

ÚSTAV ZEMĚDĚLSKÝCH A POTRAVINÁŘSKÝCH
INFORMACÍ

POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY

FOOD SCIENCES

3

ČÍSLO 12
ROK 1994
ISSN 0862-8653

ČESKÁ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD
SLOVENSKÁ AKADEMIA PŮDOHOSPODÁRSKÝCH VIED

POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY

FOOD SCIENCES

This journal is covered by Agrindex of FAO (AGRIS database), Food Science and Technology Abstracts, Dairy Science Abstracts, Chemical Abstracts, WLAS, TOXILINE PLUS and Czech Agricultural Bibliography.

REDAKČNÍ RADA — EDITORIAL BOARD

Předseda — Head of the Editorial Board

Ing. Zeno Šimůnek, CSc.

Členové redakční rady — Members of the Editorial Board

ing. Miloslav Adam, CSc., ing. Luisa Benešová, prof. ing. Dušan Čurda, CSc., prof. ing. Jiří Dáviděk, DrSc., ing. Jiřina Houšová, CSc., prof. ing. Ivo Ingr, DrSc., ing. Milan Kováč, CSc., prof. ing. Jan Pokorný, DrSc., prof. ing. Alexander Príbela, DrSc., prof. ing. Mojmír Rychtera, CSc., ing. Olga Štiková, CSc., MUDr. Bohumil Turek, CSc.

Vedoucí redaktorka — Editor-in-chief

RNDr. Marcela Braunová

© Institute of Agricultural and Food Information, Prague 1994

Contact address: Slezská 7, 120 56 Prague 2, Czech Republic,
tel. 02/251 098; fax 02/257 090

Potr. Vědy, 12, 1994 (1): 165-240

ACCURACY IN THE SENSORY PROFILING OF CHEESE*

Jan POKORNÝ, Lenka KALINOVÁ

*Institute of Chemical Technology – Department of Food Chemistry and Analysis,
Technická 5, CZ-166 28 Praha 6, Czech Republic*

The sensory profile of Roquefort-type blue cheese consisted of flavour, appearance, and texture descriptors. Intensities were determined using unstructured graphical scales. The reproducibility of a group of trained assessors depended on the particular sensory attribute and on the degree of maturation. No substantial and systematic differences were observed among standard deviations in the determination of appearance, texture, and flavour, respectively. The accuracy of experts in methodology did not significantly differ from that of commodity experts, trained on cheese evaluation.

blue cheese; texture; sensory profiles; experience of assessors

Cheese products belong to foodstuffs in which the sensory value plays an extremely important role. The sensory evaluation of cheese presents a well developed area of sensory quality assessment (Bodyfelt et al., 1988). The sensory profile usually includes the appearance, the flavour, and the texture. McEwans et al. (1989) proposed such a sensory profile for the quality assessment of Cheddar cheese, and Bertuccioli (1990) for Provolone cheese. The sensory profile for Camembert type cheese involved only flavour characteristics (Pavlíková et al., 1992), but used unstructured graphical scales, which we find the most useful scales for the sensory evaluation. On the contrary, Kfoury et al. (1989) studied only the textural characteristics of Camembert and saint-pauline cheeses. Other researchers concentrated their attention on textural characteristics as well because of their importance, for instance in the evaluation of imitated mozzarella

* The research was supported by the grant 3 101/93 0625 of the Grant Agency of the Czech Republic.

cheese (Yang, Taranto, 1982) and Brie cheese (Molander et al., 1990).

The reproducibility of sensory analysis is an important characteristic, indicating the number of replications necessary to determine the respective sensory attribute with sufficient accuracy. Sherman (1977) discussed the reliability of the sensory analysis in case of some textural characteristics, however, the published systematic evaluation of reproducibility is very scarce. If category ordinal scales are used, the difference should not exceed one point of the scale. In case of unstructured graphical scales, the standard deviation of means should not be greater than 15 % of the scale (Castino, 1983; Ledahudec et al., 1992).

In previous experiments (Houška et al., 1991), we compared the sensory texture of blue cheese with instrumental hardness of the same sample. In this paper, we compare the reproducibility of the evaluation of sensory characteristics with those of appearance and flavour characteristics.

MATERIAL AND METHODS

Samples of cheese Niva – a Roquefort-type blue cheese (ČSN, 1965) – were collected after one, three, five, and seven weeks of maturation, respectively. In six experimental series, the total of 42 samples were analyzed.

The sensory analysis was carried out in a special test room (ISO, 1988) under conditions required by the respective international standard (ISO, 1985). Two groups of assessors (judges) participated in the analyses: A – A panel of selected trained assessors (ISO, 1989), trained in a course of 60 lessons and experienced during six months of sensory profiling (a session per working day), but without experience in blue cheese profiling; B – A panel of commodity experts, who had an experience of several years with tasting blue cheese, but had no experience with the sensory profiling and the use of graphical scales.

The sensory profile (ISO, 1985a) consisted of descriptors shown in Table I. Unstructured graphical scales (ISO, 1987) were straight lines 145 mm long, oriented by verbal description of their end points. The results are expressed in mm of the scale.

The software Statgraphics was used for the statistical evaluation of results. The reproducibility was determined after the standard procedure (ISO, 1981). The standard deviation is that of a mean of 12 results.

RESULTS AND DISCUSSION

Average results of sensory analyses and the respective reproducibilities are summarized in Table I. The reproducibilities of characteristics concerning the appearance were, surprisingly, of the same order as those of texture and flavour in spite of their obviously easier determination. However, it should be taken into account, that they were, essentially, of hedonic character, where the results are influenced by emotional factors and the previous emotive experience of the assessor. Textural characteristics had similar reproducibilities. The reliabilities of some characteristics of cheeses were discussed by Sherman (1977). Among flavour characteristics, the saltiness could be evaluated, as expected, with the best accuracy. The reproducibility

I. Mean values of intensities, standard deviations and reproducibilities of the whole set of sensory profiles

Group of attributes	Sensory descriptor	Average value of the intensity	Standard deviation	Reproducibility
Appearance	overall acceptability	53.5	96.5	13.3
	area covered by mould	41.3	3.9	25.1
	uniformity of mould distribution	33.8	4.4	14.4
	surface irregularities	57.3	5.6	10.2
	colour on the cut	24.7	4.4	20.7
Texture	hardness, firmness	50.4	6.7	15.1
	grittiness	49.1	7.1	15.5
	tackiness	42.6	7.9	21.2
Flavour	overall quality	54.5	6.9	13.7
	degree of maturation	31.8	3.9	12.4
	quarg flavour	53.7	6.8	14.5
	aromatic	49.3	6.0	14.0
	sharp	38.2	6.0	21.7
	salty	64.2	5.5	8.7
	bitter	34.9	9.6	28.2

II. Effect of cheese maturation on the repeatability of sensory profiling

Descriptor of the sensory profile	Maturation time [weeks]	Average value [mm]	Standard deviation [mm]	Reproducibility [%]
Overall appearance	1	42.5	23.5	55.4
	3	53.7	13.6	26.9
	5	60.1	13.1	23.1
	7	57.8	13.4	24.5
Area covered by mould	1	0.6	1.0	173.3
	3	42.2	10.9	28.2
	5	56.7	12.0	22.0
	7	65.5	13.9	22.2
Uniformness of mould distribution	1	0.2	0.3	25.0
	3	40.0	14.4	43.8
	5	48.2	15.6	33.9
	7	46.7	13.2	37.9
Geometrical irregularities	1	56.1	15.3	30.0
	3	54.8	12.9	24.5
	5	58.5	12.0	20.4
	7	59.6	15.1	25.3
Colour on the cut	1	9.8	7.0	71.1
	3	22.0	10.4	48.5
	5	32.1	10.6	36.7
	7	34.7	15.6	46.0
Hardness, firmness	1	68.1	17.1	25.9
	3	57.3	16.5	31.7
	5	43.3	13.9	35.0
	7	32.8	18.3	55.1
Grittiness	1	58.4	17.4	31.1
	3	53.9	14.8	30.0
	5	49.4	14.3	40.6
	7	34.8	17.5	39.0
Tackiness	1	20.4	19.3	76.7
	3	34.9	19.0	60.3
	5	55.2	17.2	33.0
	7	59.8	20.9	38.0

Table II continue

Descriptor of the sensory profile	Maturation time [weeks]	Average value [mm]	Standard deviation [mm]	Reproducibility [%]
Overall flavour quality	1	37.1	20.1	53.9
	3	51.3	16.6	32.2
	5	65.8	14.8	23.4
	7	63.7	15.6	24.7
Maturation degree	1	7.3	5.6	36.1
	3	30.5	10.9	36.1
	5	40.9	9.1	22.6
	7	48.3	12.9	26.8
Quarg flavour	1	74.7	14.5	19.9
	3	58.1	16.5	28.5
	5	45.7	19.0	44.2
	7	36.6	16.8	49.4
Aromatic flavour	1	23.0	13.2	55.6
	3	41.3	14.0	32.4
	5	64.3	14.6	23.7
	7	68.5	16.9	25.4
Sharp flavour	1	25.4	17.6	70.8
	3	35.0	22.6	64.6
	5	42.4	17.5	42.3
	7	50.1	17.1	35.1
Acid flavour	1	31.2	21.5	70.8
	3	34.3	24.1	66.4
	5	34.0	20.8	62.5
	7	34.0	19.9	59.0
Salty flavour	1	69.7	15.7	23.3
	3	60.1	15.4	26.7
	5	65.1	10.2	16.9
	7	61.7	11.8	19.5
Bitter flavour	1	21.1	15.0	74.4
	3	38.2	27.8	72.2
	5	41.4	23.3	56.5
	7	39.0	27.6	73.7

of bitterness was not good as bitterness is determined with the greatest difficulty (Meilgaard et al., 1987), due to the anatomical localization of bitter taste receptors. Surprisingly, the acidity, which is much more easily evaluated, was determined with the same accuracy as the bitterness. Assessors probably evaluated the degree of acidity not absolutely but hedonically, comparing it with the ideal acidity of blue cheese.

The degree of cheese maturation affected the reproducibility at least in some characteristics (Table II). In the case of the overall flavour quality, and in the case of the sharp flavour, the reproducibilities improved during the maturation. On the contrary, in the case of quarg (curdy) flavour and of the hardness (firmness), it deteriorated during the maturation. In these two in-

III. Evaluation of mature cheese samples by commodity experts

Groupe of descriptors	Descriptor of the sensory profile	Average value [mm]	Standard deviation [mm]	Reproducibility [%]
Appearance	overall acceptability	50.2	14.7	33.7
	area covered by mould	53.7	11.4	24.3
	uniformness of mould distribution	52.4	11.8	25.9
	geometrical irregularities	44.2	15.4	34.4
	colour on the cut	30.4	12.6	42.7
Texture	hardness, firmness	28.5	12.3	46.7
	grittiness	33.9	12.9	41.9
	tackiness	65.4	12.9	20.5
Flavour	overall acceptance	48.2	13.3	33.4
	degree of maturation	65.7	12.8	24.9
	quarg flavour	49.7	14.6	34.2
	aromatic flavour	69.4	14.5	21.0
	sharp flavour	64.4	15.4	28.2
	acid flavour	58.5	12.5	24.5
	bitter flavour	58.7	17.3	34.6

stances, the absolute standard deviation remained approximately the same, so that the deteriorating reproducibility was due to the decreasing absolute ratings. Similar arguments are valid for the overall quality, and the sharp flavour, which increased during the maturation. The texture depends very much on the maturation degree (Lawrence et al., 1987). In other cases, changes of the absolute ratings were not pronounced during the maturation, and thus, there were no substantial differences in reproducibilities.

Commodity experts evaluated only mature cheeses. Their results are given in Table III, which may be compared with the data on mature cheeses (after seven weeks of maturation) in Table II. In some characteristics, commodity experts were better than experts in methodics, in other characteristics, the performances were better in the latter group. Therefore, the difference between the two panels was statistically insignificant ($P = 0.95$).

References

- BERTUCCIOLI, M.: L'analisi sensoriale nella valutazione della qualità dei prodotti caseari. *Latte*, 15, 1990: 736-741.
- BODYFELT, F. W. – TOBIAS, L. – TROUT, G. M.: The sensory evaluation of dairy products. New York, Van Nostrand Reinhold, 1988.
- CASTINO, M.: La valutazione organolettica dei vini con una scala non strutturata. *Ann. Ist. Sper. Enol. Asti*, 14, 1983: 287-312.
- HOUŠKA, M. – JESCHKE, J. – ŠABATA, D. – POKORNÝ, J.: Vliv mechanické pevnosti a textury sýra Niva. *Potrav. Vědy*, 9, 1991: 187-195.
- KFOURY, M. – MPAGANA, M. – HARDY, J.: Influence de l'affinage sur les propriétés rhéologiques du camembert et du saint-pauline. *Lait*, 69, 1989: 137-149.
- LAWRENCE, R. C. – CREAMER, L. K. – GILLES, J.: Texture development during cheese ripening. *J. Dairy Sci.*, 70, 1987: 1748-1760.
- LEDAHUDEC, J. – PILKOVÁ, L. – POKORNÝ, J.: Comparison of structured and unstructured graphical scales for the evaluation of sensory quality. *Nahrung*, 36, 1992: 96-98.
- McEWAN, J. A. – MOORE, J. D. – COLWILL, J. S.: The sensory characteristics of Cheddar cheese and their relationship with acceptability. *J. Soc. Dairy Technol.*, 42, 1989: 112-117.
- MEILGAARD, M. – CIVILLE, G. V. – CARR, B. T.: Sensory Evaluation Techniques. Boca Raton, CRC Press 1987: 14.

MOLANDER, E. – KRISTIANSEN, K. R. – WERNER, H.: Instrumental and sensoric measurement of Brie texture. *Milchwissensch.*, 45, 1990: 589-593.

PAVLÍKOVÁ, Š. – BŘEZINA, P. – KORBOVÁ, I. – RAUCH, P.: Hodnocení zrání a senzorické jakosti sýru s plísní na povrchu. *Potrav. Vědy*, 10, 1992: 11-21.

SHERMAN, P.: How reliable are the sensory evaluations of some textural characteristics? *J. Texture Stud.*, 7, 1977: 465 - 467.

YANG, C. S. T. – TARANTO, M. V.: Textural properties of mozzarella cheese analogues manufactured from soybeans. *J. Food Sci.*, 47, 1982: 906-910.

ČSN 57 1211: Sýry s plísní uvnitř hmoty. 1983.

ISO 4121: Sensory analysis – Evaluation of food products by methods using scales. International Organization for Standardization, Geneva 1987.

ISO 5725: Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility by inter-laboratory tests. International Organization for Standardization, Geneva 1981.

ISO 6658: Sensory analysis – Methodology – General guidance. International Organization for Standardization, Geneva 1985.

ISO 6564: Sensory analysis – Flavour profile. International Organization for Standardization, Geneva 1985a.

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

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

Received for publication February 8, 1994

J. Pokorný, L. Kalinová (Ústav chemie a analýzy potravin – Vysoká škola chemicko-technologická, Praha)

Přesnost stanovení senzorického profilu sýra

Změny senzorického profilu sýra s plísní v těstě Niva (patřící k sýrům typu Roquefort) byly stanoveny během zrání v intervalech jeden, tři, pět a osm týdnů. Senzorický profil sestával z těchto deskriptorů: 1. vzhled (vzhled celkově, porost plísně, rovnoměrnost porostu, nepravidelnosti porostu, barva na řezu), 2. textura (tvrdost, drobitost, mazlavost) a 3. chuť (tvarohovitá, aromatická, ostrá, kyselá, slaná a hořká). Intenzita jednotlivých deskriptorů byla stanovena s použitím nestrukturovaných grafických stupnic, představovaných úsečkami 145 mm dlouhými, orientovanými slovním popisem krajních bodů. Průměr, směrodatná odchylka

a reprodukovatelnost byly stanoveny standardním postupem podle mezinárodní normy. Vlastní sensorické stanovení rovněž probíhalo za podmínek požadovaných mezinárodními normami. Bylo analyzováno celkem 42 vzorků sýra a reprodukovatelnost byla stanovena skupinou školených hodnotitelů pro každou sledovanou dobu zrání. Reprodukovanost hodnocení byla dána zkoumaným deskriptorem a dobou zrání sýra. Proti očekávání nebyly reprodukovatelnosti deskriptorů vzhledu lepší než ostatních deskriptorů. Bylo to způsobeno pravděpodobně tím, že spíše než o absolutní intenzitní hodnoty šlo o hedonické stanovení přijatelnosti u všech vzhledových deskriptorů. Řádově stejné hodnoty byly zjištěny také u deskriptorů texturních a chuťových. U některých deskriptorů se reprodukovatelnost během zrání zlepšovala, u jiných zhoršovala. Ve všech případech se však směrodatné odchylky znatelně neměnily, takže rozdíly v reprodukovatelnosti byly dány hlavně rozdíly průměrných absolutních intenzit. U zralých sýrů hodnotily profily obě poroty hodnotitelů. Metodictí experti (se zkušenostmi v metodách sensorického hodnocení, ale bez speciálních zkušeností s hodnocením sýra Niva) se v přesnosti hodnocení významně nelišili od komoditních expertů (zkušených v hodnocení sýrů, včetně sýra Niva, ale bez zkušeností ve stanovování sensorických profilů).

sýr s plísní v těstě; sensorický profil; textura; zkušenost hodnotitelů

Výzkum byl podporován grantem č. 101/93/0625 Grantové agentury ČR.



ADEKO a. s. Vám nabízí

- ❑ **FINANČNÍ LEASING**
- ❑ **ZPROSTŘEDKOVATELSKOU OBCHODNÍ ČINNOST**
- ❑ **PORADENSTVÍ V OBLASTI PODNIKÁNÍ, FINANCOVÁNÍ A ORGANIZACE**

ADEKO a. s.

Slezská 7

120 56 Praha 2

tel.: 258 372 fax: 252 321

ELIMINÁCIA POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHĽOVODÍKOV Z KVAPALNÉHO ÚDIACEHO PREPARÁTU

Peter ŠIMKO¹, Peter ŠIMON², Viera KHUNOVÁ³, Božena BRUNCKOVÁ¹

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

Do kvapalného údiaceho preparátu UTP-1 bolo pridané šesť rôznych zlúčenín polycyklických aromatických uhľovodíkov o celkovej koncentrácii 91,05 µg/kg a preparát bol následne naplnený do polyetylénových fliaš. Zmeny v koncentrácii jednotlivých zlúčenín boli sledované metódou HPLC počas 164hodinového skladovania. V priebehu tejto doby došlo k tak rapidnému poklesu koncentrácie PAU následkom ich sorpcie do obalového materiálu, že na konci experimentu neboli zistené sledované zlúčeniny v kvapalnom údiacom preparáte. Na základe predpokladu, že krokom limitujúcim rýchlosť sorpcie je difúzia v kvapalnom prostredí, bola navrhnutá kinetická rovnica sorpcie a pre jednotlivé zlúčeniny vypočítané difúzne koeficienty.

kvapalný údiaci preparát; polycyklické aromatické uhľovodíky; sorpcia; polyetylénový obalový materiál

Existencia polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) v potravinách a potravinárskych aditívach sa stala jedným z vážnych problémov kontaminácie potravinového reťazca. Vzhľadom na vysokú karcinogénnu aktivitu je ich prítomnosť a množstvo kontrolované v určitých potravinárskych aditívach i hotových potravinárskych produktoch (Silvester, 1980; Fritz, Soós, 1981; Stijve, Hischenhuber, 1987; Menichini et al., 1991). V tejto súvislosti je špeciálne kladený dôraz na údené a grilované mäsové výrobky, ako aj potraviny priamo sušené spalínami fosílnych palív, pretože práve v nich boli stanovené najvyššie množstvá PAU (Binne-mann, 1979; Fretheim, 1983; Lawrence, Weber, 1984; Speer et al., 1990; Šimko et al., 1991).

Použitie kvapalných údiacich preparátov (KUP) v údenárskej technológii prinieslo celý rad výhod v porovnaní s tradičnými metódami údenia, pričom hlavnou prednosťou je možnosť relatívne jednoduchej kontroly prívodu

PAU do mäsových výrobkov. Navyiac, použitie KUP v procese výroby údenárskych výrobkov znižuje obsah PAU o dva rády oproti výrobkom údených tradičnými spôsobmi (Šimko et al., 1992).

Keďže už bola dokázaná možnosť znižovania PAU v KUP ich sorpciou na obalový materiál (Šimko, Bruncková, 1993), cieľom tejto práce bolo odvodiť rýchlostnú rovnicu sorbie PAU do polyetylénového obalu a vypočítať difúzne koeficienty jednotlivých zlúčenín, čo by umožnilo za definovaných podmienok v prípade nadlimitných koncentrácií PAU stanoviť dobu skladovania KUP v polyetylénových obalových materiáloch, ktorá je nevyhnutná na zníženie koncentrácie PAU na úroveň vyhovujúcu hygienicko-toxikologickým predpisom vzťahujúcim sa na túto aditívnu látku.

