

ÚSTAV ZEMĚDĚLSKÝCH A POTRAVINÁŘSKÝCH
INFORMACÍ

POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY
FOOD SCIENCES

3

ROČNÍK 15
PRAHA 1997
CS ISSN 0862-8653

ČESKÁ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD

Abstracts from the journal is comprised in Agrindex of FAO (AGRIS database), Food Science and Technology Abstracts, Dairy Science Abstracts, Chemical Abstracts, PASCAL – CD-ROM (INIST), WLAS, TOXILINE PLUS and Czech Agricultural Bibliography.

Editorial board – Redakční rada

Head of the Editorial Board – Předseda

Ing. Zeno Šimůnek, CSc.

Members of the Editorial Board – Členové redakční rady

Ing. Miloslav Adam, CSc., Ing. Luisa Benešová, prof. Ing. Dušan Čurda, CSc.,
prof. Ing. Jiří Davídek, DrSc., Ing. Jan Drbohav, CSc., Ing. Jiřina Houšová, CSc.,
prof. Ing. Ivo Ingr, DrSc., prof. Ing. Jan Pokorný, DrSc.,
prof. Ing. Mojmír Rychtera, CSc., Ing. Olga Štiková, CSc.,
MUDr. Bohumil Turek, CSc.

Foreign Members of the Editorial Board – Zahraniční členové redakční rady

Dr. Reto Battaglia (Switzerland), Ing. Milan Kováč, CSc. (Slovak Republic),
prof. Ing. Alexander Příbela, DrSc. (Slovak Republic)

Editor-in-chief – Vedoucí redaktorka

RNDr. Marcela Braunová

Aim and scope: The journal publishes original scientific papers, short communications, and selectively reviews, that means papers based on the study of technical literature and reviewing knowledge in the given field. Published papers are in Czech, Slovak or English.

Subscription information: Subscription orders can be entered only by calendar year and should be sent to the contact address.

Subscription price for 1997 is 306 Kč, 76 USD (Europe) and 80 USD (overseas)

Periodicity: The journal is published six times a year.

Contact address: Slezská 7, 120 56 Prague 2, Czech Republic,

tel.: 42 2 25 10 98; fax: 42 2 24 25 7 39 38; e-mail: braun@uzpi.agrec.cz

© Institute of Agricultural and Food Information, Prague 1997 MK ČR 6696

GLUCOSINOLATE CONTENT OF COMMON Brassicaceae FAMILY VEGETABLES*

Karel HRNČIŘÍK, Jan VELÍŠEK

*Institute of Chemical Technology – Department of Food Chemistry and Analysis,
Prague, Czech Republic*

Abstract: The glucosinolate composition was determined in 13 samples of the most common Brassicaceae vegetables including four genera (*Brassica* L., *Raphanus* L., *A Armoratia* G., M. et Sch. and *Lepidium* L.) by high-performance liquid chromatography (HPLC). Total number of 17 glucosinolates was separated and quantified in the form of the corresponding desulfo derivatives. The most abundant compounds were indole glucosinolates representing considerable part of the total glucosinolate content in almost every vegetable. The obtained results were evaluated by means of multivariate statistical methods. The analysed samples were divided into several groups corresponding to their botanical classification using cluster analysis. The possibility of using the glucosinolate profile as a chemotaxonomic criterion in cultivar identification was proved. Using data from the food consumption tables of Czech food basket (1993), the mean consumption of fresh *Brassica* vegetables in the Czech Republic was estimated to be 14.2 g per person per day and the mean daily intake of glucosinolates was calculated to be 9.6 mg.

glucosinolates; vegetables; HPLC; Brassicaceae

Glucosinolates represent a chemically heterogeneous group of sulfur-containing glycosides occurring in all members of the Brassicaceae family of plants. This family comprises many plants of economic importance that serve as vegetables or condiments in human nutrition. The intake of glucosinolates by man is mostly covered by vegetables belonging to the Brassicaceae family.

The individual vegetables considerably differ in both the quality and quantity of glucosinolates and the glucosinolate composition is one of major fac-

* This work was supported in part from research grant no. 525/96/0163 provided by the Grant Agency of the Czech Republic.

tors influencing physiological, nutritive and sensory properties of the vegetable. Except genetic factors, the glucosinolate pattern varies considerably due to various environmental conditions such as availability of nitrogen and sulfur in soil etc. (Duncan, 1991). Usually, more than one glucosinolate is found in plant species. In *Brassica* species, 10 to 20 individual glucosinolates are usually present, but only a few predominate. In some cases (i.e. in cress and white mustard) the species contain essentially only a single glucosinolate.

Disruption of the plant tissue causes hydrolysis of glucosinolates catalyzed by the endogenous enzyme myrosinase (thioglucoside hydrolase, EC 3.2.3.1). As a result, a complex mixture of various compounds arises. Depending upon various factors such as glucosinolate structure and external conditions (especially pH of the medium) isothiocyanates and nitriles generally represent the major compounds. The degradation products of glucosinolates possess a wide spectrum of physiological properties (Velíšek, Hrnčířík, 1996).

Glucosinolates have been known as anti-nutritive (anti-thyroid) and even toxic compounds for years (Fenwick et al., 1983). About 15 years ago, their beneficial properties have been recognized and intensively studied. A number of studies has proved glucosinolate activity in lowering the risk of chemically induced cancer due to an increased intake of *Brassica* vegetables. The anti-carcinogenic properties have been proved in three groups of glucosinolate degradation products. These groups are represented by indole derivatives (such as 3-hydroxymethylindole and ascorbigen) arising by degradation of indole glucosinolates (McDaneil et al., 1988), sulforaphan (Zhang et al., 1994) arising from glucosinolate glucoraphanin and aromatic isothiocyanates (benzyl isothiocyanate and 2-phenylethyl isothiocyanate) arising from glucosinolates glucotropaeolin and gluconasturtiin (Wattenberg, 1987; Zhang, Talalay, 1994). The mechanisms of anti-carcinogenic activity of these compounds have not yet been fully understood and they are intensively studied in many laboratories.

This work deals with evaluation of glucosinolate profile in vegetables commonly available on the Czech market and classification of vegetables according to their glucosinolate pattern using multivariate statistical methods. The aim of this work was also to evaluate the glucosinolate daily intake that can

be employed (together with data of known physiological activity of the individual glucosinolates) for assessing the anti-carcinogenic potential of *Brassica* vegetables.

MATERIAL AND METHODS

Material

A total number of 13 vegetables belonging to the family *Brassicaceae* (including four genera of this family: *Brassica* L., *Raphanus* L., *A Armoracia* G., M. et Sch. and *Lepidium* L.) were collected from the local market in Prague (Table I).

I. List of analyzed vegetables

Name	Botanical name	Label
Kale	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>acephala</i> DC.	B-KA
Cauliflower	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i> (L.) Markgr.	B-CF
White cabbage	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>capitata</i> (L.) Alef.	B-WC
Brussels sprouts	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>gemmifera</i> (DC.) Markgr.	B-BS
Cohlrabi	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>gongylodes</i> (L.) Markgr.	B-CO
Broccoli	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>italica</i> (Plenck) Markgr.	B-BR
Chinese cabbage	<i>Brassica chinensis</i> var. <i>chinensis</i> (L.)	B-CC
Turnip	<i>Brassica rapa</i> subsp. <i>rapa</i>	B-TU
Little radish	<i>Raphanus sativus</i> var. <i>radicula</i> Pers.	R-RE
Black radish	<i>Raphanus sativus</i> subsp. <i>niger</i> (Miller) DC.	R-BR
White radish	<i>Raphanus sativus</i> subsp. <i>niger</i> var. <i>albus</i> DC.	R-WR
Horse-radish	<i>A Armoracia</i> Gaertn. Meyer et Scherb.	A-HR
Water cress	<i>Lepidium sativum</i> L.	L-WC

Chemicals and Reagents

The potassium salts of isolated glucosinolates used as standards were kindly supplied by G. R. Fenwick, IFR, Norwich, UK. Desulfation was carried out on a DEAE Sephadex A-25 column (Pharmacia Biotech AB,

Uppsala, Sweden) employing aryl-sulphatase (EC 3.1.6.1, type H-1 from *Helix pomatia*, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA).

Sample preparation and HPLC analysis

Glucosinolates were extracted from fresh samples (H a e n e y, F e n w i c k, 1980) and enzymatically converted into their corresponding desulfo derivatives (Minchinton et al., 1982). The desulfoglucosinolates (20 μ l) were separated on Waters Nova Pak[®] C18 reverse-phase column (250 x 4.6 mm i.d., 4 μ m) at a wavelength of 229 nm. A two-component solvent system consisting of water (A) and acetonitrile (B) was used. A constant flow rate of 1 ml.min⁻¹ was employed with optimised solvent mixtures: 99% A and 1% B for 2 min followed by a linear gradient to 80% A and 20% B up to 30 min, held for 5 min, return to the starting ratio of solvents and equilibration for 10 min.

Statistical Analysis

The software SPSS/PS+, V 3.1 used for statistical evaluation of results, including cluster analysis and principal component analysis (PCA), was purchased from SPSS GmbH (Munich, Germany).

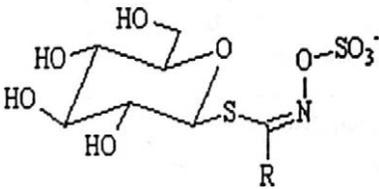
RESULTS AND DISCUSSION

Seventeen glucosinolates (Table II), found in vegetable samples, were identified by comparison of their retention time data with those of standards and analyzed under similar instrument conditions (Minchinton et al., 1982; Spinks et al., 1984). The structurally similar compounds were divided into four groups – aliphatic, indole, sulfur-containing and aromatic glucosinolates according to the structure of their side chain.

A typical chromatogram of glucosinolate profile of cauliflower shown in Fig. 1 illustrates the separation of the individual compounds by HPLC.

Table III gives the content of the individual glucosinolates in each analyzed sample. The abundance of the individual glucosinolates in the vegetables is rather different. Whilst indole glucosinolates occur in all samples analyzed, other ones – glucotropaeolin (water cress), glucocheirolin (Brussels sprouts) and glucoibervirin (turnip), were found only in one commodity. As regards the comparison of the total glucosinolate contents, the highest concentration was found in water cress, followed by horse-radish, black radish and Brus-

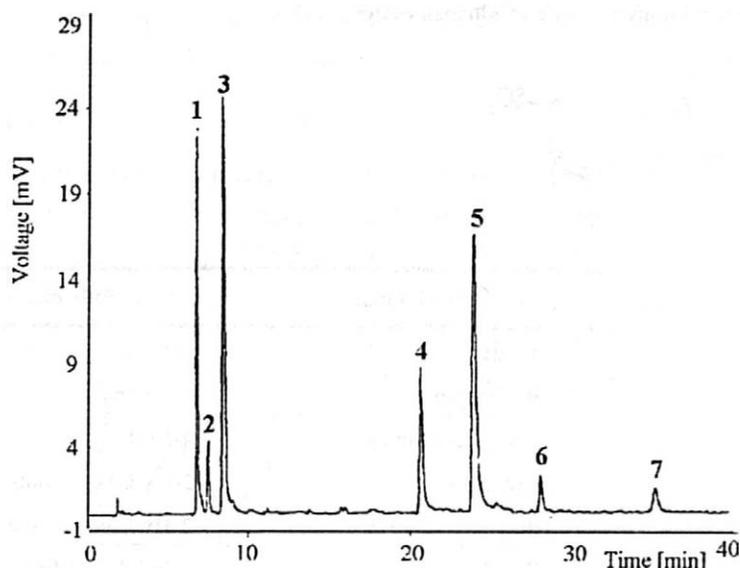
II. Structure and nomenclature of glucosinolates



Glucosinolate class	Trivial name	Side chain, R-
Aliphatic	Sinigrin	2-Propenyl-
	Gluconapin	3-Butenyl-
	Glucobrassicinapin	4-Pentenyl-
	Progoitrin	2-Hydroxy-3-butenyl-
	Gluconapoleiferin	2-Hydroxy-4-pentenyl-
Indole	Glucobrassicin	3-Indolylmethyl-
	4-Hydroxyglucobrassicin	4-Hydroxy-3-indolylmethyl-
	Neoglucobrassicin	1-Methoxy-3-indolylmethyl-
	4-Methoxyglucobrassicin	4-Methoxy-3-indolylmethyl-
Sulphur-containing	Glucoibervirin	3-Methylthiopropyl-
	Glucoraphasatin	4-Methylthio-3-butenyl-
	Glucoiberin	3-Methylsulfinylpropyl-
	Glucoraphanin	4-Methylsulfinylbutyl-
	Glucoraphenin	4-Methylsulfinyl-3-butenyl-
	Glucocheirolin	3-Methylsulfonylpropyl-
Aromatic	Glucotropaeolin	Benzyl-
	Gluconasturtiin	Phenethyl-

sels sprouts. The amount of glucosinolates in the other vegetables was comparable. The presented data are largely in agreement with formerly published results (Fenwick et al., 1989).

The class of aliphatic glucosinolates prevails in horse-radish and Brussels sprouts, indole glucosinolates prevail in Chinese cabbage and broccoli, while the predominating part of sulfur-containing glucosinolates is typical for members of the genus *Raphanus* L. Aromatic glucosinolates represent, except water cress, minor constituents of all vegetables (Table IV).



1 = glucoiberin, 2 = progoitrin, 3 = sinigrin, 4 = glucotropaeolin (internal standard), 5 = glucobrassicin, 6 = 4-methoxyglucobrassicin, 7 = neoglucobrassicin

1. HPLC profile of cauliflower glucosinolates

The relationships between the individual vegetables (samples) were evaluated using hierarchical cluster analysis. The distances between the objects were measured using the Euclidean distances for each clustering variable and between-clusters average distances.

The obtained dendrogram or tree diagram displays graphically the distances at which clusters were combined (Fig. 2). It can be clearly seen that botanically similar samples are clustered together according to their glucosinolate content. Six separated clusters can be seen. The most distinct sample was that of water cress which is in the first cluster, the second cluster contains horse-radish, the third cluster comprises black and white radish and the remaining two clusters contain little radish and Brussels sprouts and the other vegetables, respectively.

The obtained results may be compared with botanical origin of the analyzed vegetables using Table I. It can be concluded that using the above mentioned glucosinolates as variables, the vegetables can be easily divided according to their botanical classification. The genus *Lepidium* L. (water cress) differs significantly from the other genera. The genus *Armoracia* G.,

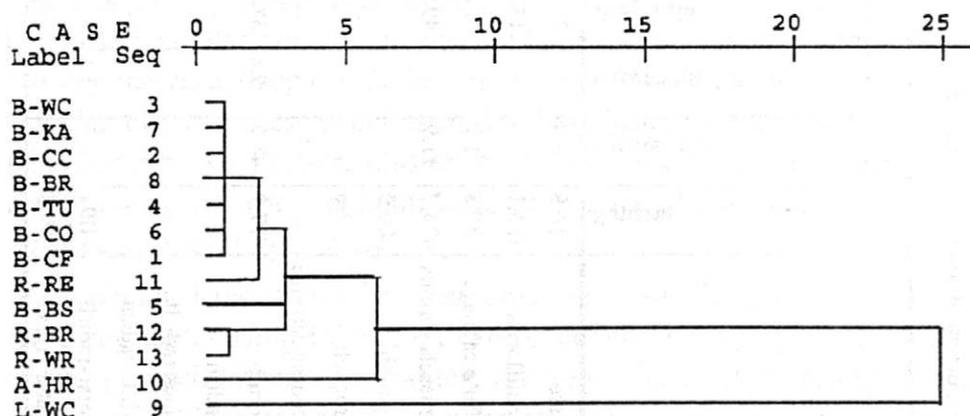
III. Content of individual glucosinolates in analysed vegetables [mg.kg⁻¹]

Vegetable	Glucosinolate																Total content	
	Sinigrin	Gluconapin	Glucobrassikanapin	Progoitrin	Napoleiferin	Glucobrassicin	4-hydroxyglucobrassicin	Neoglucobrassicin	4-methoxyglucobrassicin	Glucoibervirin	Glucoraphasatin	Glucoiberin	Glucoraphanin	Glucoraphenin	Glucocheirolin	Glucotropaeolin		Gluconasturtiin
Kale	16.8	0.4	-	20.2	-	21.7	1.9	3.9	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	66.7
Cauliflower	125.1	-	-	15.3	-	128.0	-	12.5	13.5	-	-	70.6	-	-	-	-	-	365.0
White cabbage	35.8	1.9	-	5.7	-	24.8	-	2.4	11.9	-	-	-	-	-	-	-	1.2	83.7
Brussels sprouts	474.7	11.9	-	49.9	9.7	120.3	40.3	-	50.4	-	-	8.9	-	-	27.6	-	7.5	801.2
Cohlrabi	80.0	-	-	-	-	29.8	7.5	39.2	2.0	-	-	26.3	-	-	-	-	5.9	190.7
Broccoli	2.6	-	-	-	-	51.9	24.7	55.0	12.1	-	-	-	46.5	-	-	-	-	192.8
Chinese cabbage	-	-	-	-	-	86.0	-	15.4	69.3	-	-	-	-	-	-	-	1.8	172.5
Turnip	17.9	48.0	9.8	38.0	1.4	13.3	31.8	3.5	3.7	7.6	-	-	1.4	-	-	-	28.0	204.4
Radish	-	-	-	-	-	10.9	-	-	16.4	-	385.7	-	7.2	4.3	-	-	-	424.5
Black radish	-	-	-	-	-	17.9	11.7	-	40.6	-	812.5	-	22.8	22.6	-	-	-	928.1
White radish	-	-	-	-	-	6.4	-	-	21.1	-	656.0	-	14.2	12.0	-	-	-	709.7
Horse-radish	1419.1	-	13.5	-	-	42.0	5.9	-	7.3	-	-	-	-	-	-	-	113.4	1601.2
Water cress	59.5	-	-	-	-	-	-	-	77.1	-	-	-	-	-	-	644.4	-	6582.0

IV. Content of glucosinolate classes in analysed vegetables [mg.kg⁻¹]

Vegetable	Glucosinolate class				Total content
	aliphatic	indole	sulfur-containing	aromatic	
Kale	37.4	29.3	–	–	66.7
Cauliflower	140.4	154.0	70.6	–	365.0
White cabbage	43.4	39.1	–	1.2	83.7
Brussels sprouts	546.2	211.0	36.5	7.5	801.2
Cohlrabi	80.0	78.5	26.3	5.9	190.7
Broccoli	2.6	143.7	46.5	–	192.8
Chinese cabbage	–	170.7	–	1.8	172.5
Turnip	115.1	52.3	9.0	28.0	204.4
Radish	–	27.3	397.2	–	424.5
Black radish	–	70.2	857.9	–	928.1
White radish	–	27.5	682.2	–	709.7
Horse-radish	1432.6	55.2	–	113.4	1601.2
Water cress	59.5	77.1	–	6445.4	6582.0

M. et Sch. (horse-radish) greatly differs from the rest of the vegetables. The most similar are the genera *Brassica* L. and *Raphanus* L. Exact differentiation of the analyzed vegetables (e.g. according to their variety) based on their glucosinolate pattern is not possible and some other variables would be necessary.



2. Dendrogram of samples analyzed (for abbreviation see Table I)

The consumption of fresh *Brassica* vegetables, according to the food consumption tables (Černoševičová et al., 1993), averaged 14.2 g per person per day in the Czech Republic. The main contributors were cauliflower (9.5 g/person/day), cabbage (2.7 g/person/day), Brussels sprouts (0.8 g/person/day), radish (0.7 g/person/day) and kohlrabi (0.5 g/person/day). Other vegetables, excluding broccoli and Chinese cabbage (data regarding their consumption were not available), contribute only slightly little to the above mentioned figure. In comparison with other countries – e.g. the UK (1980: 49 g/person/day; Sones et al., 1984) or the Netherlands (1983: 36 g/person/day; Godeschalk, 1987), it appears that the consumption of fresh *Brassica* vegetables in the Czech Republic is considerably lower.

The calculated average daily intake of glucosinolates is then 9.6 g per person per day (based on averaged data published for fresh vegetable) and 4.7 g per person per day (based on presented data in this article), respectively (Table V). The difference is caused by the fact that concentrations of glucosino-

V. Calculated average daily intake of glucosinolates

Vegetable amount consumed [g/person/day]		Glucosinolate content [mg.kg ⁻¹]			Average daily intake [mg/person/day]	
		range ¹	mean ¹	mean ²	MDI ¹	MDI ²
Cauliflower	9.478	100–1140	620	365.0	5.88	3.46
Cabbage	2.722	260–1560	530	83.7	1.44	0.23
Brussels sprouts	0.787	600–3900	2000	801.2	1.57	0.63
Kohlrabi	0.515	100–750	480	190.7	0.25	0.10
Radish	0.673	420–1170	680	424.5	0.46	0.29
Total	14.278				9.60	4.71

¹ based on data published (Fenwick et al., 1989); ² based on this work

lates in analyzed samples were lower than the published ones. However, the real average daily intake of glucosinolates may be higher, since the consumption of recently introduced vegetables like broccoli and Chinese cabbage was not taken into account. Moreover, consumption of processed cabbage (sauerkraut and pickled cabbage) and other processed vegetables

may contribute towards the estimated values to a certain extent. On the other hand, the glucosinolate level in thermally processed vegetables is always reduced in comparison with fresh ones due to glucosinolate degradation, leaching into cooking water etc. Nevertheless, the average daily intake of glucosinolates from fresh vegetables in the Czech Republic is comparable with the intake in Canada (13.5 g/person/day) and the USA (15.1 g/person/day), whilst the intake in the UK is unusually high (46.1 g/person/day).

References

- ČERNOEVIČOVÁ, M. – KOPŘIVA, V. – OSTRÝ, V. – RESOVÁ, D. – ŘEHŮLKOVÁ, I. – WALTEROVÁ, D.: Food basket – Czech Republic – 1993. In: RUPRICH, J. (Ed.): Spotřební koš pro Českou republiku. Brno, Centrum hygieny potravinových řetězců – Praha, Státní zdravotní ústav 1993: 46–47.
- McDANELL, R. – McLEAN, A. E. M. – HANLEY, A. B. – HEANEY, R. K. – FENWICK, G. R.: Chemical and biological properties of indole glucosinolates (glucobrassicins): A review. *Fd Chem. Toxic.*, 26, 1988: 59–70.
- DUNCAN, A. J. Glucosinolates. In: D'MELLO, J. P. F. – DUFFUS, C. M. – DUFFUS, J. H. (Eds.): Toxic Substances in Crop Plants. Cambridge, The Royal Society of Chemistry 1991: 126–147.
- FENWICK, G. R. – HEANEY, R. K. – MAWSON, R. K. Glucosinolates. In: CHEEKE, P. R. (Ed.): Toxicants of Plant Origin. Vol. II. Boca Raton, CRC Press 1989: 1–41.
- FENWICK, G. R. – HEANEY, R. K. – MULLEN, W. J.: Glucosinolates and their breakdown products in food and plants. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 18, 1983: 123–201.
- HEANEY, R. K. – FENWICK, G. R.: The analysis of glucosinolates in Brassica species using gas chromatography. Direct determination of the thiocyanate ion precursors, glucobrassicin and neoglucobrassicin. *J. Sci. Food Agric.*, 31, 1980: 593–599.
- GODESCHALK, F. E.: Consumptie van voedingsmiddelen in Nederland in 1984 en 1985. Periodieke rapportage 64–84/85. Den Haag, Landbouw–Economisch Instituut, 1987.
- MINCHINTON, I. R. – SANG, J. P. – BURKE, D. G. – TRUSCOTT, R. J. W.: Separation of glucosinolates by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 247, 1982: 141–148.

