Zo stanovenia vitamínov (tab. V) je evidentný vyšší obsah riboflavínu pri vzorke z Iraku, a to približne o 50 %.

V. Množstvo vitamínov v celozrnných múkach z cíceru - Content of vitamins in the whole-grain chickpea flours

| Vitamín <sup>1</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ] | Vzorka <sup>2</sup> A | Vzorka B |
|---|-----------------------|----------|
| Tiamín                                      | 5,4                   | 5,8      |
| Riboflavín                                  | 9,7                   | 15,8     |

<sup>1</sup>vitamine; <sup>2</sup>sample

Získané výsledky sa využijú pri výbere a zhodnotení týchto surovín z hľadiska ich praktického využitia v cereálnej technológii, prípadne aj v iných technológiách.

### Literatúra

- DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha, SNITL 1981.  
 HOLOVLASKÝ, J.: Rostlinná výroba tropů a subtropů. Praha, SPN 1971, 219 s.  
 HRUŠKA, J.: Luskoviny. Praha, SZN 1955, 150 s.  
 JAYA, T. V. - VENKATARAMAN, L. V.: Effect of germination on the supplementary value of chickpea and greengram protein to those of rice and wheat. Nutr. Rep. Int., 19, 1979, s. 777-783.  
 PRÍBELA, A. - ŠORMAN, L. - SMIRNOV, V.: Návody na laboratorne cvičenia z analýzy potravin. Bratislava, ES SVŠT 1979, 388 s.  
 SMELÍK, A. a kol.: Laboratórium odboru Chémia a technológia sacharidov. Bratislava, ES SVŠT 1985, 334 s.  
 ŠINSKÝ, T. a kol.: Strukoviny. Bratislava, Príroda 1985, 157 s.

SMELÍK, A. a kol.: Laboratorium odboru Chémia a technológia sacharidov. Bratislava, ES SVŠT 1985, 334 s.

ŠINSKÝ, T. a kol.: Strukoviny. Bratislava, Príroda 1985, 157 s.

TIWARI, S. R. - SHARMA, R. D.: Mineral contents of some high yielding of Bengal grams (*Cicer arietinum*). J. agric. Food Chem, 25, 1977, s. 420-421.

ČSN 56 0052. Stanovení tiaminu. 1970.

ČSN 56 0054. Stanovení riboflavinu. 1972.

ON 56 0636. Pšeničná múka hladká špeciál. 1977.

Došlo dňa 11. 7. 1991

*L. Dodok, Modhir Abid Ali, B. Hozová, G. Halásová, I. Poláček (Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava; Research Institute of Feed-Stuff Industry and Services, Ivanka pri Dunaji, Czechoslovakia)*

### **Characteristics of the grain and primary chemical composition of whole grain flour of chickpea**

In this paper a brief description of chickpea (*Cicer arietinum*) characteristics is presented from the view of cultivation aimed at the possibility of wider utilization, especially in cereal technology. A comparison of two chickpea varieties was made, one cultivated in our country, the other in Iraq. From the results it follows that the whole grain flour could be, from the view of the content of nutritive important components, a very suitable ingredient in some cereal product (Table I).

With regard to grain characteristics we decided to mill out from the grain the whole grain flour in a laboratory impact mill (Table II).

From the analysis of both samples of chickpea only small differences were observed. Chickpea shows a high content of protein, especially chickpea cultivated in our country (27.37%). Fibre has been present approximately in half amount compared with data from abroad. Lipids content in chickpea is three times higher than in usual leguminous plants.

By examination of titratable acids in whole grain flours (Table III) we found that their values increase only slightly during six weeks.

From the content of the mineral substances (Table IV) a relatively high Ca and Mg content is evident. Lower phosphorus content was in sample from Iraq (about of 40%), but substantially higher values were found in Na, Fe and Mn.

From the determination of vitamins (Table V) there is evident a higher content of riboflavin in sample from Iraq, approximately more than 50%.

*Cicer arietinum* L.; flour; nutritive important components

## KRÁTKÁ SDĚLENÍ

### OVERENIE MOŽNOSTI NUMERICKÉHO URČOVANIA HODNÔT DILATÁCIE A TUHÝCH PODIELOV V TRIACYLGLYCEROLOCH

Václav KOMAN

*Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

Zákonitosť vo funkčnej závislosti fyzikálnych, chemických a biologických vlastností látok na ich štruktúrnych parametroch sa uplatňuje aj v oblasti mastných kyselín (MK), zložených lipidov i ich jednoduchých foriem - triacylglycerolov (TAG). Súhrn vlastností TAG (tukov a olejov) môže byť určovaný i vzájomným pomerom tuhých a kvapalných podielov v nich. Napr. tuhý podiel (TP) bude narastať s rastom obsahu nasýtených mastných kyselín, kým kvapalný podiel (KP) bude úmerne klesať. Mierou týchto determinácií je teplota.

Vzájomné pomery TP a KP v tukoch a olejoch potom podmieňujú také ich významné vlastnosti ako je rozotierateľnosť, plasticita, krehkosť, pružnosť, lom a pod. Uvedené ukazovatele majú potom rozhodujúci vplyv na kvalitu tých finálnych výrobkov, ktorých sú významnou zložkou (napr. v čokoládových, pečivárenských a iných potravinárskych výrobkoch).

Zmena skupenstva, t. j. tuhého podielu na kvapalný v TAG je merateľná a pre každú teplotu charakteristická. Súvislosti medzi spomenutými vlastnosťami konkrétneho TAG sa dajú posúdiť z meraní niektorých fyzikálnych veličín, napr. teploty topenia, teploty tuhnutia, ich rozdielov (tzv. diferenčné číslo), krivky priebehu tuhnutia, penetrácie, tlakového prehnutia, objemovej rozťažnosti - dilatácie (D). Z nich najmä dilatácia sa stala objektívnou a normatívnou metódou (J A M, 1956) určovania vzájomných pomerov TP a KP v tukoch a olejoch, t. j. objektívnym podkladom pre priame určenie percentuálneho zastúpenie tuhého podielu (% TP) v príslušnom TAG. (V zahraničnej literatúre % TP = % SCI solid content index.)

Snahy o exaktnie určovanie obsahu TP v TAG vyústili do aplikácie spektrálnej metódy - NMR. Určujúca je tu hodnota tzv. obalového signálu pri 7074 gausoch a 30 MHz, ktorej veľkosť je úmerná množstvu TP, resp. KP.

Pri určovaní % TP v tukoch a olejoch môže byť, okrem presnosti, rozhodujúcim faktorom rýchlosť a dostupnosť metódy. V tomto smere je dilatčná metóda i metóda NMR pomerne zdĺhavá. Časove experimentálne výhodnejšia je penetračná metóda a stanovenie teploty tuhnutia.

Aj pri určovaní obsahu TP môžu byť metódy matematického modelovania a transformácií významným urýchľujúcim a zjednodušujúcim prvkom (S l a v í č e k, 1983), a to tvorbou empirických vzorcov z experimentálne nameraných výsledkov, resp.

formou regresnej analýzy t. j. stochastickými postupmi s cieľom maximálnej aproximability experimentálneho výsledku k jeho hodnote výpočtom, kde mierou objektivity môže byť hodnota koeficientu korelácie ( $r_{xy}$ ). Príkladom takéhoto postupu môže byť spôsob určenia % TP prepočtom ľahšie merateľných hodnôt objemových rozťažností na hodnoty, ktoré možno získať ľahšie dostupnou NMR metódou. H e i g h t o n a a V e r m a a s (1971) týmto postupom dospeli k výrazu:

$$\% \text{ TP}_{\text{(NMR)}} = (\% \text{ TP}_{\text{dil.}} \cdot 10^2) / [(65,9 + 0,69 t \text{ } ^\circ\text{C}) - 1] \quad [1]$$

Predmetom tohto stručného oznámenia sú vzťahy, ktoré sa pomocou regresnej analýzy našli ako najbližšie aproximujúce závislosti medzi % TP a experimentálnymi hodnotami mikropenetrácií, resp. hodnotami teplôt tuhnutia, a tomu zodpovedajúcimi hodnotami dilatácií, obsahom TP a možnosti transformácie mikropenetračnej hodnoty na NMR hodnotu % TP v skúmaných vzorkách TAG.

Ako modelové tuky sa použili: stužený bezerukový repkový olej, hovädzí loj, premier jus, šortening a stužený podzemnicový olej (K o l e k t í v, 1955).

Pre matematické určenie vyššie uvedených závislostí sa použil Superscientific 9000 Sharp Calculator s možnosťou priamej grafickej interpretácie študovaných závislostí.

Funkcia závislosti % TP od teploty merania pre vzorky hovädzieho loja, premier jus, stuženého palmojadrového oleja a šorteningu je uvedená v tab. I.

I. Tvary lineárnych rovníc a hodnoty koeficientov korelácií štyroch modelových tukov v relácii obsahu tuhých podielov ako funkcií teplôt stanovení - Shapes of linear equations and values of correlation coefficients of four model fats in relations of solid content proportions as functions of temperatures

| Vzorka č. <sup>1</sup> | Teplota topenia <sup>2</sup><br>[°C] | Druh tuku <sup>3</sup>                      | Regresný koeficient<br>a tvar rovnice <sup>8</sup> | Koeficient<br>korelácie <sup>9</sup><br>[ $r_{xy}$ ] | Počet<br>meraní <sup>10</sup><br>[ $n$ ] |
|------------------------|--------------------------------------|---|--|--|--|
| 1                      | 50                                   | premier jus <sup>4</sup>                    | $y = 52,572 - 0,602 x$                             | -0,997   | 7  |
| 2                      | 48,5                                 | hovädzí loj <sup>5</sup>                    | $y = 43,610 - 0,753 x$                             | -0,978   | 8  |
| 3                      | 46                                   | stužený palmo-<br>jadrový olej <sup>6</sup> | $y = 92,238 - 2,211 x$                             | -0,960   | 6  |
| 4                      | 49                                   | šortening <sup>7</sup>                      | $y = 33,225 - 0,695 x$                             | -0,988   | 9  |

Intervaly teplôt exp. stanovených % SCI v uvedených vzorkách boli - Temperature intervals for the experimentally determined SCI percentage in the mentioned samples were as follows:

1 - <20, 45>; 2 - <10, 45>; 3 - <20, 45>; 4 - <5, 45> všetky s inkrementom 5 °C - all cases with an increase of 5 °C

$y$  = % TP;  $X$  = teplota stanovenia - temperature of determination

<sup>1</sup>sample No.; <sup>2</sup>solidification temperature; <sup>3</sup>kind of fat; <sup>4</sup>premier jus; <sup>5</sup>bovine fat; <sup>6</sup>hardened palm-kernel oil; <sup>7</sup>shortening; <sup>8</sup>regression coefficient and shape of equation; <sup>9</sup>correlation coefficient; <sup>10</sup>number of measurements

Z ďalšieho stanovenia vyplýva, že % TP v uvedených vzorkách TAG možno určiť priamo za použitia hodnoty mikropenetrácie po dosadení do nájdeného výrazu:

$$\% \text{ TP}_{(30)} = 56,188 - 18,558 \cdot X \quad [2]$$

kde:  $r_{xy} = 0,98$

$X$  - hodnota mikropenetrácie (v 0,1 cm)

Podobne pre vyjadrenie dilatácie pomocou experimentálne nameranej hodnoty mikropenetrácie sa našiel aproximujúci výraz pre teplotu stanovenia 30 °C:

$$\text{Dil}_{(30)} = 55,491 - 7,621 \cdot X \quad [3]$$

kde:  $r_{xy} = 0,93$

$X$  - hodnota experimentálne nameranej mikropenetrácie (v 0,1 cm)

Uvedené tvary rovníc v oboch prípadoch vykazujú linearitu s relatívne vysokými koeficientami korelácií.

Týmto spôsobom potom možno ešte jednoduchšie matematicky transformovať % TP stanovené metódou NMR tak, že za hodnotu experimentálnej dilatácie dosadíme experimentálne určenú hodnotu mikropenetrácie z výrazu [3]. Potom platí:

$$\% \text{ TP}_{(\text{NMR})} = (\% \text{ TP}_{(\text{penetr.} \rightarrow \text{dilat.})} \cdot 10^2) / [(65,9 + 0,69 \cdot t \text{ °C}) - 1] \quad [4]$$

Tým sa stáva % TP(NMR) funkciou mikropenetrácie.