MATERIÁL A METÓDY

Kvapalný údiaci preparát UTP-1 bol získaný od výrobcu (Slovenské lúčobné závody, š. p. Hnúšťa) v sklenených kontajneroch. Obalový materiál použitý na sorpciu PAU bol zhotovený z vysokotlaka polyetylénovej fólie, typ Bralen FB2-17 (Slovnaft Bratislava), z ktorej boli zhotovené fľaše (PEF) o objeme 0,2 l.

Polycyklické aromatické uhľovodíky

Keďže najvýraznejšie karcinogénne účinky na živý organizmus majú vo všeobecnosti zlúčeniny so štyrmi, resp. piatimi benzénovými jadrami v molekule, pre uskutočnenie experimentu boli zvolené nasledujúce zlúčeniny: pyrén (Py), benzo(a)anthracén (BaA), diabenzo(a,c)anthracén (DB(a,c)A), benzo(e)pyrén (BeP), benzo(a)pyrén (BaP) a dibenzo(a,h)anthracén (DB(a,h)A).

Roztok PAU bol pripravený ich rozpustením v rektifikovanom metanole o celkovej koncentrácii PAU 6 mg/l.

Experiment

Po stanovení koncentrácie prirodzene sa vyskytujúcich PAU bol ku KUP pridaný zmesný štandard PAU o celkovej koncentrácii 104 µg/kg. Aby bolo možné vylúčiť možnú sekundárnu kontamináciu z obalového materiálu, bola pred započatím experimentu uskutočnená aj analýza obalového materiálu na

prítomnosť PAU. Okamžite po pridaní zmesného štandardu bol KUP analyzovaný na prítomnosť PAU. Potom bol KUP plnený do PEF a skladovaný v laboratóriu pri teplote 23 až 25 °C. Počas tejto doby boli PAU stanovené v nasledujúcich časových intervaloch: 27, 68, 92, 98, 116, 122,5, 141, 145,5 a 164 hodín. Po skončení experimentu bol analýze na prítomnosť PAU podrobený opäť aj použitý obalový materiál.

Príprava vzorky

Zo vzorky bolo odobraté 100 g a prenesené do oddelovacieho lievika. Obsah lievika bol po pridaní 100 ml 20% roztoku KOH intenzívne pretrepávaný počas 2 minút. Potom bolo do lievika pridané 50 ml hexánu a obsah bol opäť pretrepávaný počas 2 minút. Po oddelení vrstiev bola spodná vrstva postupne extrahovaná ešte 2x 50 ml hexánu. Spojené hexánové extrakty boli potom premyté 100 ml vody, vysušené prepustením cez vrstvu bezvodného Na_2SO_4 a odparené do sucha na rotačnej vákuovej odparke. Odparok bol rozpustený v metanole a doplnený na definovaný objem v rozmedzí 1 až 2,5 ml.

PEF boli rozrezané na časti o rozmeroch 1 x 1 cm, ktoré boli následne vložené do Erlenmayerovej banky. Po pridaní 100 ml hexánu bola uzavretá banka vložená do trepačky na dobu 60 minút a potom na 20 minút do ultrazvukovej vane. Po oddelení mechanických častí bol hexánový extrakt rovnako odparený do sucha a odparok rozpustený v metanole.

Podmienky HPLC

HPLC analýzy boli uskutočnené za nasledujúcich experimentálnych podmienok:

- kolóna 30 cm dlhá, s vnútorným priemerom 3 mm, plnená stacionárnou fázou Separon SGX C_{18} o zrnitosti 5 μm (výrobca Tessek, Praha); mobilná fáza acetonitril / voda v objemovom pomere 3 : 1 s prietokom 1,15 ml/min; vysokotlakové čerpadlo HPP 4001 (Laboratorní přístroje, Praha);
- slučkový dávkovač PK-1 (Vývojové dílny ČSAV, Praha);
- fluorescenčný detektor Perkin-Elmer, typ LS-2B;
- excitačná vlnová dĺžka 310 nm;
- emisná vlnová dĺžka 410 nm.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pretože úprava vzorky pre HPLC analýzy si vyžadovala niekoľko preparačných krokov, bolo nevyhnutné stanoviť samotnú výťažnosť metódy. Výťažnosť metódy bola stanovená na základe prídavku známeho množstva PAU (102 µg/kg) a BaP (1 µg/kg). V oboch prípadoch sa výťažnosť pohybovala v rozmedzí 79 až 87 % s maximálnou smerodajnou odchýlkou 2,5 %.

Ako vyplýva z tab. I (riadky A), po pridaní PAU do KUP by táto aditívna látka nemohla byť použitá v potravinárskom priemysle, nakoľko nespĺňala všeobecne záväzné hygienicko-toxikologické predpisy z hľadiska obsahu BaP, pretože maximálne prípustná koncentrácia pre túto zlúčeninu je podľa názoru Expertnej skupiny pre aditívne látky FAO/WHO 10 µg/kg. Ako je však z tab. I zrejmé, po naplnení KUP a PEF sa okamžite začala koncentrácia PAU znižovať v dôsledku ich sorpcie na obalový materiál.

Keďže KUP v PEF nebola miešaná, možno predpokladať, že krokom limitujúcim rýchlosť úbytku PAU v KUP je difúzia do obalu. Pretože PEF mali valcovitý tvar, vychádzali sme zo vzťahu odvodeného pre difúziu v nekonečnom valci (Crank, 1976):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2 \cdot \alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 \cdot t) \quad [1]$$

kde: M_t – množstvo difundujúcej látky, ktorá opustila valec v dôsledku difúzie v čase t

M_∞ – odpovedajúca veličina pre nekonečný čas

D – difúzny koeficient

α – polomer valca

α_n – korene rovnice

$$J_0(\alpha \cdot \alpha_n) = 0 \quad [2]$$

kde: J_0 – Besselova funkcia prvého druhu nulového poriadku

I. Zmeny koncentrácie [$\mu\text{g/kg}$] jednotlivých zlúčenín PAU počas experimentu (A – experimentálne namerané hodnoty; B – hodnoty vypočítané pomocou rovnice [3] – Changes in the concentrations [$\mu\text{g/kg}$] of particular PAH compounds during the experiment (A – experimentally recorded values; B – values calculated by equation [3])

Zlúčenina ¹		Doba skladovania ² [h]										σ
		0	27	68	92	98	116	121,5	141	145,5	164	
Py	A	14,75	2,45	0,65	0,58	0,50	0,50	0,29	0,29	0,25	0,00	0,33
	B	14,72	2,70	0,36	0,11	0,08	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00	
BaA	A	26,75	8,23	3,40	1,54	1,79	1,43	1,03	0,99	0,75	0,00	0,47
	B	26,53	9,12	3,09	1,64	1,41	0,88	0,74	0,46	0,41	0,24	
DB (a,c)A	A	17,80	3,55	0,78	0,67	0,47	0,43	0,25	0,16	0,13	0,00	0,25
	B	17,76	3,80	0,64	0,23	0,17	0,08	0,06	0,03	0,02	0,01	
BeP	A	10,95	3,25	0,63	0,42	0,30	0,30	0,13	0,08	0,07	0,00	0,09
	B	10,96	3,16	0,82	0,38	0,31	0,17	0,14	0,08	0,07	0,04	
BaP	A	10,15	2,25	0,44	0,32	0,26	0,21	0,16	0,08	0,07	0,00	0,10
	B	10,13	2,34	0,44	0,17	0,13	0,06	0,05	0,02	0,02	0,01	
DB(a,h)A	A	10,65	2,20	0,43	0,31	0,24	0,23	0,10	0,06	0,06	0,00	0,10
	B	10,64	2,29	0,39	0,14	0,11	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01	
Suma PAU	A	91,05	21,9	6,33	3,83	3,54	3,11	1,96	1,67	1,32	0,00	1,43
	B	90,65	24,0	5,56	2,37	1,91	1,01	0,80	0,41	0,35	0,18	

Py = pyrén – Pyrene; BaA = benzo(a)anthracén – Benzo(a)anthracene; DB(a,c)A = dibenzo(a,c)anthracén – Dibenzo(a,c)-anthracene; BeP = benzo(e)pyrén – Benzo(e)pyrene; BaP = benzo(a)pyrén – Benzo(a)pyrene; DB(a,h)A = dibenzo(a,h)anthracén – Dibenzo(a,h)anthracene

¹ compound; ² storage time

V experimentoch sme nemerali množstvo látky, ktoré opustilo valec, ale množstvo, ktoré vo valci zostalo, t.j. veličinu $(M_{\infty} - M_t) / M_{\infty}$. Úpravou rovnice [1] a prepočtom množstva na koncentráciu je možné získať rovnicu v tvare

$$c_r = c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \cdot \alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 \cdot t) \quad [3]$$

kde: c_0 a c_r – koncentrácie v časoch $t = 0$ a t

Difúzne koeficienty (tab. II) boli vypočítané nelineárnou metódou najmenších štvorcov odchýliek medzi experimentálnymi hodnotami koncentrácie PAU a hodnotami vypočítanými pomocou rovnice [3] (tab. I – riadky

II. Hodnoty difúzných koeficientov PAU vypočítaných pomocou rovnice [3] pre daný systém –
The values of diffusion coefficients for PAH calculated by equation [3] for the given system

Zlúčenina ¹	Hodnota difúzneho koeficientu ² $D \times 10^2 \text{ [m}^2/\text{h]}$	Zlúčenina	Hodnota difúzneho koeficientu $D \times 10^2 \text{ [m}^2/\text{h]}$
Py	8,7	BaP	7,2
BaA	4,6	DB(a,h)A	7,6
DB(a,c)A	7,7	Suma PAU	6,3
BeP	5,8		

¹compound; ²value of diffusion coefficient

B). Minimalizácia bola vykonaná simplexovou metódou (Nelder, Mead, 1965). Vo výpočtoch bolo zohľadnených prvých 20 členov rovnice [3]. Hodnoty α_n boli odčítané z tabuliek (Abramowitz, Stegun, 1964). Minimalizované parametre boli c_0 a D . Parameter c_0 bol minimalizovaný, pretože chyba stanovenia tejto veličiny je vo všeobecnosti v stopovej analýze relatívne veľká a mohla by zatážiť veľkou chybou všetky ostatné vypočítané hodnoty koncentrácie.

Vhodnosť rovnice pre študovaný systém je možno posúdiť porovnaním smerodajných odchýliek (σ) experimentálne nameraných hodnôt vypočíta-

ných pomocou rovnice [3] pre tie isté časové údaje. Minimálne hodnoty σ (získané pomocou vzťahu [4] – tab. I) potvrdzujú správny tvar kinetickej rovnice, pomocou ktorej je možné vypočítať momentálnu koncentráciu PAU v ktoromkoľvek časovom okamihu daného experimentu:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}} \quad [4]$$

Numerickým riešením rovnice [3] pre známu hodnotu difúzneho koeficienta a danú počiatočnú koncentráciu c_0 možno zase vypočítať čas, za ktorý koncentrácia PAU klesne na požadovanú hodnotu c_r . Tento postup možno použiť na výpočet doby nevyhnutnej na interakciu KUP s obalovým materiálom s cieľom zníženia koncentrácie PAU na požadovanú úroveň. Tak na príklad dosadením do rovnice [3] pre $c_r = 9,90 \mu\text{g BaP/kg KUP}$ (t.j. koncentráciu BaP, ktorá by už vyhovovala hygienickým predpisom Komisie

III. Celkové množstvá PAU, stanovené v KUP a PEF počas experimentu – Total amounts of PAH determined in LSP and PE bottles during the experiment

Doba trvania experimentu ¹ [h]	Celkové množstvo ² PAU [ng]	
	KUP	PEF
0	1274,7	***
27	295,3	881,1
68	88,6	1067,4
92	53,6	1055,7
98	49,6	1114,8
116	43,5	1095,7
121,5	27,4	1122,6
141	23,3	1138,8
145,5	18,5	1163,8
164	***	1187,3

***namerané koncentrácie sú pod medzou stanovenia metódy – recorded concentrations are below the limit of the method of determination

¹duration of experiment; ²total amount

pre aditívne látky FAO/WHO) je možné zistiť, že doba interakcie potrebná na zníženie obsahu BaP je približne 51 minút.

V tab. III sa nachádzajú sumarizované hodnoty množstiev PAU, zistené v KUP a PEF. Ako z tejto tabuľky vyplýva, postupné znižovanie koncentrácie PAU v KUP bolo skutočne spôsobené ich sorpciou na steny obalového materiálu, v ktorom boli aj následne tieto zlúčeniny stanovené.

Na základe získaných výsledkov je možné záverom postulovať nasledujúce skutočnosti:

1. vhodným výberom obalového materiálu je možno efektívne odstraňovať nadlimitné množstvá PAU z KUP;
2. samotný úbytok PAU v KUP je spôsobený difúziou PAU v kvapalnom prostredí s následnou sorpciou na stenu obalu a prípadnou difúziou PAU do vnútra obalového materiálu;
3. odvodenie rovnice [3] pre študovaný systém umožňuje pri známej hodnote počiatočnej koncentrácie c_0 a požadovanej hodnote koncentrácie c_r vypočítať čas interakcie medzi KUP a PEF;
4. zdá sa, že tento „pasívny spôsob“ znižovania hladiny kontaminantov by vhodnou voľbou obalových materiálov mohol efektívne riešiť problémy nadlimitného výskytu niektorých skupín kontaminujúcich látok v potravinovom reťazci.

Literatúra

- ABRAMOWITZ, M. – STEGUN, I. A.: Handbook of Mathematical Functions. Washington D.C., USA, National Bureau of Standards 1964: 227 s.
- BINNEMANN, P. H.: Benz(a)pyren in Fleischerzeugnissen. Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 169, 1979: 447–52.
- CRANCK, J.: The mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon Press 1976: 81 s.
- FRETHEIM, K.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat products. Food Chem., 10, 1983: 129–139.
- FRITZ, W., – SOÓS, K.: Untersuchungen zur umweltbedingten Kontamination von Lebensmitteln mit krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen in der DDR und Ungarischen VR. Nahrung, 25, 1981: 905–913.
- LAWRENCE, J. F. – WEBER, D. F.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Canadian commercial fish, shellfish, and meat products by liquid chromatography with confirmation by capillary gas chromatography – mass spectrometry. J. Agric. Food Chem., 32, 1984: 789–794.

- MENICHINI, E. – BOCCA, A. – MERLI, F. – IANNI, D. – MONFREDINI, F.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oils on the Italian market. *Food Addit. & Contam.*, 8, 1991: 363–369.
- NELDER, J. A. – MEAD, R. A.: A simplex method for function minimization. *Computer J.*, 7, 1965: 308–320.
- SILVESTER, D. J.: Determination of 3,4-benzopyrene and benzantracene (PAH) in phenolic smoke concentrates. *J. Food Technol.*, 15, 1980: 413–420.
- SPEER, K. – STEEG, E. – HORSTMANN, P. – KUHN, Th. – MONTAG, A.: Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 13, 1990: 104–11.
- STIJVE, T. – HISCHENHUBER, C.: Simplified determination of benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons in various food material by HPLC and TLC. *Dtsch. Lebens. Rundsch.*, 83, 1987: 276–282.
- ŠIMKO, P. – GOMBITA, M. – KAROVIČOVÁ, J.: Determination and occurrence of benzo(a)pyrene in smoked meat products. *Nahrung*, 35, 1991: 103–104.
- ŠIMKO, P. – PETRÍK, J. – KAROVIČOVÁ, J.: Determination of benzo(a)pyrene in liquid smoke preparations by high pressure liquid chromatography and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry. *Acta Aliment.* 21, 1992: 107–114.
- ŠIMKO, P. – BRUNCKOVÁ, B.: Lowering of polycyclic aromatic hydrocarbons in a liquid smoke flavour by sorption into polyethylene packaging. *Food Addit. & Contam.*, 10, 1993: 257–263.

Došlo 20. 1. 1994

P. Šimko, P. Šimon, V. Khunová, B. Bruncková (Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic)

Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from liquid smoking preparation

The paper deals with the problem of above-limit occurrence of important contaminants of the food chain – polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in liquid smoking preparation (LSP) when a possibility of PAH sorption on suitable wrapping material was investigated. The layout of the experiment: six different compounds of PAH were added to LSP at a total concentration of 91,05 µg/kg. In this situation LSP could not be used for aromatization of food products since the concentration of benzo(a)pyrene (BaP) exceeded the limit of 10 µg/kg. LSP was then poured into PE bottles and a decrease in PAH concentrations was observed in LSP. Changes in the concentrations of the particular compounds were investigated by HPLC method in the course of 164-hour storage. During the period of observation

a decrease in PAH concentrations was so rapid due to their sorption by wrapping material (Table I – lines A) that none of the investigated compounds was found in the liquid smoking preparation at the end of the experiment. Supposing that diffusion in liquid medium is a step limiting the sorption rate, kinetic equation of sorption (equation [3]) has been proposed and coefficients of diffusion were calculated for the particular compounds (Table II).

PAH concentrations were calculated from equation [3] (Table I – lines B) and these values were compared with experimental data by means of standard deviation σ . Minimum values σ confirmed suitability of the equation for calculation of instantaneous PAH concentration during the experiment and the fact that PAH were sorbed by PE was also confirmed by Table III, in which the amounts of PAH in LSP and PE bottles are compared for the given moment.

Postulations ensuing from the obtained results:

1. properly chosen wrapping material can effectively eliminate above-limit amounts of PAH from LSP;
2. a decrease in PAH in LSP itself is due to PAH diffusion in the liquid medium and subsequent sorption by the wrapping wall and potential diffusion of PAH inside the wrapping material;
3. construction of equation [3] for the studied system enables to calculate the time of LSP x PE bottle interactions when the value of initial concentration c_0 and the required value of concentration c_r are known;
4. it seems that this “passive way” of reducing the contaminant level could be an effective solution to the above-limit occurrence of some groups of contaminants in the food chain provided suitable wrapping materials were used.

liquid smoking preparation; polycyclic aromatic hydrocarbons; sorption; PE wrapping material

TĚŽKÉ KOVY V PLODNICÍCH VOLNĚ ROSTOUCÍCH HUB RODU PEČÁRKA (*Agaricus* spp.)

Pavel KALAČ, Ivana STAŠKOVÁ

Zemědělská fakulta Jihočeské univerzity, 370 05 České Budějovice

Metodou plamenové AAS bylo stanoveno devět těžkých kovů (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni a Co) v plodnicích pečárky ovčí ($n = 16$), pečárky polní ($n = 8$), pečárky lesní ($n = 4$), pečárky hajní ($n = 3$) a šesti dalších druhů pečárek, sbíraných převážně v jižních Čechách. Rtuť byla stanovena metodou AAS generováním par prvku. Obsahy rtuti se pohybovaly mezi 1,2 až 15,2 mg na kg sušiny s vyššími hodnotami v hojně konzumovaných druzích, tj. v pečárce ovčí a pečárce polní. Obsahy kadmia byly v širokém rozmezí 0,5 až 111 mg na kg sušiny. Výrazně kumulujícími druhy jsou pečárka hajní a pečárka ovčí s průměry 75,3 a 32,0 mg na kg sušiny a pravděpodobně i pečárka hlíznatá. Obsahy olova překročily hygienický limit 5 mg na kg sušiny jen v několika vzorcích z průmyslových oblastí. Průměrné obsahy mědi se pohybovaly mezi 60 až 170 mg na kg sušiny, jen několik vzorků obsahovalo přes 200 mg na kg sušiny. Vyšší hodnoty byly zjištěny v pečárce hajní a pečárce ovčí. Vysoký byl rovněž obsah zinku s hodnotami 100 až 200 mg na kg sušiny a ve stejném rozpětí se pohybovaly i obsahy železa. Naproti tomu obsah manganu byl vesměs v rozsahu 10 až 50 mg na kg sušiny. Chrómu pečárky obsahovaly 0,3 až 1,2 mg, niklu 0,5 až 2,5 mg a kobaltu 0,4 až 6 mg na kg sušiny. Nejvíce sledovaných kovů kromě železa je v pečárce polní nahromaděno v lupenech.

těžké kovy; rtuť; kadmium; houby; rod pečárka

Volně rostoucí houby představují v našich podmínkách oblíbenou pochutinu. Mnoho z nich však kumuluje některé těžké kovy, zejména rtuť a kadmium, což bylo zjištěno i pro některé druhy u nás běžně konzumované (Kalač et al., 1989a). Zatím však není dostatek údajů o kumulaci těchto kovů v druzích rodu pečárka (žampion, *Agaricus*, dříve *Psalliota*), jejichž spotřeba je značně vysoká.