- SONES, K. – HEANEY, R. K. – FENWICK, G. R.: An estimate of the mean daily intake of glucosinolates from Cruciferous vegetables in the UK. *J. Sci. Food Agric.*, 35, 1984: 712–720.
- SPINKS, E. A. – SONES, K. – FENWICK, G. R.: The quantitative analysis of glucosinolates in *Cruciferous* vegetables, oilseed and forage crops using high performance liquid chromatography. *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 86, 1984: 228–231.
- VELÍŠEK, J. – HRNČIŘÍK, K.: Glucosinolates in vegetables: Their undesirable and beneficial effects. *Výživa a Potr.*, 51, 1996: 109–110.
- WATTENBERG, L. W.: Inhibitory effects of benzyl isothiocyanate administered shortly before diethylnitrosamine or benzo/a/pyrene on pulmonary and forestomach neoplasia in A/J mice. *Carcinogenesis*, 8, 1987: 1971–1973.
- ZHANG, Y. – KENSLER, T. N. – CHO, C.-G. – POSNER, G. H. – TALALAY, P.: Anticarcinogenic activities of sulphoraphane and structurally related synthetic norboryl isothiocyanates. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 91, 1994: 3147–3150.
- ZHANG, Y. – TALALAY, P.: Anticarcinogenic activities of organic isothiocyanates: Chemistry and mechanisms. *Cancer Res.*, 54, 1994: 1976–1981.

Received January 21, 1997

Obsah glukosinolatů v běžných zeleninách čeledi Brassicaceae

Ve 13 vzorcích zelenin čeledi brukvovitých (Brassicaceae) byla metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie provedena kvantitativní a kvalitativní analýza glukosinolatů. Analyzovány byly následující zeleniny: kadeřávek, květák, zelí, růžičková kapusta, kedluben, brokolice, čínské zelí, vodnice, ředkvička, bílá a černá ředkev, křen a řeřicha. Celkem bylo identifikováno 17 glukosinolatů, přičemž nejvíce rozšířené byly indolové glukosinoláty, které tvořily značnou část z celkového obsahu glukosinolatů zelenin. Výsledky byly vyhodnoceny shlukovou (klastrovou) analýzou a na základě podobnosti složení glukosinolatů v jednotlivých zeleninách byly rozděleny do několika shluků. Ze srovnání výsledků získaných shlukovou analýzou s botanickým zařazením jednotlivých druhů zelenin vyplývá, že jednotlivé plodiny lze bezpečně rozdělit podle jejich rodu. K exaktnějšímu rozdělení zkoumaných rostlin (např. podle druhu, odrůdy atd.) není znalost glukosinolatů dostačující a bylo by třeba sledovat ještě další proměnné. Na základě údajů spotřebního koše potravin pro rok 1994 bylo vypočteno průměrné množství konzumovaných čerstvých brukvovitých zelenin v České republice, jež činilo 14,2 g/osobu/den a příjem glukosinolatů pro naši populaci je odhadován na 9,6 mg/osobu/den. Na příjmu glukosinolatů se

nejvíce podílí květák, méně pak zelí a růžičková kapusta, příspěvek ostatních plodin je zanedbatelný. Údaj nebral v úvahu zeleniny, které získaly oblibu až v poslední době (např. brokolice a čínské zelí) a rovněž zeleniny tepelně a jinak zpracované, v nichž je obsah glukosinolátů proti čerstvé zelenině zpravidla výrazně nižší.

glukosinoláty; zelenina; HPLC; Brassicaceae

Contact address:

Prof. Ing. Jan Velíšek, DrSc., Vysoká škola chemicko-technologická,
Ústav chemie a analýzy potravin, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika,
tel.: 00 420 2 3115217, fax: 00 420 2 3119990, e-mail: Jan.Velisek@vscht.cz

INFLUENCE OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS ON THE CONTENT AND COMPOSITION OF FATTY ACIDS IN FISH FAT*

Ivan BOHAČENKO, Zdenka KOPICOVÁ

Food Research Institute Prague, Prague, Czech Republic

Abstract: Analyses in our model experiment were performed to determine the content of respective fatty acids in body fat of 5 control fish and 13 fish contaminated with PCBs of the order of tenths of mg PCBs per kg fat. Both fish groups were kept under the same conditions for 8 months. Statistically significant differences in fatty acid pattern due to the presence of PCBs were only found in a few acids. In saturated acids some 15 % decrease of myristic, pentadecanoic and palmitic acids was found, whereas the unsaturated acids showed an increase in octadecadienoic, eicosatrienoic and especially (71%) in the very abundant arachidonic acid.

fish; polychlorinated biphenyls; fatty acids

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are presently the most important organic pollutants contaminating local fresh water fish. Their content can exceed hygienic limits many times in some cases. It is therefore still most relevant to follow their fate in surface water ecosystems, as it is indicated by an extensive basic study to enable a complex analysis of food chains contamination in the Czech Republic (Bláha et al., 1997). Fish can receive these substances both from ambient water, through gills and skin, and orally with food. PCBs are then accumulated in the fat of various body parts, especially in the liver, guts, skin and muscles, less so in kidney, gills and other organs (Tanabet et al., 1982; Yoshida et al., 1973; Ito, 1973; Braun, Meyhöfer, 1977; Karara, McFarland, 1992; Oost et al., 1996). A review of negative health effects of PCBs on the fish organism, as published by many authors, was compiled by e.g. Mattheis et al. (1974), Dobson et al. (1993), Gelnar (1993) and US EPA (1980). On the basis of these works

* Práce byla provedena v rámci úkolu 0117 Minimalizace průniku cizorodých látek do potravních řetězců financovaného MZe ČR.

it can be concluded that these effects are very diverse and reveal themselves mainly by:

- body deformations (scoliosis, lordosis, or kyphosis of the spine, skin lesions, fin fraying),
- defects of inner organs, mainly the liver (but no cancerogeneity was established),
- functional defects, mainly in reproduction, bone development (reduced content of collagen and increased content of calcium), impaired regeneration of gills, etc.),
- changes of physiological parameters of enzymatic and hormonal systems and serum parameters, where a correlation between PCB level in plasma and serum triglycerides and HDL cholesterol was also found,
- reduced resistance to diseases, including an increased occurrence of parasites.

Very interesting information on PCB influence on fish growth is presented as well. This influence is one of the decisive criteria of success in practical fish breeding. The viewpoints of individual authors vary considerably, from the opinion that PCBs support the stimulation of the growth (Bengtsson, 1979; Johansson et al., 1972; Svobodová et al., 1995), through the view that the body growth remains practically uninfluenced (Weis, Weis, 1982; Westin et al., 1983), though provable pathological changes occur in the liver and kidney (Nestel, Budd, 1975; Gruger et al., 1975; Dacosta, Curtis, 1995), to the conclusion that the growth is definitely impaired, or significantly retarded (Takeda, 1978; Nebeker et al., 1974, Mauck et al., 1978; Leatherland, Sonstegard, 1978). It must be pointed out, however, that those experimental data obviously were significantly influenced both by the species and age of fish studied, by the PCB concentration in food, the time of exposure, and the properties of ambient water. On the basis of our experience with experimental rearing of fish contaminated intentionally with PCBs we are inclined to suggest that the fish growth, namely the increase in weight, is unambiguously negatively influenced by the presence of PCBs (Bohačenko et al., 1995).

Due to the so far unexplained problem of the impact of PCBs on the growth of fish, we decided to test whether the long-term presence of PCBs in fish fat influences the content and composition of its fatty acids, especially of the

polyunsaturated ones, which affect the development and growth of animal organism.

MATERIAL AND METHODS

Homogenates of whole carps weighing 300 to 500 g were used in the experiments. The carps were kept to contain PCBs (i.e. the sum of PCB congeners Nos. 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180, as determined by the standard GC method) of the order of tens of mg per kg fat for eight months. This was achieved by their feeding with intentionally contaminated food for the first ten days of the experiment. As a reference, homogenates of control whole carps of the same weight were used. These were also reared for eight months under the same conditions except that they were offered regular food, thus they contained only traces of PCBs in their fat. Altogether, 18 fat samples, i.e. 13 samples with enhanced PCB content and 5 control samples, were analyzed.

Fat extraction

Extraction was performed in accordance with a standard laboratory method (Kocourek et al., 1992). A 30 g sample of homogenate was extracted consequently three times with a mixture of petroleum ether and acetone (2 : 1), always for 60 minutes at room temperature, with the addition of ca. 80 g anhydrous Na_2SO_4 . The extracts obtained were mixed together, filtrated and then evaporated on a rotary evaporator at 40 °C, the solvent residue was removed with a soft stream of nitrogen.

Preparation of fatty acid methyl esters

The process was performed according to the method by Bannion et al. 1985, modified as follows. A 0.2 g sample of fish fat was heated and continually stirred with 25 ml 0.2% methanol solution of KOH. After homogenization, the mixture was heated for additional 10 minutes. The mixture was then cooled, 25 ml of distilled water was added and the methyl esters obtained were extracted with 2 x 20 ml diethyl ether. The extracts were poured together, washed with a small amount of distilled water to neutral reaction,

dried with anhydrous Na_2SO_4 , and then the diethyl ether was softly evaporated.

Determination of fatty acid methyl esters using GLC method

Before the determination, the evaporated residue after the re-esterification was dissolved in 5.0 ml isooctane.

Gas Chromatograph: Hewlett Packard 5890 A Column: DB-23, 60 m, 0.25 mm I.D., film thickness 25 μm , J&W Scientific.

Temperature: 200 °C, constant.

Inlet: split, T = 220 °C

Detector: FID, T = 280 °C

Carrier gas: nitrogen (purity 4.8), flow 1.4 ml/min.

Injection: 1 μl

Individual fatty acid methyl esters were identified by means of the following standards:

Qualitative mix of a homologous series of saturated fatty acid (C10 to C24) methyl esters, by SUPELCO, Cat. No. 4-7028 and 4-7031.

Qualitative standard mix of polyunsaturated fatty acid methyl esters PUFA1-marine source Cat. No. 4-7033; PUFA2-animal source Cat. No. 4-7015.

Fatty acid methyl esters, unsaturated kit by SUPELCO, Cat. No. Me-14 : myristoleic acid 14 : 1n-5, palmitoleic acid 16 : 1n-7, petroselinic acid 18 : 1n-12, oleic acid 18 : 1n-9, elaidic acid 18 : 1n-9t, vaccenic acid 18 : 1n-7c, linoleic acid 18 : 2n-6, linolenic acid 18 : 3n-3, cis-11-eicosenoic acid 20 : 1n-9, arachidonic acid 20 : 4n-6, erucic acid 22 : 1n-9, eicosapentaenoic acid 20 : 5n-3, and docosahexaenoic acid 22 : 6n-3.

In addition, further unsaturated fatty acid methyl esters were identified (16 : 2n-5, 18 : 3n-5, 18 : 4n-3, 20 : 2n-6, 20 : 4n-3 and 22 : 5n-3) by means of evaluation of semilogarithmic curves of the dependence of logarithm of retention time on carbon number in individual homologous series according to the degree of unsaturation and the position of terminal double bonds. The verification of fatty acid methyl esters composition, identified by this method, was performed by mass spectrometry using the same chromatographic column. Application of this method also enabled to identify additional fatty acid methyl ester structures, namely, iso-15 : 0, iso-17 : 0-15 methyl and iso-17 : 0-14 methyl.

I. Fatty acid content in control fish fat

Fatty acids	Sample No.					Mean
	1	2	3	4	5	
14 : 0	1.35	1.59	1.52	1.29	1.34	1.42
14 : 1 n-5	0.22	0.34	0.29	0.30	0.26	0.28
iso-15 : 0	0.10	0.17	0.15	0.19	0.15	0.15
15 : 0	0.31	0.52	0.46	0.47	0.49	0.45
16 : 0	18.90	19.11	20.36	18.62	18.97	19.19
16 : 1 n-7	7.73	7.21	7.23	5.68	5.95	6.76
iso 17 : 0-15CH ₃	0.50	0.74	0.64	0.72	0.72	0.66
16 : 2n-5	0.31	0.29	0.31	0.29	0.32	0.30
iso 17 : 0-14CH ₃	0.06	0.09	0.00	0.00	0.07	0.04
17 : 0	0.32	0.47	0.42	0.47	0.49	0.43
18 : 0	4.90	4.81	4.84	4.91	4.88	4.87
18 : 1 n-9t	0.23	0.32	0.38	0.27	0.20	0.28
18 : 1 n-9	34.82	25.75	31.07	26.24	25.27	28.63
18 : 1 n-7	3.82	3.78	3.61	3.61	3.58	3.68
18 : 2 n-7	0.18	0.15	0.00	0.00	0.13	0.09
18 : 2 n-6	11.08	12.27	13.20	16.74	13.36	13.33
18 : 3 n-6	0.15	0.18	0.17	0.18	0.18	0.17
19 : 0	0.14	0.17	0.00	0.18	0.18	0.13
18 : 3 n-5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.01
18 : 3 n-3	2.33	4.59	3.30	4.31	4.18	3.74
18 : 4 n-3	0.33	0.72	0.43	0.66	0.71	0.57
20 : 0	0.18	0.21	0.20	0.26	0.21	0.21
20 : 1 n-9	2.56	2.06	2.73	3.52	1.99	2.57
20 : 2 n-6	0.65	0.58	0.62	0.85	0.68	0.68
20 : 3 n-9	0.34	0.00	0.00	0.00	0.22	0.11
20 : 3 n-3	0.81	0.51	0.37	0.50	0.52	0.54
20 : 4 n-6	0.81	1.0	0.67	0.90	1.26	0.92
20 : 5 n-3	1.29	2.75	1.37	1.82	2.43	1.93
20 : 4 n-3	0.31	0.65	0.37	0.61	0.75	0.53
22 : 5 n-3	0.60	1.28	0.47	0.73	0.99	0.84
22 : 6 n-3	1.62	3.34	1.37	2.29	3.54	2.43
Total	96.95	95.65	96.55	96.61	94.10	95.97

II. Fatty acid content in fat of PCBs-contaminated fish

Fatty acid	Sample No.													Mean
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
14:0	1.17	1.39	1.42	1.61	1.28	1.18	1.27	1.35	0.96	1.29	1.25	1.22	0.91	1.25
14:1 n-5	0.24	0.33	0.28	0.27	0.28	0.27	0.18	0.23	0.21	0.23	0.27	0.22	0.18	0.24
iso-15:0	0.13	0.15	0.16	0.12	0.15	0.15	0.08	0.13	0.11	0.13	0.14	0.11	0.09	0.14
15:0	0.38	0.37	0.43	0.39	0.41	0.38	0.30	0.37	0.30	0.33	0.35	0.31	0.27	0.38
16:0	17.62	15.81	17.33	18.20	16.51	17.38	18.66	18.21	15.93	16.03	15.52	16.22	15.35	16.83
16:1 n-7	6.38	6.69	6.62	6.58	6.38	5.50	7.00	6.52	5.19	5.67	6.52	5.89	5.60	6.19
iso 17:0-15CH ₃	0.61	0.75	0.64	0.59	0.70	0.64	0.53	0.55	0.76	0.61	0.60	0.64	0.58	0.63
16:2 n-5	0.24	0.35	0.24	0.31	0.29	0.25	0.32	0.22	0.47	0.28	0.28	0.32	0.32	0.30
iso 17:0-14CH ₃	0.07	0.09	0.00	0.07	0.08	0.07	0.00	0.06	0.00	0.00	0.08	0.06	0.06	0.05
17:0	0.42	0.40	0.42	0.36	0.39	0.41	0.33	0.34	0.41	0.39	0.38	0.36	0.36	0.38
18:0	4.87	4.14	5.10	4.75	4.93	5.55	5.77	6.52	4.90	5.29	4.47	5.17	5.25	5.13
18:1 n-9t	0.24	0.39	0.30	0.35	0.29	0.33	0.31	0.32	0.44	0.42	0.31	0.40	0.41	0.35
18:1 n-9	25.22	26.35	25.50	31.15	26.67	26.63	33.30	28.16	29.45	34.11	27.53	30.45	31.23	28.90
18:1 n-7	3.64	3.75	3.94	3.31	3.58	3.68	3.37	3.98	3.41	4.02	3.64	3.61	3.68	3.66
18:2 n-7	0.14	0.24	0.00	0.22	0.16	0.16	0.20	0.19	0.21	0.26	0.19	0.22	0.23	0.19
18:2 n-6	15.39	15.59	13.46	13.82	13.77	13.84	11.69	11.55	14.52	12.85	15.26	13.31	13.55	13.74
18:3 n-6	0.18	0.30	0.15	0.20	0.25	0.15	0.14	0.15	0.23	0.17	0.24	0.17	0.21	0.20
19:0	0.20	0.20	0.19	0.21	0.22	0.21	0.11	0.20	0.17	0.16	0.20	0.20	0.22	0.19

Table II to be continued

Fatty acid	Sample No.													Mean	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
19:3 n-5	0.08	0.08	0.00	0.07	0.08	0.08	0.10	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
19:3 n-3	4.32	5.17	3.93	3.46	4.15	3.84	2.55	3.01	3.95	2.44	4.75	3.32	3.42	3.72	3.72
19:4 n-3	0.76	0.88	0.66	0.55	0.74	0.56	0.28	0.49	0.56	0.24	0.94	0.47	0.50	0.59	0.59
20:0	0.22	0.21	0.30	0.18	0.22	0.26	0.20	0.29	0.24	0.25	0.23	0.23	0.32	0.24	0.24
20:1 n-9	2.14	1.78	3.00	2.08	2.42	2.98	1.98	3.66	3.23	2.56	2.24	2.75	2.88	2.59	2.59
20:2 n-6	0.77	0.69	0.83	0.60	0.67	0.81	0.64	0.77	0.98	1.05	0.72	0.83	0.83	0.76	0.76
20:3 n-9	0.32	0.21	0.39	0.41	0.28	0.32	0.47	0.32	0.48	0.60	0.34	0.52	0.54	0.40	0.40
20:3 n-3	0.51	0.52	0.54	0.37	0.51	0.51	0.33	0.51	0.55	0.30	0.52	0.44	0.47	0.47	0.47
20:4 n-6	1.54	1.19	1.95	1.01	1.59	1.83	1.93	1.62	1.43	1.47	1.38	1.79	1.83	1.58	1.58
20:5 n-3	2.04	2.69	2.59	1.67	2.57	2.02	1.46	1.68	1.92	1.16	2.75	1.90	1.97	2.03	2.03
20:4 n-3	0.67	0.69	0.76	0.47	0.58	0.59	0.36	0.67	0.59	0.30	0.77	0.51	0.53	0.52	0.52
22:5 n-3	0.71	0.62	1.10	0.52	0.97	0.86	0.65	0.71	0.91	0.59	0.97	0.84	0.82	0.79	0.79
22:6 n-3	2.61	2.55	3.18	1.42	3.04	2.75	2.08	2.74	1.86	1.48	2.64	2.36	2.43	2.40	2.40
Total	93.83	94.57	95.41	95.32	94.16	94.19	96.59	95.58	94.43	94.68	95.48	94.84	95.04,	95.04,	95.04,

RESULT AND DISCUSSION

Tables I and II show the percentual pattern of fatty acids occurring in fat samples taken from control fish and from fish contaminated with PCBs. Standard Student's *t*-test (Eckschlager et al., 1980) was applied with the following assumptions:

The mean percentual abundance of the individual fatty acids in the control fat and in the fat of fish contaminated with PCBs was considered as equal only if the critical value *t* at the significance level $\alpha = 0.05$ and $DF = 16$ did not exceed the tabulated value 2.120. Simultaneously the variances in determination of the individual fatty acids were evaluated by means of Snedecor's criterion *F* (Eckschlager et al., 1980) in the two groups of tested fish fat similarly like the necessary condition for the application of Student's *t*-test. No differences from the maximum permissible tabulated values were found with the exception of stearic acid. The statistical parameters of the data obtained are presented in Table III.

The result in Table III indicate that significant statistical differences were found only in a few fatty acids. Out of the saturated acids, the myristic (14 : 0), pentadecanoic (15 : 0) and palmitic (16 : 0) acids belong to this group because the percentages of these acids decreased by 11.6, 21.6, and 12.3%, compared with the controls. The amount of other saturated fatty acids, including the stearic acid (18 : 0), was not affected in spite of the fact that the variance of their parallel determination did not correspond to Snedecor's test (see above).

As for the unsaturated fatty acids, their increase in contaminated fish was observed in octadecanoic (18 : 2n-7), eicosatrienoic (20 : 3n-9) and particularly in arachidonic acid (20 : 4n-6), by 102, 236 and 71%, respectively. This difference is interesting, indicating that the occurrence of PCBs in fish could affect the metabolism of essential n-6 fatty acids (owing to the significant increase in the content of the very abundant arachidonic acid) much more than that of n-3 acids, which showed no statistically significant differences. This pattern is well illustrated in Table IV.

It should be emphasized that the above mentioned conclusions are to be considered only as preliminary information on the possible effect of the PCBs on the content and pattern of fatty acids in fish fat. Because of the extensive variation of biological tests, verification is needed by subsequent

III. Statistics of data presented in Tables I and II

Fatty acids	Content of fatty acids [%]				<i>t</i>
	control fish (<i>n</i> = 5)		fish contaminated with PCBs (<i>n</i> = 13)		
	mean	STD	mean	STD	
14 : 0	1.418	0.116	1.254	0.176	2.13071
14 : 1 n-5	0.282	0.040	0.245	0.041	1.56542
iso-15 : 0	0.152	0.030	0.127	0.023	1.52793
15 : 0	0.450	0.073	0.353	0.046	2.49744
16 : 0	19.192	0.605	16.828	1.081	5.43766
16 : 1 n-7	6.760	0.798	6.195	0.535	1.31925
iso 17 : 0–15	0.664	0.089	0.631	0.067	0.68517
16 : 2 n-5	0.304	0.012	0.299	0.062	0.25329
iso 17 : 0–14	0.206	0.348	0.049	0.034	0.25002
17 : 0	0.434	0.062	0.382	0.029	1.62219
18 : 0	4.868	0.038	5.132	0.574	1.58067
18 : 1 n-9t	0.280	0.064	0.347	0.058	1.85084
18 : 1 n-9	28.630	3.730	28.904	2.826	0.13452
18 : 1 n-7	3.680	0.099	3.662	0.214	0.22284
18 : 2 n-7	0.092	0.077	0.186	0.063	2.21666
18 : 2 n-6	13.330	1.888	13.738	1.214	0.40553
18 : 3 n-6	0.172	0.012	0.195	0.047	1.59751
19 : 0	0.134	0.069	0.192	0.029	1.63068
18 : 3 n-5	0.014	0.028	0.047	0.038	1.84540
18 : 3 n-3	3.742	0.827	3.716	0.767	0.05508
18 : 4 n-3	0.572	0.161	0.587	0.199	0.15052
20 : 0	0.212	0.026	0.242	0.039	1.74285
20 : 1 n-9	2.572	0.552	2.592	0.528	0.06438
20 : 2 n-6	0.676	0.093	0.784	0.123	1.84157
20 : 3 n-9	0.112	0.142	0.400	0.111	3.69293
20 : 3 n-3	0.542	0.145	0.468	0.079	0.97910
20 : 4 n-6	0.928	0.198	1.582	0.275	5.14459
20 : 5 n-3	1.932	0.576	2.032	0.474	0.31463
20 : 4 n-3	0.538	0.169	0.576	0.137	0.40900
22 : 5 n-3	0.814	0.290	0.790	0.166	0.15737
22 : 6 n-3	2.432	0.879	2.395	0.525	0.07879
Total	95.972	1.034	94.932	0.708	1.87084

IV. Comparison of means of selected fatty acid groups

Fish	Percentage of selected groups of fatty acids					
	saturated	monoenoic unsaturated	unsaturated n-3	unsaturated n-6	ratio (n-3)/(n-6)	20 : 5n-3 and 22 : 6n-3
Control	27.54	42.20	10.57	15.11	1.51	4.37
Contaminated with PCB	25.04	41.95	10.56	16.30	1.60	4.40
Ratio	1.100	1.006	1.001	0.927	0.944	0.993

experiments with more numerous fish groups (at least 30 controls and 30 PCB-contaminated individuals), in which also additional significant factors, such as age, health state, rearing conditions (climatic factors, kind of food, population density, etc.) and probably also the effect of the species variety will have to be examined. Only then will it be possible to estimate seriously whether the changes in the content and pattern of fatty acids in fish fat due to PCB presence could contribute to the retardation or inhibition of fish growth, naturally in concurrence with other factors.