Aby bolo možné vylúčiť v pôvodnom výpočtovom vzťahu pre % TP hodnoty faktora  $f = 0,85$ , konštanty 11 a rozdiely teplôt stanovenia objemov, zisťovala sa

II. Tvary lineárnych rovníc a ich koeficientov korelácií funkčných závislostí obsahov tuhých podielov a hodnôt dilatácií priemyselne hydrogenovaných bezerukových repkových olejov. - Shapes of linear equations and their correlation coefficients of functional dependences of solid content proportions and dilatation values of industrially hydrogenated non-erucic acid rape oils

| Vzorka č. <sup>1</sup> | Regresný koeficient a tvar rovnice <sup>2</sup> | Teplota <sup>3</sup> [°C] | Koeficient korelácie <sup>4</sup> [ $r_{xy}$ ] |
|------------------------|---|---------------------------|--|
| 1                      | $y = 105,8214 \pm 8,042 x$                      | 10/10                     | -0,89125                                       |
| 2                      | $y = 68,338 - 2,332 x$                          | 20/20                     | -0,660   |
| 3                      | $y = -10,215 + 0,423 x$                         | 30/30                     | 0,914  |
| 4                      | $y = 0,9733 + 1,275 x$                          | 40/40                     | 0,631  |
| 5                      | $y = 1,007 + 4,914 x$                           | 50/50                     | 0,971  |

Hodnoty teplôt sa vzťahujú na teploty stanovenia dilatácií a obsahu tuhých podielov - Temperature values are related to the temperatures of determination of dilatations and solid fraction content  
 $y = \% \text{ TP}$ ;  $X = \text{hodnota dilatácie} - \text{dilatation value}$

<sup>1</sup>sample No.; <sup>2</sup>regression coefficients and shape of equation; <sup>3</sup>temperature; <sup>4</sup>correlation coefficient

možnosť priameho vzťahu % TP ako funkcie dilatácie v celom intervale aktuálnych teplôt (10 - 50 °C). Výsledné hodnoty regresných koeficientov, resp. tvary príslušných lineárnych rovníc a zodpovedajúcich koeficientov korelácie sú uvedené v tab. II.

Ďalej sa ukázalo, že experimentálnu hodnotu dilatácie možno pomerne presne nahradiť jednoduchou veličinou - teplotou tuhnutia skúmaného stuženého tuku (tab. III).

III. Tvary lineárnych rovníc a hodnoty koeficientov korelácií funkčných závislostí hodnôt dilatácií a teplôt tuhnutí pri charakteristických teplotách - Shapes of linear equations and correlation coefficient values of functional dependence of dilatation values and solidification temperatures at characteristic temperatures

| Vzorka č. <sup>1</sup> | Regresný koeficient a tvar rovnice <sup>2</sup> | Koeficient korelácie <sup>3</sup> [ $r_{xy}$ ] | Teplota stanovení dilatácie <sup>4</sup> [°C] | Počet meraní <sup>5</sup> [n] |
|------------------------|---|--|---|-------------------------------|
| 1                      | $y = -1,126 + 1,954 x$                          | 0,984  | 30  | 7                             |
| 2                      | $y = -7,457 + 2,563 x$                          | 0,995  | 40  | 7                             |
| 3                      | $y = -7,063 + 2,609 x$                          | 0,993  | 50  | 9                             |
| 4                      | $y = -4,923 + 2,569 x$                          | 0,982  | 60  | 8                             |

$y$  = hodnota dilatácie - dilatation value;  $x$  = teplota tuhnutia - temperature of solidification

<sup>1</sup>sample No.; <sup>2</sup>regression coefficient and shape of equation; <sup>3</sup>correlation coefficient; <sup>4</sup>temperature of determined dilatation; <sup>5</sup>number of measurements

Mimoriadna blízkosť aproximácie sa ukázala vo funkčnej závislosti % TP =  $f$ (teplota tuhnutia). Konkrétne to demonštrujú údaje v tab. IV.

IV. Tvary lineárnych rovníc a ich regresné koeficienty s koeficientom korelácií v reláciách funkčnej závislosti % TP =  $f$ (t. tuhn.) pri charakteristických teplotách. - Shapes of linear equations and their regression coefficients with correlation coefficients in relations of functional dependence of %TP =  $f$ (solidification temperature) at characteristic temperatures

| Poradové č. <sup>1</sup> | Regresný koeficient a tvar rovnice <sup>2</sup> | Teplota stanovení dilatácie <sup>3</sup> [°C] | Koeficient korelácie <sup>4</sup> [ $r_{xy}$ ] | Počet meraní <sup>5</sup> [n] |
|--------------------------|---|---|--|-------------------------------|
| 1                        | $y = -12,1239 + 0,899 x$                        | 30,0  | 0,899  | 9                             |
| 2                        | $y = -34,457 + 2,883 x$                         | 20,0  | 0,995  | 11                            |
| 3                        | $y = -26,722 + 3,035 x$                         | 10,0  | 0,999  | 11                            |
| 4                        | $y = -12,249 + 2,759 x$                         | 0,0   | 0,999  | 12                            |

$y$  = %TP;  $x$  = teplota tuhnutia - temperature of solidification

<sup>1</sup>order No.; <sup>2</sup>regression coefficient and shape of equation; <sup>3</sup>temperature of determined dilatation; <sup>4</sup>correlation coefficient; <sup>5</sup>number of measurements

Pri overovaní možnosti úplného zjednodušenia určovania obsahu % TP v stužených tukoch, i pri ich celých sériách, sa dospelo k možnosti prípravy tabuľkových foriem výsledkov. Na to sa využili vzťahy zhrnuté v tab. IV. Pomocou nich vypočítané hodnoty

% TP pre zvolený interval teplôt sú uvedené v tab. V, z ktorej vyplýva, že výsledné % TP vo vzorkách stužených bezerukových repkových olejov možno jednoducho stanoviť pri výpočtove stanovených hodnotách dilatácií pri teplote 30, 40, 50 a 60 °C už len odčítaním, keď jediným experimentálnym údajom bude hodnota teploty tuhnutia určitej vzorky pri určitej teplote.

V. Súbor priamo odpočítateľných hodnôt obsahov tuhých podielov v hydrogénových bezerukových repkových olejoch, zostavených pomocou empirických rovníc pre závislosti dilatácií a teplôt tuhnutí - A set of directly reanable values of solid content proportions in hydrogenate non-erucic acid rape oils composed by means of empiric equations for dilatation dependences and solidification temperatures

| Dilatácia <sup>1</sup><br>[°C] | Teplota tuhnutí <sup>2</sup> [°C] |       |        |        |       |       |       |        |        |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
|                                | 10,0                              | 12,5  | 15,0   | 17,5   | 20,0  | 22,5  | 25,0  | 27,5   | 30,0   |
| Dil <sub>30</sub>              | 18,418                            | 23,30 | 28,140 | 33,076 | 37,96 | 42,84 | 47,73 | 52,621 | 57,507 |
| Dil <sub>40</sub>              | 18,175                            | 24,58 | 30,991 | 37,399 | 43,80 | 50,21 | 56,62 | 63,031 | 69,439 |
| Dil <sub>50</sub>              | 19,030                            | 25,55 | 32,081 | 38,605 | 45,12 | 51,65 | 58,65 | 58,172 | 64,706 |
| Dil <sub>60</sub>              | 20,776                            | 27,20 | 33,625 | 40,050 | 46,47 | 52,89 | 59,32 | 65,749 | 72,173 |

<sup>1</sup>dilatation; <sup>2</sup> solidification temperature

Na základe uvedených postupov možno pristúpiť k systematickému určovaniu reologických vlastností TAG tukov a olejov a nimi potom deklarovať každú výrobnú šaržu priemyselne stuženého tuku, ktorý je určený do potravinárskych výrobkov.

Nakol'ko všetky stanovenia funkčných závislostí % TP uvedené v tomto oznámení vykazujú prísnu linearitu (sú priamkové závislosti) možno ich spracovať ako sústavu lineárnych rovníc. Ak sa niektorá zo vzoriek (jej priamka) zvolí za štandardnú, potom všetky ostatné voči nej je možné charakterizovať radom numericko-geometrických veličín s vysokou vypovedajúcou hodnotou, a to ako vo vzťahu k reologickým vlastnostiam stuženého tuku, tak k technologickým podmienkam samotného procesu katalytickej hydrogenácie TAG olejov (K o m a n et al., 1991; K o m a n, 1991).

#### Pod'akovanie

Za technickú pomoc ďakujem Ing. J. Hojerovej a p. M. Bystrickej.

#### Literatúra

- HAIGHTON, A. J. - VERMAAS, L. F.: Determination of the solid-liquid ration of fats by Wide-Line Nuclear Magnetic Resonance. J. Amer. Oil Chem. Soc., 48, 1971, s. 7  
 KOMAN, V. - VALLA, M. - BENMANSON, A. - TALEB BENDIAB, S. A.: Identifikácie sílic transformáciami výsledkov ich chromatografických analýz do sústav lineárnych rovníc. Potr. Vědy, 10, 1992, s. 31-40.

KOMAN, V.: Possibility for differentiation of hydrogenated triacylglycerols in assistance with the sets of numeric - graphical characters. Bull. Food Res. (Bratislava), 30 (10), 1991, s. 373-376.

SLAVÍČEK, E.: Výpočetní technika pro chemiky. Praha, SNTL 1983.

KOLEKTÍV: Tukové a mlékarenské tabulky. Praha, SNTL 1955.

Došlo dňa 17. 10. 1991

*V. Koman (Slovak Technical University, Faculty of Chemical Technology,  
Bratislava, Czechoslovakia)*

### **Testing the possibility of numeric determination of dilatation values and solid proportions of triacylglycerols**

Physical, chemical and biological properties of triacylglycerol fats and oils are conditioned, among other things, by mutual ratios of solid and liquid proportions contained in them. These ratios further determine the following significant properties: plasticity, brittleness, triturating ability, flexibility, etc. These represent required indicators for quality of those final food products where are they a decisive component (chocolates, baking products, etc.).

Change in state of matter of solid proportion into liquid one is objectively measurable and is characteristic for each kind of fat and each temperature. Objectively it can be expressed by so-called value of „solid proportion“ (TP = SCI solid content index), whose percentage is determined by the standard method of bulk yielding (dilatation - D). (JAM, fats No. 11).

Out of many modern physical methods to determine TP of triacylglycerol, nuclear magnetic resonance (NMR) was applied. The convertible expression of TP value from experimental value of dilatation into its equivalent determinable by NMR method was introduced by H a i g h t o n and V e r m a a s (1971) - equation [1].

For routine and systematic evaluation of fats, in particular of hardened ones, for contents of solid proportions, the NMR is time-, and economic demanding, dilatation is too slow.

This study presents the results of tested possibility of mathematic modelling of simpler dependences on TP values, in concrete in relation to the time and material more suitable method of penetration, or the solidification temperature of the fat sample under study. This is concretely interpreted by two linear expressions obtained [2] and [3]. Functional dependences of TP contents on temperatures of measurements of four most importance fat samples are covered by Table I. The expression of functional dependence of solid proportion and micropenetration [3], which is the equation of line with high coefficient of correlation, allows to substitute the dilatation value in the expression for TP calculation measured by the NMR method [4]. A set of direct dependences obtained for TP from dilatations describing the series of industrially hydrogenated samples of non-erucic acid

rape oil five working temperatures is showing in Table II. A set of examined approximating functional dependences of dilatation values on solidification temperatures in model hydrogenated non-erucic acid rape oil is presented in Table III.

Moreover, possibilities of simplifying dependences for direct TP determination as the functions of relatively most simple experimental determination, i.e. solidification temperature. Five linear expressions for temperatures within the interval 0 to 30 °C out of the set comprising 43 samples of hydrogenated non-erucic acid rape oil are shown in Table IV. It is emphasized that all tested functional dependences are strictly linear - with average value of correlation coefficients 0.9.

Finally, relatively simplest possibility of direct determination of the values of solid proportions by means of Table was examined and conceptionally arranged. In concrete terms, Table V enables a direct reading of TP of industrially hydrogenated rape oil on the levels of temperatures 30, 40, 50 and 60 °C when the temperature of solidification was the only experimentally measured value in the particular sample of the compound. Different values given in this Table contain the results of calculations according to the latter mentioned partial mathematical expressions.