MATERIÁL A METODY

Plodnice pečárek byly sbírány v letech 1990 až 1992 převážně v imisně málo zatížených částech okresů České Budějovice a Český Krumlov, malá část v ekologicky zhoršeném prostředí okolí Teplic a Ostravy. Houby byly očištěny způsobem běžným pro kuchyňskou spotřebu, rozřezány a usušeny při teplotách nepřekračujících 50 °C.

Vzorky suchých a zhomogenizovaných plodnic byly mineralizovány žíháním a převedeny do roztoku 0,9% HNO₃ (Kalač et al., 1989b). Na rozdíl od popsané metodiky stanovení AAS byl v této práci použit přístroj SpectrAA 10BQ (Varian Techtron, Austrálie) s plamenovou technikou (vzduch – acetylen) při 217,0 nm pro olovo a 228,8 nm pro kadmium. Vlnové délky pro ostatní kovy byly stejné jako v citované práci. Relativní směrodatné odchylky stanovení měly hodnoty do 5 % při stanovení kadmia, olova, mědi, zinku, železa a manganu a do 10 % u chromu, niklu a kobaltu. Jako srovnávací materiál byla použita řasa *Chlorella kessleri* P-ACHK (Ústav radioekologie a využití jadrovej techniky, Košice). Rozdíly mezi stanovenými a deklarovanými obsahy se pohybovaly mezi 5 až 9 %.

Rtuť byla stanovena v suchých vzorcích na analyzátoru TMA-254 (VŠCHT Praha) s mezí detekce 10 µg na kg. Relativní směrodatná odchylka se pohybovala do 7 %.

Patnáct plně vyvinutých plodnic pečárky polní bylo v čerstvém stavu rozděleno na třetinu, pokožku klobouku, lupeny a zbytek klobouku (dužninu), aby bylo možné stanovit rozložení prvků v jednotlivých částech plodnic.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Obsahy těžkých kovů v nejčastěji sbíraných druzích pečárek jsou uvedeny v tab. I a v některých vzácnějších druzích v tab. II. Pro houby se uzančně počítá s obsahem sušiny 10 %. V tab. I jsou uvedeny hygienické limity z roku 1986 platné pro Českou republiku po přepočtu na sušinu hub. Je zřejmé, že z hygienického hlediska jsou významné obsahy kadmia a rtuti. Obsahy mědi a zinku překročily hygienické limity jen ojediněle.

Kolísání obsahů většiny kovů uvnitř druhu je vesměs velmi vysoké, daleko vyšší než v jiných biologických materiálech, což je však u hub běžné (relativní směrodatné odchylky se nejčastěji pohybují mezi 30 až 100 %). Za

I. Obsahy těžkých kovů (mg na kg sušiny) v plodnicích běžných druhů pečárek – Concentrations of the heavy metals (mg per kg dry matter) in fruiting bodies of common species

Druh ¹	n		Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	Ni	Co
Pečárka polní <i>A. campestris</i>	8	$\bar{x}$	5,88	1,52	0,93	74,7	128	10,7	96,2	0,69	0,97	ND
		s_x	1,87	0,92	0,44	17,3	33,8	2,6	24,9	0,30	0,47	
		$x_{\min}$	4,20	0,57	0,61	54,8	90,8	8,1	56,2	0,22	0,59	
		$x_{\max}$	9,88	2,95	2,01	102	196	16,1	130	1,24	2,07	
Pečárka ovčí <i>A. arvensis</i>	16	$\bar{x}$	6,84	32,0	2,75	151	139	16,3	115	0,64	1,61	3,17
		s_x	3,08	26,3	2,85	64,1	47,2	12,8	82,4	0,27	0,93	3,30
		$x_{\min}$	2,14	0,72	0,50	69,2	77,5	7,2	35,0	0,30	0,39	0,19
		$x_{\max}$	15,2	91,6	10,3	286	273	56,2	294	1,19	3,64	10,5
Pečárka lesní <i>A. sylvaticus</i>	4	$\bar{x}$	4,06	0,92	3,03	80,3	173	41,7	146	0,80	1,00	0,96
		s_x	2,04	0,05	3,15	6,3	29,2	13,7	50,7	0,29	0,31	0,48
		$x_{\min}$	1,46	0,85	0,50	71,1	125	25,5	63,6	0,31	0,57	0,68
		$x_{\max}$	7,19	0,97	8,33	87,9	198	59,2	200	1,02	1,30	1,79
Pečárka hajní <i>A. sylvicola</i>	3	$\bar{x}$	3,88	75,3	3,58	170	196	19,6	66,9	0,46	1,07	—
		s_x	1,22	30,9	1,34	94,0	68,7	10,1	25,4	0,04	0,67	
		$x_{\min}$	2,44	35,6	2,00	80,2	106	10,2	32,7	0,43	0,40	
		$x_{\max}$	5,42	111	5,27	300	273	33,7	93,4	0,51	1,73	
Hygienický limit (mg/kg suš.) ²			0,5	0,5	5,0	250	200	—	—	5,0	20	—

ND = nedetekovatelná množství – non-detectable concentration

¹species; ²Czech statutory safe limit (mg per kg of dry matter)

rozhodující faktor se považuje stáří mycélia, které na určitém stanovišti existuje po řadu let. Čím je starší, tím větší množství kovů kumuluje ze substrátu a následně přenáší do plodnic (Seeger, 1982). Kovy jsou pravděpodobně kumulovány a transportovány pomocí nosiče do plodnice, kde se nosič uvolňuje pro další přenos. Zdá se, že limitujícím faktorem pro tyto pochody je obsah sulfhydrylových skupin (Kojó, Lodenius, 1989).

Určitým vodítkem pro předpokládaný mechanismus transportu jednotlivých kovů mohou být korelace mezi jejich obsahy v plodnicích. V pečárce ovčí byly zjištěny významné korelace pro dvojice Cd – Cu ($P < 0,01$) a pro Cu – Zn, Cd – Zn a Cd – Co ($P < 0,05$). Na stejné hladině byla rovněž korelace Cu – Zn v pečárce polní.

Koncentrační faktory, tedy poměry mezi koncentracemi v plodnici a v substrátu na němž houba roste, se uvádějí 30 až 500 pro rtuť (Seeger, 1976) a 50 až 300 pro kadmium (Seeger, 1982), ale nižší než jedna pro olovo (Stijve, Besson, 1976; Dolischka, Wagner, 1982). Při mimořádné kontaminaci substrátu však mohou obsahy olova v plodnicích dosáhnout extrémních hodnot přes 100 mg na kg sušiny, jak se zjistilo v okolí huti na olovo (Kalač et al., 1991).

Obsahy olova až na výjimky nepřekročily hygienický limit, hluboko pod limity jsou i obsahy chromu a niklu. Ve srovnání s rostlinami jsou nízké i obsahy manganu a často i železa. Obsah zinku je srovnatelný s řadou rostlinných potravin i s jinými druhy hub (Kalač et al., 1989b). Mědi obsahují pečárky řádově více než rostliny a více než většina dalších rodů běžně konzumovaných hub (Andersen et al., 1982; Kalač et al., 1989b). Případný přínos hub jako zdroje biogenních stopových prvků však dosud není objasněn. V trsnatci lupenitém (*Grifola frondosa*) však byl objeven kyselý polypeptid, u něhož se prokázala schopnost zvyšovat absorpci mědi z tenkého střeva tím, že ji udržuje v rozpustném stavu při fyziologickém pH (Shimaoka et al., 1993).

Zjištěné obsahy rtuti v našem souboru vzorků kolísaly mezi 2 až 15 mg na kg sušiny. U pečárky polní jsou hodnoty vyšší než v souboru předešlém (Kalač et al., 1989a), ale vesměs jsou srovnatelné s údaji z jiných oblastí Čech (Sova et al., 1991) a z několika evropských zemí (Seeger, 1977; Andersen et al., 1982; Kojó, Lodenius, 1989). Pro pečárku opásanou (*A. bitorquis*) však Quinche (1979) zjistil hodnoty 100 až 217 mg na kg sušiny, což je nesrovnatelné s údajem uvedeným v tab. II.

II. Obsahy těžkých kovů (mg na kg sušiny) v plodnicích vzácnějších druhů – Concentrations of the heavy metals (mg per kg of dry matter) in fruiting bodies of rare species

Druh ¹	n	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	Ni	Co
Pečárka dvouvýtrusá <i>A. bisporus</i>	2	6,98	21,1	1,80	133	132	13,1	302	1,36	1,73	ND
Pečárka vzácná <i>A. augustus</i>	2	9,98	8,23	2,14	95,5	60,6	9,93	133	0,32	0,62	0,34
Pečárka hlíznatá <i>A. abruptibulbus</i>	1	3,47	39,1	2,35	76,0	167	21,3	72,6	0,33	–	0,50
Pečárka červenavá <i>A. porphyrizon</i>	1	3,43	0,51	2,22	97,9	114	9,02	99,6	0,89	2,97	ND
Pečárka opásaná <i>A. bitorquis</i>	2	3,70	0,50	2,95	57,9	123	41,8	328	0,92	1,04	0,35
Pečárka zápašná <i>A. xanthodermus</i>	1	12,7	0,90	1,32	88,6	84,8	8,20	98,0	0,72	1,13	0,69

¹species

Pro posouzení hygienických rizik by však bylo třeba znát formy, v jakých se rtuť v houbách vyskytuje, a její vstřebatelnost z trávicího traktu. Podle WHO je horní mez přijatelné týdenní dávky pro dospělého člověka 0,3 mg rtuti, z čehož nesmí tvořit více než 0,2 mg forma toxického methylrtuťnatého kationtu CH_3Hg^+ . Tohoto kationtu bylo v pečárkách zjištěno jen 5 až 13 % z celkového obsahu rtuti (K o j o, L o d e n i u s, 1989). Nejsou zatím známy úbytky rtuti, které se dají předpokládat při tepelné úpravě pokrmů z hub. Přesto je třeba výskyt rtuti v pečárkách hodnotit jako výrazně vyšší než v jiných potravinách a jako potenciálně rizikový.

Výraznější rozdíly než u rtuti jsou mezi jednotlivými druhy v obsahu kadmia. Pečárka lesní a pečárka polní překračují hygienický limit jak průměrnými, tak maximálními obsahy jen v přijatelných mezích, avšak v předchozím souboru vzorků jsme u pečárky polní zjistili jeho průměrný obsah 11,7 mg na kg sušiny (K a l a č et al., 1989a), což lze vysvětlit zejména rozdílností imisního zatížení lokalit, na kterých byly houby sbírány. Z orientačních údajů tab. II by snad mohla být příznivá situace i u pečárky červenavé a pečárky opásané. Naproti tomu pečárka hajní, hojně sbíraná pečárka ovčí a možná i pečárka hlíznatá kumulují mimořádně vysoká množství kadmia. Tento údaj byl potvrzen i v řadě dalších prací (S e e g e r, 1978; M o v i t z, 1980; A n d e r s e n et al., 1982; W i l c k e et al., 1989; S o v a et al., 1991).

O formách vazby kadmia v pečárkách již existují dílčí poznatky. Z pečárky velkovýtrusé (*A. macrosporus*) byl izolován kadmium-mykofosfatin, což je fosfoglykoprotein neobsahující síru a čtyři nízkomolekulární glykoproteiny obsahující síru, a vážící kadmium a měď (M e i s c h, S c h m i t t, 1986). V plodnicích pěstovaného žampionu dvouvýtrusého (*A. bisporus*) nebyly zjištěny metallothioneiny, ale tři bílkovinné komplexy, jejichž toxikologický význam není jasný (E s s e r, B r u n n e r t, 1986). Metallothioneiny nebyly nalezeny ani v hyfách pečárky ovčí (J a c k l et al., 1987).

První práce o vstřebatelnosti kadmia z hub z trávicího traktu člověka (S c h e l l m a n n et al., 1980) uváděla, že vstřebatelnost je nízká a že většina kovu se vylučuje stolicí. Obdobné závěry byly přijaty i pro měď. S e e g e r o v á et al. (1986) však při podávání polévky obsahující 1,12 mg kadmia z pečárky hajní na osobu zjistili, že obsah kadmia v krevním séru se již po hodině zvýšil oproti kontrolní skupině 4,5krát. V játrech a ledvinách pokusných myší se zvýšil obsah kovu přijatého z pečárky hajní více než ze stejné dávky chloridu kademnatého. Tato zjištění nabádají k opatrnosti při konzumaci

III. Rozdělení těžkých kovů v částech vyvinutých plodnic pečárky polní – Distribution of the heavy metals in the different parts of fully developed fruiting bodies of *Agaricus campestris*

	Podíl v sušině [% hmot.] ¹	Koncentrace [mg/kg sušiny] ²									
		Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	Ni	Co
Pokožka klobouku ³		4,47	1,39	1,34	72,5	125	12,3	156	0,91	0,99	ND
Lupeny ⁴		5,91	2,11	1,09	82,0	157	8,1	60,9	0,49	1,30	0,21
Zbytek klobouku ⁵		2,78	1,15	1,29	63,7	117	8,9	115	1,64	1,11	ND
Třeň ⁶		3,88	0,74	1,26	63,4	92,3	9,3	108	0,66	0,84	ND
		Podíl z celé plodnice [%] ⁷									
Pokožka klobouku	19,5	18,0	17,0	22,0	19,4	18,2	26,0	33,5	23,3	16,5	–
Lupeny	49,0	59,9	64,8	44,6	55,4	57,3	43,0	32,0	31,5	54,5	–
Zbytek klobouku	14,0	8,0	10,0	13,0	12,3	12,5	13,5	17,2	30,0	16,2	–
Třeň	17,5	14,1	8,2	18,4	12,9	12,0	17,5	17,3	15,2	12,0	–

¹proportion in dry matter [weight %]; ²concentration [mg/kg dry matter]; ³skin of cap; ⁴gills; ⁵flesh of cap; ⁶stem; ⁷proportion in total fruiting body

těch druhů pečárek, u nichž byly zaznamenány vysoké obsahy kadmia. Podle WHO je pro dospělého člověka přijatelná týdenní dávka 0,5 mg kadmia. Tuto dávku – pokud by se ovšem v potravě nevyskytoval žádný další zdroj – by naplnilo pouhých 100 g čerstvých pečárek obsahujících 50 mg kadmia na 1 kg sušiny. Takové hodnoty je třeba očekávat jak u pečárky hajní, tak u pečárky ovčí a pečárky hlíznaté. Tyto výsledky potvrzují názor autorů Andersen et al. (1982), že nejvíce kadmia kumulují druhy pečárek patřící do sekce žloutnoucích (*Flavescentes*). Proto by zejména uvedené druhy, ale vzhledem k obsahu rtuti pečárky obecně, neměly být konzumovány nárazově v obdobích jejich hromadného růstu, ale postupně v malých množstvích v konzervované formě v průběhu roku. Hygienické služby některých západoevropských zemí dokonce doporučují nekonzumovat volně rostoucí pečárky častěji než dvakrát ročně. Rovněž je třeba brát v úvahu, že rozlišení méně běžných druhů pečárek není pro laika snadné.

Rozdělení sledovaných kovů v jednotlivých částech pečárky polní je uvedeno v tab. III. Všeobecně nejnížší koncentrace jsou ve třeni, nejvíce rtuti, kadmia a až na železo i dalších prvků je obsaženo v lupenech (výtrusorodé vrstvě), které ovšem v sušině představují téměř polovinu hmotnosti celé plodnice. Toto rozdělení je podobné, jaké zjistili Seegerová (1976) a Zureira-Cosano et al. (1987). Spóry však obsahují jen velmi málo rtuti (Seeger, 1977), takže se na vysoké koncentraci tohoto prvku v lupenech nepodílejí.

Pěstovaný žampion dvouvýtrusý však obsahuje nesrovnatelně méně rtuti i kadmia než volně rostoucí pečárky, vesměs v rámci hygienických limitů (Wilcke et al., 1989; Vetter, 1989; Nevoile, 1990). To se vysvětluje především mnohonásobně kratší životností mycélia pěstované houby ve srovnání s houbami rostoucími v přírodě.

Poděkování

Autoři děkují členům Mykologického klubu při Jihočeském muzeu v Českých Budějovicích za poskytnutí vzorků hub.

Literatura

ANDERSEN, A. – LYKKE, S.-E. – LANGE, M. – BECH, K.: Sporelementer i spiselige svampe. Publ. 68. Denmark, Stat. Levnedsmiddelinst. 1982: 29 s.

DOLISCHKA, J. – WAGNER, I.: Investigation about lead and cadmium in wild growing edible mushrooms from differently polluted areas. In: BALTES, W. – CZEDIK-EYSENBERG, P. B. – PFANNHAUSER, W. (Eds.): Recent Developments in Foods Analysis. Weinheim, Verlag Chemie 1982: 486-491.

ESSER, J. – BRUNNERT, H.: Isolation and partial purification of cadmium-binding components from fruiting bodies of *Agaricus bisporus*. Environ. Pollut., Ser. A, 41, 1986: 263-275.

JACKL, G. A. – REIDEL, G. – KOLLMER, W. E.: Identification of the cadmium binding compounds in *Agaricus arvensis* hyphae using ^{109}Cd . Appl. Radiat. Isotop., 38, 1987: 431-435.

KALAČ, P. – WITTINGEROVÁ, M. – STAŠKOVÁ, I. – ŠIMÁK, M. – BASTL, J.: Obsah rtuti, olova a kadmia v houbách. Čs. Hyg., 34, 1989a: 568-576.

KALAČ, P. – WITTINGEROVÁ, M. – STAŠKOVÁ, I.: Obsah sedmi biogenních stopových prvků v jedlých houbách. Potrav. Vědy, 7, 1989b: 131-136.

KALAČ, P. – BURDA, J. – STAŠKOVÁ, I.: Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in the vicinity of a lead smelter. Sci. Total Environ., 105, 1991: 109-119.

KOJO, M. R. – LODENIUS, M.: Cadmium and mercury in macrofungi—mechanisms of transport and accumulation. Angew. Botanik, 63, 1989: 279-292.

MEISCH, H.-U. – SCHMITT, J. A.: Characterization studies on cadmium-mycophosphatin from the mushroom *Agaricus macrosporus*. Environ. Health Persp., 65, 1986: 29-32.

MOVITZ, J.: Hoega halter kadmium i vildvaexande, svenska champinjoner. Vaar-Foeda, 32, 1980: 270-278.

NEVOLE, J.: Sledování obsahu těžkých kovů v žampionech a výzkum jejich přestupu ze substrátu do plodnic. [Závěrečná zpráva.] Pečky, VÚKPS 1990: 22 s.

QUINCHE, J.-P.: L'*Agaricus bitorquis*, un champignon accumulateur de mercure, de sélénium et de cuivre. Rev. suisse Vitic. Arboric. Hortic., 11, 1979: 189-192.

SHELLMANN, B. – HILZ, M.-J. – OPITZ, O.: Cadmium- und Kupferausscheidung nach Aufnahme von Champignon-Mahlzeiten. Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 171, 1980: 189-192.

SEEGER, R.: Die Verteilung des Quecksilbers in den Fruchtkörpern von Steinpilzen und Champignons. Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 161, 1976: 115-117.

SEEGER, R.: Quecksilber in jungen und alter Pilzen und in Pilzsporen. Dtsch. Lebensm. Rdsch., 73, 1977: 160-162.

SEEGER, R.: Cadmium in Pilzen. Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 166, 1978: 23-34.

SEEGER, R.: Toxische Schwermetalle in Pilzen. Dtsch. Apoth. Ztg., 122, 1982: 1835-1844.

SEEGER, R. – SCHIEFELBEIN, F. – SEUFFERT, R. – ZANT, W.: Absorption of cadmium ingested with mushrooms. In: Abstr. 27th Spring Meet., Dtsch. Pharmakol. Gesellsch., Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmac., 332 Suppl., 1986: 110.

SHIMAOKA, I. – KODAMA, J. – NISHINO, K. – ITOKAWA, Y.: Purification of a copper binding peptide from the mushroom *Grifola frondosa* and its effect on copper absorption. J. Nutr. Biochem., 4, 1993: 33-38.

SOVA, Z. – CIBULKA, J. – SZÁKOVÁ, J. – MIHOLOVÁ, D. – MADER, P. – REISNEROVÁ, H.: Obsah kadmia, rtuti a olova v houbách v lokalitách Bakov nad Jizerou a Černý Vůl. Sbor. agron. fak. VŠZ v Č.Budějovicích, Ř. zootech., 8, 1991(1): 13-29.

STIJVE, T. – BESSON, R.: Mercury, cadmium, lead and selenium content of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. Chemosphere, 5, 1976: 151-158.