References

- BANNON, C. D. – CRASKE, J. D. – HILLIKER, A. E.: Analysis of Fatty Acid Methyl Esters with High Accuracy and Reliability. IV. Fats with Fatty Acids Containing Four or More Carbon Atoms. *JAOAC*, 62, 1985: 1501–1507.
- BENGSTSSON, B. E.: Increased growth in minnows exposed to PCBs. *Ambio*, 8, 1979: 169–170.
- BLÁHA, L. – DUŠEK, L. – SVOBODOVÁ, Z.: Kontaminace potravních řetězců v ekosystémech povrchových vod. Polychlorované bifenyly – literární přehled. Brno 1997.
- BOHAČENKO, I. – KOPICOVÁ, Z. – PŘIKRYL, I. – FAINA R.: Verification of possibility of natural reduction of polychlorinated biphenyl content in fish. In: *Bull. VÚRV Vodňany*, 31, 1995: 35–44.
- BRAUN, F. – MEYHÖFER, B.: Untersuchungen zur Anreicherung polychlorierter Biphenyle (Clophen C) in Fischorganen unter Laborbedingungen. *Fisch und Umwelt* (Stuttgart), 3, 1977: 1–11.

- DACOSTA, E. G. – CURTIS, L. R.: Biocumulation of dietary 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl and induction of hepatic arylhydrocarbon hydroxylase in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Environm. Toxicol. Chem., 14, 1995: 1711–1717.
- DOBSON, S.: Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls. 2nd Ed. Geneva, WHO 1993.
- ECKSCHLAGER, K. – HORSÁK, I. – KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1980: 32–45.
- GELNAR, M.: Vliv znečištění vody na parazity sladkovodních ryb. In: Sbor. 6. Konf. Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí 1993. Vodňany, VÚRH 1993: 246–251.
- GRUGER, E. H., Jr. – KARRICK, N. L. – DAVIDSON, A. J. – HRUBY, T.: Accumulation of 3,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl and 2,4,5,2',4',5'- and 2,4,6,2',4',6'-hexachlorobiphenyl in juvenile coho salmon. Environm. Sci. Technol., 9, 1975: 121–127.
- ITO, Y.: Studies on the influence of PCB on aquatic organisms: III. Relationships between the intake of PCB and its accumulation in various tissues of carp. Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries, 39, 1973: 1139–1143.
- JOHANSSON, N. – LARSSON, A. – LEWANDER, K.: Metabolic effects of PCB (polychlorinated biphenyls) on the brown trout (*Salmo trutta*). Comp. Gen. Pharmacol., 3, 1972: 310–314.
- KARARA, A. H. – McFARLAND, V. A.: Pharmacokinetic analysis of the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by Golden Shiners. Environm. Toxicol. Chem., 11, 1992: 315–320.
- KOCOUREK, V. – HAJŠLOVÁ, J. et al.: Metody stanovení cizorodých látek v potravinách. In: Laboratorní příručka. Díl III. Praha 1992: 50–59.
- LEATHERLAND, J. F. – SONSTEGARD, R. A.: Lowering of serum thyroxine and triiodothyronine levels in yearling coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) by dietary mirex and PCBs. J. Fish. Res. Board. Can., 35, 1978: 1285–1289.
- MATTHEIS, T. – SOMMER, H. – GRAHL, K.: Datensammlung der Grenzkonzentrationen von Schadstoffen für die Fischproduktion, III. Polychlorierte Biphenyle. Berlin, Institut für Binnenfischerei 1974.
- MAUCK, W. L. – MEHRLE, P. M. – MAYER, F. L.: Effects of the polychlorinated biphenyl Aroclor 1254 on growth survival and bone development in brook trout (*Salvelinus fontinalis*). J. Fish. Res. Board. Can., 35, 1978: 1084–1088.
- NEBEKER, A. V. – PUGLISI, F. A. – DEFOE, D. L.: Effect of polychlorinated biphenyls compounds on survival and reproduction of the fathead minnow and flagfish. Trans. Am. Fisheries Soc., Lawrence, Kans. 103, 1974: 562–568.

- NESTEL, H. – BUDD, J.: Chronic oral exposure of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) to a polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254): pathological effects. *Can. J. Comp. Med.*, 39, 1975: 208–215.
- OOST, R. van der – OPPERHUIZEN, A. – SATUMALAY, K. – HEIDA, H. – VERMEULEN, N. P. E.: Biomonitoring aquatic pollution with feral eel (*Anquilla anquilla*). 1. Bioaccumulation: Biota-sediment ratios of PCBs, OCPs, PCDDs and PCDFs. *Aquatic Technol.*, 35, 1996: 1, 21–46.
- SVOBODOVÁ, Z. – PROKEŠ, M. – GROCH, L. – PTAČKA, V. – PEŇAZ, M. – BARUŠ, V.: Ontogenetic characterization of young carp (*Cyprinus carpio*) obtained by artificial reproduction of parental fishes loaded with PCB residues. *Acta Univ. Carol., Biol.*, 38, 1995: 251–259.
- TAKEDA T.: Effects of DDT, BHC and PCP on the growth of fish. *Bull. Fac. Agric., Fukuoka*, 32, 1978: 141–145.
- TANABE, S. – MARUYAMA, K. – TATSUKAWA, R.: Absorption efficiency and biological half-life of individual chloro-biphenyls in carp (*Cyprinus carpio*) orally exposed to Kanechlor products. *Agric. Biol. Chem.*, 46, 1982: 891–898.
- YOSHIDA, T. – TAKASHIMA, F. – WATANABE, T.: Distribution of ¹⁴C PCBs in carp. *Ambio*, 2, 1973: 111–113.
- WEIS, P. – WEIS, J. S.: Toxicity of the PCBs Aroclor 1254 and 1242 to embryos and larvae of the mummichog, *Fundulus heteroclitus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 28, 1982: 298–304.
- WESTIN, D. T. – OLNEY, C. E. – ROGERS, B. A.: Effects of parental and dietary PCBs on survival, growth and body burdens of larval striped bass. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 30, 1983: 50–57.
- US EPA: Ambient water quality criteria for polychlorinated biphenyls. Washington DC, US Environmental Protection Agency, 211 pp. (EPA 440/5-80-068).

Received February 6, 1997

Vliv polychlorovaných bifenylyů na obsah a spektrum mastných kyselin v rybím tuku

Polychlorované bifenyly (dále PCB) jsou v současné době nejdůležitějším organickým polutantem kontaminujícím naše sladkovodní ryby. Kromě prokazatelně negativních zdravotních účinků PCB na organismus ryb byly zveřejněny i studie, týkající

se vlivu PCB na vlastní růst ryb, který je jedním z rozhodujících kritérií úspěšnosti jejich chovu v praxi. Stanoviska různých autorů jsou značně odlišná, a to od názoru, že PCB podporují lepší využití potravy a tím i stimulaci růstu, přes názor, že růst prakticky neovlivňují, i když jsou evidentní patologické změny v játrech a ledvinách, až k závěru, že růst je jednoznačně horší, respektive výrazně zpomalený. V kontextu s dosud nejednoznačně vyjasněnou otázkou působení PCB na vlastní růst ryb jsme se rozhodli ověřit, zda dlouhodobější přítomnost PCB v rybím tuku neovlivní též obsah a složení jeho mastných kyselin, zvláště pak polynenasycených, které mají vliv na vývoj a růst živočišných organismů.

K pokusům byly použity homogenáty celých kaprů o hmotnosti 300–500 g, u kterých byla v průběhu osmi měsíců chovu hladina obsahu PCB, vyjádřená jako suma kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180, stanovených standartní metodikou plynové chromatografie, udržována řádově v desítkách mg/kg tuku. Jako srovnání byly použity homogenáty kontrolních kaprů o téže hmotnosti, chovaných paralelně osm měsíců za stejných podmínek, obsahujících v tuku pouze stopová množství PCB. Analyzováno bylo celkem 18 vzorků tuku, z toho 13 se zvýšeným obsahem PCB a pět vzorků kontrolních.

Z dosažených výsledků vyplývá, že významné statistické rozdíly byly nalezeny pouze u obsahu některých jednotlivých mastných kyselin (MK). Pokud jde o nasycené MK, jedná se o kyselinu myristovou (14 : 0), pentadekanovou (15 : 0) a palmitovou (16 : 0), kde proti kontrole došlo u kontaminovaných tuků ke snížení procentuálního zastoupení těchto kyselin o 11,6 %, 21,5 % a 12,3 %. Zastoupení ostatních nasycených MK ovlivněno nebylo.

Pokud se týká nenasyčených mastných kyselin, pak u ryb kontaminovaných PCB došlo naopak ke zvýšení procentuálního zastoupení u kyselin oktadekadienové (18 : 2n-7), eikosatrienové (20 : 3n-9) a zvláště u výše zastoupené kyseliny arachidonové (20 : 4n-6), a to o cca 71%. Toto zjištění je zajímavé a naznačuje, že přítomností PCB v rybím tuku by mohl být ovlivněn spíše metabolismus esenciálních MK řady n-6 (z titulu významného zvýšení zastoupení kyseliny arachidonové) než kyselin řady n-3, v jejichž průměrných procentických zastoupeních nebyly nalezeny významné statistické rozdíly.

Závěrem je však třeba zdůraznit, že námi prezentované výsledky je nutné považovat za první informaci v oblasti možného vlivu PCB na obsah a spektrum mastných kyselin v rybím tuku. Vzhledem k vysoké variabilitě biologických pokusů by bylo třeba provést jejich verifikaci následnými opakovanými pokusy s většími soubory ryb (minimálně 30 ryb kontrolních a 30 ryb kontaminovaných), při kterých by byly zároveň sledovány další významné faktory, např. vliv stáří a zdravotní kondice použitých ryb, podmínky modelového chovu (klimatické, druh krmiva, velikost obsádky apod.), popř. i závislost na druhové odrůdě. Teprve potom bude možné seriózně posoudit, zda

změny v obsahu a spektru mastných kyselin z titulu přítomnosti PCB v rybím tuku by mohly, vedle jejich dalších vlivů, přispívat k negativnímu růstu ryb.

ryby; polychlorované bifenylly; mastné kyseliny

Contact address:

Ing. Ivan Boháčenko, CSc., Výzkumný ústav potravinářský Praha, Radiová 7
102 31 Praha 10, Česká republika, tel.: 00 420 2 702 331, fax: 00 420 2 701 983

**THE LEVELS OF CADMIUM, IRON, TIN, COPPER, ZINC, NICKEL,
LEAD AND MANGANESE IN THE TOMATO PASTE
PACKED IN GLASS JARS, TIN CANS AND STERILIZED POUCHES***

Khalil I. EREIFEJ

Jordan University of Science and Technology, Faculty of Agriculture, Irbid, Jordan

Abstract: The levels of cadmium, iron, tin, copper, zinc, nickel, lead and manganese in fresh tomato and tomato paste packed in tin cans, glass jars and sterilized pouches obtained from three tomato processing plants and their corresponding saleable paste bought from the supermarkets were determined by atomic absorption spectrophotometry. The results have been compared with those reported in recent years. Although metal levels were comparable with other investigators data, our data showed that the tomato paste picked up metals from the tin containers and the naturally contaminated salt. We recommend a purified salt for tomato paste preservation in order to minimize paste contamination with metals from tin cans and salt.

metals; tomato paste; contamination; tin can; Jordan

The tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) constitutes one of the major vegetable crops in Jordan and ranks the first among all processed vegetables. Tomatoes are used in various daily food preparations and processed into juice, paste and ketchup.

There are several tomato processing plants in Jordan. They produce paste which is canned in tin cans or glass jars where 3% salt is added.

W ins er (1979) reported that the quality and flavor of the tomato products depend upon chemical composition of the tomatoes. P re m c h a n d r a et al. (1976) listed the most desirable qualities of tomatoes for processing. Several investigators studied the quality of tomato products (P o r r e t t a et al., 1995, 1993; T h e y m o l i, 1984; S e t h i, A n a n d, 1984).

The levels of metals in food stuffs were also investigated (E r e i f e j, G h a r a i b e h, 1993; M e a h et al., 1991; V e r o et al., 1980; J o r h e m, S l o r a c h, 1987).

* The project was funded by the Deanship of Research (J.U.S.T), project no. 28/94.

The purpose of this study is to determine the levels of some heavy metals in the Jordanian tomato paste produced by different plants and packaged in tin cans, glass jars and sterilized pouches and also to determine the source of contamination.

MATERIAL AND METHODS

Tomato paste samples packed in tin containers and glass jars were collected from three tomato plants (A, B, C). Similar samples were purchased from Irbid local supermarkets. The samples were collected randomly at a rate of 20 samples per month. Other tomato paste samples were collected from the production line and were filled into sterilized pouches sealed with a screw cap. Fresh clean tomato fruit samples were also collected from one plant only. One can, jar or pouch (1.5 kg) was considered as one sample.

Sampling

Approximately 5–7 g sample (tomato paste from tin cans, glass jars, pouch) were accurately weighed in a silica dish and dried overnight at 80 °C, then dry ashed at 450 °C until white ash was obtained. 10 ml of 50% HCl were added, evaporated to dryness using a hot plate, while warm, another 10 ml of 10% HCl were added, stirred thoroughly, the mixture was carefully transferred to a 50ml flask and made up to volume with distilled deionized water. The sample was introduced to the atomic absorption spectrophotometer (AAS).

About 10 g of the tin sample was weighed into 200 ml tall wall beaker, 20 ml of concentrated HCl, 8 ml H₂O and 5 drops of concentrated nitric acid were added and covered with a watch glass, the solution was simmered on a hot plate for 10 minutes. After cooling, the solution was filtered through whatman filter paper no. 541 into a 50ml flask and made up to volume with distilled deionized water, the sample was introduced to the atomic absorption spectrophotometer.

Metal Analysis

Zinc, copper and manganese were determined according to Jorhem et al. (1989) using a Varion AA06 AAS instrument equipped with a hydrogen

lamp for background correction. Air-acetylene was used as an oxidizing agent for these elements.

The concentrations of zinc (Zn) and copper (Cu) were computed from a calibration curve, manganese (Mn) concentration was obtained by the addition method. Lead (Pb), tin (Sn), iron (Fe), cadmium (Cd) and nickel (Ni) concentrations were determined according to Jorhem et al. (1989) using a graphite furnace AAS in a Perkin-Elmer 3030/HGA 500 interfaced with a deuterium lamp for background correction.

Analytical Quality Control

Background corrections were performed for all elements. Blanks were also run with each batch of ten samples. Standard mineral solutions were used to calibrate the AAS with each batch of samples. Samples were run in duplicate and the average was recorded.

RESULTS AND DISCUSSION

Cadmium

The cadmium levels in this investigation are shown in Table I. Fresh tomatoes contained 0.07 mg/100 g, while the tin contained 0.31 mg/100 g. Canned tomato paste produced by plant A, B or bought from the market contained 0.03, 0.04 and 0.07 mg/100 g, respectively (Table II) while the paste packed in glass jars by plant A, B and the market samples contained 0.05, 0.08 and 0.15 mg/100 g, respectively (Table III). Although sterilized pouches are not used for packaging small volumes, the paste was drawn from the production lines of plant A, B and C. The Cd levels were 0.04, 0.12 and 0.06 mg/100 g (Table IV). The Cd concentrations in Tables I–IV compare very well with Cd levels in canned brined cheese reported by Ereifej and Gharaibeh (1993). The slight increase in Cd levels in tomato paste might be due to Cd pick-up from the tin or the salt which contains 0.37 mg/100 g according to Ereifej and Gharaibeh (1993).

The Cd levels found in this investigation were comparable to those reported by Jorhem and Slorach (1987).

I. Metal levels in fresh tomatoes and tin containers (mg/100 g dry weight basis)

Metal	Fresh tomato fruits ^a			Tin containers ^b		
	mean ± SD	min	max	mean ± SD	min	max
Cd	0.07 ± 0.05	< 0.01	0.19	0.31 ± 0.07	0.22	0.47
Fe	19.79 ± 7.72	9.76	49.70	488.70 ± 3.10	392.47	714.57
Sn	2.35 ± 2.23	< 0.01	7.88	198.28 ± 15.64	150.51	213.87
Cu	1.95 ± 0.46	1.25	2.76	2.08 ± 0.83	1.38	4.47
Zn	4.64 ± 1.14	2.70	7.09	1.45 ± 0.21	1.11	1.84
Ni	0.57 ± 0.47	< 0.01	2.05	3.28 ± 0.57	2.48	5.12
Pb	1.43 ± 1.04	< 0.01	4.51	1.49 ± 0.54	0.87	2.99
Mn	1.32 ± 0.27	0.76	1.92	41.86 ± 4.82	29.56	50.96

^a number of samples = 25^b number of samples = 25**Iron**

The tomato fruits contained 19.79 mg Fe/100 g (Table I), whereas the level of Fe in the tomato paste in different containers varied and ranged from 2.74 (canned from the market, plant A) to 16.21 mg/100 g (packed in pouches, plant B) as shown in Tables II and IV. All other paste samples contained intermediate concentrations. The tin containers showed the highest Fe levels (488.7 mg/100 g), the salt also contained 2.7 mg Fe/100 g (Ereifej, Gharaibeh, 1993).

This suggests that the poorly manufactured tin containers might be a source of contamination. The salt also might be a contaminating source which was found naturally contaminated (Ereifej, Gharaibeh, 1993). Our data, except for tin containers are comparable with the results reported by Vero et al. (1980) for canned fruits and vegetables.

Tin

The data on Sn levels in this work were found to vary from 0.39 (pouch from plant C, Table IV) to 198.3 mg/100 g (tin containers), whereas fresh tomato contained 2.35 mg/100 g (Table I). The canned paste was found to contain higher levels of tin ranging from 1.74 to 8.87 mg/100 g (Table II).

II. The levels of metals in canned tomato paste packed in tin containers from three processing plants and the market^a

Metal	Plant A ^b (market)			From plant B ^c			Plant B ^d (market)		
	mean ± SD	min	max	mean ± SD	min	max	mean ± SD	min	max
Cd	0.03 ± 0.02	< 0.01	0.11	0.04 ± 0.02	< 0.01	0.16	0.06 ± 0.06	< 0.01	0.34
Fe	2.74 ± 2.79	< 0.01	12.97	8.38 ± 3.10	3.99	19.46	11.26 ± 3.14	0.28	18.99
Sn	1.74 ± 2.75	< 0.01	17.52	8.87 ± 4.22	3.49	28.12	2.62 ± 2.64	< 0.01	9.83
Cu	0.87 ± 0.61	0.05	3.19	1.48 ± 0.39	0.82	2.87	2.33 ± 0.78	0.17	4.49
Zn	1.51 ± 1.07	< 0.01	5.52	2.04 ± 0.18	1.24	2.73	2.51 ± 0.86	0.23	5.49
Ni	0.32 ± 0.75	< 0.01	5.42	0.10 ± 0.22	< 0.01	1.42	0.01 ± 0.01	< 0.01	0.04
Pb	1.45 ± 6.82	< 0.01	48.52	1.00 ± 0.36	0.40	2.27	1.46 ± 1.19	< 0.01	8.64
Mn	0.66 ± 0.49	0.01	2.64	1.04 ± 0.07	0.76	1.22	1.11 ± 0.18	0.10	1.64

^avalues are computed on dry weight basis; ^bnumber of samples = 50; ^cnumber of samples = 150; ^dnumber of samples = 60

III. The levels of metals in tomato paste preserved in glass jars obtained from plants A,B and from the market processed by plant C^a

Metal	Plant A ^b			Plant B ^c			Plant C (from the market) ^d		
	mean ± SD	min	max	mean ± SD	min	max	mean ± SD	min	max
Cd	0.05 ± 0.07	< 0.01	0.65	0.08 ± 0.04	0.02	0.13	0.15 ± 0.21	< 0.01	1.49
Fe	5.40 ± 5.41	3.10	68.53	10.23 ± 2.73	6.07	14.55	12.51 ± 6.66	5.00	41.93
Sn	0.17 ± 0.41	< 0.01	5.04	2.48 ± 1.79	< 0.01	5.63	6.88 ± 9.36	1.00	35.48
Cu	1.57 ± 1.63	0.90	21.67	2.40 ± 0.42	1.70	3.05	1.36 ± 0.53	< 0.01	3.73
Zn	2.84 ± 3.25	0.73	36.28	1.79 ± 0.14	1.60	2.09	2.35 ± 1.73	< 0.01	12.33
Ni	0.60 ± 1.31	< 0.01	13.68	0.01 ± 0.00	0.01	0.08	3.60 ± 4.25	< 0.01	29.88
Pb	0.88 ± 1.13	< 0.01	11.59	1.99 ± 0.47	1.39	2.75	2.85 ± 4.51	< 0.01	24.11
Mn	1.17 ± 1.17	0.42	15.91	0.96 ± 0.12	0.84	1.30	1.61 ± 0.83	0.56	6.35

^avalues are computed on dry weight basis; ^bnumber of samples = 162; ^cnumber of samples = 46; ^dnumber of samples = 60

VI. The levels of metals in tomato paste packed in sterilized pouches from the processing plants A, B and C^a

Metal	Plant A ^b			Plant B ^c			Plant C ^d		
	mean \pm SD	min	max	mean \pm SD	min	max	mean \pm SD	min	max
Cd	0.04 \pm 0.02	< 0.01	0.09	0.12 \pm 0.15	< 0.01	0.71	0.06 \pm 0.05	< 0.01	0.21
Fe	4.38 \pm 1.65	0.37	11.88	16.21 \pm 15.92	0.34	145.45	5.68 \pm 1.28	1.69	7.86
Sn	1.56 \pm 1.84	< 0.01	6.60	5.15 \pm 8.26	< 0.01	40.62	0.39 \pm 0.47	< 0.01	2.04
Cu	1.33 \pm 0.32	0.12	2.53	2.24 \pm 1.13	0.02	7.84	2.75 \pm 0.99	1.50	7.66
Zn	1.81 \pm 0.68	< 0.01	2.93	3.18 \pm 1.34	< 0.01	7.93	4.92 \pm 1.37	2.89	8.55
Ni	0.08 \pm 0.25	< 0.01	1.24	1.23 \pm 1.85	< 0.01	10.94	0.64 \pm 0.47	< 0.0	1.92
Pb	0.81 \pm 0.56	< 0.01	2.65	0.71 \pm 0.20	< 0.01	2.87	0.23 \pm 0.11	0.03	0.58
Mn	0.99 \pm 0.37	< 0.01	1.59	1.48 \pm 0.60	< 0.01	3.64	1.82 \pm 0.70	0.98	4.37

^avalues are computed on dry weight basis; ^bnumber of samples = 90; ^cnumber of samples = 180; ^dnumber of samples = 48

The original Sn levels in the tomato might come from Sn contaminated soil or environment but the Sn in the paste was probably picked up from the tin container and/or from the added salt which contains 2.79 mg/100 g as reported previously (Ereifej, Gharaibeh, 1993) on white brined cheese preserved in tin cans. Except for Sn levels in tin containers, these data are comparable with values reported by Jorhem and Slorach (1987) on fruits and vegetables in lacquered cans. Jorhem and Slorach (1987) reported a higher value (90 mg/kg) of Sn concentration in fruits and vegetables preserved in unlacquered cans.