The above indicated procedure can produce sets of values of dependences for any hydrogenated or any other kind of fat. Along with the possibility of available accuracy, there is also possibility of systematic determination of TP contents in actual fat samples in relatively shortest times and economically most suitable conditions.

triacylglycerol fats (TAF); rheological properties; NMR; dilatation; micropenetration; congealing temperature; mathematical regression analysis; solid and liquid portions; table reading; systematic declaration of all-hydrogenated shortening



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**



# PŘEHLEDY

## ANTINUTRIČNÍ A TOXICKÉ LÁTKY VZNIKAJÍCÍ V POTRAVINÁCH REAKCEMI PŘIROZENÝCH SLOŽEK S NĚKTERÝMI CIZORODÝMI LÁTKAMI

Jan VELÍŠEK

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

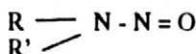
Antinutriční a toxické látky, které vznikají při kulinárním a průmyslovém zpracování potravin a během jejich skladování ze základních živin, tj. bílkovin, sacharidů a lipidů bez účasti exogenních cizorodých látek popsali Pokorný a Velíšek (1992).

Velké množství antinutričních a toxických látek vzniká také chemickými reakcemi základních živin i dalších přirozených složek potravin s exogenními cizorodými látkami a rovněž i produkty těchto reakcí lze řadit mezi cizorodé látky kontaminující, endogenní, nebo-li sekundární kontaminanty.

V následujícím textu jsou popsány pouze tři nejvýznamnější skupiny těchto kontaminantů, které vesměs vznikají z hlavních živin (nitrosaminy ze sekundárních aminosloučenin, mimo jiné z aminokyselin, organické sloučeniny chloru z lipidů, ethylkarbamát z degradačních produktů bílkovin a cukrů). Ve smyslu obecných definic nelze mnohdy tyto látky striktně řadit ani mezi endogenní látky vznikající z přirozených složek potravin a exogenních cizorodých látek, neboť některé z nich vznikají několika různými způsoby, mimo jiné pak také pouze ze samotných přirozených složek potravin (ethylkarbamát z močoviny tvořící se v ornithinovém cyklu i z močoviny záměrně přidané, nitrososloučeniny z přítomných dusičnanů, resp. dusitanů a z dusitanů přidaných např. k masným výrobkům). Výběr antinutričních a toxických látek, které byly do této práce zařazeny, byl dále omezen tím, že byly uvažovány pouze produkty přirozených složek potravin s aditivními látkami (kyselina chlorovodíková v případě chlorhydrinů glycerolu, chlorhydriny vzniklé z alkyloxiranů) a nebyly uvažovány četné další antinutriční a toxické látky, např. takové, které vznikají reakcemi exogenních kontaminantů jako jsou třeba pesticidy. Nebyly také vůbec popsány reakce vitamínů a minerálních látek, jejichž důsledkem je rovněž snížení nutriční hodnoty potravin, případně vznik antinutričních faktorů či dokonce toxických látek. Tyto a některé jiné problémy budou předmětem dalších publikací.

### Nitrososloučeniny

N-nitrososloučeniny vykazující mutagenní, teratogenní a především karcinogenní účinky byly nalezeny v mnoha požívatinách (Magee, Barnes, 1956) a po řadu let náleží k nejintenzivněji studovaným kontaminantům. N-nitrososloučeniny obecného vzorce:



jsou odvozeny buď od sekundárních aminů (vznikat však mohou i z terciálních aminů a kvartérních ammoniových solí; F i d d l e r et al., 1972; E i s e n b r a n d, 1973), nebo od amidů karboxylových kyselin. Označují se pak jako N-nitrosaminy nebo N-nitrosamidy. Z těchto prekursorů vznikají nitrososloučeniny reakcí s nitrosačním činidlem. V potravinách se především vyskytují tzv. těkavé, symetricky nebo nesymetricky substituované nitrosaminy. Udává se, že asi 1 % z celkového množství nitrosaminů představují tzv. netěkavé nitrosaminy odvozené od aminokyselin (T r i c k e r et al., 1985). Některé nitrosaminy se do poživatin dostávají přímo jako kontaminanty exogenní.

Karcinogenní účinky (po enzymové aktivaci), právě tak jako akutní toxicita ( $LD_{50}$ ) závisejí na struktuře sloučenin a samozřejmě i na dalších faktorech. Obecně jsou toxičtější nízemolekulární sloučeniny. Příпустné limity v poživatinách se zpravidla pohybují kolem 5 až 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (R o s i v a l, S z o k o l a y, 1983).

Četné prekursory nitrosaminů, tj. aminosloučeniny obsahující sekundární aminoskupinu jsou přirozenými složkami poživatin (aminokyseliny, aminocukry, některé vitamíny, lipidy, sensoricky aktivní aj. látky), nebo vznikají z přirozených látek jako produkty jejich metabolismu či degradace, nebo se do poživatin dostávají jako cizorodé látky. Sekundární aminoskupinu obsahuje v molekule např. aminokyselina prolin, histidin, tryptofan a sarkosin. Další sekundární aminy vznikají z aminokyselin termickým rozkladem již při teplotách od 180 °C, dekarboxylací katalyzovanou enzymy a celou řadou dalších enzymových reakcí. Produktem degradace cholinu přítomného především ve fosfolipidech je např. dimethylamin. Histamin, tryptamin a agmatin vznikající dekarboxylací příslušných aminokyselin, z petrescinu vzniká spermidin a spermin, z tryptaminu serotonin (D a v í d e k et al., 1990). Sekundárními aminy jsou také četné produkty Maillardovy reakce jako jsou karbinolaminy, glykosylaminy, amino-deoxycukry (Amadoriho sloučeniny), heterocyklické reakční produkty jako jsou pyrroly (mutagenní nitrosoderiváty vznikají např. z 2-acylpyrrolů), imidazoly, thiazolidiny, oxazolidiny aj. Samotný dimethylamin může vznikat reakcí methylaminu s formaldehydem v reakcích neenzymového hnědnutí (M i h a r a, S h i b a m o t o, 1983; D a v í d e k et al., 1990).

Nitosačním činidlem bývají zpravidla dusitany, resp. v závislosti především na pH prostředí vzniklé další aktivní formy, záměrně přidané nebo vzniklé bakteriální redukcí dusičnanů. Méně často, u uzených a u přímým ohřevem sušených poživatin bývají nitrosačním činidlem také oxidy dusíky ( $\text{NO}_x$ ) přítomné ve spalinách (Zeldowichova reakce) (D o u g l a s s et al., 1978; L a d i s h, 1981). Nitrosační činidlo atakuje pouze dusík aminosloučeniny s volným elektronovým párem.

Nejběžnějším a také nejtoxičtějším těkavým nitrosaminem je N,N-dimethylnitrosamin, který vzniká z dimethylaminu, ale i z jiných aminosloučenin, např. z trimethylaminu, cholinu a sarkosinu. V pivu, resp. ve sladu jsou také jeho prekursory alkaloidy hordein, gramin aj., přítomné v naklíčeném ječmeni (S l a c k, W a i n w r i g h t, 1981; M a n g i n o, S c a n l a n, 1985).

Prekursory tzv. netěkavých, ale také některých těkavých nitrosaminů jsou především aminokyseliny (Kimoto et al., 1982; Pensabene, Fiddler, 1985; Sen et al. 1985; Skrypec et al., 1985). Z prolinu např. vzniká netěkavý N-nitrosoprolin (Bills et al., 1973; Lee et al., 1974; Pensabene et al., 1974; Hildrum et al., 1975b; Kushnir et al., 1975; Coleman, 1978), jehož dekarboxylací dále vzniká těkavý N-nitrosopyrrolidin. Dalšími prekursory N-nitrosopyrrolidinu jsou také pyrrolidin a spermidin (Hildrum et al., 1975a, 1977; Hotchkiss et al., 1977). N-nitroso-3-hydroxyprolin vzniká z 3-hydroxyprolinu. N-nitroso-4-thiazolidinkarboxylová kyselina a její dekarboxylační produkt N-nitrosothiazolidin vznikají vlastně reakcemi neenzymového hnědnutí z cysteinu a formaldehydu, který je jednak složkou spalin a udicích preparátů, jednak vzniká v souboru reakcí neenzymového hnědnutí z glycinu (Streckerovou degradací) a z cukrů retroaldolisací (Pensabene, Fiddler, 1983; Sen et al., 1986; Velíšek et al., 1989) - schéma I.

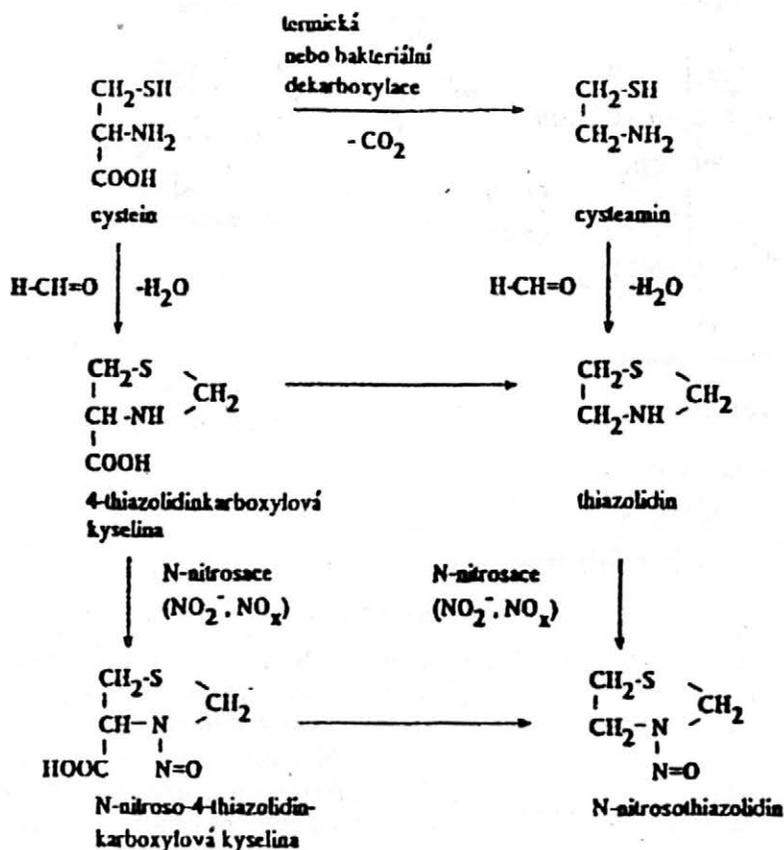


Schéma I. Vznik nitrosaminů z cysteinu

Reakcí kreatinu, který se vyskytuje v mase v koncentracích až několik procent, s dusitany vzniká N-nitrososarkosin, který dekarboxyluje na N,N-dimethylnitrosamin (F a n , T a n n e n b a u m, 1972; V e l í š e k et al., 1975). Produkt degradace kreatinu, N-methylguanidin, přítomný v čerstvém mase v množství do 10 mg/kg, poskytuje reakcí s dusitany N-nitroso-N-methylguanidin (schéma II).

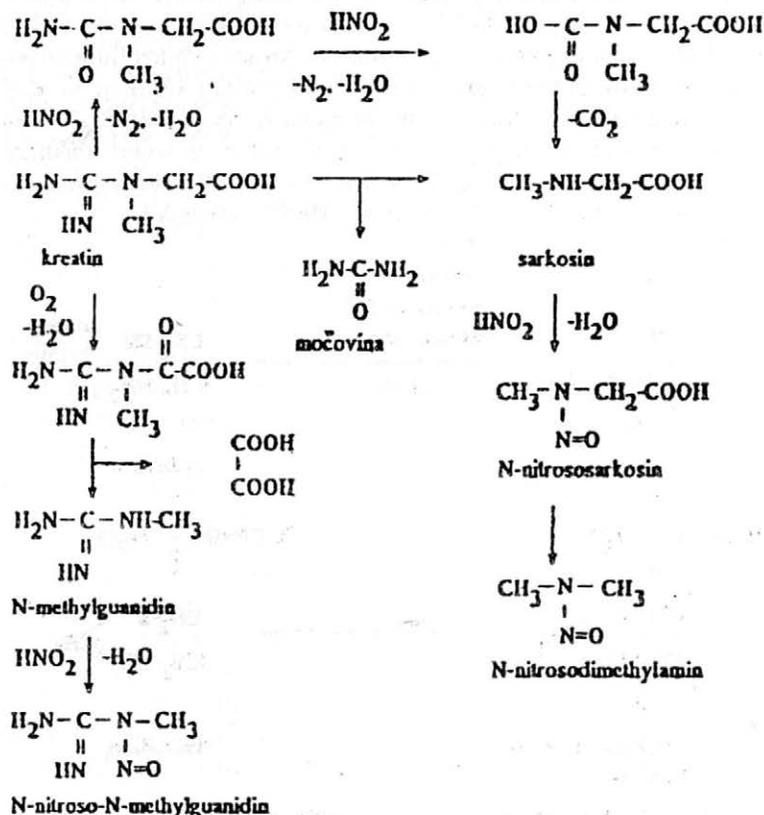
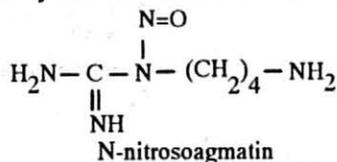


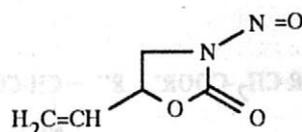
Schéma II. Vznik nitrosaminů z kreatinu

Další z přirozených guanidinů agmatin, vznikající dekarboxylací argininu, se vyskytuje ve zvláště vysokých koncentracích (až 200 mg/kg) v mase některých koryšů. Jeho nitrosací vzniká N-nitrosoagmatin (K a w a b a t a et al., 1978).