VETTER, J.: Vergleichende Untersuchung des Mineralstoffgehaltes der Gattungen *Agaricus* (Champignon) und *Pleurotus* (Austerseitling). Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 189, 1989: 346-350.

WILCKE, C. – HUEBNER, D. – GRAESER, K. – MEYER, R. A. – PIETSCH, H.-P.: Artspezifische Schwermetallaufnahme von Wildpilzen und Zuchtchampignons. In: Proc. 6th Intern. Trace Elements Symp., Leipzig, Vol. 5. 1989: 1545-1552.

ZURERA-COSANO, G. – RINCON-LEON, F. – POZO-LORA, R.: Lead and cadmium content of some edible mushrooms. J. Food Qual., 10, 1987: 311-317.

Došlo 16. 2. 1994

P. Kalač, I. Stašková (Faculty of Agriculture, University of South Bohemia,
České Budějovice, Czech Republic)

Heavy metals in fruiting bodies of wild growing mushrooms of the genus *Agaricus*

Nine heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, and Co) in fruiting bodies of *Agaricus arvensis* ($n = 16$), *A. campestris* ($n = 8$), *A. sylvaticus* ($n = 4$), *A. sylvicola* ($n = 3$) and of six further *Agaricus* species were determined using flame AAS technique. Mercury was determined using AAS method with generation of vapours of the element. The mushrooms were collected largely in rural areas of South Bohemia. Mercury concentrations were 1.2–15 mg per kg dry matter (DM), the higher values were observed in often consumed *A. arvensis* and *A. campestris*. The mushrooms contained 0.5–111 mg per kg DM of cadmium. The accumulating species were *A. sylvicola* and *A. arvensis* with mean values 75.3 and 32.0 mg per kg DM, respectively and probably also *A. abruptibulbus*. The statutory safe limit (mg per kg DM) for lead was surpassed in only several samples from industrial areas.

Mean concentrations of copper were 60–170 mg per kg DM, with higher levels in *A. sylvicola* and *A. arvensis*. The mushrooms contained commonly 100–200 mg per kg DM of zinc and similar levels of iron. Concentrations of manganese were 10–50 mg per kg DM and those for chromium, nickel and cobalt 0.3–1.2; 0.5–2.5,

and 0.4–6 mg per kg DM, respectively. The large proportion of the metals were found in the gills.

Hygienic consequences of high mercury and cadmium concentrations in widely consumed wild growing *Agaricus spp.* are discussed.

heavy metals; mercury; cadmium; mushrooms; *Agaricus spp.*

Sedmnáctý Světový kongres Společnosti pro vědy a umění

Praha se stane ve dnech 26. až 29. června 1994 již podruhé dějištěm Světového kongresu Společnosti pro vědy a umění. V pořadí sedmnáctý kongres je pořádán ve spolupráci s Radou českých vědeckých společností a pod záštitou prezidenta České republiky Václava Havla. Patronací nad kongresem převzala Akademie věd České republiky, České vysoké učení technické v Praze, Univerzita Karlova v Praze, Masarykova univerzita v Brně a Univerzita Palackého v Olomouci. Mottem kongresu je příspěvek Čechů a Slováků ke světové kultuře.

Kongres je rozdělen do 32 sekcí: historie; muzikologie a hudební historie; umění, historie umění; literární historie a kritika; literatura; lingvistika, literární věda, informační věda; judaica; náboženství; filozofie, estetika, etika; mezinárodní vztahy; stát, právo a politika; ekonomie, ekonometrie, management; vědní politika; psychologie, sociologie; antropologie; sociální činnost; etnografie; historie vědy; výchova a vzdělávání; medicína a zdravotnictví; astronomie; matematika, fyzika; chemie; geologie; biologie, fyziologie, genetika; farmakologie; ekologie; zemědělství a potravinářství; lesnictví; technika; doprava. Příspěvky budou zaměřeny na historický vývoj, současný stav i perspektivy jednotlivých oborů z pohledu Čechů a Slováků žijících v zahraničí i odborníků domácích – z vysokých škol, vědeckých a výzkumných ústavů a ústředních orgánů. Jednacímí jazyky budou angličtina, čeština a slovenština.

Slavnostní zahájení kongresu se uskuteční v Dvořákově síni Rudolfiny, pracovní jednání v areálu ČVUT v Praze-Dejvicích. Kongres je doprovázen řadou společenských a kulturních akcí. Je pořádán v týdnu, který předchází Vsesokolskému sletu v Praze.

Součástí kongresu bude Konference lesnické sekce, kterou pořádá Národní lesnický komitét pod záštitou Společnosti pro vědy a umění se sídlem ve Washingtonu, Rady vědeckých společností v Praze, Odvětví lesního hospodářství Ministerstva zemědělství České republiky a Sekce ochrany přírody a krajiny Ministerstva životního prostředí České republiky.

Jednací část konference se uskuteční v pondělí 27. června na Strojní fakultě ČVUT v Praze-Dejvicích. Na jednání naváže dvoudenní exkurze (28. a 29. června) do Voděradských bučin, Žďárských vrchů, Školního lesního podniku (Masarykův les) a arboreta Vysoké školy zemědělské v Brně.

Blíží informace získáte na těchto adresách:

o Světovém kongresu Společnosti pro vědy a umění:

Rada vědeckých společností České republiky, Národní 3, 111 42 Praha 1,
tel. 242 405 30, 242 203 84, fax 242 405 31, 242 209 44

o Konferenci lesnické sekce:

Sekretariát Národního lesnického komitétu (ing. B. Vinš),
Žabovřeská 210, 156 00 Praha 5, tel. 798 33 96 nebo 286 22 07, fax 231 28 36

B VITAMÍNY V MAKROBIOTICKEJ STRAVE*Bernadetta HOZOVÁ, Cecilia DANIŠOVÁ, Helena HOLOTŇÁKOVÁ**Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
Slovenská republika*

V práci sa sledoval obsah niektorých vitamínov skupiny B (tiamín, riboflavín, biotín) vo vybraných druhoch suchých a naklíčených (48 až 96 h) obilnín (pšenica, jačmeň) a strukovín (šošovica, sója). V naklíčených semenách sa s výnimkou tiamínu zaznamenali výrazné prírastky riboflavínu, najmä vo vzorke jačmeňa (o 189 %), ale aj v ostatných vzorkách v priemere o 100 %; prírastok biotínu v strukovinách bol ešte vyšší – v priemere o 300 % vzhľadom na sušinu, čo je významný poznatok pri obohatení makrobiotickej stravy dôležitými nutričnými zložkami.

tiamín; riboflavín; biotín; strukoviny; obilniny

Jednou z foriem prípravy makrobiotickej stravy pozostávajúcej najmä z obilia a strukovín je klíčenie semien, pri ktorom dochádza k výrazným biochemickým pochodom pozitívne ovplyvňujúcim ich nutričnú hodnotu. Klíčením sa zvyšuje obsah vlákniny, vitamínov (C, riboflavínu, tiamínu, B₆ a biotínu) (Watzl, Leitzmann, 1984; Ivanov et al., 1982), esenciálnych aminokyselín a dochádza k poklesu antinutričných faktorov (Leelavathi et al., 1985). Keďže pridaním klíčkov do stravy sa zvyšuje jej výživová hodnota, stala sa priemyslná výroba a konzumácia klíčkov najnovším trendom v stravovaní na celom svete, zohľadňujúc a uprednostňujúc pestovanie jednotlivých druhov plodín podľa regionálnych zvyklostí a klimatických podmienok (Juríková, 1991).

Tento celosvetový trend, smerujúci k hľadaniu ciest na zvýšenie kvality potravinárskych výrobkov fortifikáciou nutričných zložiek prirodzenou cestou, nás viedol ku kvantifikácii niektorých vitamínov skupiny B (tiamín, riboflavín, biotín), a to v pôvodnej a naklíčenej surovine, zastúpených dvoma druhmi strukovín (šošovica, sója) a dvoma druhmi obilnín (pšenica, jačmeň), ktoré sú bežnou súčasťou makrobiotickej stravy aj v našich podmienkach.

MATERIÁL A METÓDY

Pšenica ozimná (odroda Viginta) bola vypestovaná a zakúpená v Štátnom semenárskom majetku Sládkovičovo.

Jačmeň jarný (odroda Rubín) bol vypestovaný v poľnohospodárskom družstve Jablonec a zakúpený v Štátnom semenárskom majetku Sládkovičovo.

Šošovica (odroda Lenka) a sója (odroda Evans) boli vypestované a zakúpené v Agrokombináte Lehnice.

Príprava vzoriek

Semená sóje, šošovice a pšenice sme premyli destilovanou vodou, osušili a máčali 12 h v päťnásobnom objeme destilovanej vody s teplotou približne 20 °C. Po scedení sme ich rozložili na ploche v tenkej vrstve (0,5 až 1 cm) a prikryli čistou vlhkou utierkou. Semená klíčili pri laboratórnej teplote (20±1 °C) pri dennom svetelnom režime. Čas klíčenia jednotlivých semien bol rôzny: sóju sme nechali naklíčiť 96 h, počas klíčenia bola štyrikrát denne premývaná destilovanou vodou; semená šošovice sme premývali trikrát denne destilovanou vodou a nechali klíčiť 48 h; pšenicu sme premývali počas 52 h klíčenia trikrát denne destilovanou vodou; pre jačmeň (vzhľadom na to, že má hrubé plevy a klíči ťažšie ako ostatné semená) bol zvolený iný režim klíčenia. Po premytí a po osušení bol máčaný v päťnásobnom objeme destilovanej vody 14 h. Po máčaní sme ho rozprestrelí v hrúbke asi 0,5 cm na pevnú podložku, prikryli vlhkou utierkou a nechali klíčiť 10 h v laboratórnych podmienkach. V ďalšom režime sme striedali 8 h máčanie a 16 h klíčenie (dvakrát). Klíčenie každej vzorky sa opakovalo dvakrát rovnakým postupom (1. a 2. klíčenie).

Suché semená použité na klíčenie boli pre analýzu upravené na konzistenciu jemného prášku (múka) na vibračnom mlyne. Pri tomto spôsobe homogenizácie sa vzorka len rozotiera medzi nerezovými kotúčmi, takže nedochádza k prevzdušneniu. Celý proces získania jemne homogenizovanej vzorky je teda veľmi šetrný, vysoko účinný a rýchly (1 až 2 min). Zhomogenizovaná vzorka sa do vykonania analýzy uchovávala v uzavretých sklenených prachovniciach v chladničke (+4 °C).

Naklíčené vzorky sme zhomogenizovali elektrickým ponorným mixérom (nože) a uchovávali sme ich v zatavených vreckách z BOPP fólie (biaxiálne

orientovaná polypropylénová fólia s výbornými bariérovými vlastnosťami pre vodu a kyslík) v zmrazenom stave (-18°C) až do vykonania analýz:

1. Stanovenie tiamínu tiochrómovou metódou podľa ČSN 56 0052;
2. Stanovenie riboflavínu lumiflavínovou metódou podľa ČSN 56 0054;
3. Stanovenie biotínu modifikovanou metódou s *L. plantarum* ATCC 8014 (Černá, 1988; Difco, 1969);
4. Stanovenie sušiny gravimetrickým sušením do konštantnej hmotnosti pri 105°C počas 3 h (Príbela, 1985).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priemerné výsledky obsahu sušiny a koncentrácie sledovaných vitamínov skupiny B (mg na kg sušiny) v štyroch analyzovaných vzorkách strukovín a obilnín sa nachádzajú v tab. I (biotín sme z technických príčin stanovovali iba v strukovinách). Výsledky obsahu sušiny, tiamínu a riboflavínu sú aritmetickým priemerom dvoch paralelných stanovení; mikrobiologické analýzy biotínu boli vykonané v štyroch paralelných stanoveniach.

Sledovanie obsahu sušiny v celom procese klíčenia od suroviny až po naklíčený materiál je dôležité pre porovnanie zastúpenia jednotlivých sledovaných nutričných zložiek. Sušina je pri procese klíčenia variabilná, keďže semená absorbujú značné množstvo vody a bez prepočtu jednotlivých sledovaných zložiek na sušinu by nebolo porovnanie ich zmien preukazné.

Zistili sme, že v naklíčených semenách pšenice klesol obsah sušiny v priemere o 53 % oproti pôvodnej vzorke, v jačmeni o 52 %, v šošovici o 63 % a v sóji o 62 %. Pokles sušiny jednotlivých druhov semien súvisí s ich chemickým zložením a tým aj so schopnosťou prijímať a zadržiavať vodu (strukoviny sú schopné zadržiavať väčšie množstvo vody ako obilniny asi o 10 % – tab. I).

Ako vidieť z výsledkov uvedených v tab. I, koncentrácia tiamínu v pšenici klesla počas 1. klíčenia o 9,57 %, pri 2. klíčení o 45,92 %; v šošovici bol zaznamenaný pokles o 17,25 %, kým v sóji až o 41,1 %. Uvedený pokles možno čiastočne vysvetliť tým, že tiamín sa zúčastňuje v biochemických reakciách ako koenzým mnohých enzýmových systémov aktivizovaných pri klíčení (najmä v prvých fázach). Jeho obsah by pravdepodobne stúpал pri dlhodobejšom klíčení, než aký sme plánovali realizovať. Keďže klíčenie jačmeňa prebieha ťažšie a preto aj pomalšie v porovnaní s inými obilninami,

I. Obsah sušiny a vitamínov skupiny B v suchých a naklíčených semenách obilnín a strukovín –
The content of dry matter and vitamins of group B in dry and pre-germinated seeds of grains and legumes

Vzorka ¹	Sušina ⁹ [%]	B vitamíny ¹⁰ [mg na kg suš.]		
		tiamín ¹¹	riboflavín ¹²	biotín ¹³
Pšenica²				
suchá ³	90,64	5,64	3,75	–
1. klíčenie ⁴	42,34	5,10	7,36	
2. klíčenie ⁵	43,12	3,05	7,35	
Jačmeň⁶				
suchý	91,19	3,44	2,08	–
1. klíčenie	43,13	3,67	5,79	
2. klíčenie	43,56	3,98	6,23	
Šošovica⁷				
suchá	89,36	8,58	2,46	0,275
1. klíčenie	33,09	7,30	4,23	0,944
2. klíčenie	32,74	6,90	4,83	0,943
Sója⁸				
suchá	91,88	13,77	2,62	0,423
1. klíčenie	35,49	7,98	5,53	1,212
2. klíčenie	35,05	8,25	5,68	1,214

sample; wheat; dry; 1st germination; 2nd germination; barley; lentils; soya; dry matter; B vitamins; thiamine; riboflavin; biotin

príp. strukovinami, pravdepodobne z toho dôvodu bolo zaznamenané približne 10% zvýšenie koncentrácie tiamínu (vzhľadom na 10 až 20% spoľahlivosť použitej metódy stanovenia tiamínu nie sú tieto výsledky dostatočne preukazné).

Naopak koncentrácia riboflavínu stúpla vo všetkých naklíčených semenách. Najväčší nárast bol vo vzorke jačmeňa, a to o 189 % oproti pôvodnej vzorke, v sóji o 115 %, v pšenici o 96 % a v šošovici o 80 %.

Koncentrácia biotínu, ako na to poukazujú výsledky stanovenia v tab. I stúpla v obidvoch sledovaných vzorkách strukovín takmer trojnásobne (na 300 %) vzhľadom na nenaklíčené vzorky (v šošovici sú prírastky 343,3 % a v sóji 286,7 %).

L i t e r a t ú r a

- ČERNÁ, J.: Stanovení biotinu v potravinách a jeho význam ve výživě. [Závěrečná zpráva]. Praha, VÚPP 1988: 26-43.
- IVANOV, V. S. a kol.: Production technology for multimalt extract. Pišč. Prom., 1982 (2): 42.
- JURÍKOVÁ, K.: Klíčky – život, zdravie, dlhovekosť. Košice, Malva 1991: 86.
- LEELAVATHI, K. a kol.: Effect of germination on the milling quality of wheat. Indian Mill., 16, 1985: 27-39.
- PRÍBELA, A.: Analýza potravín. Bratislava, ES STU 1985: 153.
- WATZL, B. – LEITZMANN, C.: Vitamin content in sprouted wheat and fresh. Wheat meal porridge. Getride, Mehl, Brot, 38, 1984: 220-222.
- ČSN 56 0052: Stanovení thiaminu. 1969.
- ČSN 56 0054: Stanovení riboflavinu. 1971.
- DIFCO TECHNICAL INFORMATION: Media for the microbiological assay of vitamin and aminoacids, 1969.

Došlo 10. 11. 1993

B. Hozová, C. Danišová, H. Holotňáková (Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic)

Vitamins of group B in macrobiotic food

The content of some vitamins of group B (thiamine, riboflavin, biotin) was investigated in certain kinds of dry and pre-germinated (48 to 96 h) grains (wheat, barley) and legumes (lentil, soya). Except thiamine, large increases in riboflavin in the pre-germinated seeds were found mainly in samples of barley (by 189 %), as well as in the other samples, in which an average increase made 100 %; increases in biotin in the legumes were still higher – on average by 300 % with respect to dry matter, which is important information with regard to enrichment of microbiotic food with important nutritive components.

thiamine; riboflavin; biotin; legumes; grains

INSTITUTE OF AGRICULTURAL AND FOOD INFORMATION

Slezská 7, 120 56 Praha 2, Czech Republic

Fax.: (00422) 257 090

In this institute scientific journals dealing with the problems of agriculture and related sciences are published on behalf of the Czech Academy of Agricultural Sciences and Slovak Academy of Agricultural Sciences. The periodicals are published in the Czech or Slovak languages with summaries in English or in English with summaries in Czech or Slovak.

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 - Czech)	12	64
Živočišná výroba (Animal Production)	12	96
Zemědělská ekonomika (Agricultural Economics)	12	96
Lesnictví - Forestry	12	48
Zemědělská technika (Agricultural Engineering)	4	80
Ochrana rostlin (Plant Protection)	4	80
Genetika a šlechtění (Genetics and Plant Breeding)	4	80
Zahradnictví (Horticultural Science)	4	80
Potravinářské vědy (Food Sciences)	6	80

SYSTÉM RYCHLÝCH METOD PRO STANOVENÍ TEXTURY A JAKOSTI POTRAVIN*

Milan HOUŠKA

Výzkumný ústav potravinářský Praha, Radiová 7, 102 31 Praha 10

Práce poskytuje orientaci v metodách a obsahuje výběr rychlých a již praxí osvědčených metod stanovení přístrojových atributů textury potravin. Vychází z postupů senzorického hodnocení textury popsaných v návrhu normy ISO 11036 a volí takové metody, u kterých je možné očekávat korelaci přístrojového a senzorického stanovení. Jsou zde rozlišeny postupy pro reologicky různé potraviny, tj. kapalné, kašovitě a tuhé. Je podán obecný postup ověření přístrojových metod před jejich nasazením k stanovení textury v průmyslových podmínkách.

textura; jakost; viskozita; pevnost; tvrdost

Konkurenceschopnost českých výrobců potravin, snaha uplatnit se na zahraničních trzích a z toho vyplývající nutnost stálosti kvality s sebou přinese nutnost věnovat se i doposud zanedbávanému atributu kvality – textuře potravin.

Podle současné definice se texturou potravin rozumí vjemy vnímané lidskými smysly, tj. hmatem, kinestetickými a somastatickými orgány. Těmito smysly lze tedy vnímat geometrické, mechanické a reologické i povrchové vlastnosti potravin jako například drsnost povrchu, mechanický odpor, tvar apod. Textura je dynamicky vnímána pomocí senzorických receptorů člověka při přijímání potravy.

Stanovení znaků textury při každodenním hodnocení nebo vývoji nových výrobků se provádí převážně senzoricky, tj. hodnocení provádí několik pracovníků výrobního závodu. Pro objektivní senzorické hodnocení kvality potravin byla vydána řada norem ISO. V nich jsou uvedeny požadavky na

* Vypracováno v rámci projektu „Textura a jakost potravin“ podporovaného Ministerstvem hospodářství ČR.

místnosti, přípravny, školení hodnotitelů, oddělenost hodnotitelů atd., jejichž splnění je nákladné. Málom který výrobce potravin v ČR má k dispozici laboratoř a tým, který tyto podmínky splňuje. Možnou cestou k zjednodušení objektivního stanovení některých atributů textury je použití přístrojových metod, neboť u značné části atributů textury lze nalézt odpovídající fyzikální vlastnosti a využít velmi levných a rychlých metod. Podmínkou jejich použití je existence jednoznačné korelace mezi údaji přístrojů a objektivním senzorickým hodnocením.