Copper

The copper content in this investigation ranged from 0.87 (canned in tin from the market) to 2.75 mg/100 g (paste in pouches). All other paste samples have intermediate levels. Our data are higher than Cu levels reported by Ereifej and Gharaibeh (1993) on canned cheese but are comparable with those reported by Jorhem et al. (1987) on meat, liver and kidney of Swedish pigs and cattle.

Tin contained 2.08 mg/100 g (Table I) and salt contained 0.11 mg/100 g (Ereifej, Gharaibeh, 1993).

Zinc

The highest level of Zn was found in the paste packed in pouches (4.92 mg/100 g) as shown in Table IV. This might originate from tomato fruits (4.64 mg/100 g) as shown in Table I.

The tomato paste packed in tin contained 1.51, 2.04 and 2.51 mg/100 g as shown in Table II. All other paste samples had intermediate Zn values ranging from 1.81 to 4.92 mg/100 g (Table IV). Our data are slightly higher than Zn values reported previously (Ereifej, Gharaibeh, 1993) on white brined cheese. Also those Zn concentrations are higher than values reported by Jorhem et al. (1987). In 1980 the Food and Nutrition Board (1980) considered Zn an essential metal and a daily intake of 15 mg has been recommended for adults.

Nickel

The Ni concentrations found in this investigation are shown in Tables I–IV. Tomato fruits and tin contained 0.32 and 3.28 mg/100 g (Table I). Paste in tin

cans contained 0.32, 0.10 and 0.01 mg/100 g (Table II) whereas paste packed in glass jars contained 0.60, 0.01 and 3.60 mg/100 g (Table III), but paste in the pouches contained lower Ni concentrations than the paste packed in both tin and glass jars (Table IV). This suggests that the Ni content of the paste might originate from the tin and/or the salt which contains 1.5 mg/100 g as reported previously (Ereifej, Gharaibeh, 1993).

However, our values for tomato paste preserved in tin cans, glass jars and pouches (except for those bought from the market, plant B) are comparable with those of Jorhem et al. (1989) reported on meat, liver and kidney of Swedish pigs and cattle, but slightly higher than values reported by Ereifej and Gharaibeh (1993) on white cheese.

Lead

Tables I–IV show the Pb levels in tomato fruits (1.43 mg/100 g), tin (1.49 mg/100 g) and paste preserved in tin, glass jars and pouches.

As expected the paste in tin containers had higher Pb content. Probably that was due to migration of Pb from the tin to the paste, or might originate from the added salt (0.72 mg/100 g) as reported previously (Ereifej, Gharaibeh, 1993). These values are comparable with Pb concentration in UK foods, corned beef and sardines reported previously (Meah et al., 1991; Hubbard, Lindsay, 1975). Jorhem and Slorach (1987) and Ereifej, Gharaibeh (1993) reported lower Pb levels in food preserved in welded can and brined cheese. The salt might be a contaminating source for the tomato paste.

Manganese

The highest Mn level was found in tin (41.86 mg/100 g) whereas tomato fruits contained 1.32 mg/100 g. The tomato paste in tin cans, glass jars and pouches (Table II–IV) contained Mn less than 2 mg/100 g. The Mn levels ranged from 0.66 (cans from the market) to 1.82 mg/100 g (paste in pouches). The data suggest that salt and/or tin contributed to elevated Mn levels in the paste.

The salt contains 0.22 mg/100 g according to Ereifej and Gharaibeh (1993). Our data are higher than Mn concentrations reported previously (Ereifej, Gharaibeh, 1993; Jorhem et al., 1989).

Manganese is regarded as an essential element in man's diet and the recommended daily intake for adults is in the range of 2.5–5 mg according to the Food and Nutrition Board (1980).

References

- EREIFEJ, K. I. – GHARAIBEH, S. H.: The levels of cadmium, nickel, manganese, lead, zinc, iron, tin copper and arsenic in the brined canned Jordanian cheese. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 197, 1993: 123–126.
- HUBBARD, A. W. – LINDSAY, D. G.: Control and surveillance of the contamination of food by heavy metals in the United Kingdom. In: *Symp. Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Vol. 1, 1975.
- JORHEM, L. – SLORACH, S.: Lead, chromium, tin, iron and cadmium in foods in welded cans. *Food Addit. Contam.*, 4, 1987: 309–316.
- JORHEM, L. – SUNDSTROM, B. – ASTRAND, C. – HAEGGLUND, G.: The levels of zinc, copper, manganese, selenium, chromium, nickel, cobalt and aluminum in meat, liver and kidney of Swedish pigs and cattle. *Inter. J. Food Res. Technol.*, 188, 1989: 39–44.
- MEAH, M. N. – SMART, G. A. – HARRISON, A. J. – SHERLOCK, J. C.: Lead and tin in canned foods: results of the UK survey 1983–1987. *Food Addit. Contam.*, 8, 1991: 485–496.
- PORRETTA, S. – ALESSANDRA, BIRZI – GHIZZONI, C. – VICINI, E.: Effect of ultra hydrostatic pressure treatment on the quality of tomato juice. *Food Chem.*, 52, 1995: 35–41.
- PORRETTA, S. – POLI, G. – RONDELLI, M. – ZANANGELI, G.: Quality evaluation of tomato pulp. *Food Chem.*, 47, 1993: 379–386.
- PREMCHANDRA, B. R. – VASANTHARAJA, B. N. – GANA, H. R.: Improvement of nutritive value of tomatoes. *Cur. Sci.*, 45, 1976: 56–57.
- SETHI, V. – ANAND, J. C.: Quality characteristics of hybrid tomatoes for puree preparation. *Indian Food Packer*, 40, 1986: 13–19.
- THEYMOLI, B.: Studies on quality and nutritional aspects of tomato. *J. Food Sci. Technol.*, 21, 1984: 419–421.
- VERO, P. – LAHELMA, O. – NUURTAMO, M. – SAARI, E. – KOIVISTOINEN, P.: Mineral element composition of Finnish Food. VII. Potato, vegetables, fruits, berries, nuts and mushroom. *Acta Agric. Scand. (Suppl.)*, 22, 1980: 89–113.
- WINESER, G. W.: Some factors affecting the quality and composition of tomatoes. *Acta Hortic.*, 93, 1979: 335–341.

**Koncentrace kadmia, železa, cínu, mědi, zinku, niklu, olova a manganu
v rajském protlaku baleném ve sklenicích, plechovkách
a sterilizovaných sáčcích**

Atomovou absorpční spektrofotometrií jsme stanovili koncentrace kadmia, železa, cínu, mědi, zinku, niklu, olova a manganu v čerstvých rajčatech a v rajském protlaku baleném v plechovkách, sklenicích a sterilizovaných sáčcích. Protlaky byly produkty tří podniků na zpracování rajčat a zakoupili jsme je v samoobsluhách. Výsledky byly porovnány s výsledky uváděnými v minulých letech. Ačkoliv koncentrace kovů byly srovnatelné s údaji jiných výzkumníků, naše hodnoty ukázaly, že rajský protlak přijal kovy z plechových obalů a ze soli kontaminované přirozenou cestou. Abychom minimalizovali kontaminaci protlaku kovy z plechovek a soli, doporučujeme ke konzervaci rajského protlaku používat purifikovanou sůl.

kovy; rajský protlak; kontaminace; plechovka; Jordánsko

Contact address:

Khalil I. Ereifej, Ph.D., Jordan University of Science and Technology
Faculty of Agriculture, P. O. Box 3030, Irbid, Jordan
tel.: 00962295111, fax: 00 962 295 123, e-mail: ereifej@just.edu.jo

**OBSAH SELENU V NĚKTERÝCH ZELENINÁCH A MOŽNOST
TRANSFORMACE NETĚKAVÝCH SLOUČENIN SELENU
NA TĚKAVÉ PRODUKTY***

Content of Selenium in Some Vegetables

Helena ČÍŽKOVÁ, Roman KUBEC, Richard KOPLÍK, Jan VELÍŠEK, Jiří DAVÍDEK

*Institute of Chemical Technology – Department of Food Chemistry and Analysis,
Prague, Czech Republic*

Abstract: The total content of selenium was determined in vegetables of the genus *Allium* (family Liliaceae), garlic, onion, chive and leek and vegetables of the family Brassicaceae, Brussels sprouts, broccoli, cauliflower, Chinese cabbage (genus *Brassica*), white and black radish and little radish (genus *Raphanus*). The highest selenium content was found in garlic, chive and Brussels sprouts being 31, 22 and 25 µg/kg, respectively. No volatile selenium compound was detected using gas chromatographic methods. Total selenium content in essential oil isolated from garlic homogenate either in water or in oil was 10 µg/kg. Sodium selenite added to the garlic homogenate in water produced volatiles containing 1.2 mg/kg of selenium, volatiles arising in oil had their selenium content of 0.3 mg/kg. Selenomethionine added to the garlic homogenate in water and oil produced volatiles with selenium content of 0.1 mg/kg and 0.9 mg/kg, respectively. Sodium selenate substantially increased the amount of selenium-containing volatiles. Volatiles originating in the garlic homogenate in water had their selenium content of 93.7 mg/kg which represented 23% of added selenate. Content of selenium in volatiles arising in the garlic homogenate in oil amounted 34.8 mg/kg (8% of added selenate).

selenium; selenites; selenates; selenomethionine; volatile selenium compounds; vegetables

Abstrakt: V běžných zeleninách rodu *Allium* (čeleď Liliaceae, liliovitě), v česneku, cibuli, pažitce, póru a v některých zeleninách čeledi Brassicaceae, růžičkové kapustě, brokolici, květáku, čínském zeli (rod *Brassica*, brukev), bílé a černé ředkvi a ředkvičce (rod *Raphanus*, ředkev) byl stanoven celkový obsah

* Tento výzkum byl částečně financován Grantovou agenturou České republiky (grant č. 509/94/0318).

přirozeně přítomného selenu. Nejvyšší koncentrace selenu byly nalezeny v česneku (31 $\mu\text{g}/\text{kg}$), pažitce (22 $\mu\text{g}/\text{kg}$) a růžičkové kapustě (25 $\mu\text{g}/\text{kg}$). V česneku byl současně sledován obsah těkavých sloučenin selenu. Přítomnost žádné těkavé sloučeniny selenu nebyla metodou plynové chromatografie prokázána. Celkový obsah selenu v silici izolované z homogenátu česneku ve vodě i v oleji byl 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Po přidání čtyřmocného selenu (seleničitanu) do homogenátu ve vodě obsahovaly těkavé produkty selen v množství 1,2 mg/kg a těkavé produkty získané z homogenátu v oleji obsahovaly 0,3 mg/kg selenu. Přídavek selenomethioninu také neměl výrazný vliv na množství vzniklých těkavých produktů, neboť v těkavých látkách bylo nalezeno 0,1 mg/kg (homogenát ve vodě), resp. 0,9 mg/kg (homogenát v oleji) selenu. U šestimocného selenu (selenanu) byl prokázán výrazný přechod anorganicky vázaného selenu do těkavých forem. Izolované těkavé látky získané z homogenátu ve vodě obsahovaly selen průměrně v množství 93,7 mg/kg , což představuje asi 23 % přidaného selenanu. Obsah selenu v těkavých látkách získaných z homogenátu v oleji byl nižší, průměrně 34,8 mg/kg (asi 8 % přidaného selenanu).

selen; seleničitan; selenan; selenomethionin; těkavé sloučeniny selenu; zelenina

Selen je v nízkých koncentracích považován za esenciální stopový prvek pro živočichy, zatímco ve vysokých koncentracích působí toxicky a je tudíž považován za nežádoucí kontaminant. Doporučená denní dávka selenu pro člověka se pohybuje od 50 do 200 μg a je kryta běžnou dietou (Johnson, 1986). Hlavními zdroji selenu jsou mořské produkty, vnitřnosti (játra, ledviny) a obecně maso a z potravin rostlinného původu zelenina a obiloviny.

Nedostatek selenu ve výživě se projevuje celou řadou příznaků, které jsou však značně nespecifické. Patří sem například nechutenství, otupělost a snížená obranyschopnost organismu. U zvířat s chronickým nedostatkem selenu v dietě byla zjištěna nekróza jater.

Biologicky aktivní sloučeniny selenu jsou různé bílkoviny. Bylo prokázáno (Johnson, Fischer, 1994) přibližně třicet proteinů s enzymovou aktivitou. Osm z nich obsahovalo selen ve formě selenocysteinu, další způsoby vazby selenu nebyly prozatím objasněny. Nejdůležitější z těchto selenoproteinů je glutathionperoxidasa (GSH peroxidasa).

Základní dosud známou funkcí selenu je ochrana lipoproteinových membrán proti působení hydroperoxidů a jiných toxických forem kyslíku prostřednictvím glutathionperoxidasy. S tím souvisí antikarcinogenní účinky

selenu. Podle literárních údajů selen dále ovlivňuje aktivitu thyroidního hormonu, činnost jater, imunitní reakce organismu, ovlivňuje růst, plodnost, chování a nálady u lidí (Arthur, Beckett, 1994).

Všechny sloučeniny selenu jsou ve vyšších koncentracích toxické, některé také vykazují teratogenní a karcinogenní účinky. Nejtoxičtější jsou rozpustné soli selenu (seleničitan sodný, Na_2SeO_3 , selenan sodný, Na_2SeO_4), selenové analogy aminokyselin vykazují střední toxicitu a nejméně toxické jsou špatně rozpustné formy selenu, jako je elementární selen, Se a selenid sodný, Na_2Se (Bottino et al., 1984). Chronická otrava se projevuje bolestmi hlavy, nervozitou, únavou a zažívacími problémy. Nebezpečí představují též sloučeniny selenu (selan, H_2Se , alk(en)ylované selenidy, R_2Se), které dráždí horní cesty dýchací, oči a pokožku a snadno se vstřebávají. K akutním otravám, které končí poškozením jater a ledvin, dochází při jednorázovém příjmu selenu větším než stonásobek doporučené denní dávky. Akutní otrava se u pacienta projevuje dechem zapáchajícím po česneku, což je způsobeno vylučováním vysokého množství dimethylselenidu (Wanger, 1991).

Obsah selenu v rostlinách a následně v tkáních živočichů využívaných jako potraviny se značně liší a je ovlivňován mnoha faktory. U rostlin hrají významnou roli především povětrnostní podmínky během růstu, koncentrace a dostupnost selenu v půdě.

Hlavní formou selenu vyskytující se v potravinách rostlinného původu je selenomethionin, analog sítě aminokyseliny methioninu. Tak např. v obilí je takto vázána až polovina celkového obsahu selenu (Olson et al., 1970). Rovněž sója obsahuje asi 80 % selenu ve formě selenoproteinů, přičemž i zde převažuje selenomethionin (Sathé et al., 1992). V česneku byl selen prokázán ve formě aminokyselin obsahujících selen, selenoproteinů a selenopolysacharidů. Hlavní aminokyselinou v česneku je selenocystein, v malém množství byl také nalezen selenomethionin a Se-methylselenocystein (Cai et al., 1995). U rostlin schopných kumulovat vysoké koncentrace selenu byl identifikován γ -glutamyl-Se-methylselenocystein a Se-methylselenocystein (Nigam, McConnell, 1969).

Podle schopnosti akumulovat selen během vegetace se rostliny dělí do tří skupin. Do první skupiny patří rostliny, které jsou schopny akumulovat extrémně vysoké koncentrace selenu (1 000–10 000 mg/kg v sušině). Tyto rostliny se nazývají selenové indikátory. Patří sem např. rostliny rodu *Astragalus*

(kozinec) z čeledi vikvovitých, Viciaceae (Nigam et al., 1969). Více než 80 % celkového obsahu selenu se vyskytuje ve formě Se-methylselenocysteinu, který není součástí bílkovin a nevyskytuje se v rostlinách nekumulujících selen. Do druhé skupiny jsou řazeny rostliny, které akumulují až 1 000 mg selenu na 1 kg sušiny. Z rostlin rostoucích u nás jde např. o některé rostliny z čeledi Asteraceae (hvězdicovité). Třetí skupina je nejrozsáhlejší a zahrnuje běžné kulturně pěstované rostliny. Obsah selenu v jejich sušině nepřevyšuje 25 mg/kg, obvykle však ani hodnotu 1 mg/kg. Převládající formou selenu v těchto rostlinách je selenomethionin.

Množství selenu v rostlinách lze zvyšovat i jeho přidavkem např. v zavlažovacích vodách během vegetace. Tímto způsobem (např. zavlažováním roztoky obsahujícími 3–9 mg/kg Na_2SeO_3) lze u česneku zvýšit obsah selenu během vegetace až na 3 890 mg/kg a česnek potom využít pro přípravu rostlinných preparátů, které obsahují biologicky aktivní látky česneku a současně mají vysoký obsah selenu (K o n v i c k a, 1989). U pažitky lze takto zvýšit během čtyř týdnů obsah selenu až o dva řády, z původních 22 na 2 840 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v čerstvé hmotě (V e l í š e k, 1996).

Chemické formy selenu v živočišných tkáních jsou závislé na formách selenu obsažených v dietě. V selenoproteinech se předpokládá majoritní podíl selenomethioninu, který je zčásti zabudován v enzymech. V mléce je přes 50 % selenu v kaseinovém podílu vázáno mezi molekulami cysteinu, resp. cystinu jako selenotrisulfid (cystein-S-Se-S-cystein) a dále ve formě selenocysteinu. U ryb je nezanedbatelný také obsah anorganických seleničitanů.

Metabolismus selenu u zvířat je ovlivněn především formou tohoto prvku obsaženého v dietě, dále předcházejícím příjmem selenu, přítomností dalších minerálních látek v dietě, obsahem tokoferolů, druhem a množstvím přijímaných proteinů apod.

U přežvýkavců je mechanismus resorpce selenu jiný než u monogastričních živočichů. I když existují doklady o vyšším stupni resorpce selenu u monogastričních živočichů, dosavadní výsledky neumožňují jednoznačné porovnání obou skupin. U přežvýkavců může gastrointestinální mikroflóra redukovat sloučeniny selenu obsažené v potravě na málo rozpustné formy (selenidy) a tak snižovat jejich využitelnost. Na druhé straně bylo prokázáno, že v bachoru ovcí dochází k biokonverzi anorganického selenu na lépe využitelný selenomethionin (Shamberger, 1983; Johnson, Fischer, 1994).

Cílem této práce bylo stanovení celkového obsahu selenu a stanovení těkavých sloučenin selenu v našich běžných zeleninách a studium možností konverze anorganických forem selenu na těkavé organoselenové sloučeniny.

MATERIÁL A METODY

Vzorky

Analyzovány byly vzorky z obchodní sítě. Při stanovení celkového obsahu selenu se jednalo o zeleniny rodu *Allium* (Liliaceae), česnek, cibuli, pór a pažitku a o zeleniny z čeledi Brassicaceae, růžičkovou kapustu, brokolici, květák, čínské zelí, bílou a černou ředkev a ředkvičku. Česnek (odrůda Ropál) byl používán rovněž pro stanovení těkavých sloučenin selenu.

Chemikálie

Ze sloučenin selenu byly použity dimethyldiselenid a selenomethionin (fa Aldrich), pentahydrát seleničitanu sodného a selenan sodný (fa Lachema). Diallyldisulfid byl výrobek fy Aldrich. Rozpouštědla pro přípravu vzorků byla diethylether p.a. (fa Merck) a chloroform p.a. (fa Lachema).

K mineralizaci vzorků pro stanovení selenu byl použit hexahydrát dusičnanu hořečnatého čistoty suprapur, 65% kyselina dusičná p.a. (obojí fa Merck) a dále 37% kyselina chlorovodíková čistoty analpur (fa Analytika).

Vznik těkavých látek česneku byl studován ve vodě a v rostlinném stolním oleji Ceresol (fa Setuza).

Mineralizace vzorků pro stanovení selenu

Pro vzorky zelenin (stanovení celkového obsahu selenu) byl použit kombinovaný rozklad (Holak, 1976; Hansson et al., 1987), který spočíval v digesti vzorku směsí HNO_3 a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, odpaření kyseliny dusičné a vody a ve zpopelnění při maximální teplotě 450 °C. K navážkám 3–5 g zeleniny ve skleněných kádinkách o objemu 100 ml bylo přidáno 10 ml 65% kyseliny dusičné a 4 ml roztoku dusičnanu hořečnatého ($c = 2,5$ mol/ml). Kádinky byly přikryty hodinovými skly a zahřívány na topné desce s nastavitelnou teplotou. Tato fáze rozkladu probíhala ve třinácti teplotních krocích (od 60 do 300 °C), přičemž ke vzorkům bylo po jejich solubilizaci přidáno ještě 5 ml HNO_3 . Detailní popis procedury uvádí Drašnarová (1995). Poté by-

ly kádinky bez hodinových skel vloženy do programovatelné elektrické pece, ve které byly vyhřáty během 5,5 hodiny na 450 °C a při této teplotě byly zpopelněny 12 hodin. Zpopelněné vzorky byly rozpuštěny v 5 ml kyseliny chlorovodíkové ($c = 6 \text{ mol/ml}$) a po přikrytí hodinovými skly byly 1 hodinu zahřívány na topné desce při teplotě 100 °C. Získané roztoky pak byly převedeny do 25ml odměrných baněk a doplněny po značku redestilovanou vodou. Analogickým způsobem byly zpracovávány slepé pokusy. Každý vzorek byl paralelně analyzován dvakrát.