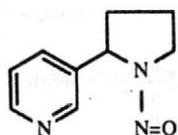
Netěkavé jsou také nitrosoderiváty aminocukrů (Amadoriho sloučeniny) vznikající jako produkty Maillardovy reakce cukrů s aminokyselinami a bílkovinami (S h i b a m o t o, 1983; P i g n a t e l i et al., 1987).

Goitrin přítomný v brukvovitých zeleninách a řepkových šrotech, v nichž vzniká působením myrosinasy z glukosinolátu progoitrinu, se snadno nitrosuje za vzniku netěkavého N-nitroso-5-vinyl-2-oxazolidonu (L ü t h y et al., 1984).

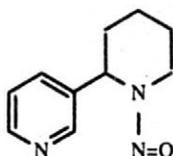


N-nitroso-5-vinyl-2-oxazolidon

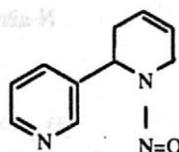
V tabáku vznikají při hoření kromě běžných těkavých nitrosaminů také netěkavé nitrosaminy, jako je např. nitrosodiethanolamin, a nitrosaminy odvozené od nikotinu, resp. dalších minoritních alkaloidů tabáku. Prokázán byl nitrosomikotin, nitrosoanabasin, nitrosoanatabin, 4-(methylnitrosoamino)-1--(3-pyridyl)-1-butanon a další (B r u n n e n m a n n et al., 1985; M a c K o w n et al., 1984).



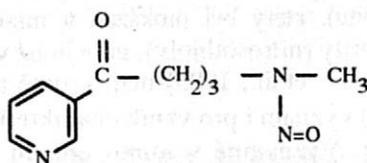
N-nitrosomikotin



N-nitrosoanabasin



N-nitrosoanatalin



4-(methylnitrosoamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanon

Méně stálé než nitrosaminy jsou při tepelném zpracování poživatin N-nitrosamidy (S i m s , F i o r i t i , 1975; K a k u d a , G r a y , 1980a,b,c; F o o l a d i et al., 1983). N-substituované amidy vznikají obecně zahříváním karboxylových kyselin s aminy (aminokyselinami). Relativně snadno vznikají z mastných kyselin nebo jejich esterů (např. triacylglycerolů) a aminů, při teplotách nad 150 °C reagují také aminokyseliny. Reaktivita esterů mastných kyselin je vyšší než reaktivita volných mastných kyselin (schéma III).

Mezi N-nitrosamidy lze řadit také nitrosoalkylmočoviny. Methyl-, propyl-, 3-butenylmočovina a příslušné N-nitroso-N-alkylmočoviny byly např. nalezeny v rybím mase, mase mořských koryšů a v šunce (M i r v i s h et al., 1980). Prekursorem N-methylmočoviny je zde kreatinin, v menším rozsahu také kreatin (M i r v i s h et al., 1982). Nitrosací samotného kreatininu však vznikají pouze C-isonitrososloučeniny, resp. oximy, tj. 5-kreatininoxim a 1-methyl-5-hydantoinoxim (A r c h e r et al., 1971; L i j i n s k i et al., 1970).

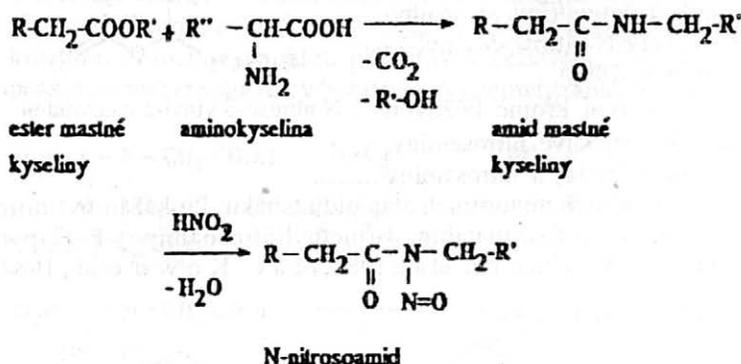
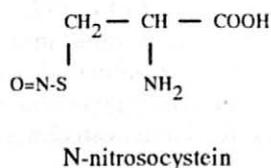


Schéma III. Vznik nitrosamidů z lipidů

Kromě N-nitrososloučenin vznikají v poživatinách také S-nitrososloučeniny. Reakce dusitanů se sulfhydrylovou skupinou cysteinu v bílkovinách např. vede ke vzniku mutagenního S-nitrosocysteinu (cysteinthionitritu), který byl prokázán v masě a masných výrobcích (N a t a k e et al., 1979). Thionitrity (nitrosothioly), na jejichž vznik se spotřebuje 3 až 12 % přidaných dusitanů (B a l e r et al., 1983) mají kromě mikrobicidních účinků (H a n s e n , L e v i n, 1975) význam i pro vznik charakteristického aroma a chuti uzeného masa (T o t h, 1983). Významné v tomto ohledu jsou však také nitrily a organické dusičnany vznikající z lipidů a dusitanů (schéma IV). V množství od 0,1 do 8 µg/kg byly v uzeném masě prokázány nona-, deka-, undeka-, dodeka-, tridekanitril, benzonitril fenylacetonitril a pentyl- až oktylnitrát (M o t t r a m, 1984). S-nitrosocystein se jako reaktivní meziprodukt může podílet na vzniku nitrosylmyoglobinu, transnitrosaci pak mohou ze sloučenin obsahujících sekundární aminoskupinu vznikat N-nitrosaminy (M i r n a , H o f m a n n, 1969; O a e et al., 1977, 1978).



Možnost vzniku nitrosaminů a jejich množství v poživatinách závisí na řadě faktorů jako jsou přítomnost a množství příslušných reaktivních aminosloučenin (peptidová vazba, resp. příslušný atom dusíku jsou relativně málo reaktivní, především v prostředí o pH menším než 3 – K u b a c k a et al., 1984) a jejich prekursorů, přítomnost a množství nitrosáčnicích činidel, pH prostředí, teplota a doba reakce, chemické složení poživatiny (např. obsah tuku), způsob tepelného zpracování, přítomnost látek katalyzujících reakci (např.

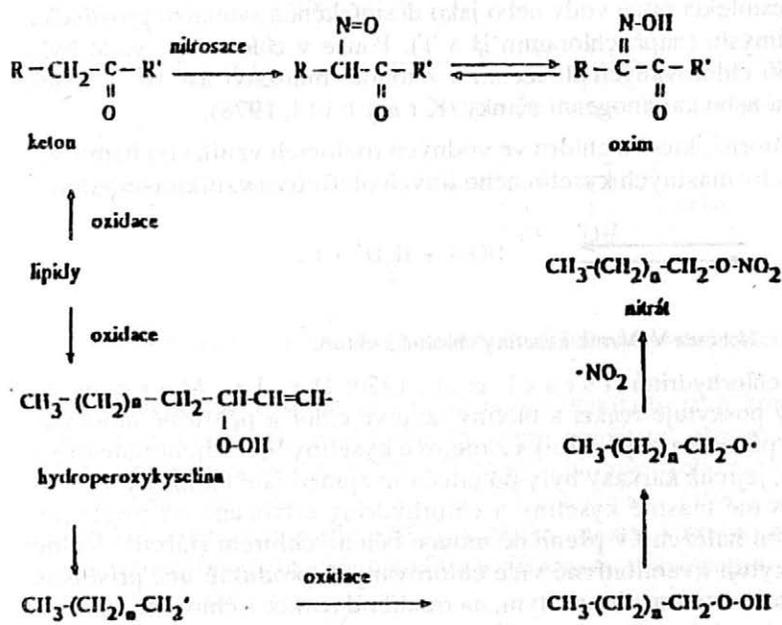


Schéma IV. Vznik nitrilů a dusičnanů nitrosací oxidovaných lipidů

kovové a rhodanidové ionty, méně i chloridové ionty) a přítomnost inhibitorů (L- a D-askorbová kyselina, její estery a soli, některé fenolové antioxidanty jako jsou galláty, ethoxyquin a jeho analogy, p-alkoxyaniliny, melanoidiny vznikající v Maillardově reakci, melanoidiny pražené kávy aj.) (Challis et al., 1978; Tannenbaum et al., 1978; Bharcha et al., 1985, 1986).

Pro snížení rizika karcinogenního působení nitrososlučenin se však především omezuje, popř. zcela vylučuje přítomnost nitrosáčnicích činidel a používá se inhibitorů nitrosace.

### Organické sloučeniny chloru

Ve vyšších rostlinách bylo nalezeno více než 130 chlorovaných sloučenin, velké množství chlorovaných sloučenin bylo zjištěno také v živočišných materiálech (Engvild, 1986; van Straten, 1977). Nejčastějším zdrojem kontaminace požívatin organickými sloučeninami chloru a obecně halogensloučeninami je chemizace zemědělství. Zdrojem halogensloučenin jsou také některé aditivní látky, např. bělidla

s aktivním kyslíkem a chlorem nebo bromem (chlornany, oxid chloričitý, bromičnany), zdrojem sloučenin chloru v poživatinách je také chlor, oxid chloričitý a další sloučeniny chloru používané k desinfekci pitné vody nebo jako desinfekční a sanitační prostředky v potravinářském průmyslu (např. chloramin B a T). Pouze v chlorované vodě bylo nalezeno více než 250 chlorovaných sloučenin a z tohoto množství asi 10 % látek vykazovalo mutagenní nebo karcinogenní účinky (K r a y b i l l, 1978).

Chlor a kyselina chlorná, která z chloru ve vodných roztocích vzniká (schéma V), se adují na dvojně vazby mastných kyselin nebo jiných olefinů za vzniku vicinálních

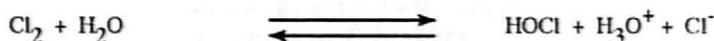


Schéma V. Vznik kyseliny chlorné z chloru

dichlorderivátů nebo chlorhydrinů (I s r a e l et al., 1950; D e l a M a r e et al., 1954), oxid chloričitý poskytuje reakci s olefiny nejprve chlor a příslušné aldehydy (schéma VI). Tímto způsobem např. vzniká z olejové kyseliny 9,10-dichlorstearová kyselina v tuku kuřat, jejichž karkasy byly po jatečním zpracování chlazeny v chlorované vodě. Chlorované mastné kyseliny a chlorhydriny odvozené od mastných kyselin byly především nalezeny v pšeničné mouce bělené chlorem (tab. I). Volné mastné kyseliny poskytují kvantitativně více chlorovaných produktů než příslušné triacylglyceroly, reakcí s oxidem chloričitým, na rozdíl od reakce s chlorem, nevznikají chlorhydriny mastných kyselin, ale tvoří se pouze chlorované mastné kyseliny.