Jedním z nejdůležitějších atributů textury potravin je konzistence. Tento pojem je přesněji definován podle reologického charakteru potravin jako viskozita (u potravin kapalných a kašovitých) nebo jako pevnost (tvrdost) u potravin tuhých pevných. Dalšími atributy jsou soudržnost, gumovitost, žvýkatelnost atd. (viz návrh normy ISO 11036).

Ke stanovení odpovídajících fyzikálních vlastností lze podle druhu potravin použít řadu metod, z nichž si do následujícího systému vybereme takové, které se hodí svou rychlostí, komoditní nezávislostí a nenáročností k aplikaci v českém potravinářském průmyslu. Dalším kritériem jejich výběru je eventuelní existence statisticky významné korelace s objektivně stanovenou ekvivalentní senzorickou vlastností. Podmínkou nalezení vzájemných korelací je dodržení podobnosti kinematických, dynamických a teplotních podmínek při senzorickém a přístrojovém stanovení ekvivalentních vlastností.

Cílem práce je vybrat z velkého počtu mnohdy uzančných postupů, vyvinutých zpravidla pro hodnocení textury jediné potravin, metody vhodné pro praxi. Před zavedením dané metody pro instrumentální stanovení ekvivalentního texturního atributu vybrané potravin je vhodné provést ověření vzájemné korelace v našich podmínkách pro použitou výrobní technologii. Vývoj v této oblasti stále probíhá, vzniká celá řada nových metod. Je však patrný trend orientace na jednoznačně definované geometrie a měřicí postupy, při nichž je možné stanovovat materiálově objektivní vlastnosti (viskozita, modul pružnosti apod.). Příkladem je nedestruktivní metoda oscilační reometrie.

PŘEHLED METOD

Podrobný přehled instrumentálních metod stanovení textury potravin podali v poslední době Dobrzicky a Barylko-Pikielna (1986). Autoři

se věnovali především metodám vhodným pro tuhé pevné potraviny. Metody jsou tříděny podle jednotlivých přístrojů a je uveden přehled potravin těmito metodami testovaných i bohatá bibliografie prací souvisejících s použitím jednotlivých přístrojů, resp. geometrie.

Vzhledem k vývoji dalších metod jsou jejich přehledy již v době svého vzniku mnohdy překonané. Proto jsme se omezili na popis pouze nejefektivnějších a přitom obecně použitelných metod dostupných praxi a přitom zachovávajících co největší podobnost se způsobem stanovení senzorické veličiny podle ISO 11036. Metody budeme třídit podle reologického chování měřených potravin, tj. zda je potravina kapalná, kašovitá nebo pevná.

KAPALNÉ POTRAVINY

Kapalnými potravinami rozumíme takové tekuté potraviny, které lze reologicky považovat za ideální newtonské kapaliny s jedinou reologickou charakteristikou – viskozitou – platnou pro danou teplotu. Pro tyto potraviny existuje senzorický ekvivalent – senzorická viskozita. Podle návrhu normy ISO 11036 se senzorická viskozita hodnotí jako úsilí potřebné k nasátí vzorku ze lžičky do úst srknutím. Podrobně se touto problematikou zabývali Houška et al. (1993). Bylo zjištěno, že senzorickou viskozitu lze hodnotit i vizuálně jako dobu potřebnou ke stečení vzorku ze lžičky do prvního odkapávání. K instrumentálnímu stanovení viskozity v praxi je vhodný výtokový pohárek, rotační reometr se sousými válci nebo viskozimetr s padající kuličkou, kapilární viskozimetry apod. Pro potravinářský průmysl jsou nejvhodnější výtokový pohárek a rotační reometr se sousými válci.

Výtokový pohárek

Podrobný popis metody měření i geometrie pohárku uvádí Houška (1986). Jde o pohárek podobný typu Ford, který je navíc vybaven uzavíráním výtoku a výměnnými tryskami. V práci jsou uvedeny cejchovní vztahy, z nichž je možné stanovit ze změřené doby výtoku (nerušeného odkapávání) kinematickou a dynamickou viskozitu:

$$v = a t_v - \frac{b}{t_v} \quad [1a]$$

$$\mu = \frac{\nu}{\rho} \quad [1b]$$

Přístroj byl využit ke zjištění korelace mezi senzorickou a přístrojovou viskozitou. Lze si jej objednat ve VÚP Praha.

Rotační reometr se sousými válci

Na tomto principu vyrábí přístroje vhodné pro potraviny řada světových firem (Haake, Bohlin, Physica, Contraves-Mettler), jejichž přístroje ve spojení s výpočetní technikou a moderními termostaty dávají výkonné automatizované systémy stanovení reologických vlastností. Cena je však v rozsahu od 500 000 do 2 000 000 Kč za soupravu, což omezuje rozšíření v našich podmínkách.

Nejběžnějším a nejrozšířenějším přístrojem u nás je rotační reometr Rheotest (typy Rheotest 1,2 a přenosný RN 211). Synchronní motor a vícešupňová převodovka zajišťují možnost kontroly rotace vnitřního válce přístroje. Nádobka s měřenou kapalinou stojí. V mezikruží mezi vnitřním válcem a stěnou nádoby se nachází měřená kapalina. Přístroj je vybaven měřidlem krouticího momentu působícího proti rotaci vnitřního válce. Údaj se určí na stupnici v dílcích D. Torzní pružina má cejchovní konstantu z a smykové napětí působící na vnitřní válec se stanoví ze vztahu:

$$\tau_w = z D \frac{2}{\pi d_1^2 H} \quad [2]$$

Smyková rychlost se stanoví z geometrie válců a rychlosti otáčení:

$$\dot{\Gamma}_n = \frac{4 \pi N}{1 - (d_1/d_2)^2} \quad [3]$$

Dynamická viskozita se pak určí ze vztahu:

$$\mu = \tau_w / \dot{\Gamma}_n \quad [4]$$

Vlastní měření se provádí po vytemperování vzorku. Pro různé otáčky vnitřního válce se stanoví odpovídající údaje krouticího momentu, vyhodno-

tí se smykové napětí a smyková rychlost a podle vztahu [4] se stanoví dynamická viskozita.

Přístroje tohoto typu se po zániku NDR již do České republiky nedodávají.

Korelace přístrojové a senzorické viskozity

U kapalných potravin byla nalezena jednoznačná korelace mezi dynamickou i kinematickou viskozitou a senzorickou viskozitou hodnocenou jak srkáním, tak vizuálně dobou stékání ze lžičky (H o u š k a et al., 1993). Senzorická viskozita byla kvantifikována sedmibodovou stupnicí (s možností udávat intenzitu vjemu na jedno desetinné místo) nebo plynulou úsečkou snímanou digitálně (rozsah 1–70). Oba způsoby jsou z hlediska dosaženého stupně korelace rovnocenné.

Korelace pro metodu podle ISO (hodnocení senzorické viskozity stupnicí 1 až 7) a dynamickou viskozitu má tvar:

$$\text{Senzorická viskozita} = 1,15 + 1,9 \log \mu \quad [5]$$

Vztah platí pro viskozitu v rozsahu 1–1723 mPa . s (voda, zahuštěné slazené mléko). Hodnota koeficientu korelace je 0,988. Podobné výsledky zjistili pro newtonské kapalné potraviny Cutler et al. (1983), kteří stanovili korelaci mezi „hustotou“ (thickness) a přístrojovou viskozitou (rozsah 0,008 až 300 Pa . s) ve tvaru:

$$\log (\text{Senzorická „hustota“}) = 1,712 + 0,212 \log \mu \quad [6]$$

s korelačním koeficientem 0,995 (cit. Bourne, 1992a,b, který použil data a zpřesnil korelaci).

Z uvedených výsledků vyplývá, že zcela jistě existuje jednoznačná korelace mezi senzorickou a přístrojovou viskozitou kapalných newtonských potravin. Proto lze senzorické stanovení viskozity nahradit přístrojovým bez nebezpečí, že bude spotřebitelem vnímána jiná hodnota (je však nutné mít jistotu, že je kapalná potravina skutečně newtonská). Tento závěr odkrývá cestu řadě důležitých průmyslových aplikací.

KAŠOVITÉ POTRAVINY

Na rozdíl od kapalných potravin jsou zde za kašovitě potraviny považovány všechny potraviny, které za běžných podmínek viditelně tečou, avšak vy-

kazují za toku jakoukoli odchylku od newtonského chování. Vzhledem k množství těchto odchylek a zejména ke specifice potravin, které vykazují často delikátní struktury degradovatelné tokem (např. tixotropii), nelze očekávat existenci jednoznačné korelace mezi senzorickou a přístrojovou viskozitou. Lze ji však očekávat pro skupinu časově nezávislých, tokem nedegradovatelných potravin. Senzorická definice viskozity pro kašovitě potraviny není zcela zřejmá, neboť norma ISO 11036 se zmiňuje o polotuhých potravinách (semisolids) a pro ně má pro pojem pevnosti (hardness) metodu stanovení odporu proti stlačení potraviny mezi patrem a jazykem. Přesněji se vyjadřuje Bulletin of IDF 268 (1991), kde se v této souvislosti hovoří též o pevnosti, vyjádřené však správnějším slovem firmness (hardness lze splést s tvrdostí, což je zejména u kovů používáno pro vlastnost povrchu).

Jestliže se tedy senzoricky hodnotí pevnost, viskozita nebo konzistence kašovitých potravin stlačováním mezi patrem a jazykem, pak nejpodobnější geometrií pro hledání korelace je metoda stlačování mezi dvěma deskami. Tento fakt si uvědomili již Dickie a Kokini (1983). Metoda má však úskalí pro kapaliny, které vykazují elasticitu (první rozdíl normálových napětí), neboť ta se při toku mezi dvěma deskami markantně projeví. Lze tedy takto stanovovat reologické vlastnosti čistě vazkých neneutonských kapalin. To však nebrání nalézt korelace mezi přístrojově a senzoricky stanoveným odporem proti stlačování, pokud se zachovají zejména dynamické podmínky, tj. rychlost stlačování (Shama, Sherman, 1973a).

Pro kapaliny s nízkou mírou elasticity lze použít standardní metody rotační reometrie, pro ostatní i oscilační reometrie. Otázkou zůstává, v jakých rozsazích smykových rychlostí nebo smykových napětí má být přístrojová zdánlivá viskozita stanovena, resp. jakým z těchto podmínek je potravina podrobena v ústech. Touto otázkou se zabývali Shama a Sherman (1973b), kteří stanovili graficky přibližné rozsahy smykových rychlostí, při nichž probíhá hodnocení konzistence v ústech. U nízkoviskózních kapalin je zachováván režim konstantního smykového napětí cca 10 Pa a smykové rychlosti se mění podle viskozity v rozsahu 100 až 1 000 s⁻¹. U viskózních kapalin (s viskozitou větší než cca 0,1 Pa . s) je naopak přibližně konstantní smyková rychlost 10 s⁻¹ a mírou viskozity je smykové napětí (10 až 1 000 Pa).

Cutler (1983) zjistil, že se senzorickou „hustotou“ (thickness) optimálně koreluje zdánlivá viskozita nenewtonských kapalin v rozsahu 0,1 až 500 Pa . s, pokud je naměřena při smykové rychlosti 10 s^{-1} .

V dalším textu popíšeme metody stanovení zdánlivé viskozity, resp. parametrů, které jsou pokud možno jednoduché a mají největší naději korelovat se senzoricky stanovenou viskozitou nebo pevností kašovitých potravin.

Rotační reometr

Nejdostupnějším je rotační reometr se sousými válci typu Rheotest 2. Tento přístroj se hodí především k stanovení smykové viskozity čistě viskózních nenewtonských potravin kašovitě povahy bez časové závislosti, neboť neumožňuje rychlé a jednoznačné přepínání rychlostí a rychlou odezvu měřidla krouticího momentu. Pro tento jednodušší typ nenewtonského chování kašovitých potravin lze pak předpokládat možnost popisu tokové křivky (závislosti smykového napětí na smykové rychlosti) mocninovým modelem:

$$\tau_w = K \dot{\Gamma}_w^n \quad [7]$$

Měření na přístroji se provádí tak, že se stanovují odpovídající dvojice dat krouticího momentu a otáček přístroje. Ze vztahu [2] se stanoví smykové napětí a z otáček a vztahu [3] smyková rychlost. Vynesením závislosti v log-log souřadnicích nebo lineární regresi $\log \tau_w - \log \dot{\Gamma}_w$ stanovíme index toku n jako směrnici přímky (neleží-li naměřené body na přímce, lze proložit přímku pouze jako tečnu v daném bodě a stanovit lokální index toku n). Poté lze stanovit opravenou hodnotu smykové rychlosti, která bere v úvahu míru nenewtonské odchylky:

$$\dot{\Gamma}_w = \frac{4 \pi N}{n [1 - (d_1/d_2)^{2n}]} \quad [8]$$

a vynést jeden bod skutečné tokové křivky $\tau_w - \dot{\Gamma}_w$. Touto křivkou se opět proloží vztah [7] a stanoví koeficient konzistence K . Jestliže nelze použít vztah [7] a určit parametry modelu, lze data transformovat do závislosti zdánlivé viskozity na smykové rychlosti a zvolit si charakteristickou smykovou rychlost (např. 10 s^{-1}) a pro ni určit graficky nebo výpočtem zdánlivou

viskozitu. Tímto číselným údajem lze nahradit senzoričnou viskozitu a používat ji jako míru konzistence materiálu.

Zdánlivá viskozita je obecně definována vztahem:

$$\mu_z = \tau_w / \dot{\Gamma}_w \quad [9]$$

Ze vztahů [7] a [8] plyne, že čím je štěrbina reometru užší, tím víc se blíží skutečná smyková rychlost newtonské. Proto by se zdálo možné používat přístroje s velmi úzkou štěrbinou a korekci na neneutonské chování zanedbat. U potravin se však často vyskytují případy částic, jejichž velikost je srovnatelná s velikostí štěrbiny a takový přístroj pak nelze použít. V těchto případech lze využít ke stanovení reologických vlastností pečlivě cejchovaných míchadel jako adaptérů k reometrům místo vnitřního válce (Rao, 1975, Houška et al., 1983).

Oscilační reometr

Tyto přístroje jsou v České republice velmi vzácné. Přitom jejich rozšíření ve světě je značné, protože umožňují nedestruktivní sledování změn viskoelastického chování materiálů a některé z nich byly původně vyvinuty přímo pro potraviny. Je možné jimi sledovat např. koagulaci mléka vlivem přidaného syřidla bez porušení průběhu děje, změny reologických vlastností biopolymerů v průběhu jejich tepelného zpracování apod. Jsou vyráběny s geometriemi souosých válců, deska – deska, kužel – deska. Z nejznámějších výrobců lze jmenovat firmy Bohlin přístroj VOR, Haake, Rheometrics a Physica. Cena přístrojů se pohybuje kolem milionu korun. Proto se VÚP ujímá vývoje českého robustního oscilačního reometru vhodného pro využití v závodových laboratořích, který bude cenově dostupný.

Přístroje jsou zpravidla provedeny jako rotační reometry s kombinací pro oscilační režim. Vnější nádobka osciluje, vnitřní válec je pevný, nebo opačně. Čidlo krouticího momentu je velmi tuhé, neboť amplituda smykových deformací je řádově 1 až 5 % a deformace měřicího elementu nesmí mít srovnatelnou velikost, neboť by docházelo ke zkreslování průběhu měření.

V oscilační reometrii se vychází z harmonického průběhu smykové deformace:

$$\Gamma = \Gamma_0 \cos(\Omega t) \quad [10]$$

Odezvou je harmonický průběh smykového napětí, které je však vlivem existence nevratné deformace za toku posunuto o fázový úhel Φ :

$$\tau = \tau_0 \cos(\Omega t + \Phi) \quad [11]$$

Komplexní modul pružnosti ve smyku je pak dán poměrem τ/Γ :

$$G^* = \tau_0 / \Gamma_0 (\cos \Phi + i \sin \Phi) = G' + iG'' \quad [12]$$

Komplexní viskozita je pak dána poměrem $\tau/\dot{\Gamma}$:

$$\mu^* = \tau_0 / \dot{\Gamma}_0 (\sin \Phi - i \cos \Phi) = \mu' + i\mu'' \quad [13]$$

Dále platí (porovnáním rovnic [12] a [13]):

$$\mu^* = G''/\Omega - iG'/\Omega = \mu' - i\mu'' \quad [14]$$

Uvedené veličiny, jejich imaginární a reálné části představují elastické a viskózní členy. Podle velikosti poměrů těchto členů lze usuzovat na míru viskoelastičnosti daného materiálu (ideálně elastický materiál má $\Phi = 0$, tj. existuje pouze reálná složka komplexního modulu pružnosti, naopak ideálně viskózní materiál má pouze imaginární složku modulu pružnosti a komplexní viskozita se rovná reálné složce viskozity a tedy smykové viskozitě měřené v ustáleném smykovém toku).

Uvedené přístroje umožnily vyvinout techniku tzv. mechanické spektroskopie, pomocí které se např. zkoumá průběh mazování škrobu, změny reologických vlastností těsta nebo denaturace bílkovin vlivem tepelného zpracování přímo v přístroji.

Stlačování mezi dvěma deskami

Vzhledem k podobnosti s dějem odehrávajícím se v ústech lze očekávat velmi dobrou korelaci výsledků přístrojového stanovení se senzorickým hodnocením. V obou případech se totiž přídavný odpor vznikající díky elasticitě materiálu projeví podobně.

Podrobný rozbor toku mezi dvěma deskami podali Dickie a Kokini (1983) a nedávno Barhoň (1989). Teorie vychází z rozboru toku mezi dvěma kruhovými rovnoběžnými přibližujícími se deskami, při němž průběžně roste střední smyková rychlost. Rozlišují se dva případy:

- klasický plastometrický, při němž je konstantní zatížení a měří se časový průběh přibližování desek (realizovatelný na jednoduchých penetrometrech, např. AP4/2 SRN);
- s konstantní rychlostí přibližování desek (realizovatelný např. na univerzálním zkušebním přístroji Instron 1140, GB).

Pro praktické využití a jednodušší vyhodnocení je vhodné před započítáním měření vyplnit měřenou kapalinou celou šterbinu mezi dvěma kruhovými rovnoběžnými deskami. Výsledkem měření je pak závislost vzdálenosti desek na čase pro konstantní zátěž nebo síly na vzdálenosti desek. Pro jednoduchost vyhodnocení lze pak stanovit míru konzistence měřené potraviny v případě a) jako dobu, za kterou je dosaženo zvolené vzdálenosti desek při konstantním zatížení, nebo v případě b) jako sílu potřebnou k dosažení relativního stlačení nebo zvolené konstantní vzdálenosti desek.

Barhoň (1989) naznačil, že za jistých podmínek je možné stanovit i parametry mocninového modelu [7] i první rozdíl normálových napětí, pokud jsou parametry mocninového modelu stanoveny předem z viskometrického toku.

Teoretický průběh síly na deformaci pro případ b), tj. pro konstantní rychlost přibližování desek pro kapaliny bez normálových napětí, jejichž reologické chování lze popsat mocninovým modelem toku [7], má tvar:

$$F = \pi K \left[\frac{2n+1}{4n} v \right]^n \frac{R_0^{n+3}}{n+3} \left[\frac{2}{h_0} \right]^{2n+1} \left[\frac{1}{1-\delta/100} \right]^{2n+1} \quad [15]$$

Na základě regresní metody lze z dat závislosti síla F : poměrná deformace δ určit neznámé parametry K a n .

Penetrometrie

Jednou z nejjednodušších metod praktického stanovení konzistence kašovitých a pevných potravin je penetrometrie. Metoda spočívá v zatížení vrstvy potravin vnikajícím tělískem vhodného tvaru (kužel, válec, jehla) podle povahy materiálu. Dále se volí vhodná velikost zátěže a doba vnikání. Mírou konzistence je převrácená hodnota hloubky penetrace za danou dobu. Čím větší je totiž konzistence nebo pevnost potravin, tím menší je hloubka penetrace při konstantní zátěži a době pozorování.

Typickým přístrojem pro tento účel je penetrometr AP 4/2 SRN nebo automatický penetrometr PNR-20 SRN s možností zápisu a vyhodnocení počítačem (do ČR dodává firma Intersim Praha).