Při stanovení selenu v extraktu destilátu těkavých složek česneku (česnekové silici) byla z důvodu eliminace možných ztrát selenu během rozkladu použita v první fázi tlaková mikrovlnná digesce vzorku kyselinou dusičnou v uzavřených nádobkách z PTFE o objemu 110 ml. Rozklad probíhal v mineralizátoru BM-1S (fa Plazmatronika). Do PTFE nádoby bylo převedeno 10 ml diethyletherového extraktu. Diethylether byl odstraněn proudem dusíku a ke zbytku (asi 0,1 ml) byly přidány 2 ml 65% kyseliny dusičné. Nádoby byly uzavřeny PTFE víčkem, vloženy do ocelových pouzder mineralizačního zařízení a pouzdra byla uzavřena. Mikrovlnný rozklad byl proveden 1 min při 60%, 1 min při 70%, 1 min při 80% a 7 min při 90% výkonu zařízení. Po 10 minutách chlazení byly reakční nádoby otevřeny a digeráty byly převedeny do 100ml kádinek, byly přidány 4 ml roztoku dusičnanu hořečnatého ($c = 2,5 \text{ mol/ml}$) a 5 ml 65% kyseliny dusičné. Roztok byl odpařován cca 12 h při 100–120 °C. Po odpaření na objem asi 5 ml bylo přidáno dalších 5 ml 65% kyseliny dusičné a dále bylo postupováno stejným způsobem jako při mineralizaci vzorků zelenin. Každý vzorek byl paralelně analyzován dvakrát.

Vlastní stanovení celkového obsahu selenu

Ke stanovení selenu v mineralizovaných vzorcích byly použity dvě metody. Vysoké koncentrace (nad 2 mg/ml Se v mineralizátu) byly měřeny plamenovou atomovou absorpční spektrometrií za použití spektrometru Varian SpectrAA 300. Tento případ nastal pouze u mineralizátů česnekové silice, která byla připravena z česnekového homogenátu obohaceného o anorganické sloučeniny selenu.

Ke stanovení stopových množství selenu v mineralizátech ostatních vzorků byla aplikována hydridová technika atomové absorpční spektrometrie.

Bylo použito spektrometru Pye-Unicam SP-9 ve spojení s kontinuálním hydridovým systémem VGA-76 (fa Varian). Atomizace generovaného hydridu probíhala v křemenné trubici umístěné v plameni acetylen – vzduch. Jako spektrální zdroj byla použita selenová bezelektrodová výbojka. V obou případech (F-AAS i HG-AAS) byla absorbance měřena při vlnové délce 196,0 nm.

Izolace těkavých složek česneku

Homogenáty česneku byly připraveny obvykle ze 100 g čerstvého česneku a 100 ml vody nebo 150 ml oleje (Ultra-Turrax T25, fa Janke a Kunkel, Německo). Ke sledování možnosti přeměny anorganických sloučenin selenu na těkavé organické sloučeniny v enzymově aktivním homogenátu česneku byly dva homogenáty ponechány bez přídavku sloučenin selenu a ke dvěma homogenátům byl jednotlivě přidán seleničitan sodný, selenan sodný a selenomethionin tak, aby výsledná koncentrace přidaného selenu byla zhruba 300–500 mg/kg. Vzorke ve vodě byly skladovány při laboratorní teplotě po dobu 2 hodin, vzorky v oleji byly skladovány za stejných podmínek po dobu 5 dnů (doba skladování odpovídá době degradace allicinu vzniklého z přítomného alliinu). Těkavé sloučeniny byly izolovány destilací s vodní párou, jímáno bylo 1000 ml destilátu. Destilát byl extrahován jednou 250 ml a dvakrát 150 ml diethyletheru. Extrakty byly vysušeny bezvodým síranem sodným a zahuštěny na Snyderově koloně na objem 50 ml. Alikvotní podíly takto připravených vzorků byly použity ke stanovení celkového obsahu selenu a k analýze metodou plynové chromatografie.

Analýza těkavých složek česneku

Těkavé sloučeniny síry a selenu byly analyzovány plynovou chromatografií. Pro identifikaci látek byl použit přístroj Hewlett-Packard G1800A vybavený kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem. Byla použita kolona SPB-5 (fa Supelco Inc.) 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Teplota injektoru byla 180 °C, detektoru 260 °C, počáteční teplota 45 °C (10 min), s nárůstem 5 °C/min do 240 °C.

Pro kvantitativní analýzu látek (asi dvojnásobná citlivost ve srovnání s metodou GC/MS-SIM) byl použit přístroj Hewlett-Packard HP 5291A s atomovým emisním detektorem (AED) a stejnou chromatografickou kolonou (emisní čáry síry 180,7 nm a selenu 196,1 nm). Jako standardy pro kvantifi-

kaci těkavých siriých a selenových sloučenin byly použity diallyldisulfid a dimethyldiselenid.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Celkový obsah selenu ve vybraných zeleninách rodu *Allium* a čeledi Brassicaceae je uveden v tab. I. Nejvyšší koncentrace selenu byly zjištěny u česneku (31 µg/kg), růžičkové kapusty (25 µg/kg) a pažitky (22 µg/kg). Nejnižší obsah selenu, na hranici stanovitelnosti, měly ředkvičky (2 µg/kg). Nalezené hodnoty jsou srovnatelné s výsledky, které udává literatura (Morris, Levander, 1971; Combs, Combs, 1986). Přirozený obsah selenu se běžně pohybuje ve velmi širokých mezích, což je s největší pravděpodobností způsobeno lokalitou a mnoha dalšími faktory. O selenu je obecně známo, že jeho obsah v rostlinných materiálech je především závislý na jeho množství a dostupnosti v půdě.

I. Obsah selenu v některých zeleninách – Content of selenium in some vegetables

Zelenina ¹	Koncentrace selenu (v g na kg původní hmotnosti) ²		
	Morris (1971)	Combs, Combs (1986)	tato práce ³ ($x \pm s$)
Česnek ⁴	222–276	14–246	31,3 ± 0,9
Cibule ⁵	15	2–34	3,3 ± 0,1
Pór ⁶	–	2–3	2,0 ± 0,1
Pažitka ⁷	–	–	22,0 ± 0,8
Růžičková kapusta ⁸	–	22	25,2 ± 0,3
Brokolice ⁹	–	–	3,1 ± 0,1
Květák ¹⁰	2–7	6	5,0 ± 0,1
Čínské zeli ¹¹	–	–	2,5 ± 0,1
Bílá ředkev ¹²	–	–	2,5 ± 0,1
Černá ředkev ¹³	–	–	2,5 ± 0,1
Ředkvička ¹⁴	2	36–42	1,5 ± 0,1

¹vegetables; ²concentration of selenium (in g per kg fresh weight); ³this study; ⁴garlic; ⁵onion; ⁶chive; ⁷leek; ⁸Brussels sprouts; ⁹broccoli ¹⁰cauliflower; ¹¹Chinese cabbage; ¹²white radish; ¹³black radish; ¹⁴little radish

Další část práce byla věnována studiu těkavých organických sloučenin selenu. Pro toto studium byl vybrán jako zástupce cibulových zelenin česnek, neboť je známo, že obsahuje velké množství sirných aminokyselin a to především aminokyselinu alliin v množství 4 120–6 300 mg/kg, kterou doprovází její homology methiin a isoalliin. Tyto aminokyseliny jsou hlavními prekurzory těkavých sirných sloučenin. Česnek také současně obsahuje poměrně značné množství selenu (tab. I). Byly připraveny dva druhy homogenátů, ve vodě a v oleji, neboť je známo, že transformace sirných aminokyselin na těkavé produkty probíhá různými mechanismy v závislosti na polaritě prostředí (K u b e c et al., 1996).

Hlavní těkavé sloučeniny identifikované ze změřených hmotnostních spekter po rozdělení látek metodou plynové chromatografie (GC/MS – Č i ž k o v á, 1996) v silici získané z česneku homogenizovaném ve vodě byly mono-, di- a trisulfidy odvozené od alliinu (diallylsulfid, diallyldisulfid a diallyltriulfid), v menším množství byly přítomny látky odvozené od methiinu a isoalliinu (allylmethylsulfid, allylmethyltrisulfid, oba geometrické izomery allyl-1-propenyldisulfidu). Česnekový homogenát v oleji obsahoval jako hlavní těkavé sirné sloučeniny vinyldithiiny, 2-vinyl-4*H*-1,3-dithiin a 3-vinyl-4*H*-1,2-dithiin, které jsou typickými degradačními produkty allieinu v nepolárním prostředí (v malém množství byly tyto látky přítomny také ve vodném homogenátu). Z minoritních složek byly přítomny sulfidy a oligosulfidy identifikované ve vodném homogenátu. Metoda GC/MS-SIM však neprokázala přítomnost žádné těkavé sloučeniny selenu.

Celkový obsah selenu v silici izolované z homogenátu česneku ve vodě i v oleji byl nízký, v průměru 10 µg/kg (asi pětinasobek stanovitelného množství – tab. II a III). Stanovení takto malých množství selenu, přítomného navíc ve sloučeninách těkajících s vodní párou, je však značně problematické, stejně tak jako mineralizace a stanovení malých množství selenu v biologických materiálech obecně, na čemž se shoduje řada autorů. Jak je zřejmé z tab. II, představuje množství selenu přítomného v těkavých sloučeninách silic izolovaných z homogenátu česneku ve vodě a v oleji asi třetinu celkového množství selenu přítomného v česneku. Celkový obsah těkavých sirných sloučenin (vyjádřený jako diallyldisulfid) byl asi 10 000krát vyšší, což odpovídá zjištění jiných autorů (C a i et al., 1995).

II. Transformace anorganických forem selenu na těkavé organické sloučeniny (homogenát česneku ve vodě) – Transformation of inorganic forms of selenium into volatile organic compounds (garlic homogenate in water)

Vzorek ¹		Přidané množství sloučeniny Se [mg] ²			Přídavek Se k homogenátu ³ [mg.kg ⁻¹]	Množství Se v těkavých látkách ⁴ [g.kg ⁻¹]		Vyjádřeno jako DMDSe ⁵ [mg.kg ⁻¹]
č.	navážka [g]	Na ₂ SeO ₃ ·5 H ₂ O	Na ₂ SeO ₄	selenomethionin ⁶		[mg.kg ⁻¹]	% z přidaných Se sloučenin	
1	115,5	0	0	0	0	0,01	0	0,01
2	109	146	0	0	395	1,2	0,3	1,5
3	105,5	0	105	0	418	93,7	22,8	112
4	96	0	0	89	436	0,1	0,03	0,1

průměrné hodnoty dvou paralelních stanovení – average values of two parallel determinations

DMDSe = dimethyldiselenid – dimethyldiselenide

¹sample no. (amount in grams); ² added amount of selenium compound (in mg); ³added amount of selenium to homogenate; ⁴amount of selenium in volatiles; ⁵expressed as DMDSe; ⁶selenomethionine

III. Transformace anorganických forem selenu na těkavé organické sloučeniny (homogenát česneku v oleji) – Transformation of inorganic forms of selenium into volatile organic compounds (garlic homogenate in oil)

Vzorek ¹		Přidané množství sloučeniny Se [mg] ²			Přídavek Se k homogenátu ³ [mg.kg ⁻¹]	Množství Se v těkavých látkách ⁴ [g.kg ⁻¹]		Vyjádřeno jako DMDSe ⁵ [mg.kg ⁻¹]
č.	navážka [g]	Na ₂ SeO ₃ .5 H ₂ O	Na ₂ SeO ₄	selenomethionin ⁶		[mg.kg ⁻¹]	% z přidaných Se sloučenin	
1	102,5	0	0	0	0	0,01	0	0,01
2	112,5	130	0	0	347	0,3	0,1	0,4
3	101	0	108	0	458	34,8	8,0	41,3
4	10	0	0	10	487	0,9	0,2	1,0

průměrné hodnoty dvou paralelních stanovení – average values of two parallel determinations

DMDSe = dimethyldiselenid – dimethyldiselenide

¹sample no. (amount in grams); ²added amount of selenium compound (in mg); ³added amount of selenium to homogenate; ⁴amount of selenium in volatiles; ⁵expressed as DMDSe; ⁶selenomethionine

Možnost transformace anorganických forem selenu na těkavé selenové sloučeniny působením enzymových systémů česneku byla studována v systémech obsahujících dvě anorganické soli, seleničitan sodný a selenan sodný. Pro porovnání byl použit také selenomethionin jako reprezentant organoselenových sloučenin. Opět byly připraveny dva druhy homogenátů česneku, homogenát ve vodě a v oleji.

Výsledky s inkorporací anorganických forem selenu do těkavých organických sloučenin selenu ve vodném homogenátu a v homogenátu v oleji jsou uvedeny v tab. II a III. Vyplývá z nich, že za podmínek pokusu (kdy byl česnekový homogenát ponechán 2 h v destilované vodě nebo 5 dnů v rostlinném oleji) je možnost transformace anorganických forem selenu na těkavé organické sloučeniny silně závislá na mocnosti selenu. Česnek bez přídavku selenu, jak bylo již uvedeno, poskytoval těkavé sloučeniny obsahující selen v průměru v množství 0,01 mg/kg.

Po přidání čtyřmocného selenu (seleničitanu) do homogenátu ve vodě obsahovaly těkavé produkty selen v množství 1,2 mg/kg a těkavé produkty získané z macerátu v oleji obsahovaly 0,3 mg/kg selenu. Zdá se tedy, že k žádné transformaci selenu na těkavé organické sloučeniny nedochází.

Přídavek selenomethioninu neměl rovněž výrazný vliv. V těkavých látkách bylo v tomto případě nalezeno 0,1 mg/kg (homogenát ve vodě), resp. 0,9 mg/kg (homogenát v oleji) selenu.

U šestimocného selenu však byl prokázán výrazný přechod anorganicky vázaného selenu do těkavých forem. Izolované těkavé látky získané z homogenátu ve vodě obsahovaly selen průměrně v množství 93,7 mg/kg, což představuje asi 23 % z přidaného selenanu. Obsah selenu v těkavých látkách získaných z homogenátu v oleji byl nižší, průměrně 34,8 mg/kg (asi 8 % přidaného selenanu).

Chromatograficky, za použití metody GC/AED, byly u vzorků obsahujících anorganické sloučeniny selenu zjištěny dvě (v případě selenomethioninu čtyři) těkavé sloučeniny obsahující selen. Tyto látky však nebyly identifikovány. Jejich identifikace a kvantifikace bude předmětem dalšího studia.

Práce prokázala, že enzymově aktivní materiál (homogenát česneku) je schopen transformovat některé anorganické formy selenu na těkavé organoselenové sloučeniny během poměrně krátké doby. O vlastnostech a biologických

kých účincích těchto sloučenin však není nic známo. Lze předpokládat, že by jejich vyšší koncentrace mohly ovlivnit organoleptické vlastnosti produktů. Je pravděpodobné, že by se popsané schopnosti česneku (a zřejmě i jiných cibulových zelenin) dalo využít při přípravě nových dietetických nebo farmaceutických přípravků s vysokým obsahem organoselenových sloučenin. V současnosti se tento problém řeší obohacováním půdy selenem během vegetace. Dosavadní studie prokázaly pouze schopnost cibulových zelenin v průběhu vegetace kumulovat selen ve formě netěkavých sloučenin.

References

- ARTHUR, J. R. – BECKETT, G. J.: New metabolic roles for selenium. *Proc. Nutr. Soc.*, 53, 1994: 615–624.
- BOTTINO, N. R. – BANKS, C. H. – IRGOLIC, K. J. – MICKS, P. – WHEELER, A. E. – ZINGARO, R. A.: Selenium containing amino acids and proteins in marine algae. *Phytochemistry*, 23, 1984: 2445–2452.
- CAI, X. J. – UDEN, P. C. – BLOCK, E. – ZHANG, X. – QUIMBY, B. D. – SULLIVAN, J. J.: Allium chemistry: Identification of natural abundance of organoselenium compounds in human breath after ingestion of garlic using gas chromatography with atomic emission detection. *J. Agr. Food Chem.*, 43, 1995: 1751–1753.
- COMBS, G. – COMBS, S.: *The Role of Selenium in Nutrition*. New York, Acad. Press, Inc. 1986.
- ČÍŽKOVÁ, H.: Analýza těkavých sloučenin síry a selenu v česneku a cibuli. [Diplomová práce.] Praha, VŠCHT 1996.
- DRAŠNAROVÁ, I.: Stanovení selenu v potravinách. [Diplomová práce.] Praha, VŠCHT 1995.
- HANSSON, L. – PETTERSSON, J. – OLIN, A.: A Comparison of two digestion procedures for the determination of selenium in biological material. *Talanta*, 34, 1987: 829–833.
- HOLAK, W.: Determination of arsenic and selenium in foods by electroanalytical techniques. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 59, 1976 :650–654.
- JOHNSON, P. P.: Perspectives in practice. *J. Am. Diet. Assoc.*, 68, 1986: 505–510.
- JOHNSON, M. A. – FISCHER, J. G.: Role of minerals in protection against free radicals. *Food Technol.*, 48, 1994: 112–120.
- KONVICKA, O.: Ger. Patent DE 3737566.0 A1. 1989.
- KUBEC, R. – VELÍŠEK, J. – DAVÍDEK, J.: Hodnocení potravinářských a farmaceutických česnekových výrobků. *Potrav. Vědy*, 14, 1996: 415–425.

MORRIS, V. C. – LEVANDER, O. A.: Selenium content of foods. *J. Nutr.*, 100, 1971: 1383–1387.

NIGAM, S. N. – McCONNELL W. B.: Seleno amino compounds from *Astragalus bisulcatus*. Isolation and identification of γ -L-glutamyl-Se-methylseleno-L-cysteine and Se-methylseleno-L-cysteine. *Biochim. Biophys. Acta*, 192, 1969: 185–190.

NIGAM, S. N. – TU, J. I. – McCONNELL W. B.: Distribution of selenomethylselenocysteine and some other amino acids in species of *Astragalus*, with special reference to their distribution during the growth of *A. bisulcatus*. *Phytochemistry*, 8, 1969: 1161–1165.

OLSON, O. E. – NOVACEK, E. J. – WHITEHEAD, E. I. – PALMER, I. S.: Investigations on selenium in wheat. *Phytochemistry*, 9, 1970: 1181–1188.

SATHE, K. S. – MASON, A. C. – RODIBAUGH, E. I. – WEAVER, C. M.: Chemical form of selenium in soybean lectin. *J. Agr. Food Chem.*, 40, 1992: 2084–2091.

SHAMBERGER, R. J.: *Biochemistry of Selenium*. New York, Plenum Press 1983.

WHANGER, P. D.: Selenocompounds in Plants and Their Effect on Animals. In: CHEEKE, P. R (Ed.) *Toxicants of Plant Origin*. Vol. III. Boca Raton, CRC Press, Inc. 1991: 141–167.

Došlo 3. 1. 1997

Kontaktní adresa:

Prof. Ing. Jan Velíšek, DrSc., Vysoká škola chemicko-technologická

Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

tel.: 00 420 2 311 52 17, fax: 00 420 2 311 99 90, e-mail: jan.velisek@vscht.cz

MIKROVLNNÝ OHŘEV – VLIV KOVOVÉHO OBALU NA ROZLOŽENÍ TEPLOT A RYCHLOST OHŘEVU POTRAVIN*

Microwave Heating – the Effect of Metallic Package on Temperature Distribution and Rate of Food Heating

Jiřina HOUŠOVÁ, Karel HOKE

Research Food Institute Prague, Prague, Czech Republic

Abstract: The suitability of aluminium trays for packaging of microwaveable food products was followed in a systematic experimental study. Four types of shallow rectangular aluminium-foil trays, mashed potatoes as a heated material and a household microwave oven of 850 W rated power with a glass shelf were used in the experiments. One type of the rectangular plastic (PP) tray (similar in the size to the smallest type of the Alu tray) was also used in experiments to compare the heating uniformity and the rate of heating. The LUXTRON fluoroptic system was used for local temperature monitoring. The effect of the material and the size of the used trays and the thickness of the layer of the heated material (the thicknesses of 18, 24 or 30 mm were tested) on the local temperature distribution (horizontal and vertical distribution was compared) was followed. The position of the coldest and hottest places in the heated samples and the local and average heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) were followed too. It was verified that the tested aluminium trays are convenient for microwave heating. For the safety heating (prevention of an arcing) a proper placement of the metal tray in the cavity of the oven is necessary. For the packaging of microwaveable food products in the aluminium trays a limited thickness of the food layer is necessary. The effect of the type of package both on the local temperatures distribution in heated samples and the heating rate was found. A decrease of the heated material temperature from the surface to the bottom was found in all experiments with aluminium trays regardless of their sizes. Difference between the hottest surface layer and the coldest bottom layer was in those cases influenced namely by the thickness of the material layer. The vertical temperature profile in the layer of the heated material for the plastic package was influenced by transparency of plastic material and partly also by the oven (a non-symmetrical

* Práce vznikla v rámci řešení projektu financovaného MZe ČR (NAZV, č. projektu EP 096098 6629).

profile). The temperature distribution in the horizontal direction was influenced both by the material and the size of the package – smaller differences in temperatures were found out for the aluminium trays than for the plastic ones and from the aluminium trays types for the biggest size. The difference in the temperature between the coldest and the hottest places was also smaller for the aluminium than for plastic package. The hottest spots for plastic packages were at the upper surface corner, for the aluminium trays in the upper surface layer between the corner and the centre. The coldest spot in the samples was for the plastic trays in their middle, for the aluminium trays at the bottom, near the corner. The heating rate was influenced by the material and the size of the package and by the thickness of the heated material. The heating rate (local, average) for the aluminium trays was lower than for plastic trays. A certain effect of the oven used in the experiments on the heating non-uniformity was found out in experiments both with aluminium and plastic trays. A little worse reliability of the results was found in the experiments with aluminium trays.

microwave heating; metallic trays; temperature distribution; heating rate

Abstrakt: Experimentální studie sledovala vliv kovového obalu na průběh mikrovlnného ohřevu modelové látky. Byly použity čtyři typy plochých hliníkových obalů hranatého tvaru rozdílných rozměrů a jedna miska z polypropylenu, bramborová kaše jako ohříváný materiál a mikrovlnná trouba pro domácnosti se štítkovým výkonem 850 W bez otočného talíře. Pro průběžné monitorování lokálních teplot ohříváného materiálu byl použit měřicí systém LUXTRON se čtyřmi sondami. Pro jednotlivé typy obalů, tři různé výšky vrstvy modelové kaše a určitou dobu ohřevu bylo vyhodnoceno rozpětí teplot po výšce vrstvy materiálu i ve vodorovném směru, poloha teplotních extrémů i lokální a průměrná rychlost vzrůstu teplot. Výsledky potvrdily použitelnost hliníkových obalů pro mikrovlnný ohřev, ale i vliv materiálu obalu na rozložení lokálních teplot ohříváné látky a rychlost ohřevu. Pokles teploty po výšce vrstvy materiálu směrem ke dnu byl zjištěn ve všech zkouškách s hliníkovými obaly a zvyšoval se s výškou vrstvy materiálu. Tato skutečnost limituje výšku potravin při jejím dávkování do obalu. Hliníkový obal odstraňuje přehřívání materiálu v blízkosti rohů obalu, nerovnoměrnost ohřevu však zcela neodstraňuje. Průběh ohřevu je při použití hliníkových obalů pomalejší v porovnání s obaly transparentními. Výsledky sledování lokálních teplot ukazují i na určitý vliv použitého mikrovlnného zařízení.

mikrovlnný ohřev; hliníkové obaly; rovnoměrnost ohřevu; rychlost ohřevu

Vzhledem k riziku vzniku elektrických výbojů a případného poškození magnetronu jsou kovové obaly či jiné kovové předměty tradičně označovány za nevhodné pro mikrovlnný ohřev.