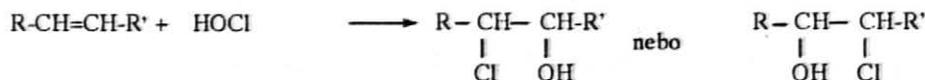
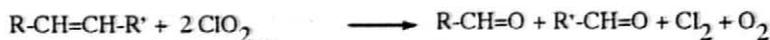
## I. Obsah chlorovaných mastných kyselin v mouce bělené chlorem

| Chlor<br>[mg.kg <sup>-1</sup> ] | Obsah [mg.kg <sup>-1</sup> ]    |                                  |   |                                 |                                  |   |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|----------------------------------|---|
|                                 | 18 : 1 <sup>+</sup><br>(Cl, Cl) | 18 : 0 <sup>++</sup><br>(Cl, Cl) | 18 : 0 <sup>+</sup><br>(Cl, Cl, Cl, Cl) | 18 : 1 <sup>+</sup><br>(OH, Cl) | 18 : 0 <sup>++</sup><br>(OH, Cl) | 18 : 0 <sup>+</sup><br>(OH, Cl, Cl, Cl) |
| 0                               | 0                               | 0                                | 0                                       | 0,9                             | 0,2                              | 0                                       |
| 100                             | 6,9                             | 0                                | 0                                       | 37                              | 5,5                              | 0                                       |
| 500                             | 130                             | 12                               | 2,2                                     | 170                             | 28                               | 22                                      |
| 1000                            | 330                             | 75                               | 39                                      | 160                             | 65                               | 130                                     |
| 2000                            | 100                             | 160                              | 210                                     | 26                              | 71                               | 540                                     |
| 3000                            | 50                              | 160                              | 240                                     | 41                              | 160                              | 1010                                    |

\*prekursor linolová kyselina; \*\* prekursor olejová kyselina

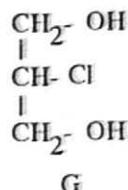
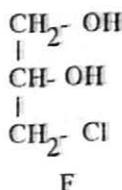
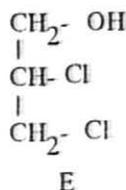
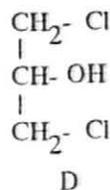
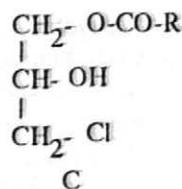
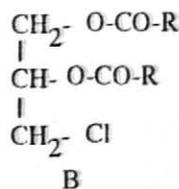
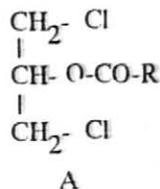
Také celkový obsah organických sloučenin chloru je nižší při reakci s oxidem chloričitým než při reakci s chlorem (G h a n b a r i et al., 1982; K o m o - S u w e l a c k, 1983a,b,c).

Fumigace alkylenoxidy, ethylen- a propylenoxidem, používaná pro konzervaci některých poživatin s nízkým obsahem vody jako jsou koření, mouka, kakao, sušené vaječné obsahy, sušené ovoce a zelenina, má za následek vznik chlorhydrinů ethanolu a propanolů. Tyto chlorhydriny vznikají reakcí alkylenoxidů s přirozeně přítomnými chloridy (schéma VII). V koření konzervovaném ethylenoxidem bylo např. nalezeno až 1000 mg 2-chlorethanolu (ethylenchlorhydrinu) na 1 kg (W e s l e y et al., 1965).



## Schéma VI. Reakce oxidu chloričitého, chloru a kyseliny chlorné s olefiny

V současné době se ve většině zemí alkylenoxidy jako konzervační prostředky nepoužívají. Právě tak je většinou zakázáno používání prostředků k bělení mouky. V tomto případě mohou totiž vznikat kromě chlorovaných analogů mastných kyselin i jiné toxické látky. Rozsivala Szokolay (1983) se na příklad zmiňuje o případu použití chlordusíku ( $\text{NCl}_3$ ) k bělení mouky, který při reakci s methioninem v lepku poskytoval toxický methioninsulfoximin, vyvolávající epileptické příznaky u pokusných zvířat.



A = estery 1,3-dichlor-2-propanolu (2-acyloxy-1,3-dichlorpropany); B = diestery 3-chlor-1,2-propandiolu (1,2-diacyloxy-3-chlorpropany); C = 1-estery 3-chlor-1,2-propandioly (1-acyloxy-2-hydroxy-3-chlorpropany); D = 1,3-dichlor-2-propanol; E = 2,3-dichlor-1-propanol; F = 3-chlor-1,2-propandiol; G = 2-chlor-1,3-propandiol

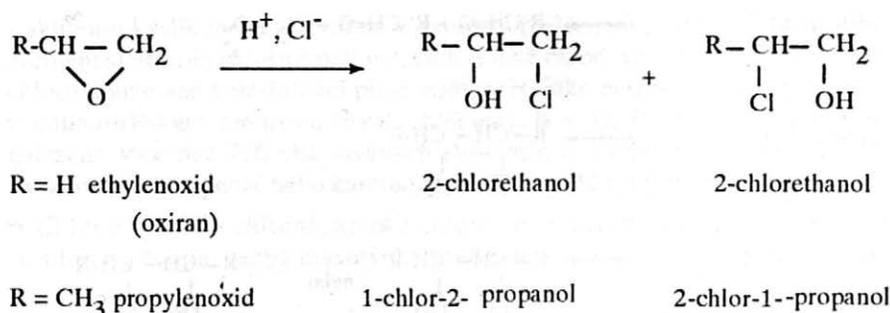
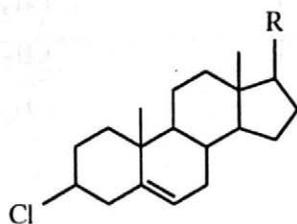


Schéma VII. Reakce alkylenoxidů s chloridy

Další významné sloučeniny chloru se vyskytují v potravinářských hydrolyzátech bílkovin (získávaných hydrolýzou kyselinou chlorovodíkovou) a ve výrobcích, které tyto hydrolyzáty obsahují (bujóny, polévkové kostky, hotové polévky a další polévkové přípravky, některé uzeniny aj.). Vyskytují se však i v hydrolyzátech používaných pro jiné účely, např. v krmivářství a v humánní medicíně.

Prokázány byly zatím tři skupiny chlorovaných sloučenin odvozených od lipidů a doprovodných sterolů. První skupinou sloučenin jsou estery chlorhydrinů glycerolu s vyššími mastnými kyselinami, druhou skupinou jsou chlorhydriny glycerolu a jim příbuzné chlorpropanoly a dichlorpropany, třetí skupinou sloučenin jsou chlorované analogy sterolů (V e l í š e k et al., 1978, 1980, 1986).

Estery chlorhydrinů glycerolu, vykazující mutagenní a také karcinogenní účinky, stejně tak jako příslušné chlorhydriny glycerolu, které z nich působením lipas vznikají, jsou reprezentovány především estery 1,3-dichlor-2-propanolu, diestery 3-chlor-1,2-propandiolu a 1-estery 3-chlor-1,2-propandiolu (V e l í š e k et al., 1980; Š i l h á n k o v á et al., 1982). Tyto estery vznikají z příslušných triacylglycerolů a jiných lipidů (např. z fosfolipidů) acidolysou a hydrolysou kyselinou chlorovodíkovou. V hydrolyzátech se vyskytují v množství menším než 1 mg/kg (V e l í š e k, 1989).



3-chlor-Δ<sup>5</sup>-cholestery

V hydrolyzátech bílkovin byly prokázány oba dichlohydriny a oba monochlorhydriny glycerolu, nalezeny byly i některé další produkty acidolysy a hydrolysy lipidů jako je 3-chlor-1-propanol, 3-chlor-2-propanol, 1,3-dichlorpropan. Zpravidla bývá poměr koncentrací hlavních kontaminantů, tj. 2,3-dichlor-1-propanolu, 1,3-dichlor-2-propa-

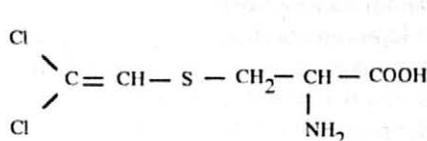
nolu, 2-chlor-1,3-propandiolu a 3-chlor-1,2-propandiolu v poměru 1:10:100:1000 (mg/kg), poněkud se mění v závislosti např. na množství přítomných lipidů, množství a koncentraci kyseliny chlorovodíkové, době reakce apod.

V současné době je stanovena maximální přípustná koncentrace 1,3-dichlor-2-propanolu v hydrolyzátech bílkovin v některých zemích na 0,05 mg/kg, které se dosahuje tak, že se hotové hydrolyzáty stripují vodní párou za sníženého tlaku, přičemž se současně s 1,3-dichlor-2-propanolem odstraňují i další těkavé sloučeniny chloru, s výjimkou monochlorhydrinů glycerolu (V e l í š e k, 1989).

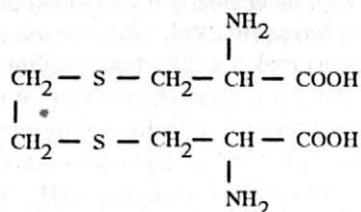
Maximální přípustná koncentrace 3-chlor-1,2-propandiolu bývá od 1 do 10 mg/kg. Snížení původního obsahu a současně i obsahu 1,3-dichlor-2-propanolu a dalších látek se dosahuje zalkalisováním a zahřátím hydrolyzátu. Tato dekontaminace však má některé další negativní důsledky, např. vznik toxického epoxidu hydroxymethyloxiranu (glycidolu), jehož reakcí s aminokyselinami a jinými složkami hydrolyzátu vznikají další xenobiotické sloučeniny, např. N-(2,3-dihydroxypropyl)-aminokyseliny, které se v hydrolyzátech vyskytují v množství jednotek až desítek mg na 1 kg (V e l í š e k, 1989).

Chlorované analogy sterolů jsou odvozeny od sterolů přítomných v surovinách pro výrobu hydrolyzátu a vyskytují se v hydrolyzátech v množství několika mg na 1 kg. Tyto sloučeniny, podobně jako chlorhydriny glycerolu, vznikají opět především acidolysou esterů sterolů nebo také substitucí hydroxylové skupiny volných sterolů chlorem. V závislosti na druhu suroviny bývají hlavními produkty zpravidla 3β-chlor-24-ethylcholest-5-en odvozený od sitosterolu a 3β-chlorcholest-5-en odvozený od cholesterolu. Přítomny jsou však i chlorované analogy dalších sterolů jako je kampesterol, stigmasterol aj. (V e l í š e k, 1989).

Studiem gastrointestinální absorpce, distribuce v jednotlivých tkáních a orgánech a studiem metabolismu chlorovaných analogů sterolů bylo zjištěno, že se jedná o velmi stabilní sloučeniny. Pouze asi 0,5 % látek přicházejících do gastrointestinálního traktu se absorbují intestinální mukosou a je distribuováno do tkání a orgánů, asi 0,5 % z celkového množství je metabolisováno na jiné produkty (W e b e r, 1989).



S-(dichlorvinyl)-L-cystein



S,S'-ethylenbiscystein

Toxické produkty vznikají také při reakci bílkovin s chlorovanými rozpouštědly. Sójový šrot extrahovaný trichlorethylenem vyvolával u telat aplastickou anémii, toxickou látkou byl S-(dichlorvinyl)-L-cystein vznikající reakcí v bílkovině vázaného cysteinu

s rozpouštědlem a následnou proteolysou (Mac Kinney et al., 1957, 1959). Reakcí 1,2-dichlorethanu s bílkovinami tresčího filé chlorované reakční produkty sice nevznikaly, docházelo však ke snížení výživové hodnoty, neboť vznikaly nevyužitelné reakční produkty s cysteinem, histidinem a methioninem. S vázaným cysteinem vznikal vůči proteolýze rezistentní S,S'-ethylenbiscystein (Morrison, Munro, 1965).

### Ethylkarbamát

Výskyt karcinogenního ethylkarbamátu (urethanu) v alkoholických nápojích byl prokázán zhruba před dvaceti lety (Louf Roth, Gejwall, 1971; Fischer, 1972), kdy bylo zjištěno, že tato sloučenina vzniká reakcí konzervačního prostředku diethylesteru kyseliny diuhličité s amoniakem. Později však byl ethylkarbamát prokázán i v alkoholických nápojích (pivo, víno a především v destilátech) neošetřených diethyldiuhličitanem. Prokázán byl i v dalších potravinách, při jejichž výrobě bylo využito fermentací (chléb, jogurt, sójová omáčka). V těchto komoditách se ethylkarbamát vyskytoval v množství do 5 g/kg ( $\text{g/dm}^3$ ), v alkoholických nápojích, především pak v destilátech z peckového ovoce se množství ethylkarbamátu pohybovalo v širokých mezích až do několika tisíc g na  $\text{dm}^3$  (Milda et al., 1987), v průměru pak kolem 1500  $\text{g/dm}^3$  (Baumann, Zimmmerli, 1986).