Korelace zdánlivé přístrojové a senzorické viskozity

Jak jsme se již zmínili, Cutler (1983) zjistil, že se senzorickou „hustotou“ (thickness) optimálně koreluje zdánlivá viskozita nenenewtonských kapalin v rozsahu cca 0,1 až 500 Pa · s, pokud je naměřena při smykové rychlosti 10 s^{-1} . Problémy byly zjištěny u vysoce nenenewtonských a pravděpodobně i elastických roztoků polymerů. Bourne (1992a, b) použil Cutlerova data zdánlivé viskozity, stanovená při smykové rychlosti 50 s^{-1} , a zjistil korelaci:

$$\log(\text{Senzorická „hustota“}) = 0,243 \log \mu_z + 1,745 \quad [16]$$

Vztah platí pro senzorickou „hustotu“ hodnocenou bodově v rozsahu cca 1 až 250 bodů. K experimentům byly použity modelové roztoky jedlých polymerů (alginátů, pektinu, guarové gumy a xanthanové gumy). Koeficient korelace pro tento vztah činí 0,933. Jak upozorňuje Pokorný (1993), bude třeba ověřit, zda tato korelace platí i pro reálné potraviny obsahující tuk nebo tvořené disperzemi.

PEVNÉ TUHÉ POTRAVINY

Za pevné tuhé potraviny budeme považovat potraviny, které za běžných podmínek nevykazují viditelné tečení. Všechny takové potraviny jsou z reologického hlediska více nebo méně viskoelastické a lze u nich použít zejména metod oscilační reometrie, resp. oscilační mechanické spektrometrie.

Prvním z těchto přístrojů byl oscilační Texturometer Zenken podle Szczesniakové (Friedman et al., 1963). Přístroj napodoboval žvýkání potravin v ústech. Šlo o normálovou deformaci potravin mezi dvěma deskami, přičemž byl měřen průběh síly. Z průběhu síly byl stanovován tzv. texturní profil, tj. řada údajů, které měly úzce korelovat se senzorickou pevností (maximum v prvním oscilačním cyklu), lepivostí a přilnavostí (maximum v záporné půlvlně, kdy byl materiál odlehčován a držel jen „přilepen“ na pohybující se měřicí orgán). Přes všechny tyto vlastnosti se přístroj příliš nerozšířil, pravděpodobně proto, že neměl dobře definovanou geometrii pohybu (po oblouku) a působil destrukci vzorku, neboť nebylo možné měnit amplitudu zdvihu.

Vzhledem k nutnosti zachovat podobnost s namáháním v ústech byly vyvinuty destrukční metody stanovení mechanických vlastností, které se liší od reologických vlastností tím, že se stanovují jako limitní vlastnosti soudržnosti materiálu. Jde zejména o pevnost v tlaku a ve střihu (případně v tahu) a stanovení příslušných limitních deformací. Pro účely stanovení těchto mechanických veličin byla vyvinuta řada uzančních zkoušek, které se nyní v převážné většině provádějí na univerzálních testovacích přístrojích s konstantní rychlostí posuvu zatěžujícího orgánu (vnikajícího tělíska) při současném měření průběhu působící síly. Výsledkem měření je tzv. zatěžovací křivka, tj. závislost síly F na relativní normálové deformaci δ . Typickým představitelem těchto přístrojů je Ottava Texture System a nyní velmi rozšířené přístroje firmy Instron GB, např. typ 1140, který je k dispozici ve VÚP Praha.

Dále uvedeme způsoby a metody měření, které mají naději co nejlépe korelovat s atributy textury, definovanými návrhem normy ISO 11036, a to především s pevností a soudržností.

Stlačování mezi dvěma deskami

Tato metoda již byla podrobně popsána u kašovitých potravin. U tuhých pevných potravin je tato metoda velmi rozšířená. Používá se především způsob zatěžování při dodržení konstantní rychlosti pohybu jedné z desek a měření průběhu síly působící na desku. Vyhodnocuje se zatěžovací křivka, tj. závislosti síly F na relativní deformaci δ . Zkoušku je možné uskutečnit na libovolném přístroji, který zajistí konstantní rychlost stlačování v rozsahu podobném prvému stlačení potravin v ústech mezi patrem a jazykem nebo mezi stoličkami (100–500 mm/min). Typickým přístrojem tvořícím již dnes téměř světový standard je přístroj Instron.

Na rozdíl od kašovitých potravin se pro tuto zkoušku vykrajuje vzorek ve tvaru válce o průměru podstatně menším než je průměr desek. Výška válečku se volí v závislosti na výšce výrobku, deformace se provádí tak, aby byla zachována stejná relativní deformace. Vhodná výška vzorku je shodná s průměrem válečku. Deformace se provádí do porušení soudržnosti vzorku a na zatěžovací křivce se vyhodnocují typické body, jako maximální síla (odpovídá pevnosti) a relativní deformace při dosažení maximální síly (odpovídá definici senzorické soudržnosti). Síla se často vztahuje na skutečný průřez vzorku uprostřed výšky v době dosažení maxima a určuje se tak napětí v tlaku na mezi pevnosti.

Problémy nastávají u těch potravin, které nevykazují výrazné porušení soudržnosti a jsou podrobeny toku ve stále se zužující štěrbině. Výsledkem takové zkoušky je pak monotónní průběh síly bez význačného maxima. U takových potravin je nutné nejprve ověřit, která hodnota deformace je typická pro vnímání senzorické pevnosti, tedy při jaké deformaci je možné určit typickou sílu, která skutečně koreluje se senzorickým hodnocením. To je možné provést použitím vzorků, jejichž zatěžovací křivky se protínají. Takové vzorky se podrobí senzorickému hodnocení s cílem pouhého stanovení, který ze vzorků má senzoricky vyšší pevnost. Z tohoto výsledku je pak možné odhadnout, zda typická deformace leží před deformací nebo za deformací, při níž dochází ke křížení zatěžovacích křivek. Podobně postupovali Shama a Sherman (1973b) u kašovitých potravin při stanovení charakteristické smykové rychlosti v ústech.

Metoda stlačování mezi dvěma deskami je hojně používána ke stanovení mechanické pevnosti sýrů, čokolády, chleba, dužniny ovoce a zeleniny apod. V poslední době je tato geometrie využívána i u oscilačních přístrojů (normálové oscilace s harmonickým průběhem zdvihu), jejichž cena je však tak vysoká, že jsou pro účely našeho potravinářského průmyslu nedostupné (např. GABO Instruments, SRN, přístroj Qualimeter 150, cena cca 300 000 DEM).

Metoda však nemůže modelovat děje, které se odehrávají v ústech v průběhu žvýkání (vliv opakovaných stlačení, vliv slin, vliv tvaru zubů); pro tyto účely lze použít elektromyografy (Pokorný, 1993).

Penetrometrie

Pro pevné tuhé potraviny lze použít rovněž metody penetrometrie, která již byla popsána. Vzhledem k tomu, že se měří hloubka vniknutí za určitý

zvolený čas při konstantním zatížení vnikacího tělíska, nelze regulovat rychlost vnikání. Tím může dojít k tomu, že tato rychlost je podstatně nižší než deformace v ústech, a pak není dodržena jedna ze základních podmínek vzájemné korelovatelnosti výsledků fyzikálního a senzorického stanovení texturních vlastností potravin. Metoda je sice rychlá a praktická, je však nutné ji používat s vědomím nevýhody.

Střih

U vláknitých potravin by se stlačováním nedosáhlo porušení soudržnosti vláken a tedy by nebyla stanovena typická mezní veličina. Proto byly vyvinuty různé adaptéry pro přístroj Instron, které umožňují stříhat přes vlákna potravin. Z typických adapterů lze jmenovat Warner-Bratzlerův, vyvinutý pro hodnocení pevnosti masa a masných výrobků, nebo Cramerův smykový lis, vyvinutý pro drobné potraviny (těstoviny apod.). Podrobný popis metod včetně geometrií nástrojů i způsobů vyhodnocení uvádí Dobrzycki a Pikielna (1983).

Jak uvádí Pokorný (1993), stříhem lze modelovat chování potravin při prvním ukousnutí sousta. Pokud bychom hodnotili pevnost (tvrdost) potravin z počítků při prvním ukousnutí řezáky, bylo by možné použít ekvivalentní přístrojové metody realizující střih.

Korelace

Dosavadní zkušenosti ukazují, že u tohoto druhu potravin je možné nalézt úzké korelace mezi senzorickým a přístrojovým stanovením mechanických vlastností za podmínek dodržení podobnosti stanovení zejména rychlosti deformace (Shama, Sherman, 1973a), které však platí pro daný druh potravin.

Například pro křehký chléb Pokorný et al. (1991) stanovili, že existuje korelace mezi silou potřebnou ke zlomení plátku a senzoricky hodnocenou celkovou jakostí, mezi maximální silou potřebnou k prostřížení plátku a celkovou jakostí apod. Dalším příkladem je sýr Niva (Houška et al. 1991), u něhož byla stanovena korelace mezi senzorickou pevností sýra a maximální silou naměřenou při stlačování válcového vzorku mezi dvěma deskami (korelační koeficient 0,84). Řadu dalších příkladů lze nalézt v literatuře.

Obecné závislosti (včetně metodik měření) platné pro všechny druhy pevných tuhých potravin, mezi nejdůležitějšími atributy textury a fyzikálně měřenými veličinami bude třeba nalézt.

ZÁVĚRY

U kapalných potravin vykazujících z reologického hlediska newtonské chování lze nahradit atribut senzoričké viskozity přístrojovou viskozitou. Tu lze stanovit velmi jednoduše výtokovým pohárkem při dodržení konstantní teploty měření, aby bylo možné výsledky měření porovnat.

U kašovitých potravin je situace komplikovanější. U méně elastických kapalin, jejichž zdánlivá viskozita je větší než $0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, lze jako míru viskozity korelující se senzoričkým ekvivalentem použít zdánlivou viskozitu naměřenou ve smykovém rotačním reometru při smykové rychlosti 10 s^{-1} . Pro elastické kašovité strukturované a tím degradovatelné kapaliny je vhodné použít oscilační reometr. Ten je však dosud málo dostupný. Dějům v ústech se velmi podobá geometrie stlačování mezi dvěma deskami. Veličiny získávané touto technikou mohou být velmi dobře korelovatelné se senzoričkým hodnocením konzistence kašovitých potravin i v případě jejich značné elasticity.

U pevných tuhých potravin je situace nejkomplikovanější. Univerzální metoda měření i univerzální korelace obdobné těm, které byly nalezeny pro viskozitu u kapalných potravin, dosud nebyly nalezeny. Brání tomu specifika jednotlivých druhů potravin. Často jsou nehomogenní, nejsou splněny podmínky izotropnosti. Proto je třeba dbát zvláště na podobnost přístrojových zkoušek a dějů při senzoričském hodnocení (které není nutné provádět jen ústy, viz např. lámání). Proto se dosud hledají a nalézají korelace platné pro daný druh potravin (např. tvrdé sýry) a obdobný atribut senzoričké textury, např. pevnost.

Jak uvádí Pokorný (1993), lze obecně konstatovat, že význam přístrojových metod je především pro stanovení intenzity vybraných texturních atributů (např. pro stanovení stupně pevnosti, soudržnosti, viskozity apod.). Méně vhodně však vypovídají o hédonických ukazatelích (celková kvalita, příjemnost textury, optimální viskozita pro daný výrobek apod.). Pro hédonické ukazatele je tedy objektivní senzoričká analýza zatím nezastupitelná.

Práce poskytuje orientaci v metodách a obsahuje výběr rychlých a již praxí osvědčených metod stanovení přístrojových atributů textury potravin. V konkrétních případech, zejména pro kašovitě a tuhé pevné potraviny, je třeba provést před průmyslovým nasazením metody ověření vzájemné korelace senzorického a přístrojového stanovení daného atributu textury.

Postup ověření této korelace sestává z několika kroků:

- a) stanovení nejdůležitějšího atributu textury, který chceme nahradit přístrojovou metodou;
- b) stanovení odpovídající fyzikální vlastnosti a metody měření pro daný charakter potraviny (kapalná, kašovitá, pevná);
- c) stanovení podmínek podobnosti metod;
- d) příprava souboru vzorků v rozsahu, který přichází v praxi v úvahu (složení, technologické a procesní parametry);
- e) současné provedení senzorického stanovení atributu a měření odpovídající fyzikální vlastnosti;
- f) vyhodnocení vzájemné korelace;
- g) v případě úspěšného nalezení korelace stanovit optimální rozsah senzorického atributu hedonickým hodnocením optimality;
- h) stanovení rozsahu fyzikální vlastnosti pro dosažení optimálního rozsahu senzorického atributu;
- i) nasazení přístrojové metody do řetězce kontroly kvality.

Pro daný druh potravin a daný senzorický atribut často existují speciální metody, které pro daný případ vyhovují lépe než metody obecné. Ty obecné by však neměly selhat v žádném dosud známém případě při dodržení zásad podobnosti senzorického a přístrojového stanovení.

Práce si klade za cíl pomoci pracovníkům závodových laboratoří při rychlé orientaci, výběru a zavádění metod přístrojového stanovení atributů textury do praxe. Při řešení konkrétního složitějšího problému (zejména u pevných tuhých potravin) je třeba ověřit danou metodu srovnáním se senzorickým hodnocením daného atributu textury.

Poděkování

Děkuji prof. ing. Janu Pokornému, DrSc., za podnětné připomínky k této práci. Většina připomínek byla respektována a podle nich upraven text sdělení.

Seznam symbolů

ν	kinematická viskozita	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
μ	dynamická viskozita	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
μ_z	zdánlivá viskozita	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
ρ	hustota	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
t_v	doba výtoku	s
D	krouticí moment	dílky
d_1	průměr vnitřního válce	m
d_2	vnitřní průměr nádoby	m
H	výška válce	m
N	otáčky vnitřního válce	s^{-1}
τ_w	smykové napětí na stěně	Pa
Γ_n	smyková rychlost pro newtonské kapaliny	s^{-1}
Γ_w	smyková rychlost na stěně vnitřního válce	s^{-1}
K	koeficient konzistence	$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$
n	index toku	—
Γ_0	amplituda smykové deformace	—
τ_0	amplituda smykového napětí	Pa
Ω	frekvence oscilací	$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$
Φ	fázový posun	rad
t	čas	s
i	imaginární jednotka	—
G^*, G', G''	komplexní, elastický a ztrátový modul pružnosti	Pa
μ^*, μ', μ''	komplexní, reálná a imaginární složka viskozity	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
F	síla	N
δ	relativní deformace (deformace/výška vzorku)·100	%
R_0	poloměr desky	m
h_0	počáteční vzdálenost desek	m
v	rychlost pohybu přibližování desek	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Literatura

- BARHOŇ, M.: Radiální vytěšňovací tok vazkých kapalin. [Diplomová práce.] Praha, 1989. – ČVUT, Fakulta strojní.
- BORWANKAR, R. P.: Food Texture and rheology: tutorial review. J. Food Engng, 16, 1992: 1-16.
- BOURNE, M. C.: Food Texture and Viscosity. New York, Academic Press 1992a.
- BOURNE, M. C.: Calibration of rheological techniques used for foods. J. Food Engng., 16, 1992b: 151-163.
- CUTLER, A. N. – Morris, E. R. – Taylor, L. J.: Oral perception of viscosity in fluid foods and model systems. J. Texture Studies, 14, 1983: 377-395.
- DICKIE, A. M. – KOKINI, J. L.: An improved model for food thickness from non-Newtonian fluid mechanics in the mouth. J. Food Sci., 48, 1983: 57-65.
- DOBRZYCKI, J. H. – BARYLKO-PIKIELNA, N.: Instrumentalne metody pomiaru tekstury żywności. Warszawa, Inst. żywności i żywienia 1986.
- FRIEDMAN, H. H. – WHITNEY, J. E. – SZCZESNIAK, A. S.: The texturometer – a new instrument for objective texture measurement. J. Food Sci., 28, 1963: 390-396.
- HOUSKA, M.: Cejchování výtokového viskozimetru. Potrav. Vědy, 4, 1986: 143 až 146.
- HOUSKA, M. – JESCHKE, J. – ŠABATA D. – POKORNÝ, J.: Vztah mechanické pevnosti a textury sýra Niva. Potrav. Vědy, 9, 1991: 187-195.
- HOUSKA, M. – STRMISKA, J. – ADAM, M. – PECH, Z.: Reologické vlastnosti tvarohu. Potrav. Vědy, 1, 1983: 29-42.
- HOUSKA, M. – RYSOVÁ, J. – KUBEŠOVÁ, A. – ŠRÁMEK, P.: Korelace senzorické a přístrojové viskozity tekutých potravin. Potrav. Vědy, 11, 1993: 299-310.
- POKORNÝ, J. – HOUSKA, M. – POKORNÝ, D. – KUBEŠOVÁ, A. – VIE-RECKLOVÁ, M. – JASNÁ, E. – DAVÍDEK, J. – HOLAS, J.: Relations between attributes of the sensory texture quality and mechanical properties of flat crisp bread produced by extrusion technology. Potrav. Vědy, 9, 1991: 161-171.
- RAO, M. A.: Measurement of flow properties of food suspensions with a mixer. J. Texture Stud., 6, 1975: 533-539.
- SHAMA, F. – SHERMAN, P.: Evaluation of some textural properties of foods with the Instron Universal Testing Machine. J. Texture Stud., 4, 1973a: 344-353.
- SHAMA, F. – SHERMAN P.: Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity. II. Oral methods. J. Texture Stud., 4, 1973b: 111-118.
- VLIET, T. van: Terminology to be used in cheese rheology. Bull. IDF 268, 1991.
- ISO norma, návrh č. 11036: Sensory analysis – Methodology – Texture Profile Analysis. Geneva 1991.

Došlo 21. 2. 1994

Houška M. (Food Research Institute, Praha, Czech Republic)

Rapid methods for food texture and quality determination

The paper gives a review of the rapid methods for food texture determination which were introduced into the industrial practice and which best correlate with the sensory assessment of the texture attributes described in ISO standard draft 11036.

The specific methods are given for rheologically different foods such as fluids, slurries and solids. The general guide for each method testing is given. This testing should be done before the method application in industrial conditions.

For Newtonian fluids the cup method is preferred. The calibration equations [1a,1b] are given. Also the rotational rheometry can be utilized. For evaluation of the fluid viscosity equations [2], [3] and [4] are given.

Correlations between sensory „thickness“ or „viscosity“ as defined by ISO draft 11036 and dynamic viscosity μ are given in eq. [5] and [6]. From the results shown the conclusion can be drawn that the correlations between sensoric and instrumental viscosity exist for Newtonian fluid foods.

For non-Newtonian slurries are reviewed methods of the instrumental determination of the rheological properties (rotational rheometry, oscillatory shear rheometry, squeezing flow between parallel plates, etc.). Corresponding evaluation equations are given, see eq. [7]–[9], [10]–[14] and [15] respectively.

Correlation equation between apparent viscosity and thickness is given for non-Newtonian fluid food, eq. [16].

For solid foods only those methods are mentioned which can be used generally for all the materials. Methods of compression between two parallel plates and penetrometry are described.

General correlations between sensory texture attributes and instrumentally measured analogs do not exist. Only exceptions valid for specific foods are mentioned in the text, e.g. Pokorný et al. (1991) determined the correlation between break force sensed by hands and measured by Instron instrument for extruded crisp bread, etc.

Before the introduction of the instrumental method for texture measurement into the industrial practice the following steps should be made:

- a) determination of the most important attribute of the texture which we want to substitute by an instrumental method;
- b) determination of the corresponding physical property and corresponding method of measurement;
- c) determination of the similarity conditions for both methods;
- d) set of sample preparation (samples should cover the influences on composition changes, changes of technology and processing parameters);

- e) determination of sensory attributes of the texture and measurement of the corresponding physical property;
- f) evaluation of the correlation of above determined quantities;
- g) if the correlation exists it is necessary to determine the optimum range for sensory attribute by hedonic tests;
- h) determination of the optimum range for physical property from existing correlation between this property and sensory attribute;
- i) introduction of the instrumental method into the industrial. quality control chain.

texture; quality; viscosity; hardness

PŘEHLEDY

METODY STANOVENÍ OBSAHU STEROIDNÍCH GLYKOALKALOIDŮ V POTRAVINÁCH A POTRAVINÁŘSKÝCH SUROVINÁCH

Pavel KALAČ jr., Michal VOLDŘICH

*Vysoká škola chemicko-technologická – Ústav konzervace potravin a technologie
masa, Technická 5, 166 28 Praha 6-Dejvice*

Steroidní glykoalkaloidy jsou sledovány více než sto padesát let a na používaných analytických metodách se kromě různorodosti jednotlivých látek odráží i vývoj analytických technik. Podle posledních přehledných prací (M o r r i s , L e e , 1984; S h a r m a , S a l u n k h e , 1989; G e l d e r , 1990, 1991) byly metodám analýzy steroidních glykoalkaloidů věnovány stovky publikací, z nichž více než šedesát bylo uveřejněno v posledních deseti letech. Široké spektrum používaných analytických postupů lze rozdělit na metody sumární (obvykle s vázkovou, titrační nebo spektrometrickou koncovkou) a na selektivní postupy, které končí nejčastěji chromatografickým rozdělením a kvantifikací složek. Přestože jsou jednotlivé postupy do různé míry odlišné, mají několik společných základních kroků – vzorkování, extrakci, čištění a vlastní stanovení.