Přesto se od 2. poloviny 80. let objevují publikace se závěry, které tradiční odmítání kovových obalů pro balení potravin určených pro mikrovlnný ohřev vyvrací. Změna tohoto stanoviska souvisí s konstrukční změnou základní součásti mikrovlnných trub, k níž došlo v tomto období. Zařízení s datem výroby po roce 1980 jsou vybavena keramickými magnetrony, u nichž je riziko poškození vracejícími se mikrovlnami odraženými od povrchu kovového předmětu i riziko snížení jejich životnosti minimalizováno (Schiffmann, 1987; Bolliger, 1987; Hoecke, 1992).

Vyloučení rizika vzniku elektrických výbojů jako druhý problém kovových obalů a mikrovlnného ohřevu vyžaduje dostatečnou vzdálenou kovového obalu od dalšího kovového povrchu, tj. stěn a dveří mikrovlnné trouby, případně konstrukční změnu obalu (potažení vnějšího povrchu obalu plasticou hmotou) či vložení kovového obalu s potravinou při ohřevu do další nekovové nádoby (keramické či skleněné, kartonového obalu) (Ahvenainen, 1992).

Kovy patří mezi materiály, které mikrovlny odrážejí, a proto potravina zcela zabalená do kovového obalu se mikrovlnami nemůže ohřát. Kovové obaly použitelné pro mikrovlnný ohřev musí mít proto určité parametry. Vhodný je plochý tvar s dostatečnou horní plochou, z níž se před ohřevem odstraní kovové víčko či krycí kovová fólie a kterou pak mikrovlny pronikají do ohřivaného materiálu. Obaly se zhotovují především z tenké hliníkové fólie, s vysokou čistotou hliníku (Ahvenainen, 1992). Odrazivosti kovových materiálů, resp. jejich stínícího efektu vůči mikrovlnám se cíleně využívá i při konstrukci obalů z materiálů, které mikrovlny propouští (plasty, sklo, karton). Tam, kde je třeba místně snížit intenzitu ohřevu (např. v rozích hranatých obalů či u některé části vícedílného obalu pro kompletní hotový pokrm), je příslušná část transparentního obalu zcela nebo částečně překryta hliníkovou fólií.

Omezení průniku mikrovln do potraviny balené a ohřivané v kovovém obalu pouze na určitou plochu jejího povrchu (např. na horní povrch po odstranění víčka obalu) ovlivňuje kinetiku jejího ohřevu i rozložení lokálních teplot. Z publikací k tomuto problému vyplývá určité snížení rozpětí lokál-

ních teplot v ohřívané látce (nerovnoměrnosti ohřevu) proti ohřevu v obalu transparentním a určité zpomalení ohřevu o 10 až 20 % (Schiffmann, 1987). Zpomalení ohřevu a snížení rozpětí lokálních teplot v potravině, balené a ohřívané v kovovém obalu může zvýšit její senzoryckou kvalitu po ohřevu zejména v případě ohřevu přímo ze zmrazeného stavu (Bolliger, 1987; Ahvenainen, 1992). Ahvenainen (1992) upozorňuje na pravděpodobnou závislost kinetiky ohřevu a rozložení teplot v ohřívané látce i na tvaru a rozměrech obalu, dále na výšce vrstvy ohřívané látky i na použitém mikrovlnném zařízení. Pouhá záměna plastového obalu za obal z kovové fólie však neřeší problém nerovnoměrného ohřevu vícesložkových výrobků se složkami výrazně odlišných fyzikálních vlastností (Bows-Richardson, 1989). Výška vrstvy potravin balené do obalu z kovové fólie by, jak uvádí Ahvenainen (1992), neměla překročit 2 cm.

Monitorování kinetiky ohřevu modelového materiálu v několika typech plochých hliníkových misek bylo předmětem vlastní studie, jejíž výsledky v tomto článku publikujeme (Houšová, Hoke, 1995). V rámci experimentů jsme sledovali i rozdíl v průběhu ohřevu identického materiálu v obalu z hliníkové a transparentní fólie a vliv výšky vrstvy ohřívané látky na rozložení teplot a rychlost ohřevu.

MATERIÁL A METODY

Experimentální zařízení

Ke zkouškám byla použita mikrovlnná trouba pro domácnosti MOULI-NEX FM 2915 Q se štítkovým výkonem 850 W a objemem dutiny 24 l. Zařízení má pět základních výkonových stupňů, čtyři mezistupně, je bez otočného talíře, s vyjímatelnou skleněnou policí na dně dutiny a se vstupem mikrovln v jednom místě v zadní části stropu dutiny.

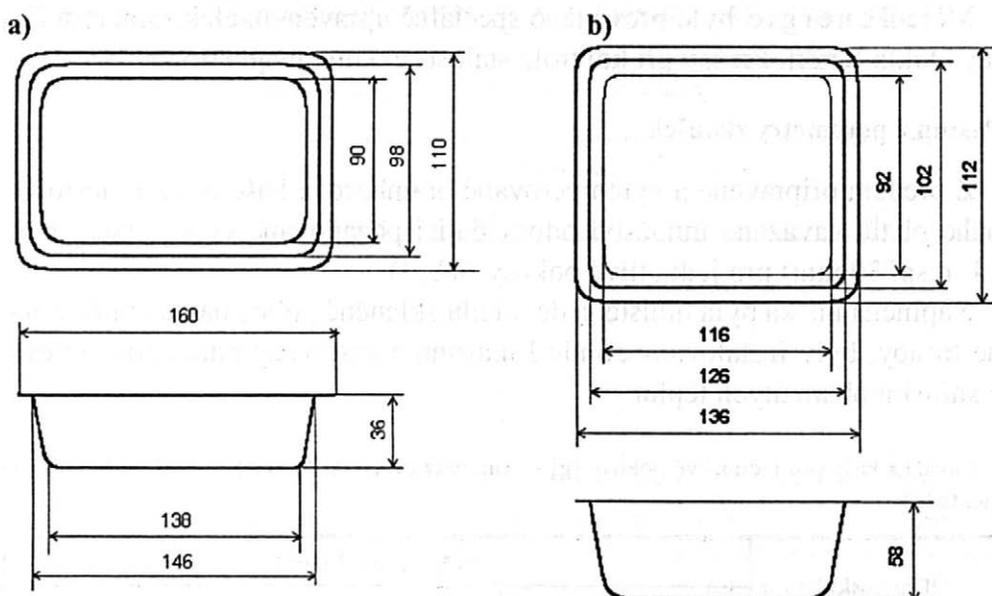
Materiál

Jako modelový materiál byla použita bramborová kaše připravená smícháním sušeného polotovaru (Škrobárny Bohdalov) s pitnou vodou v poměru: 300 g sušeného polotovaru, 1 200 ml vroucí a 800 ml 20 °C teplé vody. Směs byla míchána 1 min při nejnižším otáčkách a 1 min při středních otáčkách elektrického šlehače. Po promísání a vychladnutí byla bramborová kaše

temperována v chladničce při teplotě cca 5 °C do doby zkoušky. Průměrné složení vzorků kaše podle chemické analýzy: voda 86,94 %, sušina 13,06 %, bílkoviny 1,59 %, chloridy 0,04 %, tuky 0,06 %, sacharidy 11,12 %.

Navážka kaše do jednotlivých typů obalů, prováděná před zkouškou ohřevu, byla odvozena od určité výšky její vrstvy. Zkoušky ohřevu byly alternativně prováděny se vzorky kaše o výšce 18, 24 a 30 mm.

Při experimentech byly použity jednodílné hliníkové misky (Alcan, GmbH) čtyř velikostí: typ A o rozměrech dna 138 x 90 a výšce 36 mm, typ B (dno 145 x 145 mm, výška 28 mm), typ C (dno 160 x 110 mm, výška 38 mm), typ D (dno 138 x 90 mm, výška 30 mm) a jednodílná miska z polypropylenové fólie (výrobce VUSAPL Nitra) o rozměrech dna 116 x 92 mm a výšce 58 mm. Všechny obaly měly mírně šikmé stěny. Tvar jednoho z používaných hliníkových obalů (typ A) a polypropylenové misky jsou zřejmé z obr. 1.



1. Tvar a rozměry a) hliníkové misky typu A a b) polypropylenové misky – The shape and size of a) aluminium tray of type A and b) polypropylene tray

Měřicí přístroje

K průběžnému měření teploty materiálu při ohřevu byl použit fluoroptický měřicí systém LUXTRON 755 (Luxtron Corporation, California, USA) se čtyřmi sondami s optickými vlákny, typ MIW-2 m (rozsah měření 195 až

300 °C), přenos dat na počítač PC AT pomocí sériového portu RS 232. K přesné instalaci sond ve zvolených místech ohřivaného materiálu byla použita teflonová deska s otvory o průměru 6 mm se speciálními průchodkami. Deska byla při ohřevu buď položena volně na misku a tvořila tak její víčko, nebo byla instalována v určité vzdálenosti nad jejím horním povrchem (cca 20 mm).

K některým měřením byla dále použita vpichovací termočláňková sonda (Feko, průměr drátu 0,2 mm). Registrace teplot byla prováděna na měřicím přístroji THERM 3201 (AHLBORN Mess- u. Regelungstechnik, Holzkirchen, Německo).

Hmotnost byla zjišťována na váze OWA s vrchní miskou při váživosti 5 kg (výrobce OWA Labor, Německo).

K měření času sloužily digitální stopky DS 30 (Pragotron, ČR).

Měření energie bylo prováděno speciálně upraveným elektroměrem firmy Dukla-Křížik Prešov při kontrole stálosti výkonu magnetronu.

Postup a parametry zkoušek

Z předem připravené a vytemperované bramborové kaše bylo do testovaného obalu naváženo množství odpovídající požadované výšce vrstvy (18, 24, resp. 30 mm) pro jednotlivé pokusy (tab. I).

Naplňená miska byla umístěna do středu skleněné police na dně mikrovlnné trouby, byly instalovány sondy Luxtronu a nastaveny parametry ohřevu a snímání okamžitých teplot.

I. Navážka kaše pro jednotlivé pokusy [g] – Amounts of mashed potatoes used in the experiments [g]

Typ misky ¹	Výška vrstvy ⁵ [mm]		
	18	24	30
Hliníková ² – typ ³ A	260	315	405
– typ B		575	
– typ C		440	
– typ D		310	
Polypropylenová ⁴	230	285	375

¹tray type; ²Alu tray; ³of type A; ⁴plastic; ⁵layer thickness

U této série zkoušek byly hliníkové misky pokládány na skleněnou polici trouby jedním rohem misky směrem ke dveřím (úhlopříčka misky rovnoběžně s dveřmi trouby). Stejným způsobem byly ukládány i vzorky kaše ohříváné v polypropylenových miskách.

Sondy Luxtronu byly ve všech případech instalovány po úhlopříčce misky tak, aby v určité vzdálenosti ode dna misky měřily teplotu kaše v blízkosti rohu misky, v geometrickém středu příslušné vrstvy a ve dvou dalších bodech. Takto rozmístěné sondy byly postupně instalovány do tří různých vzdáleností ode dna (dolní vrstva 2,5 mm; střední vrstva ve středu vrstvy; horní vrstva 2,5 mm pod povrchem). Poloha obalů i místa instalace teploměřných sond jsou vždy schematicky znázorněny na příslušném grafickém záznamu průběhu zkoušky.

Ohřev se prováděl při plném výkonu magnetronu (stupeň III) po dobu, která odpovídala dosažení teploty 80 °C v dolní vrstvě materiálu (tab. II).

II. Doba ohřevu pro jednotlivé pokusy [s] – Experimental heating times [s]

Typ misky ¹	Výška vrstvy ⁵ [mm]		
	18	24	30
Hliníková ² – typ ³ A	220	346	210*
– typ B		630	
– typ C		406	
– typ D		240	
Polypropylenová ⁴	270	285	314

* Zkrácená doba ohřevu vzhledem k přetékání kaše přes okraj misky (zvětšování objemu při zvyšování teploty); v dolní vrstvě dosažená teplota 36,7 °C – Shortened time of heating because mashed potatoes started brimming over the tray (volume enlargement with increasing temperature); the temperature recorded in the lower layer was 36.7 °C only

¹tray type; ²Alu tray; ³of type A; ⁴plastic; ⁵layer thickness

Každý parametr ohřevu byl třikrát opakován vždy s novým vzorkem kaše, mezi jednotlivými zkouškami byla dodržována 30minutová pauza.

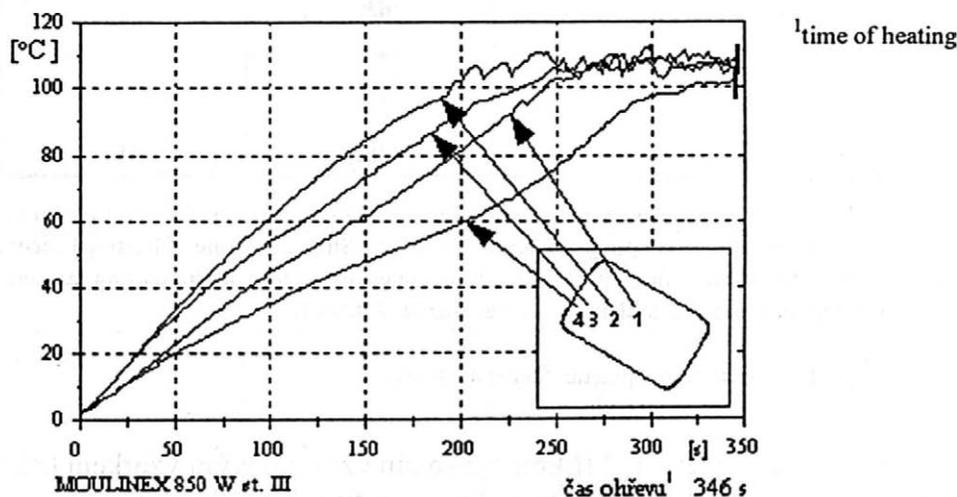
Lokální teploty ohřívajícího materiálu zaznamenávané v dvousekundových intervalech Luxtronem byly zpracovány do grafů znázorňujících vývoj čtyř

sledovaných lokálních teplot v určité vrstvě materiálu během ohřevu s vyznačením základních informací o typu zkoušky. Podobné grafické závislosti byly zpracovány i pro časový vývoj zprůměrovaných hodnot lokálních teplot, získaných v opakovaných zkouškách pro určitý parametr ohřevu (příklad na obr. 2 a 3). Pro vybraná místa vzorků kaše (střed, roh atd.) a jednotlivé typy obalů bylo dále graficky znázorněno rozložení lokálních teplot po výšce vrstvy (vertikální teplotní profily – příklad na obr. 4 a 5).

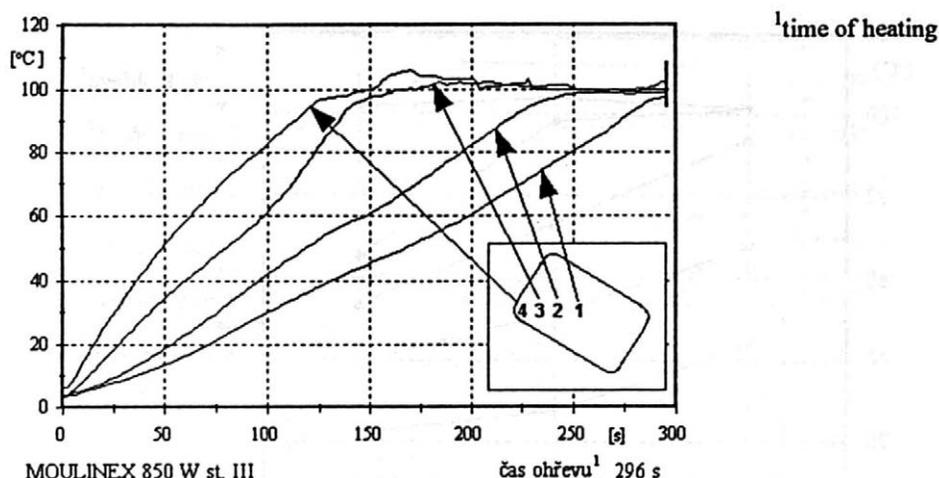
Pro každý typ obalu, resp. výšku vrstvy modelové látky a určitý okamžik ohřevu bylo dále vyhodnoceno rozpětí měřených lokálních teplot ($T_{\max} - T_{\min}$) charakterizující nerovnoměrnost ohřevu. Rozpětí teplot bylo vyhodnoceno pro horizontální i vertikální rozložení teplot i ze všech naměřených teplot pro určitý parametr ohřevu (obal, výška vrstvy kaše).

Podobně byla pro každý typ obalu, resp. výšku vrstvy v něm ohřívávaného vzorku a různé fáze ohřevu vyhodnocena lokální i průměrná rychlost ohřevu ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), a to ze vzestupu teploty v určitých místech vzorku (především v místech s naměřenou nejvyšší T_{\max} , resp. nejnižší teplotou T_{\min}) a ze vzestupu průměrné teploty ($T_{\text{prům}}$ – vypočteno jako aritmetický průměr ze všech naměřených teplot pro určitý případ ohřevu).

Jako příklad uvádíme výsledky takto zpracovaných hodnot pro 2. minutu ohřevu (tab. III–VIII).



2. Vývoj vybraných lokálních teplot ve středu vrstvy vzorku bramborové kaše (vrstva 24 mm, hliníková miska typu A) – Curve of some local temperatures in the center of layer of mashed potatoes sample (layer thicknesses 24 mm, Alu tray of type A)



3. Vývoj vybraných lokálních teplot ve středu vrstvy vzorku brambové kaše (vrstva 24 mm, propylenová miska) – Curve of some local temperatures in the centre of layer of mashed potatoes sample (layer thicknesses 24 mm, plastic tray)

VÝSLEDKY A DISKUSE

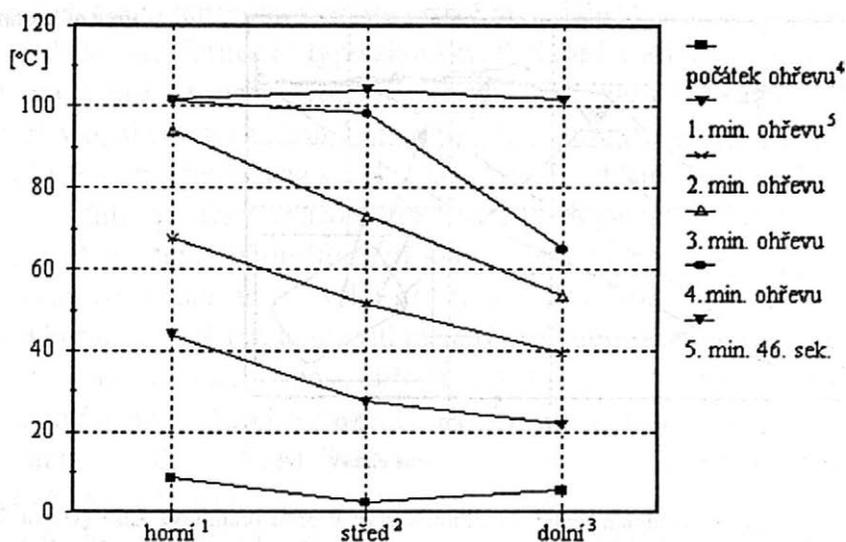
Vliv obalu na rozložení lokálních teplot v ohřívané modelové látce

Výsledky potvrdily, že rozložení lokálních teplot ve vzorcích modelové látky při téže výšce její vrstvy závisí jak na materiálu obalu (kovový, transparentní), tak i na jeho konstrukci (rozměrech).

III. Rozpětí naměřených lokálních teplot ($T_{\max} - T_{\min}$) ve vodorovném směru ve °C (2. minuta ohřevu, výška vrstvy 24 mm) – The range of local temperatures in °C ($T_{\max} - T_{\min}$) recorded in a horizontal direction (2nd minute of heating, layer thicknesses 24 mm)

Typ misky ¹	Horní vrstva ⁵	Střední vrstva ⁶	Dolní vrstva ⁷
Hliníková ² – typ ³ A	33,33	30,36	19,74
– typ B	12,29	19,41	8,63
– typ C	6,93	4,41	6,23
– typ D	16,13	30,11	18,87
Polypropylenová ⁴	56,76	57,77	29,11

¹tray type; ²Alu tray; ³of type A; ⁴plastic; ⁵upper layer; ⁶middle layer; ⁷lower layer



¹upper layer; ²middle layer; ³lower layer; ⁴beginning of heating; ⁵minute of heating

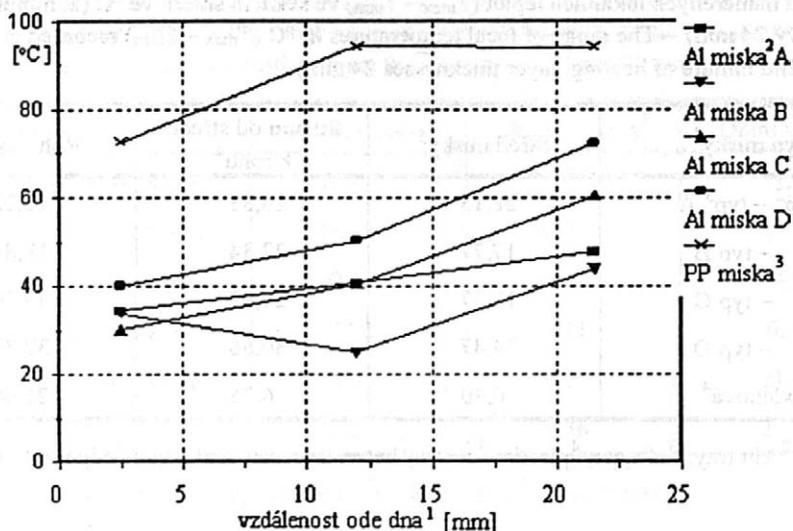
5. Vývoj vertikálního rozložení teplot ve vzorku brambové kaše ohříváné v hliníkové misce typu A (vrstva 24 mm, střed vzorku) – Curve of vertical temperature distribution in a mashed potatoes sample heated in Alu tray of type A (layer thicknesses 24 mm, middle of the sample)

Záměna obalu z transparentního za kovový ovlivnila rozložení teplot jak ve vodorovném, tak ve svislém směru a ovlivnila polohu teplotních extrémů v ohříváném vzorku. Neodstranila však nerovnoměrnost ohřevu.

Rozložení lokálních teplot ve vodorovném směru bylo vždy výrazně horší při ohřevu vzorků v polypropylenové misce bez ohledu na výšku ohříváné látky (tab. III a V). Nejmenší nerovnoměrnost ohřevu (nejnižší hodnoty rozpětí měřených lokálních teplot) odpovídá zkouškám s hliníkovým obalem typu C (větší miska obdélníkového tvaru). Při použití malých typů hliníkových misek (A a D) byly rozdíly v lokálních teplotách ohříváného materiálu výrazně vyšší (20 i 30 °C), i než v případě použití největší misky (typ B).