Do roku 1985 neexistovala žádná omezení obsahu ethylkarbamátu v alkoholických nápojích (s výjimkou zákazu používání diethyldiuhličitanu ve většině zemí); v uvedeném roce byl v Kanadě určen přípustný limit na 30  $\text{g/dm}^3$  ve stolních vínech, 150  $\text{g/dm}^3$  v běžných destilátech a 400  $\text{g/dm}^3$  v ovocných destilátech a likérech (Conacher, 1989), podobné limity byly přijaty v dalších zemích.

Prekursorů ethylkarbamátu v alkoholických nápojích je, jak se zdá, několik. Jedním z nejvýznamnějších je zřejmě močovina, která se někdy přidává jako zdroj dusíku do kultivačních médií, ale která také vzniká biosyntézou v ornithinovém (močovinném) cyklu z argininu. Její obsah v kultivačním médiu, kam přichází z mikrobiálních buněk, roste s obsahem ethanolu v médiu (Moutero et al., 1989). Během fermentace, za normálních teplot, močovina s ethanolem nereaguje, ethylkarbamát vzniká až za vyšších teplot, např. během destilace (Baumann, Zimmmerli, 1986; Ingledew et al., 1987). Za normální teploty vzniká ethylkarbamát z kyanovodíku (který v nápojích, v nichž se fermentuje celé peckové ovoce vzniká z kyanogenních glykosidů amygdalinu a prunasinu) reakcí s dikarboxylovými sloučeninami jako jsou methylglyoxal, biacetyl a 2,3-pentandion. Za zvýšených teplot vzniká pak ethylkarbamát nejen z močoviny, ale také z L-ornithinu, L-citrulinu, allantoinu,  $\beta$ -ureidopropionové kyseliny (Baumann, Zimmmerli, 1986), ethylmočoviny a také z karbamylfosfátu a L-karbamylasparagové kyseliny ethanolsou (schéma VIII). Ve většině případů se tedy jedná o sloučeniny ornithinového cyklu nebo sloučeniny vznikající při biosyntéze pyrimidinových nukleotidů nebo při katabolismu purinových bází (Ough, 1976). V přítomnosti Cu(II) vzniká ethylkarbamát také reakcí bílkovin s ethanolem (Riffkin et al., 1989a,b).

Možností snížení obsahu ethylkarbamátu v alkoholických nápojích je několik. Pro snížení obsahu ve vinných destilátech bylo např. účinné odstranění přítomných měďnatých



- BHARUCHA, K. R. - CROSS, C. K. - RUBIN, J. J.: Ethoxyquin, dihydroethoxyquin, and analogues as antinitrosamine agents for bacon. *J. agric. Food Chem.*, 33, 1985, 834 - 839.
- BHARUCHA, K. R. - CROSS, C. K. - RUBIN, J. J.: p-Alkoxyanilines as antinitrosoamine agents for bacon. *J. agric. Food Chem.*, 34, 1986, s. 814 - 818.
- BILLS, D. D. - HILDRUM, K. I. - SCANLAN, R. A. - LIBBEY, L. M.: Potencial precursors of N-nitrosopyrrolidine in bacon and other fried foods. *J. agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 876 - 877.
- BRUNNENMANN, K. D. - GENOBLE, L. - HOFFMANN, D.: N-nitrosamines in chewing-tobacco: an international comparison. *J. agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 1178 - 1181.
- BYLER, D. M. - GOSSER, D. K. - SUSI, H.: Spectroscopic estimation of the extent of S-nitrosothiol formation by nitrite action on sulfhydryl groups. *J. agric. Food Chem.*, 31, 1983, s. 523 - 527.
- COLEMAN, N. A.: A model system for the formation of N-nitrosopyrrolidine in grilled or fried bacon. *J. Food Technol.*, 13, 1978, s. 55 - 69.
- CONACHER, H. B. S.: The role of the Canadian health protection in the control of potentially hazardous chemicals in alcoholic beverages. *Can. J. spectr.*, 34, 1989, s. 16A-18A.
- DAVÍDEK, J. - VELÍŠEK, J. - POKORNÝ, J.: Chemical changes during food processing. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, Elsevier 1990.
- De la MARE, P. B. D. - KETLEY, A. D. - VERNON, C. A.: The kinetics and mechanisms of aromatic halogen substitution. Part I. Acid catalyzed chlorination of aqueous solutions of hypochlorous acid. *J. chem. Soc.*, 1954, s. 1290 - 1297.
- DOUGLASS, M. L. - KABACOFF, B. L. - ANDERSON, G. A. - CHENG, M. C.: The chemistry of nitrosamine formation, inhibition and destruction. *J. Soc. cosmet. Chem.*, 29, 1978, s. 581 - 605.
- EISENBRAND, G.: What might be the result of forbidding or reducing the addition of nitrate and nitrite curing salt to meat products? *Fleischwirtschaft*, 53, 1973, s. 352 - 354.
- ENGVILD, K. C.: Chlorine-containing natural compounds in higher plants. *Phytochemistry*, 25, 1986, s. 781 - 791.
- FAN, T. Y. - TANNENBAUM, S. R.: Stability of N-nitroso compounds. *J. Food Sci.*, 37, 1972, s. 274 - 276.
- FIDDLER, W. - PENSABENE, J. W. - DOERR, R. C. - WASSERMANN, A. C.: Formation of N-nitrosodimethylamine from naturally occurring quarternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature*, 236, 1972, s. 307.
- FISCHER, E.: Formation of carbamic acid ethyl ester (urethane) in beverages after treatment with diethyl pyrocarbonate. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 148, 1972, s. 221 - 222.
- FOOLADI, M. H. - GRAY, J. I. - PEARSON, A. M. - MANDAREGE, A. K.: An investigation into the potential formation of N-substituted amides and their nitrosated derivatives during the frying of bacon. *J. agric. Food Chem.*, 31, 1983, s. 527 - 530.
- CHANBARI, H. I. - WHEELER, W. B. - KIRK, J. R.: Reactions of aqueous chlorine and chlorine dioxide with lipids: chlorine incorporation. *J. Food Sci.*, 47, 1982, s. 482 - 485.
- HANSEN, J. N. - LEVIN, R.A.: Effect of some inhibitors derived from nitrite on macromolecular synthesis in *Bacillus cereus*. *Appl. Microbiol.*, 30, 1975, s. 862 - 869.
- HILDRUM, K. I. - SCANLAN, R. A. - LIBBEY, L. M.: Identification of  $\gamma$ -butenyl-( $\beta$ -propenyl) nitrosamine, the principal volatile nitrosamine formed in the nitrosation of spermidine or spermine. *J. agric. Food Chem.*, 23, 1975a, s. 34 - 37.
- HILDRUM, K. I. - WILLIAMS, J. L. - SCANLAN, R. A.: Effect of sodium chloride concentration on the nitrosation of proline at different pH levels. *J. agric. Food Chem.*, 23, 1975b, s. 439 - 442.

- HILDRUM, K. I. - SCANLAN, R. A. - LIBBEY, L. M.: Formation of volatile hydroxylated, and chlorinated N-nitrosamines during the nitrosation of spermidine 3-hydrochloride. *J. agric. Food Chem.*, 25, 1977, s. 252 - 255.
- HOTCHKISS, J. H. - SCANLAN, R. A. - LIBBEY, L. M.: Formation of bis(hydroxyalkyl)-N-nitrosamines as products of the nitrosation of spermidine. *J. agric. Food Chem.*, 25, 1977, s. 1183 - 1189.
- CHALLIS, B. - EDWARDS, A. - HUNMA, R. R. - KRYPTOPOULOS, S. A. - OUTRAM, J. R.: Rapid formation of N-nitrosamines from nitrogen oxides under neutral and alkaline conditions. *IARC Sci. Publ.*, 19, 1978, s. 127 - 142.
- INGLEDEW, W. M. - MAGNUS, C. A. - PATTERSON, J.: Yeast foods and ethyl carbamate formation in wine. *Amer. J. Enol. Vitic.*, 38, 1987, s. 332 - 335.
- ISRAEL, G. C. - MARTIN, J. K. - SOPER, F. G.: The kinetics of chlorohydrin. Part I. The reaction between hypochlorous acid and allyl alcohol in aqueous solutions. *J. chem. Soc.*, 1950, s. 1282 až 1289.
- KAKUDA, Y. - GRAY, J. I.: N-nitrosamides and their precursors in food systems. 1. Formation of N-substituted amides. *J. agric. Food Chem.*, 28, 1980a, s. 580 - 584.
- KAKUDA, Y. - GRAY, J. I.: N-nitrosamides and their precursors in food systems. 2. Kinetics of the nitrosation reaction. *J. agric. Food Chem.*, 28, 1980b, s. 584 - 587.
- KAKUDA, Y. - GRAY, J. I.: N-nitrosamides and their precursors in food systems. 3. Influence of pH and temperature on stability of N-nitrosamides. *J. agric. Food Chem.*, 28, 1980c, s. 588 - 591.
- KAWABATA, T. - OSHIMA, H. - INO, M.: Occurrence of methylguanidine and agmatine, nitrosatable guanidino compounds in foods. *J. agric. Food Chem.*, 26, 1978, s. 334 - 338.
- KIMOTO, W. I. - PENSABENE, J. W. - FIDDLER, W.: Isolation and identification of N-nitrosothiazolidine in fried bacon. *J. agric. Food Chem.*, 30, 1982, s. 757 - 760.
- KOBASHI, K.: Ethylcarbamate in alcoholic beverages. *Eisei Kagaku*, 35, 1989, s. 110 - 124.
- KOBASHI, K. - TAKEBE, S. - SAKAI, T.: Removal of urea from alcoholic beverages with an acid-urease. *J. appl. Toxicol.*, 8, 1988, s. 73 - 74.
- KOMO-SUWELACK, C. - SCHULTE, E. - ACKER, L.: Chemistry and analysis of flour bleaching. I. Treatment of flours with chlorine and its detection. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 176, 1983a, s. 169 - 172.
- KOMO-SUWELACK, C. - SCHULTE, E. - ACKER, L.: Chemistry and analysis of flour bleaching. II. Treatment of flours with chlorine dioxide and its detection. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 176, 1983b, s. 173 - 175.
- KRAYBILL, H. F.: Organic pollutants, In: JOLLEY, R. E. (Ed.): Water chlorination. Environmental impact and health effects. Ann Harbor, MI, Ann Harbor Science 1978, s. 21.
- KUBACKA, W. - LIBBEY, L. M. - SCANLAN, R. A.: Formation and chemical characterization of some nitroso dipeptides terminal in proline. *J. agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 401 - 407.
- KUSHNIR, I. - FEINBERG, J. I. - PENSABENE, J. W. - PIOTROWSKI, E. G. - FIDDLER, W. - WASSERMAN, A. E.: Isolation and identification of nitrosoproline in uncooked bacon. *J. Food Sci.*, 40, 1975, s. 427 - 428.
- LADISH, W. J.: Studies on grains and the melting process. *Techn. Q.-Master Brew. Assoc. amer.*, 78, 1981, s. 96 - 108.
- LAUGEL, P. - BINDLER, F. - GRIMM, P.: Ethyl carbamate in fruit brandies. *Ann. Falsif. Exp. Chim. Toxicol.*, 80, 1987, s. 457 - 466.