Prvním důležitým krokem stanovení je odběr a skladování vzorků. Obsah steroidních glykoalkaloidů je ovlivněn druhem, odrůdou, velikostí hlíz, stupněm zralosti, teplotou, přístupem světla a vzduchu, mechanickým poškozením a řadou dalších faktorů (K a l a č , V o l d ř i c h , 1993). Pro získání objektivních výsledků je tedy velmi důležité analyzovat vzorky co nejdříve po odběru, případně volit takové podmínky skladování, které omezí změny obsahu glykoalkaloidů ve vzorcích.

Zejména metody extrakce jsou v literatuře rozsáhle zpracovány. Nejstarší publikace uvádějí extrakci etanolem v Soxhletově extraktoru (B a k e r et al., 1955), či extrakci za varu (S a c h s e , B a c h m a n , 1969). B r e t z l o f f (1971) použil rychlou a účinnou extrakční metodu, spočívající v homogenizaci vzorků hlíz v roztoku metanol – voda – kyselina trichloroctová (47,5 : 47,5 : 5). Okyselení extrakčního činidla zvyšující disociaci aglykonů, a tím i jejich rozpustnost v polární fázi, může vést ke ztrátám v důsledku kyselé hydrolýzy glykosidů C a d d l e et al., (1978). Dalším často používaným extrakčním činidlem je směs chloroformu a metanolu (2 : 1), kterou použili např. W a n g et al. (1972). Někteří autoři (M a c K e n z i e , G r e g o r y , 1979; S p e r o n i , P e l l , 1980) sice postup

kritizovali pro jeho nižší výtěžnost, ale podle jiných (Clement, Verbist, 1980; Morgan et al., 1985), bylo-li po extrakci umožněno oddělování vrstev rozpouštědel po dostatečně dlouhou dobu, bylo dosaženo uspokojivých výsledků.

Dalším krokem, který může významně ovlivnit přesnost stanovení, je čištění. Některé postupy doporučují odstranění bílkovin a dalších makromolekulárních látek srážením jako prevenci jejich interference při stanovení SGA (Blinow et al., 1982). Vzhledem ke ztrátám, ke kterým dochází stržením SGA do sraženiny, není podle novějších prací uvedený krok vhodný (Olsson, 1986; Gelder, 1991).

Nízké výtěžnosti byly zjištěny také v případech, kdy k čištění a koncentraci SGA bylo použito alkalické srážení upravením pH na hodnotu 9,4 až 10 při teplotě 70 °C. Při tomto postupu dochází zejména ke ztrátám leptinů rozpustných v alkalickém prostředí i dalších SGA (např. demissinu) (Sinden et al., 1986), i když solanin a chaconin jsou sráženy kvantitativně (Sachse, Bachmann, 1969).

I. Přehled nejčastěji používaných metod pro extrakci SGA na pevné fázi

Produkt (výrobce)	Sorbent	Kondiciace	Eluce		Citace
			nečistot	SGAs	
Sep-Pak (Waters)	C ₁₈	metan/heptan- sulfonová kys.	ACN:voda		Bushway (1986)
			20:80	50:50	
Sep-Pak (Waters)	C ₁₈	ACN/ 5 mM KH ₂ PO ₄	ACN:5 mM KH ₂ PO ₄		Hellenäs (1986)
			15:85	30:70	
Sep-Pak (Waters)	C ₁₈	metanol/voda	metanol		Saito (1990)
			40 %	100 %	
Sep-Pak (Waters)	NH ₂	metanol/ACN	ACN	metanol	Saito (1990)
Supelclean (Supelco)	C ₁₈	metanol/voda	voda/(NH ₄) ₂ CO ₃ / /metanol	metanol:50 mM HCl 80:20	Friedman (1990)
Sep-Pak (Waters)	C ₁₈	metanol/5% kys. octová	metanol/voda	metanol	Takagi (1990)

“/” postupné promývání uvedenými rozpouštědly

“:” vícesložkové rozpouštědlo s uvedeným poměrem

ACN acetonitril

V případě velkých koncentrací alkaloidů, jako je tomu například u divokých druhů čeledi Solanaceae užívaných ke šlechtění, mohou ztráty vzniknout také interakcí mezi SGA a dalšími přítomnými látkami (Osman, 1983). Takové riziko představuje zvláště tvorba různých komplexů SGA se steroly. Volné aglykony však tyto komplexy se steroly netvoří (Roddick, 1974).

Vedle tradičních postupů čištění a koncentrace SGA se v novějších pracích používá extrakce na pevné fázi (solid phase extraction). Přehled nejčastějších postupů je uveden v tab. I.

Stanovení celkového obsahu glykoalkaloidů (TGA)

Celkový obsah glykoalkaloidů, obvykle vyjádřený jako solanin, je možné stanovit kolorimetricky nebo titračně po jejich izolaci. Nejčastěji používaná kolorimetrická stanovení spočívají buď ve tvorbě barevného komplexu SGA a činidla (paraformaldehyd/kyselina fosforečná; chlorid antimonitý/kyselina chlorovodíková; etanol/kyselina sírová apod.), nebo v nasycení extraktu SGA ekvimolárním množstvím kyselého barviva, které je poté extrahováno a stanoveno kolorimetricky.

Porovnání několika základních postupů s kolorimetrickou koncovkou z hlediska reprodukovatelnosti, pracnosti, použitelnosti a dalších parametrů, které provedli Clement a Verbis (1980), je uvedeno v tab. II. Ze srovnání vyšel jako nejlepší postup, který navrhli Wang et al. (1972). Po extrakci srážením použili reakci s formaldehydem a kyselinou fosforečnou. Postupy Yuchunga, Lancastera a Balcara byly dostatečně kvantitativní, zatímco zbývající neposkytovaly spolehlivé výsledky zejména z důvodu nedostatečně specifické izolace.

Další rozšířenou metodou sumárního stanovení SGA je titrace. Fitzpatrick a Osman (1974) popsali metodu užívající hydrolýzu alkaloidů kyselinou sírovou, alkalizaci NaOH a následnou titrací aglykonů rozpuštěných v metanolu fenolem s indikací bromfenolovou modří. Tato metoda byla používána a také kritizována řadou pracovišť především pro nepřesnost a značnou variabilitu výsledků (Coxon, 1979). Bushway et al. (1980) postup modifikovali tím, že eliminovali hydrolýzu (krok, při kterém docházelo k největším ztrátám).

Chromatografické metody

Nejdéle je pro kvalitativní analýzu steroidních glykoalkaloidů a jejich aglykonů používána tenkovrstevná chromatografie (TLC). Dosud bylo popsáno mnoho vyvíjecích soustav; Jadhav et al. (1981) jich ve své přehledné práci uvedli asi padesát. Nejpoužívanějšími mobilními fázemi pro tenké vrstvy silikagelu jsou chloroform –

II. Srovnání nejčastěji používaných kolorimetrických metod analýzy steroidních glykoalkaloidů (Clement, Verbis, 1980, upraveno)

Autor metody	Citlivost	σ_r [%]	Izolace	Použité činidlo
Wang (1972)	20	1,64	metanol:CHCl ₃ (2:1) srážení NH ₃	paraformaldehyd/ kys. fosforečná
Bretzlöff (1971)	183	3,50	5% trichloroctová kys. srážení NH ₃	SbCl ₃ / HCl
Wierchowski (1961)	153	2,95	2,5% kys. octová srážení NH ₃	SbCl ₃ / HCl
Birner (cit. Clement, Verbis, 1980)	406	2,11	95% etanol srážení NH ₃	methyloranž
Yuchung (cit. Clement, Verbis, 1980)	473	4,52	5% kys. octová srážení NH ₃	methyloranž
Balcar (cit. Clement, Verbis, 1980)	283	2,98	2% kyselina octová hydrolyza HCl srážení NH ₃	bromth. modř
Lancaster (cit. Clement, Verbis, 1980)	313	1,74	2% kys. šťavelová srážení NaOH hydrolyza HCl	bromth. modř
Szabo (cit. Clement, Verbis, 1980)	160	5,36	metanol:5% kys. octová (35:65) katex pyridin:metanol	98% H ₂ SO ₄ , etanol
Karawya (cit. Clement, Verbis, 1980)	83	2,83	etanol:HCl adsorpce Al ₂ O ₃ CHCl ₃	bromkresol. zeleň

$$\text{citlivost} = \frac{100 \times \text{absorbance}}{1 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M roztoku } \alpha\text{-solaninu}}$$

σ_r = variační koeficient ($n = 3$)

metanol (19 : 1), chloroform – etanol – 1% amoniak (2 : 2 : 2) a ethyl acetát – pyridin – voda (3 : 1 : 3). Detekce je nejčastěji prováděna Dragendorffovým činidlem, jodem nebo chloridem antimonitým.

TLC umožňuje spíše semikvantitativní analýzu, přesto bylo publikováno několik prací, které ji využívaly pro kvantitativní stanovení SGA. Caddle et al. (1978) vyvinuli metodu denzitometrického měření *in situ* po detekci chloridem antimonitým. Ahmed a Müller (1978) popisují fotometrické měření při 380 nm.

Plynová chromatografie (GLC) je užívána jak pro kvalitativní, tak pro kvantitativní stanovení glykosidů i aglykonů. Nevýhodou této metody je nutnost zařazení derivatizace v případě analýzy glykosidů a použití vysokých teplot nástřiku a separace (cca 300 °C). Za vyšších teplot může docházet k částečné degradaci analyzovaných látek, podmínky analýzy také negativně ovlivňují životnost kolon. Vyšší účinnost dělení, vyšší stabilitu a životnost přineslo až použití kapilárních kolon s chemicky vázanými fázemi. Přes popsání problémy může plynová chromatografie poskytnout některé výhody proti dalším chromatografickým metodám, jako jsou účinná separace, použití selektivních detektorů (NPD) apod.

Přehled nejčastěji užívaných metod derivatizace a stacionárních fází používaných v plynové chromatografii steroidních alkaloidů je uveden v tab. III.

Nepřímou GLC metodu stanovení SGA popisuje Siegfried (1976). Obsah hlavních steroidních glykoalkaloidů chaconinu a solaninu je vypočten podle množství glukózy a galaktózy stanovených po hydrolýze SGA. V citované práci byly cukry

III. Přehled metod plynové chromatografie užívaných pro stanovení SGA

Fáze	Úprava vzorku	Detektor	Citace
OV-1	permethylace	FID	Herb, 1975
Dexsil 300	permethylace	FID	Herb, 1975
SE 30	silylace	neuvedeno	Siegfried, 1976
OV-17	hydrolýza H_2SO_4	FID	Coxon, 1979
OV-17	hydrolýza HCl	NPD	King, 1980
OV-17	hydrolýza H_2SO_4	NPD	Bushway, 1984
CP-Sil 5*	hydrolýza HCl/ CCl_4	FID/NPD	Gelder, 1985
CP-Sil 5*	hydrolýza HCl/ CCl_4	MS	Gelder, 1989

FID - plameno-ionizační detektor

NPD - dusíko-fosforový detektor

MS - hmotnostní detektor

* - kapilární kolona (v ostatních případech se jedná o kolonu náplňovou)

stanoveny plynovou chromatografií ve formě trimethylsilylderivátů. Podobně by bylo možné využít také další derivatizační postupy sacharidů (acetylace alditolů nebo aldonitrilů apod.).

Za nejvýhodnější chromatografickou metodou vzhledem k nárokům na přípravu vzorků je pokládána vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). K dostatečné separaci SGA i jejich aglykonů je možné použít široké spektrum chromatografických systémů. Určitý problém může představovat detekce. Steroidní glykoalkaloidy i jejich aglykony absorbují při nízkých vlnových délkách (205 až 215 nm), proto UV detekce

IV. Přehled HPLC systémů používaných při analýze steroidních glykoalkaloidů

Kolona	Mobilní fáze	Detektor	Vlnová délka [nm]	Citace
-C ₈	NH ₄ PO ₄ :H ₂ O:acetonitril (0,12:1:1)	UV	202	Carman (1986)
-NH ₂	tetrahydrofuran: :0,025M KH ₂ PO ₄ :acetonitril (50:25:25)	UV	208	Bushway (1979)
-NH ₂ pro cukry	tetrahydrofuran: voda: :acetonitril (56:14:30)	UV	215	Bushway (1979)
-NH ₂	ethanol:acetonitril: :0,005M KH ₂ PO ₄ (3:2:1)	UV	205	Kobayashi (1989)
-NH ₂	ethanol:acetonitril: :0,005M KH ₂ PO ₄ (3:2:1)	RI	—	Voldřich (1992)
-C ₈	acetonitril:voda:ethanolamin (55:45:0,1)	UV	200	Morris, Lee (1981)
-C ₁₈	acetonitril:voda:ethanolamin (45:55:0,1)	UV	200	Morris, Lee (1981)
-Si	acetonitril:voda:ethanolamin (77,5:22,5:0,5)	UV	200	Morris, Lee (1981)
-NH ₂	tetrahydrofuran: :0,25M KH ₂ PO ₄ :acetonitril (50:25:25)	UV	208	Kozukue (1986)
Zorbax Sil	n-hexan:methanol:aceton (18:1:1)	UV	213	Hunter (1980)

klade nároky na čistotu mobilní fáze, je omezeno použití gradientové eluce a přidávání různých aditiv do mobilní fáze. Pro detekci glykoalkaloidů je možné použít i méně citlivý refraktometrický detektor. Přehled separačních podmínek používaných různými autory je uveden v tab. IV.

Další možnosti stanovení skýtají nové moderní separační metody. Fukuhara a Kubo (1991) úspěšně použili pro izolaci minoritních glykoalkaloidů solasoninu a solamarginu kombinaci „kapkové a rotačně-lokulární protiproudé chromatografie“ (DCCC, RLCC). Slibná je také možnost využití elektroforetických a izotachoforetických metod. Kvasnička (1993) stanovil solanidin izotachoforeticky ve vodném prostředí, solanin a solanidin v prostředí 99% metanolu.

Biochemické metody

Vedle uvedených obvykle poměrně pracných metod je ke stanovení SGA možné použít také biochemické metody. Tyto postupy většinou nevyžadují extrakci ani čištění vzorku, přitom jsou poměrně rychlé, vysoce specifické a citlivé. Nevýhodou je však poměrně vysoká cena komerčně vyráběných imunologických preparátů.

Morgan et al. (1983, 1985) např. vyvinuli metodu ELISA pro stanovení celkových glykoalkaloidů brambor a Matthew et al. (1983) popsali citlivější RIA metodu použitelnou pro stanovení solanidinu v tělních tekutinách.

Literatura

- AHMED, S. S. – MÜLLER, K.: Effect of wound-damages on the glycoalkaloid content in potato tubers and chips. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 11, 1978: 144–150.
- BAKER, L. C. – LAMPIT, L. H. – MEREDITH, O. B.: Solanine, glycoside of the potato: III. An improved method of extraction and determination. *J. Sci. Food Agric.*, 6, 1955: 197–202.
- BLINCOW, P. J. – DAVIES, A. M. C. – BINTELIFFE, E. J. B. – CLYDESDALE, A. – DRAPER, S. R. – ALLISON, M. J.: A screening method for the determination of glycoalkaloids in tubers of potato varieties. *J. Natl. Inst. Agric. Bot.*, 16, 1982: 92–97.
- BRETZLOFF, C. W.: A method for rapid estimation of glycoalkaloids in potato tubers. *Amer. Potato J.*, 48, 1971: 158–162.
- BUSHWAY, R. J. – BARDEN, E. S. – BUSHWAY, A. W. – BUSHWAY, A. A.: High-performance liquid chromatographic separation of potato glycoalkaloids. *J. Chromatogr.*, 178, 1979: 533–541.

BUSHWAY, R. J. – WILSON, A. M. – BUSHWAY, A. A.: Determination of total glycoalkaloids in potato tubers using a modified titration method. *Amer. Potato J.*, 57, 1980: 561-565.

BUSHWAY, R. J. – McGANN, F. D. – BUSHWAY, A. A.: Gas chromatographic method for the determination of solanidine and its application to a study of feed-milk transfer in the cow. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1984: 548-551.

CADDLE, L. S. – STELZIG, D. A. – HARPER, K. L. – YOUNG, R. J.: Thin-layer chromatographic system for identification and quantification of potato tuber glycoalkaloids. *J. Agric. Food Chem.*, 26, 1978: 1453-1454.

CARMAN, A. S. Jr. – KUANG, S. S. – WARE, G. M. – FRANCIS, O. J. – KIRCHEMHEUTER, G. P.: Rapid high-performance liquid chromatographic determination of potato glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine. *J. Agric. Food Chem.*, 34, 1986: 279-282.

CLEMENT, E. – VERBIST, J. F.: Dosage de la Solanine dans le Tubercule de *Solanum Tuberosum* L.: Etude Comparative de Neuf Méthodes Colorimétriques. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 13, 1980, s. 202-206.

COXON, D. T. – PRICE, K. R. – JONES, P. G.: A simplified method for the determination of total glycoalkaloids. *J. Sci. Food Agric.*, 30, 1979: 1043-1049.

FITZPATRICK, T. J. – OSMAN, S. F.: A comprehensive method for the determination of total potato glycoalkaloids. *Amer. Potato J.*, 51, 1974: 318-323.

FRIEDMAN, M. – DAO, L.: Distribution of glycoalkaloids in potato plants and commercial potato products. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1990: 419-423.

FUKUHARA, K. – KUBO, I.: Isolation of steroidal glycoalkaloids from *Solanum incanum* by two countercurrent chromatographic methods. *Phytochemistry*, 30, 1991: 685-687.

GELDER, W. M. J. van: Determination of the total C₂₇-steroidal alkaloid composition of *Solanum* species by high-resolution gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 331, 1985: 285-293.

GELDER, W. M. J. van – TUINSTRA, L. G. M. T. – GREEF, J. van der – SCHEFFER, J. J. C.: Characterization of novel steroidal alkaloids from tubers of *Solanum* species by combined gas chromatography – mass spectrometry. Implication for potato breeding. *J. Chromatogr.*, 482, 1989: 13-22.

GELDER, W. M. J. van: Chemistry, toxicology, and occurrence of steroidal glycoalkaloids: potential contaminants of the potato (*Solanum tuberosum* L.). In: ABDEL-FATTAH M. RIZK (Ed.): *Poisonous Plant Contamination of Edible Plants*. Boca Raton, Florida, CRC Press 1990: 117-156.

GELDER, W. M. J. van: Steroidal glycoalkaloids in *Solanum*: Consequences for potato breeding and for food safety. In: KEELER, R. F. – TU, A. T. (Eds.): *Handbook of Natural Toxins*. Vol. 6. *Toxicology of Plant and Fungal Compounds*. New York, Marcel Dekker Inc. 1991: 101-134.

- HERB, S. F. – FITZPATRICK, T. J. – OSMAN, S. F.: Separation of potato glycoalkaloids by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 1975: 520–523.
- HUNTER, I. R. – WALDEN, M. K. – HEFTMANN, E.: High-performance liquid chromatography of *Solanum* and *Veratrum* alkaloids. *J. Chromatogr.*, 198, 1980: 363–366.
- JADHAV, S. J. – SHARMA, R. P. – SALUNKHE, D. K.: Naturally occurring toxic alkaloids in foods. *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 9, 1981: 21–104.
- KALAČ, P. jr. – VOLDŘICH, M.: Steroidní glykoalkaloidy v potravinářských surovinách a výrobcích. *Potrav. Vědy*, 11, 1994: 75–82.
- KING, R. R.: Analysis of potato glycoalkaloids by gas-liquid chromatography of alkaloid components. *J.A.O.A.C.*, 63, 1980: 1226–1230.
- KOBAYASHI, K. – POWELL, A. D. – TOYODA, M. – SAITO, Y.: High-performance liquid chromatographic method for the simultaneous analysis of α -solanine and α -chaconine in potato plants cultured *in vitro*. *J. Chromatogr.*, 462, 1989: 357–364.
- KOZUKUE, N. – MIZUNO, S.: Determination of α -chaconine and α -solanine in May Queen potatoes by HPLC. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi*, 33, 1986: 232–237.
- KVASNIČKA, F.: Zkušenosti s isotachoforegrafem IONOSEP 900.1. In: Sem. „Analytická kapilární isotachoforesa“, 28. 1. 1993, Praha, VŠCHT.
- MacKENZIE, J. D. – GREGORY, P.: Evaluation of comprehensive method for total glycoalkaloid determination. *Amer. Potato J.*, 56, 1979: 27–33.
- MATTHEW, J. A. – MORGAN, M. R. A. – McNERNEY, R. – CHAN, H. W.-S. – COXON, D. T.: Determination of solanidine in human plasma by radioimmunoassay. *Food Chem. Tox.* In: COXON, D. T. – DAVIS, A. M. C. – MORGAN, M. R. A.: Special report No. 7: Glycoalkaloids in potatoes. ARC Food Research Institute, Norwich, Biennial Report 1981 & 1982, 1983: 8–13.
- MORGAN, M. R. A. – McNERNEY, R. – MATTHEW, J. A. – COXON, D. T. – CHAN, H. W.-S.: An enzyme-linked immunosorbent assay for total glycoalkaloids in potato tubers. *J. Sci. Food Agric.*, 34, 1983: 593–598.
- MORGAN, M. R. A. – COXON, D. T. – BRAMHAM, S. – CHAN, H. W.-S. – GELDER W. M. J. van – ALLISON, J. M.: Determination of the glycoalkaloid content of potato tubers by three methods including enzyme-linked immunosorbent assay. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 1985: 282–288.
- MORRIS, S. C. – LEE, T. H.: Analysis of potato glycoalkaloids with radially compressed high-performance liquid chromatographic cartridges and ethanolamine in mobile phase. *J. Chromatogr.*, 219, 1981: 403–410.
- MORRIS, S. C. – LEE, T. H.: The toxicity and teratogenicity of Solanaceae glycoalkaloids, particularly those of the potato (*Solanum tuberosum*): A review. *Food Technol. Aust.*, 36, 1984: 118–124.