Největší rozdíly mezi naměřenou maximální a minimální teplotou byly v případě vzorků ohříváných v hliníkových obalech naměřeny obvykle v horní vrstvě vzorků, což může souviset s lokálními rozdíly v intenzitě mikrovlnného pole, tedy s použitým zařízením.

Vyšší nerovnoměrnost ohřevu (výrazně větší rozdíly v teplotách kaše ve vodorovném směru) při zkouškách s polypropylenovou miskou souvisí pře-



¹distance from the bottom; ²Alu tray; ³plastic tray

5. Porovnání vertikálního rozložení teplot vzorku bramborové kaše v blízkosti rohu obalu (2. minuta ohřevu, vrstva 24 mm, všechny testované misky) – Comparison of vertical temperature distribution in a mashed potatoes sample near the tray corner (2nd minute of heating, layer thicknesses 24 mm, all tested trays)

devším s výrazným přehříváním vzorků v blízkosti rohu obalu (koncentrace energie mikrovln souvisící s transparentností obalu).

Rozložení lokálních teplot vzorku ohříváné kaše ve svislém směru vykazovalo při všech zkouškách s hliníkovými miskami stejnou tendenci – většinou monotónní pokles teploty od nejvyšší hodnoty v horní vrstvě vzorku k nejnižší nad dnem obalu (obr. 4 a 5). Toto rozložení teplot odpovídá použitému obalu, tj. možnosti vstupu mikrovln do ohříváné látky pouze přes kovem nezakrytý povrch. Míra poklesu teploty, resp. tvar teplotního vertikálního profilu byly závislé na čase (obr. 4), na místě vzorku (střed, roh atd.), určitý vliv měly i rozměry obalu. Rozdíl mezi teplotou v horní a dolní vrstvě vzorku činil pro 24mm vrstvu kaše a 2. minutu ohřevu 20 i více stupňů (podle typu obalu a měřeného místa).

Rozložení teplot po výšce vrstvy vzorku ohříváného v polypropylenové misce odpovídá transparentnosti obalu (možný vstup mikrovln jak přes horní povrch vzorku, tak přes dno a boční stěny), koncentračním efektům mikrovln souvisejícím s materiálem obalu a jeho konstrukcí (hrany) a již dříve ověře-

IV. Rozpětí naměřených lokálních teplot ($T_{\max} - T_{\min}$) ve svislém směru ve °C (2. minuta ohřevu, výška vrstvy 24 mm) – The range of local temperatures in °C ($T_{\max} - T_{\min}$) recorded in a vertical direction (2nd minute of heating, layer thicknesses 24 mm)

Typ misky ¹	Střed misky ⁵	20 mm od středu k rohu ⁶	Roh misky ⁷
Hliníková ² – typ ³ A	28,15	26,81	13,22
– typ B	17,77	22,34	18,87
– typ C	18,37	26,92	30,20
– typ D	34,47	30,66	32,33
Polypropylenová ⁴	6,30	6,25	21,66

¹tray type; ²Alu tray; ³of type; ⁴plastic; ⁵centre; ⁶between centre and edge; ⁷edge of tray

němu nerovnoměrnému rozložení intenzity pole v dutině této mikrovlnné trouby při poloze vzorku na skleněné polici v malé vzdálenosti ode dna (nižší intenzita ohřevu ve spodní vrstvě vzorků – Houšová, Hoke, 1995).

Rozpětí teplot po výšce vrstvy modelové látky ohřivané v tomto typu obalu bylo menší – pro 24mm vrstvu kaše ve střední části vzorku kolem 6 °C, v blízkosti rohů obalu byly rozdíly teplot vyšší.

Vliv použitého obalu (materiál, rozměry) na míru nerovnoměrnosti ohřevu potvrdily i hodnoty rozpětí teplot ($T_{\max} - T_{\min}$) pro všechna monitorovaná

V. Rozpětí naměřených lokálních teplot ($T_{\max} - T_{\min}$) ve vodorovném směru ve °C (2. minuta ohřevu, výška vrstvy 18, 24 a 30 mm) – The range of local temperatures in °C ($T_{\max} - T_{\min}$) recorded in a horizontal direction (2nd minute of heating, layer thicknesses 18, 24 and 30 mm)

Typ misky ¹	Horní vrstva ⁴	Střední vrstva ⁵	Dolní vrstva ⁶
Hliníková, typ ² A – 18 mm	44,42	37,15	27,37
– 24 mm	33,33	30,36	19,74
– 30 mm	33,43	19,76	7,31
Polypropylenová ³ – 18 mm	62,11	57,21	48,05
– 24 mm	56,76	57,77	29,81
– 30 mm	63,28	46,61	17,19

¹tray type; ²Alu tray type A; ³plastic; ⁴upper layer; ⁵middle layer; ⁶lower layer

VI. Rozpětí naměřených lokálních teplot ($T_{\max} - T_{\min}$) ve svislém směru ve °C (2. minuta ohřevu, výška vrstvy 18, 24 a 30 mm) – The range of local temperatures in °C ($T_{\max} - T_{\min}$) recorded in a vertical direction (2nd minute of heating, layer thicknesses 18, 24 and 30 mm)

Typ misky ¹	Horní vrstva ⁴	Střední vrstva ⁵	Dolní vrstva ⁶
Hliníková, typ ² A – 18 mm	36,07	28,03	14,86
– 24 mm	28,15	26,81	13,22
– 30 mm	40,50	46,13	74,03
Polypropylenová ³ – 18 mm	7,72	4,21	6,34
– 24 mm	6,30	6,25	21,66
– 30 mm	12,53	7,36	36,42

¹tray type; ²Alu tray; ³plastic; ⁴upper layer; ⁵middle layer; ⁶lower of tray

místa vzorků. Největší rozdíl teplot odpovídá zkouškám s polypropylenovou miskou, nejmenší zkouškám s většími typy hliníkových misek (B a C). Pro 2. minutu ohřevu jsou to např. hodnoty 57,7 °C (polypropylenová miska), 30,2 °C (hliníková miska typ B), 46,6 °C (hliníková miska typ A).

Poloha míst s maximální a minimální teplotou v ohřivaném vzorku závisela především na materiálu obalu. Při zkouškách s obaly z hliníkové fólie byly vždy nejnižší teploty naměřeny ve vrstvě nad dnem misky, většinou poblíž rohu, v ojedinělých případech ve středu misky. Při zkouškách s polypropylenovou miskou bylo místo s naměřenou minimální teplotou ve všech případech situováno do geometrického středu vzorku. Místo s nejvyšší naměřenou teplotou leželo v případě ohřevu materiálu v hliníkových miskách v horní vrstvě mezi rohem a středem misky (výjimkou byly zkoušky s 30mm vrstvou kaše v nejmenší hliníkové misce). V případě použití polypropylenové misky byla vždy nejvyšší teplota vzorků naměřena v horním rohu misky. Všechny údaje se vztahují k poloze míst, v nichž byla monitorována teplota, a k použitému zařízení.

Vliv použitého obalu na rychlost ohřevu vzorků modelové látky

Zkoušky především prokázaly velké místní rozdíly v rychlosti vzrůstu teplot ohřivané látky, a to ve všech typech obalů. Tyto rozdíly, které jsou příčinou nerovnoměrnosti ohřevu, byly zvýrazněny ještě rostoucí výškou

vrstvy vzorků. Rozdíly mezi nejrychleji a nejpomaleji prohřivanými místy pro 2. minutu ohřevu jsou patrné z tab. VII a VIII.

Rychlost vzestupu průměrné teploty vzorků kaše závisela vedle druhu obalového materiálu i na rozměrech obalu a na výšce vrstvy kaše, resp. jejím objemu. Při stejné výšce kaše (24 mm) probíhal ohřev v polypropylenové misce až o 40 % rychleji než v hliníkových miskách typu A, B a C, ohřev v hliníkové misce typu D (nejmenší rozměry) probíhal zhruba stejnou rychlostí (tab. VII). Rozdíl v rychlosti ohřevu závisel na velikosti obalů, resp. objemu (navážce) ohřivané látky. Nejpomaleji se ohřívaly vzorky kaše v největší hliníkové misce (typ B) a ze vzorků balených a ohřivaných v hliníkových obalech nejrychleji vzorky v obalu typu D. Poněkud vyšší průměrná rychlost ohřevu vzorků v hliníkové misce typu D proti vzorkům balených do obalu typu A stejné plochy dna při velmi malých rozdílech navážky kaše koresponduje s nižšími hodnotami teplot naměřených v určitých místech vzorků balených do vyššího obalu typu A.

Výška vrstvy ohřivané modelové látky ovlivňuje především vertikální rozložení teplot, a to zejména při použití kovového obalu (tab. V a VI). Výrazné rozdíly byly zjištěny zejména mezi výsledky ohřevu vzorků se 30mm výškou vrstvy kaše a výsledky zkoušek s nižší vrstvou (18 a 24 mm).

VII. Vliv výšky vzorku (18, 24, 30 mm) na rychlost vzrůstu teploty vbraných lokálních teplot a průměrné teploty (dva typy obalů, 2. minuta ohřevu) – The effect of layer thicknesses of sample (18, 24, 30 mm) on the rate of increase in some local temperatures and in average temperature (two types of package, 2nd minute of heating)

Typ misky ¹	Rychlost ohřevu ⁴ [°C/min]		
	T_{\max}	T_{\min}	$T_{\text{prům}}$
Hliníková typ ² A – 18 mm	45,00	14,65	28,27
– 24 mm	36,35	14,65	24,30
– 30 mm	44,91	8,00	21,89
Polypropylenová ³ – 18 mm	47,80	18,50	30,91
– 24 mm	44,02	16,53	27,19
– 30 mm	40,62	10,05	21,82

¹tray type; ²Alu tray of type A; ³plastic tray; ⁴heating rate

VIII. Vliv typu obalu (materiál, rozměry) na rychlost vzrůstu teploty vzorku 24 mm, 2. minuta ohřevu – The effect of package type (material, size) on the rate of temperature increase in sample thicknesses 24 mm, 2nd minute of heating

Typ misky ¹	Rychlost ohřevu ⁴ [°C/min]		
	T_{\max}	T_{\min}	$T_{\text{prům}}$
Hliníková ² – typ ³ A	36,35	14,65	24,30
– typ B	24,47	10,23	15,21
– typ C	28,17	12,70	20,60
– typ D	42,47	16,12	28,17
Polypropylenová ⁴	44,02	16,53	29,19

(T_{\max} , T_{\min} = místa s maximální a minimální teplotou ve 2. minutě ohřevu – places with maximum and minimum temperatures in the 2nd minute of heating

$T_{\text{prům}}$ = průměrná teplota – average temperature

¹tray type; ²heating rate; ³Alu tray of type A; ⁴plastic tray

Výška vrstvy materiálu s penetrační hloubkou kolem 9 mm by pro případ použití kovového obalu neměla přesáhnout 20 mm.

S rostoucí výškou vrstvy materiálu (rostoucí hmotností, resp. objemem vzorku) klesala rychlost ohřevu jak pro případ polypropylenových misek, tak všech misek z hliníkové fólie (tab. VIII). Zde se projevuje zřejmě jak vliv objemu ohříváné látky na vzestup teploty při stejné dávce absorbované energie, tak i pravděpodobný pokles výkonové hustoty v případě obalů s větším volným povrchem (větší typ misek).

Závěr

Studie potvrdila, že testované hliníkové misky jsou použitelné pro balení výrobků pro mikrovlnný ohřev s tím, že volba jejich rozměrů spolu s výškou vrstvy v nich ohříváné potraviny může ovlivnit jak rychlost, tak rovnoměrnost ohřevu. Výběr obalu a dávkování potraviny nesmí být proto nahodilé, má-li se předejít kvalitativním problémům souvisejícím s příliš nerovnoměrným ohřevem potraviny.

Při použití kovových obalů je nutné počítat s výraznější nerovnoměrností ohřevu po výšce vrstvy potraviny. Rychlý ohřev povrchové vrstvy potraviny

při mnohem pomalejším ohřevu vrstvy nad dnem může vyústit v přehřívání a vysoušení horního povrchu při nedostatečném prohřátí vrstvy potravinu u dna. Tato skutečnost limituje maximální výšku vrstvy potravinu pro tento typ balení a musí být zohledněna při dávkování potravinu do obalu i při tvorbě instrukcí pro uživatele.

Náhrada transparentního obalu za kovový se projevila ve snížení nerovnoměrnosti ohřevu ve vodorovném směru, odstraněním přehřívání materiálu v blízkosti rohů atd., ale ani zde nebyly lokální teploty vyrovnané.

Studie potvrdila, že použité zařízení, resp. rozložení intenzity mikrovlnného pole v jeho dutině se může podílet určitým způsobem na nerovnoměrnosti ohřevu materiálu jak v případě použití transparentních obalů, tak při použití obalů kovových. Zdá se, že rozložení teplot v materiálu ohřivaném v kovovém obalu kopíruje do značné míry lokální rozložení intenzity pole mikrovln v dutině zařízení.

Rozložení lokálních teplot v ohřivaném materiálu a tedy i nerovnoměrnost ohřevu se zdá být při použití hliníkových obalů závislé i na poloze obalu v zařízení. Na tuto skutečnost upozornily orientační zkoušky a tato závislost bude dále podrobněji sledována. Všechny výsledky uváděné v práci a závěry je proto třeba vztahovat k poloze vzorků při experimentech.

Speciální sada experimentů upozornila dále na poněkud horší reprodukovatelnost výsledků ohřevu při použití hliníkových obalů v porovnání s obaly transparentními. Tato závislost bude dále sledována.

L i t e r a t u r a

AHVENAINEN, R. – HEINIÖ, R. L.: Factors affecting the suitability of aluminium-foil trays for microwave heating. *Packaging Technol. Sci.*, 5, 1992: 255–264.

BOLLIGER, M.: Aluminiumschalen in Mikrowellenherden *Verpackungs. Rundschau*, 11, 1987: 81–88.

BOWS, J. R. – RICHARDSON, P. S.: Effect of component geometry and packaging material on microwave reheating of a frozen three-component meal. *Techn. Memorandum No 552, Chipping Campden, CFDR* 1989.

HOECKE, G. van: Réchauffage des aliments dans les emballages alimentaires en acier par des fours a microondes. *Bul. LEPEPP/CRFB*, 1992: 37–44.

HOUŠOVÁ, J. – HOKE, K.: Výzkum vlivu nových systémů tepelného zpracování potravin na kvalitu a hygienickou bezpečnost potravin. Praha, VÚPP [Závěrečná zpráva k projektu MZe RE 093095 120] 1995.

SCHIFFMANN, R.: Verwendung von Aluminiumfolienverpackung in Mikrowellen-öfen. Sonderdruck für Alcan Deutschland GmbH 1987.

Došlo 29. 1. 1997

Kontaktní adresa:

Ing. Jiřina Houšová, CSc., Výzkumný ústav potravinářský Praha,
Radiová 7, 102 31 Praha 10-Hostivař, Česká republika, tel.: 00 420 2 702 331,
fax: 00 420 2 701 983, e-mail: vupp@vupp.anet.cz

INSTITUTE OF AGRICULTURAL AND FOOD INFORMATION

Slezská 7, 12056 Praha 2, Czech Republic

Fax: +42 2 24 25 79 39

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. 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

Journal	Number of issues per year	Yearly subscription in USD	
		Europe	overseas
Rostlinná výroba (Plant Production)	12	170,-	177,-
Živočišná výroba (Animal Production)	12	170,-	177,-
Zemědělská ekonomika (Agricultural Economics)	12	170,-	177,-
Lesnictví – Forestry	12	170,-	177,-
Veterinární medicína (Veterinary Medicine – Czech)	12	132,-	138,-
Potravinářské vědy (Food Sciences)	6	76,-	80,-
Zemědělská technika (Agricultural Engineering)	4	51,-	53,-
Ochrana rostlin (Plant Protection)	4	51,-	53,-
Genetika a šlechtění (Genetics and Plant Breeding)	4	51,-	53,-
Zahradnictví (Horticultural Science)	4	51,-	53,-

REVIEW

NUTRIENT CHANGES DURING FISH CANNING

Santiago P. AUBOURG

Institute of Marine Research, CSIC, Vigo, Spain

Many marine species produce excellent canned products, which is supported by significant market demand in countries such as Spain, where they play an important role in the field of human nutrition. Among the most common species on the Spanish market, sardine, anchovy, herring, albacore (bonito), tuna, mackerel and mussel can be mentioned.

The canning of fish belongs to the most important means of preservation of such a highly perishable food. The extensive heat treatment involved in the sterilization process substantially alters the nature of the raw material so that, in effect, a new product is formed. Many marine species do not, however, adapt to canning because fish flesh disintegrates under severe thermal processing conditions, deteriorating the texture, or as a result of excessive development of nonenzymic browning.

Labile Nutrients in Fish

From a nutritional point of view, marine species are known to provide very important constituents for the human diet (Cheftel, Cheftel, 1976). Proteins are built up by fundamental amino acids, with relatively high content of essential amino acids, such as lysine, methionine and histidine, providing thus a high biological value. As fish are living in a medium rich in minerals, they supply important quantities in many oligoelements, such as iodine, fluorine, phosphorus, calcium, copper, zinc and iron (Piclet, 1987).

The lipid composition deserves a very special comment. Marine lipids are known for their highly unsaturated fatty acid composition (Ackman, 1989). These lipids are now the subject of great attention due to their high content in (n-3) polyunsaturated fatty acids (PUFA). They have shown a positive role in preventing certain important human diseases such as cardiovascular diseases, tumorigenesis, hypertension, etc. (Carroll, Braden, 1986). The lipid fraction also provides a high supply of liposoluble vitamins some fish liver oils are very important sources of vitamins A and D (Piclet, 1987).

Main Changes of Nutrients during the Canning of Fish

The process of canning should retain as much as possible all the nutritional constituents present in the initial material. Some changes may be beneficial, other changes may decrease the nutritional quality. Different kinds of damage mechanisms can be summarized as follows: microbiological contamination, activity of endogenous enzymes, nonenzymic lipid oxidation, and nonenzymic browning. The relative incidence of each damage mechanism will depend on the type of process considered, both on the quality of raw material and on the conditions of canning. Components of fish constitute a labile system, capable of reactions which may proceed in different directions, depending upon the conditions imposed.

Changes in the Coating Medium

Changes in the composition of coating media during canning have been studied only very little. Vegetable oil and brine are the most common filling media employed. It is believed that canning and subsequent storage can facilitate the drop of constituents in the coating medium.

When an aqueous medium (mostly brine) is employed, constituents, such as amino acids, minerals and hydrophilic vitamins, could be lost.

If canning is carried out in vegetable oils, fish muscle can also lose proteins and minerals into the exudate phase, but they are also converted into a more energetic food because of the dipping medium.

It is well known that interactions between fatty acid compounds from the filling oil and those from fish muscle occur during the sterilization and storage of cans (Aubourg et al., 1990, 1995; García-Arias et al., 1994). In the flesh lipids, a steep increase in PUFA abundant in coating oil (linoleic and linolenic acids) was notified, the characteristic (n-3) PUFA of fish flesh lipids (docosahexaenoic and eicosapentaenoic acids) were present in the filling oil.

Changes of Mineral Constituents

Some losses in mineral constituents were detected on sodium, potassium, magnesium and phosphorus. It was observed that higher fat content in the flesh produced lower loss of minerals, indicating a kind of interaction between both kinds of constituents (Gall et al., 1983; Beaumont, 1988). Among advantages of fish canning, it can be mentioned that bones become edible, providing an important calcium source (March, 1982).

Changes of Vitamins

Variable results were reported for vitamin changes. Water-soluble vitamins leach into the filling medium in a 10–20% proportion so that retention remains at acceptable levels (March, 1982). Komata et al. (1956) measured the effect of canning on the levels of some B vitamins in mackerel and tuna. After canning, mackerel

mackerel retained 48, 93, 95 and 102% of thiamin, riboflavin, niacin and vitamin B₁₂, respectively. The corresponding values for tuna were 30, 84, 87 and 96%. Later on (Seet, Brown, 1985; Navarro, 1991) it was reported that losses in thiamin, niacin and riboflavin were 5–80%, 72% and 50%, respectively.

However, the most abundant vitamins (the liposoluble vitamins A, D, and even E) are acceptably retained (Bender, 1978).

Changes of Lipids

Lipid hydrolysis and oxidation were studied. The hydrolysis itself would not mean any loss in essential fatty acids. However, the formation of free fatty acids could contribute to the interaction with proteins, and the development of oxidation.

The lipolysis during freezing and chilling occurs preferentially in the *sn*-1 and *sn*-3 acyl positions of triacylglycerols with a consequent cleavage of saturated and monounsaturated fatty acids. However, after thermal processing, an increase in docosahexaenoic acid was found in the fraction of free fatty acids as well as a relative decrease of docosahexaenoic acid in the *sn*-2 position of triacylglycerols. This observation indicated a different mechanism of free fatty acid release during the frozen storage and the thermal processing of raw fish (Medina et al., 1994). The extent and mechanism of lipolysis seemed to be independent of the filling medium employed (Medina et al., 1995).

Studies concerning the lipid oxidation during fish processing and storage have been focused into the PUFA composition. Insignificant changes in PUFA concentrations, due to heat processing in sealed cans, were demonstrated in sardine, mackerel, herring (Hale, Brown, 1983) and tuna (Aubourg et al., 1990). The PUFA composition of the polar lipidic fraction (phospholipids) did not show any difference as a result of tuna canning (Medina et al., 1993).

Changes in the Protein Fraction

Fish is primarily consumed as a source of protein. Damage to the nutritional value of this component is accordingly of major concern.

No appreciable quantitative loss of protein or decrease of nutritional quality of proteins has been demonstrated during the fish canning. Such results were obtained for canned sardine (Navarro, 1991), concerning the digestibility and the biological value, and in tuna (García-Arias, 1987). On contrary, some losses in essential amino acids were mentioned in a previous report (Seet, Brown, 1985).

Studies on kinetic parameters resulted in the conclusion that standard thermal processing of canned tuna does not significantly affect nutritional parameters, such as protein digestibility and the content of available lysine (Banga et al., 1992).

Non-enzymic Browning

This damage mechanism is known to develop easily, the more unsaturated the lipids are, and when a high-temperature process is involved (Venolia et al., 1957; Pokorný, 1981).

The non-enzymic browning in fish is mostly due to reaction of lipid oxidation products with proteins and other amine compounds.

The formation of interaction compounds between lipid oxidation products and amine constituents of canned fish muscle was measured by analysis of fluorescent compounds formed. The formation of fluorescent compounds was studied under different canning conditions (Aubourg et al., 1992), and starting from fish with a different quality degree (Aubourg et al., 1996). The fluorescence analysis was carried out at different wavelength maxima.

As a result of canning, a bathochromic shift of the fluorescence maximum to higher wavelengths was observed. It was determined as the ratio between the fluorescence measured at 393/463 nm and 327/415 nm. When raw materials of good quality and proper canning conditions were employed, the fluorescence showed low values, however, if intensive heating and partially damaged samples were treated, the fluorescence ratio values indicated significantly higher formation of interaction compounds (Aubourg et al., 1992, 1996).

Acknowledgement

To Prof. Jan Pokorný for his comments and valuable help in preparing the present review.