- LEE, J. S. - BILLS, D. D. - SCANLAN, R. A. - LIBBEY, L. M.: 3-Hydroxy-N-nitrosopyrrolidine. Isolation from heated 4-hydroxy-N-nitrosoproline. *J. agric. Food Chem.*, 25, 1974, s. 422 - 423.
- LIJINSKI, W. - KEEFER, L. - LEE, J.: Preparation and properties of some nitrosoamino acids. *Tetrahedron*, 26, 1970, s. 5137 - 5153.
- LOFROTH, G. - GEJWALL, T.: Diethyl pyrocarbonate. Formation of urethane in treated beverages. *Science*, 174, 1971, s. 1248 - 1250.
- LÜTHY, J. - CARDEN, B. M. - BACHMANN, M. - FRIEDERICH, U. - SCHLATTER, C.: Nitrosatable compounds in foods: identification and reaction products of goitrin and nitrite. *Mitt. Geb. Lebensm.-Unters. Hyg.*, 75, 1984, s. 101 - 109.
- MacKOWN, C. T. - EIVAZI, F. - SIMS, J. L. - BUSH, L. P.: Tobacco-specific N-nitrosamines: effect of burley alkaloid isolines and nitrogen fertility management. *J. agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 1269 - 1272.
- McKINNEY, L. L. - WEAKLEY, F. B. - ELDRIDGE, A. C. - CAMPBELL, R. E. - COWAN, J. C. - PICKEN J. C. Jr. - BIESTER, M. E.: S-(dichlorovinyl)-L-cysteine: an agent causing fatal aplastic anemia in calves. *J. amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, s. 3932 - 3933.
- McKINNEY, L. L. - PICKEN, J. C. Jr. - WEAKLEY, F. B. - ELDRIDGE, A. C. - CAMPBELL, R. E. - COWAN, J. C. - BIESTER, H. E.: Possible toxic factor of trichloroethylene-extracted soybean oil meal. *J. amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, s. 909 - 915.
- MAGEE, P. N. - BARNES, J. M.: Production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Brit. J. Cancer*, 10, 1956, s. 114 - 122.
- MANGINO, M. M. - SCANLAN, R. A.: Nitrosation of the alkaloids hordeine and gramine, potential precursors of N-nitrosodimethylamine in barley malt. *J. agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 699 - 705.
- MIHARA, S. - SHIBAMOTO, T.: Mutagenicity of products obtained from cysteamine-glucose browning model system. *J. agric. Food Chem.*, 28, 1983, s. 62 - 66.
- MILDAU, G. - PREUSS, A. - FRANK, W. - HEERING, W.: Ethylcarbamate (Urethan) in alkoholischen Getränken: Verbesserte Analyse und lichtabhängige Bildung. *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.*, 83, 1987, s. 69 - 74.
- MIRNA, A. - HOFMANN, K.: Über den Verleib von Nitrit in Fleischwaren. I. Umsetzung von Nitrit mit Sulphydroxyl-Verbindungen. *Fleischwirtschaft*, 49, 1969, s. 1361 - 1366.
- MIRVISH, S. S. - KARLOWSKI, K. - CAIRNESS, D. A. - SAMS, J. P. - ABRAHAM, R. - NIELSEN, J.: Identification of alkylureas after nitrosation-denitrosation of a bonito fish product, crab, lobster, and bacon. *J. agric. Food Chem.*, 28, 1980, s. 1175 - 1182.
- MIRVISH, S. S. - CAIRNESS, D. A. - HERMES, N. H. - RAHA, C. R.: Creatinine: a food component that is nitrosated-denitrosated to yield methylurea. *J. agric. Food Chem.*, 30, 1982, s. 824 až 828.
- MONTEIRO, F. F. - TROUSDALE, E. K. - BISSON, L. F.: Ethyl carbamate formation in wine: use of radioactively labeled precursors to demonstrate the involvement of urea. *Amer. J. Enol. Vitic.*, 40, 1989, s. 1 - 8.
- MORRISON, A. B. - MUNRO, I. C.: Factors influencing the nutritional value of fish flour. IV. Reaction between 1,2-dichloroethane and proteins. *Can. J. Biochem.*, 43, 1965, s. 33 - 40.
- MOTTRAM, D. S.: Organic nitrates and nitriles in the volatiles of cooked cured pork. *J. agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 343 - 345.
- NATAKE, M. - DANNO, G. - MAEDA, T. - KAWAMURA, K. - KANAZAWA, K.: Formation of DNA-damaging and mutagenic activity in the reaction system containing nitrite and butylated hydroxyanisole, tryptophan, or cysteine. *J. nutr. Sci. Vitaminol.*, 25, 1979, s. 317 - 332.

- OAE, S. - FUKUSHIMA, D. - KIM, Y. H.: Novel method of activating thiols by their conversion into thionitrites with dinitrogen tetroxide. *J. chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, s. 407 - 408.
- OAE, S. - KIM, Y. H. - FUKUSHIMA, D. - SHINHAMA, K.: New syntheses of thionitrites and their chemical reactivities. *J. chem. Soc., Perkin Trans., I*, 1978, s. 913 - 917.
- OUGH, C. S.: Ethylcarbamate in fermented beverages and foods. *J. agric. Food Chem.*, 24, 1976, s. 323 - 331.
- PENSABENE, J. W. - FIDDLER, W.: Factors effecting the N-nitrosothiazolidine content of bacon. *J. Food Sci.*, 48, 1983, s. 1452 - 1454.
- PENSABENE, J. W. - FIDDLER, W.: Formation and inhibition of N-nitrosothiazolidine in bacon. *Food Technol.*, 39, 1985, s. 91 - 94.
- PENSABENE, J. W. - FIDDLER, W. - GATES, R. A. - FAGAN, J. C. - WASSERMAN, A. E.: Effect of frying and other cooking conditions on nitrosopyrrolidine formation in bacon. *J. Food Sci.*, 39, 1974, s. 314 - 316.
- PIGNATELLI, B. - MALAVEILLE, C. - FRIESEN, M. - HAUTEFEUILLE, A. - BARTSCH, H. - PISKORSKA, D. - DESCOTES, G.: Synthesis, structure-activity relationship and a reaction mechanism for mutagenic N-nitrosoderivatives of glycosylamines and Amadori compounds - model substances for N-nitrosated early Maillard reaction products. *Food Chem. Toxicol.*, 25, 1987, s. 669 - 680.
- POKORNÝ, J. - VELÍŠEK, J.: Antinutriční a toxické látky vznikající v potravinách reakcemi základních živin. *Potrav. Vědy*, 10, 1992, s. 53 - 79.
- RIFFKIN, H. L. - WILSON, R. - HOWIE, D. - MULLER, S. B.: Ethylcarbamate formation in the production of pot still whisky. *J. Inst. Brew.*, 95, 1989, s. 115 - 119.
- RIFFKIN, H. L. - WILSON, R. - BRINGHURST, T. A.: The possible involvement of copper (2+) peptide/protein complexes in the formation of ethyl carbamate. *J. Inst. Brew.*, 95, 1989a, s. 121 - 122.
- ROSIVAL, L. - SZOKOLAY, A.: Cudzorodé látky v požívatinách. 2. Ed., Bratislava, Osveta 1983, s. 553.
- SEN, N. P. - SEAMAN, S. W. - BADDOO, P. A.: N-nitrosothiazolidine and N-nitrosothiazolidine-4-carboxylic acid in smoked meats and fish. *J. Food Sci.*, 51, 1986, s. 821 - 825.
- SHIBAMOTO, T.: Heterocyclic compounds in browning and browning-nitrite model: occurrence, formation, mechanisms, flavor characteristics and mutagenic activity. *Instrum. Anal. Foods: Recent Prog., Proc. Symp. Int., Flavor Conf.*, 3rd, 1983, s. 229 - 278.
- SIMS, R. J. - FIORITI, J. A.: High temperature reactions of fats with amino acids. *J. amer. Oil Chem. Soc.*, 52, 1975, s. 144 - 147.
- SKRYPEC, D. J. - GRAY, J. I. - MANDAGERE, AQ. K. - BOOREN, A. M. - PEARSON, A. M. - CUPPET, S. L.: Effect of bacon composition on N-nitrosoamine formation. *Food Technol.*, 39, 1985, s. 74 - 79.
- SLACK, P. T. - WAINWRIGHT, T.: Hordeine as the precursor of NDMA in malt. *J. Inst. Brew.*, 87, 1981, s. 259 - 263.
- STRATEN, S. van: Volatile compounds in foods. 4th ed., Krips Repro BV, Meppel 1977.
- ŠILHÁNKOVÁ, L. - ŠMÍD, F. - ČERNÁ, M. - DAVÍDEK, J. - VELÍŠEK, J.: Mutagenicity of glycerol chlorohydrins and their esters of higher fatty acids present in protein hydrolysates. *Mutat. Res.*, 103, 1982, s. 77 - 81.
- TANNENBAUM, S. R. - WISHNOK, J. S. - HOVIS, J. S. - BISHOP, W. W.: N-nitroso compounds from the reaction of primary amines with nitrite and thiocyanate. *IARC Sci. Publ.*, 19, 1978, s. 155 - 159.
- TOTH, L.: Nitrite reactions during the curing of meat products. *Fleischwirtschaft*, 63, 1983, s. 208 - 211.

TRICKER, A. R. - PERKINS, M. J. - MASSEY, R. C. - McWEENY, D. J.: Some nitrosamino acids in bacon adipose tissue and their contribution to the fatal N-nitroso compound concentration. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 1985, s. 379 - 383.

VELÍŠEK, J.: Organické sloučeniny chloru v potravinářských hydrolyzátech bílkovin. [Doktorská disertace.] Praha 1989 - Vysoká škola chemicko-technologická.

VELÍŠEK, J. - DAVÍDEK, J. - HAJŠLOVÁ, J. - KUBELKA, V. - JANÍČEK, G. - MÁNKOVÁ, B.: Chlorhydrins in protein hydrolysates. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 167, 1978, s. 241 - 244.

VELÍŠEK, J. - DAVÍDEK, J. - KLEIN, S. - KARÁSKOVÁ, M. - VYKOUKOVÁ, I.: The nitrosation products of creatine and creatinine in model systems. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 159, 1975, s. 97 - 102.

VELÍŠEK, J. - DAVÍDEK, J. - KUBELKA, V.: Formation of  $\Delta^{3,5}$ -diene and 3-chloro- $\Delta^5$ -ene analogues of sterols in protein hydrolysates. *J. agric. Food Chem.*, 34, 1986, s. 660 - 662.

VELÍŠEK, J. - DAVÍDEK, J. - KUBELKA, V. - JANÍČEK, G. - SVOBODOVÁ, Z. - ŠIMICOVÁ, Z.: New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. *J. agric. Food Chem.* 28, 1980, s. 1142 - 1144.

VELÍŠEK, J. - DAVÍDEK, T. - DAVÍDEK, J. - VÍDEN, I. - TRŠKA, P.: Some formaldehyde reaction products in non-enzymatic browning reactions. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 188, 1989, s. 426 - 429.

WEBER, N.: Studies on intestinal absorption, distribution and metabolism of  $3\beta$ -chloro( $4\text{-}^{14}\text{C}$ )-cholest-5-ene and  $3\beta$ -( $4\text{-}^{14}\text{C}$ )stigmast-5-ene in mice. *Food Chem. Toxicol.*, 27, 1989, s. 259 - 263.

WESLEY, F. - ROURKE, B. - DARBYSHIRE, O.: The formation of persistent toxic chlorohydrins in foodstuffs by fumigation with ethylene oxide and propylene oxide. *J. Food Sci.*, 30, 1965, s. 1037 - 1040.

WUCHERPFENNIG, K. - CLAUSS, E. - KONJA, G.: Beitrag zur Entstehung des Ethylcarbamats in alkoholischen Getränken auf der Basis der Sauerkirsche Maraska. *Dtsch. Lebensm. Rdsch.*, 83, 1987, s. 344 - 349.

### Antinutritive and toxic compounds arising in foods by reactions of natural constituents with some contaminants

Described are the three most important groups of contaminants arising in foods mainly from the main nutrients, i.e. nitroso compounds from secondary amino compounds (including amino acids), organic chlorine-containing compounds from lipids and ethyl carbamate from the degradation products of proteins and saccharides. The chapters on the individual groups of contaminants comprise toxicological effects of the respective compounds, pathway of their formation, chemistry and possible ways of food detoxication.

D.P.

**AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD CSFR  
ÚSTAV VĚDECKOTECHNICKÝCH  
INFORMACÍ PRO ZEMĚDĚLSTVÍ**

## **Potravinářské vědy**

Řídí redakční rada : ing. Zeno Šimůnek, 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., prof. ing. Mojmír Rychtera, CSc., MUDr.  
Bohumil Turek, CSc., ing. Jaroslav Vígner, CSc.