- OLSSON, K.: The influence of genotype on the effect of impact damage on the accumulation of glycoalkaloids in potato tubers. *Potato Res.*, 29, 1986: 1-12.
- OSMAN, S. F.: Glycoalkaloids in potato. *Food Chem.*, 11, 1983: 235-247.
- RODDICK, J. G.: The steroidal glycoalkaloid α -tomatine. *Phytochemistry*, 13, 1974: 9-25.
- SACHSE, J. - BACHMANN, F.: Über die Alkaloidbestimmung in *Solanum tuberosum* L. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 141, 1969: 262-274.
- SHARMA, R. P. - SALUNKHE, D. K.: Solanum glycoalkaloids. In: CHEEKE, P. R. (Ed.): *Toxicants of Plant Origin*. Vol. 1. Alkaloids. Boca Raton, Florida, CRC Press 1989: 179-236.
- SIEGFRIED, R.: Bestimmung des Solanin-Chaconinverhältnisses in Kartoffelkeimen und Kartoffelknollen. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, 162, 1976: 253-258.
- SINDEN, S. L. - SANFORD, L. L. - DEAHL, K. L.: Segregation of leptine glycoalkaloids in *Solanum chacoense* Bitter. *J. Agric. Food Chem.*, 34, 1986: 372-377.
- SPERONI, J. J. - PELL, E. J.: Modified method for tuber glycoalkaloid and leaf glycoalkaloid analysis. *Amer. Potato J.*, 57, 1980: 537-542.
- VOLDŘICH, M. - ONDROUŠEK, S. - DOBIÁŠ, J.: Steroidní glykoalkaloidy v čerstvých a konzervovaných rajčatech. *Potrav. Vědy*, 10, 1992: 23-30.
- WANG, S. L. - BEDFORD, C. L. - THOMPSON, N. R.: Determination of glycoalkaloids in potatoes (*S. tuberosum*) with a bisolvent extraction method. *Amer. Potato J.*, 49, 1972: 302-308.

P. Kalač ml., M. Voldřich (Institute of Chemical Technology - Department of Food Preservation and Meat Technology, Praha, Czech Republic)

Methods for the determination of steroidal glycoalkaloids in food plants and products

The methods of sampling, isolation and purification, chromatographic (TLC, HPLC, GC), biochemical and isotachophoretic determination of steroidal glycoalkaloids in food plants and food products are described. A comparison of the summarised methods is given.

AKTUALITY

HOUBY JAKO AKTIVNÍ SOUČÁST BACHOROVÉ MIKROFLÓRY

U polygastrických zvířat je využití polysacharidů z objemných rostlinných krmiv vysoce ceněno, neboť spotřebou obilovin nekonkurují drůbeží, prasatům ani člověku.

Mikroorganismy v bachoru produkují enzymy schopné štěpit většinu buněčných stěn, přičemž je hlavní úloha přičítána činnosti bakterií, kvasinek a prvoků. Teprve v posledních deseti letech se zjistila přítomnost primitivních hub (Chytridiomycety), jejichž zoospory byly mylně považovány za prvoky.

Kvantitativní zastoupení hub v biomase bachoru se odhaduje v příznivých podmínkách na 8 %. Dosud popsanych osm druhů bylo izolováno především z bachoru přežvýkavců. Jsou součástí ekosystému bachoru všech domácích přežvýkavců, včetně lam a velbloudů, ale i volně žijících druhů jako je jelen. Obdobné druhy byly izolovány i ze střeva koně, slona a klokana. Zatímco u equidů zvýšený příjem vlákniny urychluje pasáž zažitiny, u přežvýkavců naopak dochází ke zpomalení bachorového obratu, čímž je kompenzováno těžší využití vlákniny. Právě rychlost obratu obsahu trávicího traktu je limitující pro výskyt organismů s celulolytickou aktivitou a byl asi jedním z důvodů, proč přežvýkavci před 20 miliony let nahradili equidy jako dominantní býložravce. Z těchto důvodů nebyly houby izolovány ze zažívacího traktu býložravců s rychlým obratem, jako je např. králík nebo vačice.

Přijímané částice krmiva jsou obsazovány zoosporami, které encystují a dozrávají do vegetativního stadia. Rhizoidy pronikají hluboko do pletiv a prokazují schopnost hub rozkládat lignocelulózu. Sklerenchym tak degradují houby mnohem účinněji než bakterie, které kolonizují pouze periferii. Celulolytické systémy mikroorganismů jsou v současné době předmětem intenzivního výzkumu. Hydrolýza celulózy pomocí celulas by umožnila široké využití této suroviny. Zatímco byla zjištěna aktivní degradace hemicelulózy, lignin snižuje počet dozrálých sporangii.

Je zřejmé, že v biocenóze zažívacího traktu je uplatnění hub ve významné interakci s ostatní aktivní činností mikroorganismů smíšené populace bakterií a prvoků. Jejich vzájemné vztahy mohou mít kooperativní charakter v jednoduché návaznosti potravního řetězce nebo v interakci křížové závislosti na své metabolické produkty. Proto produkty fermentace detekované v čistých kulturách *in vitro* nejsou zatím ve skutečnosti *in vivo* proporcionálně stanovitelné.

V současné době je největší přínos bachorových hub v bachorové fermentaci spatřován v destrukční činnosti umožňující snadnější kolonizaci rostlinných pletiv jinými mikroorganismy. Jejich další studium včetně sledování možnosti konzervace vytváří předpoklady pro cílené osazování zažívacího traktu býložravců a v neposlední řadě i pro biotechnologické zpracování hemicelulózy na zajímavé produkty, případně pro získání širokospektrých celulóz.

*Ing. Miroslav Samek, CSc.,
Katedra veterinárních disciplín VŠZ v Praze*

Z ČINNOSTI ČESKÉ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD

Odbor výživy obyvatelstva a jakosti potravin ČAZV

Odbor výživy obyvatelstva a jakosti potravin (OVOJP) je jedním ze zakládajících odborů nově konstituované České akademie zemědělských věd (ČAZV). V rámci cíleného programu vyšší samostatnosti jednotlivých odborů se jednak rozšířil prostor pro řešení problémů v oboru, ale současně se také zvýšila odpovědnost představitelů i členů odboru před vědeckou i odbornou veřejností.

Prvním krokem po oficiálním ustavení OVOJP bylo zvolení těchto funkcionářů a předsedů odborných komisí:

prof. ing. Jan Pokorný, DrSc.	- předseda odboru
prof. ing. Ivo Ingr, DrSc.	- místopředseda
ing. Jana Dostálová, CSc.	- tajemnice
ing. Ctibor Perlín, CSc.	- zástupce odboru v předsednictvu ČAZV
ing. Jakub Šebesta	- předseda komise pro jakost potravin
doc. ing. Jana Hajšlová, CSc.	- předseda komise pro kontaminanty a aditiva
ing. Olga Štiková	- předseda komise pro ekonomiku výživy
prof. ing. Jan Velíšek, DrSc.	- předseda komise pro analýzu potravin

Po náhlém odchodu MUDr. Stanislava Hejdy, DrSc., není zatím obsazeno místo předsedy odboru pro lidskou výživu. Práce v odboru, podobně jako v celé ČAZV, je závislá na práci jeho členů. Přitom je nutné si uvědomit, že je to činnost dobrovolná a vesměs nehonorovaná. Veškeré aktivity probíhají v rámci profesionální činnosti členů odboru. Výhodou sdružování pracovníků do odboru je možnost společného řešení často mezioborových a meziresortních problémů a odborná diskuse pracovníků z různých, byť příbuzných oborů. Z tohoto hlediska je tedy nutné výsledky práce také hodnotit.

Za necelé dva roky od ustavení odboru se jeho členové podíleli na řešení těchto problémů:

- zavedení moderních analytických postupů pro stanovení dalších skupin škodlivin do kontrolních a monitoringových laboratoří (polycyklické aromatické uhlovodíky, solanin aj.);

- zpracování modelu spotřeby potravin na základě výživových doporučení jako jednoho z podkladů pro stanovení životního minima;
- vydání potravinových tabulek v hodnotách jedlého podílu a na úrovni „jak snědono“;
- ovlivňování trendů vývoje výroby a dovozu výrobků kojenecké výživy, zavedení plně adaptované fortifikované mléčné směsi a zavedení programu plného kojení do pediatrické praxe;
- přebudování systému dietního stravování nemocných a podpora nových dietetických výrobků včetně vypracování receptur;
- zpřesnění analytických postupů na stanovení nutričně významných výživových faktorů;
- vývoj výživových doplňků s důležitými stopovými prvky (Cr, Se, Mn a další);
- řešení ohřevu potravin v mikrovlnných zařízeních;
- vypracování systému pro hodnocení olejů pro smažení;
- návrh konstrukce zařízení pro zpracování ovoce jako složky různých potravin (jogurty aj.);
- aktivní účast na vytváření české potravinové legislativy.

Pro následující období se hlavní aktivity práce OVOJP zaměří na tyto úkoly:

- zpracování koncepce výzkumu v oblasti lidské výživy, potravinářské chemie, technologie a jakosti potravin ve spolupráci s Odborem potravinářské technologie a techniky;
- předložení návrhu na formulaci české výživové a potravinové politiky;
- aktivní zapojení do mezinárodního programu COST (Zlepšení údajů o spotřebě potravin v Evropě);
- spolupráce s tuzemskými i zahraničními subjekty při koncipování vědeckých programů, organizování vědeckých seminářů a konferencí a dalších odborných akcí.

Podmínkou pro splnění tohoto náročného programu je dobrovolná aktivita členů odboru a přesvědčení, že tato práce má smysl. Proto v řadách odboru rádi uvítáme další kolegy, kteří se chtějí na práci podílet a jsou ochotni do spolupráce investovat svůj drahocenný čas i energii.

Ing. Ctibor Perlín, CSc.

NEKROLOG

Za MUDr. Stanislavem Hejdu, DrSc.

Když jsme před několika měsíci slavili 65. narozeniny dr. Stanislava Hejdy (*13. 11. 1928), upřímně jsme mu přáli hodně zdraví do dalších let života. Nikdo z nás tehdy netušil, že tak brzy z našeho kruhu odejde (†14. 2. 1994).

V roce 1956 nastoupil do Ústavu pro výživu lidu a vybudoval zde oddělení pro výživu obyvatelstva. Toto oddělení několik let vedl a výsledky prací vykonaných v tomto oddělení se staly podkladem jeho kandidátské práce. V roce 1973 přešel do Institutu hygieny a epidemiologie, kde pracoval na podobné problematice až do odchodu do důchodu. Výsledky své práce zaměřené na výživovou situaci našeho obyvatelstva publikoval v řadě původních vědeckých prací a jsou shrnuty i v jeho doktorské disertační práci.

O rozvoj poznatků o správné výživě se zasloužil uveřejněním více než 200 odborných článků, 13 knih a nespočetnou řadou přednášek na setkáních Společnosti pro výživu. Za tuto činnost obdržel několik českých i zahraničních vyznamenání.

MUDr. S. Hejda byl členem Československé akademie zemědělské i nově ustanovené České akademie zemědělských věd, v níž zastával funkci předsedy komise pro výživu při Odboru pro výživu obyvatelstva a jakost potravin a řadu let byl aktivním členem redakční rady vědeckého časopisu Potravinářské vědy.

Dlouholeté byly i jeho vztahy ke Společnosti pro výživu (dříve Společnosti pro racionální výživu). Prošel zde řadou funkcí; deset let zastával funkci předsedy a v poslední době funkci místopředsedy. Jeho činnost byla vysoce hodnocena a oceněna několika čestnými medailemi u nás i v zahraničí.

Vedle jeho organizační činnosti si velmi ceníme jeho rozsáhlé činnosti popularizační, kterou lékaři často podceňují. Ta se projevovala nejen v přednáškách, ale i v řadě článků o výživě a spoluprací na různých příručkách a dalších publikacích. Nesmíme zapomenout ani na nesčetné drobné informace uveřejňované v časopisech, např. Výživě, na konzultace a rady, o nichž většina z nás ani neví. Je typické, že právě v posledních dnech svého života dokončoval publikaci o vláknině (vycházela ze stejnojmenné sekce na poslední tematické konferenci).

Je nesporné, že MUDr. Stanislav Hejda DrSc., se významně zasloužil o rozvoj poznatků o správné výživě v naší republice. Byl vždy připraven pracovat pro společ-

nosti a pro rozšiřování znalostí o výživě a stravování, i když proto byl často terčem nespravedlivých útoků. Měl tak široký rozhled po všech otázkách výživy, že dovedl každému poradit a rád zodpovídal všechny dotazy. V tom by se nám měl stát vzorem. Byl všeobecně oblíbený, protože měl rád lidi a věnoval se jim, ke každému byl stejně ochotný, laskavý a přátelský.

Budeme na něj vděčně vzpomínat.

Redakční rada časopisu Potravinářské vědy

Pokyny pro autory vědeckého časopisu Potravinářské vědy

Časopis uveřejňuje původní vědecké práce, krátká sdělení a v rubrice Přehledy kompilační články, tzn. práce, jejichž podkladem je studium literatury a které shrnují nejnovější poznatky v dané oblasti. Práce jsou uveřejňovány v češtině, slovenštině nebo angličtině. Rukopisy musí být doplněny krátkým a rozšířeným souhrnem.

Autor je plně odpovědný za původnost práce a za její věcnou i formální správnost. K práci musí být přiloženo prohlášení autora o tom, že práce nebyla publikována jinde.

O uveřejnění práce rozhoduje redakční rada časopisu, a to se zřetelem k lektorským posudkům, vědeckému významu a přínosu a kvalitě práce.

Rozsah vědeckých prací nemá přesáhnout 10 stran psaných na stroji včetně tabulek, obrázků a grafů. V práci je nutné používat jednotky odpovídající soustavě měrových jednotek SI (ČSN 01 1300). Pokud je text práce zpracován na počítači, je vhodné zaslat do redakce i text na disketě.

Vlastní úprava práce

Úprava rukopisu má odpovídat státní normě ČSN 88 0220 (formát A4, 30 řádek na stránku, 60 úhozů na řádku, mezi řádky dvojité mezery). Tabulky, grafy a fotografie se dodávají zvlášť, nepodlepují se. Na všechny přílohy musí být odkazy v textu.

Název práce (titul) nemá přesáhnout 85 úhozů. Je nutné vyvarovat se v něm obecných slov. Jsou vyloučeny podtitulky článků.

Krátký souhrn je informačním výběrem obsahu a závěru článku, nikoliv však jeho pouhým popisem. Musí vyjádřit všechno podstatné, co je obsaženo ve vědecké práci. Nemá překročit rozsah 170 slov. Je třeba, aby byl napsán celými větami, nikoliv heslovitě. Je uveřejňován ve stejném jazyce jako vědecká práce, má obsahovat základní číselné údaje včetně statistických hodnot.

Rozšířený souhrn je uveřejňován v angličtině, měly by v něm být v rozsahu cca dvou strojopisných stran komentovány výsledky práce, uvedeny odkazy na tabulky a obrázky, popř. na nejdůležitější literární citace. Je možné jej dodat česky, resp. slovensky jako podklad pro anglický překlad.

Úvod má obsahovat hlavní důvody, proč byla práce realizována a velmi stručnou formou má být popsán stav studované otázky.

Literární přehled má být krátký, je třeba uvádět pouze citace mající úzký vztah k problému. Doporučuje se co nejnížší počet citovaných autorů.

Metoda se popisuje pouze tehdy, je-li původní, jinak postačuje citovat autora metody a uvádět jen případné odchylky. Ve stejné kapitole se popisuje také pokusný materiál.

Výsledky je vhodnější dokumentovat graficky než tabelárně. V tabulkách je třeba shrnout statistické hodnocení naměřených hodnot. Tato část by neměla obsahovat teoretické závěry ani dedukce, ale pouze faktické nálezy.

Diskuse obsahuje zhodnocení práce, diskutuje se o možných nedostatcích a práce se konfrontuje s výsledky dříve publikovanými (požaduje se citovat jen ty autory, jejichž práce mají k publikované práci bližší vztah). Je přípustné spojení v jednu kapitolu spolu s výsledky.

Literatura musí odpovídat státní normě ČSN 01 0197. Citace se řadí abecedně podle jména prvních autorů. Odkazy na literaturu v textu uvádějí jméno autora a rok vydání. Do seznamu se zařadí jen práce citované v textu. Na práce v seznamu literatury musí být odkaz v textu.

Na zvláštním listě uvádí autor plné jméno (i spoluautorů), akademické, vědecké a pedagogické tituly a podrobnou adresu pracoviště s PSČ, číslo telefonu a faxu.

Pokud autor používá v práci zkratk jakéhokoliv druhu, je nutné, aby byly alespoň jednou vysvětleny (vypsány), aby se předešlo omylům. V názvu práce a v souhrnu je vhodné zkratk nepoužívat.

OBSAH – CONTENTS

Pokorný J., Kalinová L.: Accuracy in the sensory profiling of cheese – Přesnost stanovení senzorického profilu sýra	165
Šimko P., Šimon P., Khunová V., Bruncková B.: Eliminácia polycyklických aromatických uhlovodíkov z kvapalného údiaceho preparátu – Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from liquid smoking preparation.	175
Kalač P., Stašková I.: Těžké kovy v plodnicích volně rostoucích hub rodu pečárka (<i>Agaricus</i> spp.) – Heavy metals in fruiting bodies of wild growing mushrooms of the genus <i>Agaricus</i>	185
Hozová B., Danišová C., Holotňáková H.: B vitamíny v makrobiotickej strave – Vitamins of group B in macrobiotic food.	197
Houška M.: Systém rychlých metod pro stanovení textury a jakosti potravin – Rapid methods for food texture and quality determination	203

PŘEHLEDY – SURVEY

Kalač P. jr., Voldřich M.: Metody stanovení obsahu steroidních glykoalkaloidů v potravinách a potravinářských surovinách – Methods for the determination of steroidal glycoalkaloids in food plants and products.	223
--	-----

AKTUALITY

Samec M.: Houby jako aktivní součást bachorové mikroflóry	233
---	-----

Z ČINNOSTI ČESKÉ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD

Perlín C.: Odbor výživy obyvatelstva a jakosti potravin ČAZV	235
--	-----

NEKROLOG

Za MUDr. Stanislavem Hejdou, DrSc.	237
---	-----

UPOZORNĚNÍ PRO ODBĚRATELE

Od letošního roku zajišťuje veškeré služby spojené s distribucí časopisu Potravinářské vědy vydavatel - Ústav zemědělských a potravinářských informací Praha.

Objednávky na předplatné posílejte na adresu:

Ústav zemědělských a potravinářských informací
referát odbytu
Slezská 7
120 56 Praha 2

Vědecký časopis POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY ♦ Vydává Česká akademie zemědělských věd a Slovenská akadémia pôdohospodárskych vied – Ústav zemědělských a potravinářských informací ♦ Vychází šestkrát ročně ♦ Redaktorka RNDr. Marcela Braunová ♦ Redakce: 120 56 Praha 2, Slezská 7, telefon 02/251 098, fax 02/257 090 ♦ Sazba a tisk ÚZPI ♦ © Ústav zemědělských a potravinářských informací, Praha 1994.

Rozšiřuje Ústav zemědělských a potravinářských informací, 120 56 Praha 2, Slezská 7