References

- ACKMAN, R.: Fatty acids. In: ACKMAN, R. (Ed.): Marine Biogenic Lipids, Fats and Oils. Vol. 1. Boca Raton, RC Press 1989: 103–137.
- AUBOURG, S. – MEDINA, I. – GALLARDO, J. – PÉREZ-MARTÍN, R.: Efecto del enlatado en aceite y salmuera y su posterior almacenamiento sobre los lípidos de la bacoreta (*Euthymnus alleteratus*). *Grasas Aceites*, 46, 1995: 77–84.
- AUBOURG, S. – PÉREZ-MARTÍN, R. – MEDINA, I. – GALLARDO, J.: Fluorescence formation during albacore (*Thunnus alalunga*) thermal processing. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 195, 1992: 332–335.
- AUBOURG, S. – SOTELO, C. – GALLARDO, J.: Changes in flesh lipids and fill oils of albacore (*Thunnus alalunga*) during canning and storage. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 1990: 809–812.
- AUBOURG, S. – SOTELO, C. – TRIGO, M. – GALLARDO, J.: Fluorescent compounds formation as a damage measure during fish canning. In: *Proc. Chem. Reactions in Foods III*. Prague 1996: 184–187.

- BANGA, J. – ALONSO, A. – GALLARDO, J. – PÉREZ-MARTÍN, R.: Degradation kinetics of protein digestibility and available lysine during thermal processing of tuna. *J. Food Sci.*, 57, 1992: 913–915.
- BEAMONTE, A.: Estabilidad del triptófano durante los procesos térmicos culinarios de preparación de un pescado graso (*Sardina pilchardus*). Influencia del almacenamiento al estado congelado. Madrid, Memoria de Licenciatura, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense 1988.
- BENDER, A.: *Food Processing and Nutrition*. London, Academic Press 1978.
- CARROLL, K. – BRADEN, L.: Differing effects of dietary polyunsaturated vegetable and fish oils of mammary tumorigenesis in rats. *Progr. Lipid Res.*, 25, 1986: 583–585.
- CHEFTEL, J. – CHEFTEL, H.: *Introduction to the Biochemistry and Technology of Foods*. Zaragoza, Acriba 1976.
- GALL, K. – OTWELL, W. – KORUGER, J. – APPLIEDORF, H.: Effects of four cooking modes on the proximate, mineral and fatty acid composition of fish fillets. *J. Food Sci.*, 48, 1983: 1068–1074.
- GARCÍA-ARIAS, T.: Influencia del modo de cocción y tiempo de esterilización y almacenamiento en el valor nutritivo de conservas del atún blanco. [Tesis Doctoral.]. Madrid, Universidad Complutense 1987.
- GARCÍA-ARIAS, T. – SÁNCHEZ-MUNIZ, F. – CASTRILLÓN, A. – NAVARRO, P.: Influence of storage time on protein quality of canned albacore tuna (*Thunnus alalunga*). *J. Food Compos. Anal.*, 7, 1994: 119–130.
- HALE, M. – BROWN, T.: Fatty acids and lipid classes of three unidentified species and changes due to canning. *Marine Fisheries Rev.*, 4–6, 1983: 45–48.
- KOMATA, Y. – HASHIMOTO, Y. – MORI, T.: B-vitamins in marine products and their changes in processing and storage. I. Canned mackerel and tuna in brine. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 21, 1956: 1236–1240.
- MARCH, B.: Effect of processing on nutritive value of food: fish. In: M. RECHCIGL, Jr. (Ed.): *Handbook of Nutritive Value of Processed Food*. Boca Raton, CRC Press 1982: 363–381.
- MEDINA, I. – AUBOURG, S. – PÉREZ-MARTÍN, R.: Analysis of 1-O-alk-1-enyl-glycerophospholipids of albacore tuna (*Thunnus alalunga*) and their alteration during thermal processing. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1993: 2395–2399.
- MEDINA, I. – SACCHI, R. – AUBOURG, S.: ¹³C-NMR monitoring of FFA release after fish thermal processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, 1994: 479–482.
- MEDINA, I. – SACCHI, R. – AUBOURG, S.: A ¹³C-NMR study of lipid alterations during fish canning. Effect of filling medium. *J. Sci. Food Agric.*, 69, 1995: 445–450.
- NAVARRO, P.: Valor nutritivo del pescado. II. Pescado elaborado. *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 31, 1991: 459–472.
- PICLET, G.: Le poisson aliment: Composition, intérêt nutritionnel. *Cah. Nutr. Diét.*, 22 (4), 1987: 317–335.

POKORNÝ, J.: Browning from lipid-protein interactions. *Progr. Food Nutr. Sci.*, 5, 1981: 421–428.

SEET, S. – BROWN, D.: Nutritional quality of raw, precooked and canned albacore tuna (*Thunnus alalunga*). *J. Food Sci.*, 48, 1985: 288–289.

VENOLIA, A. W. – TAPPEL, A. L. – STANSBY M. E.: Oxidative deterioration in fish and fishery products. 3. Progress in investigations concerning reactions resulting in brown discoloration. *Com. Fisheries Rev.*, 19, 1957 (5a): 32–35.

Změny živin při tepelné sterilaci ryb

Konzervace je důležitým procesem k prodloužení údržnosti ryb, ale citlivé a esenciální složky (bílkoviny, vitaminy, lipidy, minerální látky) jsou vystaveny intenzivnímu tepelnému působení, což může snižovat výživovou hodnotu. Soudobý výzkum změn těchto složek ukázal, že se tyto složky uchovávají na vysoké úrovni, pokud se tepelné opracování (vaření a sterilace) použije v přiměřené míře bez přehřátí.

ryby; konzervování; chemické složky; výživová hodnota; tepelné změny

Contact address:

Dr. Santiago A u b o u r g , Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Investigacions Mariñas, Eduardo Cabello 6, E-36208 Vego, España
tel.: 00 34 986 231 930 and 00 34 986 292 758, fax: 00 34 86 292 762

ŽIVOTNÍ JUBILEA

Životní jubileum prof. Ing. Jiřího Davídka, DrSc.

V letošním roce se dožívá významného životního jubilea prof. Ing. Jiří Davídek, DrSc. (*23. 4. 1932). Připomeňme si při této příležitosti některé významné mezníky kariéry jubilanta. Pochází z Krásné Hory nad Vltavou, v letech 1950 až 1954 studoval na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, po studiích se stal vědeckým aspirantem ve Výzkumném ústavu potravinářského průmyslu v Praze, v roce 1957 vědeckým pracovníkem stejného ústavu, v roce 1958 obhájil kandidátskou disertační práci, habilitoval se v roce 1967, doktorskou disertační práci obhájil v roce 1971 a v roce 1972 byl jmenován profesorem pro obor chemie a analýza potravin.

Pro další životní dráhu jubilanta byl významný rok 1960, kdy se stal odborným asistentem tehdejší Katedry chemie a zkoušení potravin na VŠCHT v Praze, jejímž vedoucím byl dnes již zesnulý prof. Ing. Gustav Janíček, DrSc. Této katedře, dnes Ústavu chemie a analýzy potravin a Fakultě potravinářské technologie (dnes Fakultě potravinářské a biochemické technologie – FPBT), zůstal prof. Davídek věrný do současné doby. V letech 1965–1967 pracoval v National Research Council v Kanadě.

V letech 1972–1990 byl děkanem Fakulty potravinářské a biochemické technologie VŠCHT, v letech 1976–1990 současně působil jako vedoucí Katedry chemie a analýzy potravin. V letech 1980–1990 byl místopředsedou Československé akademie zemědělské.

V současnosti působí prof. Davídek jako člen Americké společnosti potravinářských technologů, České společnosti chemické, České společnosti pro biochemii a molekulární biologii, je členem redakčních rad časopisu Potravinářské vědy, Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung a Biomedical and Environmental Sciences, členem Certifikačního výboru pro organické zemědělství Ministerstva zemědělství České republiky. Jako zakladatel Odborné skupiny pro potravinářskou a agrikulturní chemii České společnosti chemické a dlouholetý člen výboru je prof. Davídek jedním z hlavních organizátorů každoročně pořádaného Symposia o nových směrech výroby a hodnocení potravin. Ve funkci národního delegáta v Divizi potravinářské chemie Federace evropských chemických společností je jedním z hlavních organizátorů prestižních konferencí Chemical Reactions in Foods, konaných v Praze každé čtyři roky.

Prof. Davídek se hlavní měrou zasloužil o zavedení tzv. mezioborového studia na FPBT. Později vznikly na dvou ústavech současné obory, na katedře chemie

a zkoušení potravin tak vznikl po více než 20leté přestávce obor Chemie a analýza potravin.

Hlavní pedagogická aktivita jubilanta spočívala a dosud spočívá ve vedení diplomových prací, vedení aspirantů a přednášek z předmětů analýza potravin, speciální analýza potravin a chemie potravin (do roku 1990). Tento základní předmět pro potravinářské chemiky a technology byl jeho přičiněním zaveden do učebního programu posluchačů fakulty potravinářské a biochemické technologie ve školním roce 1980/81.

Ve vědeckovýzkumné činnosti se prof. Davídek zabýval změnami jakosti potravin během výroby a skladování, reakcemi neenzymového hnědnutí, vznikem aromatických látek v potravinách a metodami jejich stanovení, přirozenými toxickými látkami v potravinách a jejich změnami během technologického zpracování a skladování. V roce 1972 získal spolu s prof. G. Janíčkem a prof. J. Pokorným státní cenu. Je autorem nebo spoluautorem 15 monografií, z toho 9 cizojazyčných, více než 300 publikací ve vědeckých časopisech a přibližně stejného počtu přednášek a sdělení na domácích a zahraničních odborných setkáních.

Mimo tyto profesionální aktivity má prof. Davídek i úzký vztah k výtvarnému umění. V této oblasti má hluboké znalosti, které mu dovolují kvalifikovaně zahajovat výstavy a psát k těmto výstavám katalogy. To, že je mezi výtvarníky uznáván, dokazuje i jeho členství ve výtvarné skupině Tolerance '95 a ve výboru Jednoty umělců výtvarných – spolku, který v příštím roce oslaví sté výročí svého založení.

Prof. Davídek patří mezi významné osobnosti potravinářských věd. Do další činnorodé práce pro rozvoj tohoto oboru mu přejeme ještě mnoho let dobrého zdraví, úspěchů a spokojenosti z dobře vykonané práce.

Prof. Ing. Jan Velišek, DrSc.

FROM THE SCIENTIFIC LIFE

Symposium Quality Assurance in Food Laboratories Lisbon, 15-17 September 1996 [FECS Event No. 216]

Some ninety participants gathered in the National Institute for Engineering and Industrial Technology (INETI) in Lisbon for this conference, which dealt with quality assurance in and for food laboratories and the importance of mutual recognition systems. This was the first ever event on this subject and was organised by the Institute of Biotechnology, INETI, on behalf of the FECS Food Chemistry Division, FECS Analytical Division and AOAC International, Europe Section. The conference was formally opened by Professor Freire de Sousa, Secretary of State for Competitiveness and International Relations, and delegates from 18 countries were welcomed by Professor Barata Marques, Director of INETI.

The conference was structured in three sessions. The first was devoted to **Quality Assurance Systems and Industry and Quality Control Labors**, the second to **Assessment Systems across Europe - Accreditation and Certification**; and the third to **Trends and Activities for Harmonization**.

The opening presentation of A. Boehnke (European Commission, DG XII), read in absence by J. Empis, emphasised the commitment to quality assurance in the laboratory through the Commission's Standards, Measurement and Testing [SMT] Programme. Themes in the ongoing SMT Programme were reviewed and opportunities for proposals from industry and SMEs, public and private research organizations described.

H. van't Klooster (RIVM, the Netherlands) spoke on The Common Care of QA Standards for Analytical Chemical Laboratories; he emphasized that only minor differences exist between EN 45001 and ISO Guide 25, and that the former explicitly considers the laboratory's competence. As a result of discussions between the OECD Panel on GLP and EDL (European Co-operation for Accreditation of Laboratories), there is a realistic possibility of combining EN 45001 and OECD-GLP. Ph. Lienart (Roquett Labo, France) offered a French industrial perspective in his speech **Industries' Experience - Certification and Accreditation**. Addressing documentation, he advised **Write what you do - do what you write and check you have done what you have written**. He entered a particular plea for the elaboration of **validated and practically usable methods**.

K. W. Mandelatz (Interlabor Belp AG, Switzerland) described his experience using EN 45001 and GLP in a single laboratory. He concluded that whilst a commercial

laboratory could introduce both systems, it would have to pay twice the price for establishing and maintaining these systems.

The second session focused on examples of accreditation and certification from across Europe. V. P. Martin (IPQ, Portugal), stressed accreditation and certification in Portugal within an overview of that country's System for Quality (SPQ). Reference was also made to the EAL P1 paper on mutual recognition agreements.

H. Beenaert (IHE, Belgium) provided an insight into the accreditation of food laboratories in Belgium. Nineteen of the 110 laboratories which had requested accreditation were in the food area, and nine had already been accredited. Costs for accreditation ranged between 50 000–300 000 BEF for the entire procedure.

M. Zupanc (Kos, Slovenia), in the paper read by Professor F. Cameos (Portugal), detailed the organisation of accreditation and GLP in Slovenia, as supervised by the Ministry of Standards and Metrology.

Finally A. Nilsson (National Food Administration, Sweden) considered problems and advantages associated with QA and accreditation of food laboratories. He indicated that the main advantages lay in the improvement of analytical quality and in providing results which more effectively address the needs of the customers.

The third session was introduced by R. Visiers (EAL/RELE, France), who spoke on Mutual Recognition of Accreditation Systems – A Tool to Build up the International Market. He traced the route from protectionism to a free and common European market and indicated the importance of co-operation between EAL, CEN/ENELEC and other bodies for achieving a new dimension in the future.

A round table discussion chaired by R. Battaglia (Chairman, FECS-WPFC), brought together H.-P. Ischi (SAS, Switzerland), R. Wood (FSL, United Kingdom), M. C. Walsh (Ireland), A. Severo (INETI, Portugal), R. Stadler (Nestlé, Switzerland), R. Ring (HSB, Hungary) and J. Schulz (AKS, Germany). The Chairman pointed out problems in mutual recognition originating from different standards and methodologies. Dr Wood pointed out the stepwise approaches in Codex Alimentarius and the norms which WTO relies on, and European QA programmes. He emphasized that the analysts' freedom would be maintained by setting effective and professional criteria rather than supporting perceptions of methods in food analysis. The discussion identified proficiency testing as significant element of QA; in this respect SRM is of prime importance as for the tractability of results. In Dr. Stadler's view, accreditation was a management tool for laboratories, with the certificate having the added value. He emphasized that accreditation must include the whole laboratory and not just a part. However, he was of the opinion that research laboratories did not require accreditation. Dr. Walsh focused on EURACHEM activities and the assistance which they could provide in editing and updating guides, and in providing expertise and training. Dr. Ischi reiterated that accreditation is the formal recognition part a test

laboratory will carry out/has carried out a competent analysis. EAL provides guidelines and offers help to improve a laboratory's competence. Dr. Ring concluded an overview of activities in C/E Europe with a plea for greater co-operation on the European level. Mr. Schulz was firmly of the opinion that flexibility was central to good analytical performance and that the expert should be available to offer critical assessments of analytical data.

The need for more and better regulations on sampling was stressed. Concern was also expressed over financial burdens of accreditation and maintenance of a QA system. Typically 20-25% of a laboratory's turnover would be spent on QA in the first 12 months, this being reduced to 5-10% per annum thereafter. There was an agreement that the main achievements and advantages of successfully implementing a QA system were the enhanced practical sense of quality throughout the organization, higher professional competence, reduced complaints and greater self-confidence amongst analytical staff. In summarizing, Dr. Battaglia admitted that there were frequently bureaucratic problems, that implementation was costly and end benefits were often intangible but that improved performance and reliability was the goal.

As mentioned above this was the first FECS event addressing Quality Assurance, and in thanking INETI and the audience, Dr. Battaglia concluded that it had been a success. Candido dos Santos (IPQ, Portugal) was pleased that this initial meeting had been held in Portugal and restated the Portuguese government's efforts and commitment to quality assurance and control. He officially closed a meeting which all participants agreed had been stimulating and expertly organized by INETI and the organizing committee, headed by José Empis.

Prof. Ing. Jiří Davídek, DrSc.

**Nejčerstvější informace o časopiseckých člancích
poskytuje automatizovaný systém
CURRENT CONTENTS
na disketách**

Ústřední zemědělská a lesnická knihovna odebírá časopis **Current Contents** řadu Agriculture, Biology and Environmental Sciences a řadu Life Sciences na disketách. Řada Agriculture, biology and Environmental Sciences je od roku 1994 k dispozici i s abstrakty. Obě tyto řady vycházejí 52krát ročně a zahrnují všechny významné časopisy a pokračovací sborníky z uvedených oborů.

Uložení informací z Current Contents na disketách umožňuje nejrozmanitější referenční služby z prakticky nejčerstvějších literárních pramenů, neboť báze dat je **doplňována každý týden** a neprodleně expedována odběratelům. V systému si lze nejen prohlížet jednotlivá čísla Current Contents, ale po přesném nadefinování sledovaného profilu je možné adresně vyhledávat informace, tisknout je nebo kopírovat na disketu s možností dalšího zpracování na vlastním počítači. Systém umožňuje i tisk žádank o separát apod. Kumulované vyhledávání v šesti číslech Current Contents ňajednou velice urychluje rešeršní práci.

Přístup k informacím Current Contents je umožněn dvojím způsobem:

1. **Zakázkový přístup** – po vyplnění příslušného zakázkového listu (objednávky) je vhodný především pro mimopražské zájemce.

Finanční podmínky: – použití PC – 15 Kč za každou započatou půlhodinu
– odborná obsluha – 10 Kč za 10 minut práce
– vytištění rešerše – 1 Kč za 1 stranu A4
– žádanky o separát – 1 Kč za 1 kus
– poštovné + režijní poplatek 15 %

2. **Self-service** – samoobslužná práce na osobním počítači v ÚZLK.

Finanční podmínky jsou obdobné. Vzhledem k tomu, že si uživatel zpracovává rešerši sám, je to maximálně úsporné. (Do kalkulace cen nezapočítáváme cenu programu a databáze Current Contents.)

V případě zájmu o tyto služby se obraťte na adresu:

Ústřední zemědělská a lesnická knihovna

Dr. Soňa Bartošová

Slezská 7

120 56 Praha 2

Tel.: 02/242 579 39, l. 520, fax: 02/242 539 38

Na této adrese obdržíte bližší informace a získáte formuláře pro objednávku zakázkové služby. V případě „self-servisu“ je vhodné se předem telefonicky objednat. V případě zájmu je možné si objednat i průběžné sledování profilu (cena se podle složitosti zadání pohybuje čtvrtletně kolem 100 až 150 Kč).

Instructions for authors

Manuscripts in duplicate should be addressed to: RNDr. Marcela Braunová, Ústav zemědělských a potravinářských informací, Slezská 7, 120 56 Praha 2, Czech Republic.

Manuscript should be typed with a wide margin, double spaced on standard A4 paper. Articles on **floppy disks** are particularly welcome. Please indicate the editor programme used.

Text

Full research manuscript should consist of the following sections: Title page, Abstract, Keywords, a short review of literature (without "Introduction" subtitle), Materials and Methods, Results, Discussion, References, Tables, Legends to figures. A title page must contain the title, the complete name(s) of the author(s), the name and address of the institution where the work was done, and the telephone, fax and e-mail numbers of the corresponding author. The Abstract shall not exceed 120 words. It shall be written in full sentences and should comprise base numerical data including statistical data. As a rule, it should not give an exhaustive review of literature. In the chapter Materials and Methods, the description of experimental procedures should be sufficient to allow replication of trials. Organisms must be identified by scientific name. Abbreviations should be used if necessary. Full description of abbreviation should follow the first use of an abbreviation. The International System of Units (SI) and their abbreviations should be used. Results should be presented with clarity and precision. Discussion should interpret the results. It is possible to combine Results and Discussion in one section. References in the text to citations comprise the author's name and year of publication. If there are more than two authors, only the first one should be named in the text, followed by the phrase "et al.". References should include only publications quoted in the text. They should be listed in alphabetical order under the first author's name, citing all authors, full title of an article, abbreviation of the periodical, volume number, year, first and last page numbers.

Tables and Figures

Tables, figures and photos shall be enclosed separately. The text must contain references to all these annexes. Figures should be referred solely to the material essential for documentation and for the understanding of the text. Duplicated documentation of data in figures and tables is not acceptable. All illustrative material must be of publishing quality. Figures cannot be redrawn by the publisher. All figures should be numbered. Photographs should exhibit high contrast. Both line drawings and photographs are referred to as figures. Each figure should contain a concise, descriptive legend.

Offprints: Forty offprints of each paper are supplied free of charge to the author.

Authors have full responsibility for the contents of their papers. The board of editors of this journal will decide on paper publication, with respect to expert opinions, scientific importance, contribution and quality of the paper.

OBSAH – CONTENTS

Hrnčířik K., Velíšek J.: Glucosinolate content of common Brassicaceae family vegetables – Obsah glukosinolátů v běžných zeleninách čeledi Brassicaceae	161
Bohačenko I.: Influence of polychlorinated biphenyls on the content and composition of fatty acids in fish fat – Vliv polychlorovaných bifenylnů na obsah a spektrum mastných kyselin v rybím tuku	173
Ereifej K. I.: The level of cadmium, iron, tin, copper, zinc, nickel, lead and manganese in the tomato paste packed in glass jars, tin cans and sterilized pouches – Koncentrace kadmia, železa, cínu, mědi, zinku, niklu, olova a manganu v rajském protlaku baleném ve sklenicích, plechovkách a sterilizovaných sáčcích	187
Čížková H., Kubeč R., Koplík R., Velíšek J., Davídek J.: Obsah selenu v některých zeleninách a možnost transformace netěkavých sloučenin selenu na těkavé produkty – Content of selenium in some vegetables	197
Houšová J., Hoke K.: Mikrovlnný ohřev – vliv kovového obalu na rozložení teplot a rychlost ohřevu potravin – Microwave heating – The effect of metallic package on temperature distribution and rate of food heating	211
PŘEHLEDY – REVIEW	
Aubourg S. P.: Nutrient changes during fish canning – Změny živin při tepelné sterilaci ryb	229
ŽIVOTNÍ JUBILEA – JUBILEUM	
Velíšek J.: Životní jubileum prof. Ing. Jiřího Davidka, DrSc.	235
Z VĚDECKÉHO ŽIVOTA – FROM THE SCIENTIFIC LIVE	
Davídek J.: Symposium “Quality Assurance in Food Laboratories“ Lisbon, 15–17 September 1996 [FECS Event No. 216]	237

Vědecký časopis POTRAVINÁŘSKÉ VĚDY ♦ Vydává Česká akademie zemědělských věd – Ústav zemědělských a potravinářských informací, Praha ♦ Redakce: Slezská 7, 120 56 Praha 2, tel.: 02/251 098, fax: 02/242 539 38, e-mail: fofo@uzpi.cz ♦ Sazba: RNDr. Marcela Braunová, Nad Palatou 54, 150 00 Praha 5 ♦ Tisk: ÚZPI Praha ♦ © Ústav zemědělských a potravinářských informací, Praha 1997

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