Vedoucí redaktorka: RNDr. Marcela Braunová

© Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství, Praha

**ROČNÍK 10, PRAHA 1992**

|  |     |
|--|-----|
| Bobek P., Kuniak L., Ginter E.: Hypolipemic effect of extracts of dried and fresh oyster mushroom ( <i>Pleurotus ostreatus</i> ) in the Syrian hamster - Hypolipemický efekt extraktov zo sušenej a čerstvej hlivy ústřicovitej ( <i>Pleurotus ostreatus</i> ) u sýrskeho škrečka . . . . .  | 257 |
| Brandšteterová E., Holečková E., Tekel J.: Stanovenie reziduí substituovaných fenylmočovinových herbicídov v mlieku metódou HPLC - The determination of residues substituted by phenyl-urea herbicides in milk by the HPLC methods . . . . .   | 271 |
| Bubník Z., Kadlec P.: Effect of dextran and invert sugar on sucrose crystal shape - Vliv dextransu a invertního cukru na tvar krystalu sacharosy . . . . .   | 167 |
| Čurda D., Dobiáš J., Žáková P.: Texture of canned apricots - Textura sterilovaných meruňek . . . . .   | 199 |
| Dodok L., Abid Ali M., Halášová G., Poláček I.: Vlastnosti zrna a základné chemické zloženie celozrnej múky cícera - Characteristics of the grain and primary chemical composition of whole grain flour of chickpea . . . . .  | 303 |
| Filip V., Forman L., Štern P., Svoboda Z.: Konzistenční vlastnosti modifikovaných máseľ - Properties of consistency of modified butters . . . . .  | 215 |
| Halamířková A., Hozá I.: Závislost mezi příjmem kuchyňské soli a vnímáním slané chuti - Dependence between the table salt intake and perception of salt taste . . . . .  | 131 |
| Kadlec P.: Food and biochemical research at the Faculty of Food and Biochemical Technology, Institute of Chemical Technology, Prague - Potravinářský a biochemický výzkum na VŠCHT v Praze fakultě potravinářské a biochemické technologie . . . . .   | 163 |
| Koman V., Valla M., Benosman A., Taleb Bendiab S. A.: Identifikácie silíc transformáciami výsledkov ich chromatografických analýz do sústav lineárnych rovníc - Contribution to the identifications of essential oils by the transformations of the results of their chromatographic analyses into the systems of linear equations . . . . . | 31  |
| Kouřimská - Konířová L., Pokorný J., Velíšek J.: Effect of prefrying on sensory characteristics of french fries - Vliv před smažení na vlastnosti smažených bramborových hranolků . . . . .  | 205 |
| Loučka M., Vinclárková M.: Parametric sensibility of industrial sterilization process - Parametrická citlivost průmyslového sterilizačního procesu . . . . .   | 81  |
| Melzoch K., Rychtera M., Hábová V.: Properties and behaviour of immobilized yeast cells employed for ethanol fermentation - Vlastnosti a chování imobilizovaných kvasničných buněk používaných pro ethalonovou fermentaci . . . . .  | 179 |
| Mihulka S., Pexiederová E., Čížková J., Boháčenko I.: Analyticko-prognostický model reprodukce cukrovarnického průmyslu - Analytical-prognostic model reproduction of sugar confectionery industry . . . . .   | 143 |
| Míková K., Komrská P.: Snížení obsahu dusitanů v drůbežích masných výrobcích - The decrease of the contents of nitrites in poultry meat products . . . . .   | 105 |
| Moravcová J., Staněk J., Mílová B., Jarý J.: Stanovení 4-methylimidazolu v kuléru - Determination of 4-methylimidazole in caramel colours . . . . .  | 233 |

|  |     |
|--|-----|
| Pavlíková Š., Březina P., Korbová I., Rauch P.: Hodnocení zrání a senzoričké jakosti sýru s plísni na povrchu - Evaluation of ripening and sensory quality of cheeses with surface mould . . . . .   | 11  |
| Pilková L., Pokorný J., Davídek J.: Vliv kategorových ordinálních stupnic na přenos výsledku senzoričké analýzy - The influence of category ordinal scales on the accuracy of results in the sensory analysis . . . . .  | 41  |
| Píry J., Príbel A., Greif G., Ďurčanská J.: Identifikácia aromatických látok pukov čiernych ríbezlí - Identification of aromatic substances of black currants buds . . . . .   | 113 |
| Pokorný J.: 40th Anniversary of the Faculty of Food and Biochemical Technology in Prague, Czechoslovakia - 40. výročí fakulty potravinářské a biochemické technologie v Praze . . . . .  | 161 |
| Pokorný J., Vierecklová M., Nováková M.: Correlations between the sensory quality of frying oil and fried bread - Vztahy mezi senzoričkou jakostí olejů ke smažení a smaženého pokrmu . . . . .  | 263 |
| Poskočilová H., Mihulka S., Pexiederová E., Čížková J.: Simulace vývoje spotřeby základních potravin a nároků výrobců na vstupní zemědělskou surovinu - Simulation of the development of basic foodstuff consumption and demands of producers for input agricultural raw material . . . . .  | 49  |
| Sajdok J., Moučka Z., Burianová T., Musil P., Káš J.: Charakterizace enzymového spektra celulólitického preparátu z plísně <i>Trichoderma viride</i> - Characterization of the enzyme spectrum of cellulolytic preparation from the mold <i>Trichoderma viride</i> . . . . .   | 97  |
| Schultzová K., Kučerová M., Kovačičová J., Tekeľ J.: Dynamika reziduí močovinných herbicidů v šalvii lékařskéj - Decline of the residues of urea herbicides in garden sage . . . . .   | 123 |
| Schulzová V., Hajšlová J., Holadová K., Roztočil T.: Stanovení reziduí růstového regulátoru paclobutrazolu v rostlinném materiálu - The determination of residues of growth regulator paclobutrazol in plant material . . . . .  | 239 |
| Schulzová V., Hajšlová J., Roztočil T., Voldřich M.: Stanovení obsahu glykoalkaloidů $\alpha$ -solaninu a $\alpha$ -chaconinu v bramborách metodou HPLC - The determination of $\alpha$ -solanine and $\alpha$ -chaconine glycoalkaloides in potato by HPLC method . . . . .   | 281 |
| Strejček F., Čepička J., Pokorný J., Nováková M.: Changes in the sensory bitterness of beer at repeated ingestion - Změny senzoričké hořkosti piva při opakovaném napití . . . . .   | 1   |
| Takácsová M., Šorman L., Dudášová S., Rajniaková A., Hozová B., Slosiarová J.: Zmeny charakteristických vlastností lipidov vzoriek konzervovaných kombináciou termosterilizácie a ionizujúceho žiarenia - Changes in characteristic properties of lipid samples preserved by combination of thermosterilization and ionizing radiation . . . . . | 293 |
| Velíšek J., Davídek T., Pudil F., Davídek J., Ledahudcová K., Doležal M.: Nové lipidy v potravinářských hydrolyzátech bílkovin - New lipids in food protein hydrolysates . . . . .   | 225 |

|   |     |
|---|-----|
| Voldřich M., Ondroušek S., Dobiáš J.: Steroidní glykoalkaloidy v čerstvých a konzervovaných rajčatech - Steroid glykoalkaloids in fresh and processed tomatoes . . . . .      | 23  |
| Voldřich M., Dobiáš J., Slavíčková A., Caudrová J.: Determination of molecular weight of pectin preparations - Stanovení molekulové hmotnosti pektinových preparátů . . . . . | 189 |

#### KRÁRKÁ SDĚLENÍ - PRELIMINARY REPORT

|   |     |
|---|-----|
| Koman V.: Overenie možnosti numerického určovania hodnot dilatácie a tuhých podielov v triacylglyceroloch - Testing the possibility of numeric determination of dilatation values and solid proportions of triacylglycerols . . . . . | 309 |
|---|-----|

#### PŘEHLEDY - SURVEY

|  |     |
|--|-----|
| Kopecký A.: Zinek ve výživě člověka - Zink in human nutrition . . . . .  | 151 |
| Velíšek J., Pokorný J.: Antinutriční a toxické látky vznikající v potravinách reakcemi základních živin - Antinutritional and toxic substances produced in foodstuffs by reactions of main nutrients . . . . .   | 59  |
| Velíšek J.: Antinutriční a toxické látky vznikající v potravinách reakcemi přirozených složek s exogenními cizorodými látkami - Antinutritive and toxic compounds arising in foods by reactions of natural constituents with some contaminants . . . . . | 317 |

#### AKTUALITY - TOPICAL

|  |     |
|--|-----|
| Hajšlová J.: Aktuální pohledy na některé rizikové faktory výživy - Topical views on some risk factors of nutrition . . . . . | 251 |
|--|-----|

#### INFORMACE - INFORMATION

|  |     |
|--|-----|
| Káš J.: Collaboration with the City College of the City University of New York (CCNY) - Spolupráce s City Univerzitou (City College) v New Yorku . . . . . | 255 |
|--|-----|

#### Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA

|   |     |
|---|-----|
| Voldřich M.: EURO FOOD CHEM VI . . . . .  | 22  |
| Fiedlerová V., Holasová M.: XXIII. symposium O nových směrech výroby a hodnocení potravin . . . . . | 157 |

#### RECENZE

|   |     |
|---|-----|
| Dostálová J.: A. L. Branen, P. M. Davidson, L. Salminen (Eds.) - Food additives               | 130 |
| Pokorný J.: D. R. Burgard, J. T. Kuznicki - Chemometrics: Chemical and sensory data . . . . . | 121 |

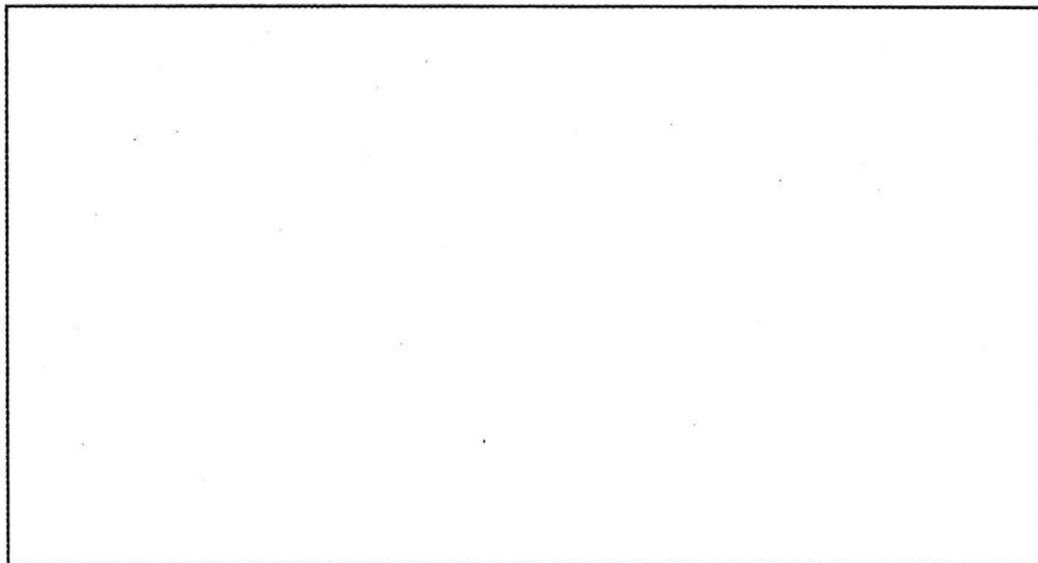
## INSTITUTE OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL INFORMATION FOR AGRICULTURE

**Slezská 7, CS 120 56 Praha 2, ČSFR, FAX.: (004222) 25 70 90**

In this institute scientific journals dealing with the problems of agriculture and related sciences are published on behalf of the Academy of Agricultural Sciences of the CSFR. The periodicals are published in the Czech or Slovak languages with summaries in English or in English with summaries in Czech or Slovak, except *Scientia agriculturae boemoslovaca*, which is in the English language only.

Subscription to these journals be sent to the above-mentioned address.

| Periodical   | Number of       |       |
|--|-----------------|-------|
|  | issues per year | pages |
| Rostlinná výroba (Plant Production)                | 12              | 96    |
| Veterinární medicína (Veterinary Medicine)         | 12              | 64    |
| Živočišná výroba (Animal Production)               | 12              | 96    |
| Zemědělská ekonomika (Agricultural Economics)      | 6               | 64    |
| Lesnictví (Forestry)                               | 12              | 96    |
| Zemědělská technika (Agricultural Engineering)     | 4               | 96    |
| Ochrana rostlin (Plant Protection)                 | 4               | 80    |
| Genetika a šlechtění (Genetics and Plant Breeding) | 4               | 96    |
| Zahradnictví (Horticulture)                        | 4               | 80    |
| Potravinářské vědy (Food Sciences)                 | 6               | 80    |



---

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

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