

## **Metódy identifikácie falšovania a autentifikácie potravín**

### **1. Ovocné šťavy**

MILAN SUHAJ - MILAN KOVÁČ

**SÚHRN.** V príspevku sa metodologicky študujú možnosti overovania kvality ovocných štiav z hľadiska nefalšovanosti a autenticity. V úvode je pozornosť venovaná charakteristike ovocných štiav v zmysle požiadaviek kvality EÚ. Z okruhu problémov identifikácie falšovania a autentifikácie ovocných štiav sú diskutované možnosti detekcie prídavku sacharidov a sekundárnych extraktov do pôvodných ovocných štiav, ako aj možnosti autentifikácie na základe profilu prirodzených izotopov, organických kyselín, aminokyselín, nukleotidov, polyfenolických látok, stopových prvkov, aromatických látok, farbív a pod. Stručne sú uvedené niektoré kritériá autenticity ovocných štiav zaužívané v krajinách EÚ.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** ovocné šťavy; autentifikácia; identifikácia; falšovanie; kvalita

### **Charakteristika ovocných štiav a požiadavky kvality**

Ovocné šťavy sú nápoje vyrobené z jednotlivých druhov ovocia mechanickými postupmi. Z ovocných štiav sa môžu pripraviť koncentráty, ktoré sa môžu opäť riediť tak, aby obsah sušiny zodpovedal pôvodnému obsahu v ovocnej šťave. Z ovocnej šťavy sa môže pripraviť nektár prídavkom vody a cukru, pričom minimálny obsah ovocnej šťavy v hotovom výrobku má byť 25–50 % v závislosti od druhu ovocnej šťavy. Z ovocných štiav alebo ich koncentrátov, ako aj ďalších surovín sa vyrábajú ovocné nápoje, u ktorých obsah ovocnej sušiny v prepočte na použité množstvo ovocnej šťavy predstavuje najmenej jednu štvrtinu hmotnostného podielu stanoveného pre nektáre. Limonády sa vyrábajú z nápojových koncentrátov a vody a sú sýtené oxidom uhličitým. Koncentráty sa môžu použiť aj na ochucovanie minerálnych vôd. Sirupy sú polotovary na výrobu nealkoholických nápojov. Majú vysoký obsah sacharidovej sušiny, ktorá zabezpečuje ich dlhodobú trvanlivosť. Chemicky konzervované šťavy sa nazývajú sukusy. Väčšie množstvo sirupov sa u nás

---

Ing. Milan SUHAJ, CSc., Ing. Milan KOVÁČ, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. box 25, 824 75 Bratislava 26.

vyrába z chemicky konzervovaných polotovarov, avšak zvyšuje sa podiel výrobkov, do ktorých sa ovocná sušina dodáva z koncentrátov [1]. Zo zeleninových sirupov - dreňové sirupy - sa najčastejšie vyrábajú tie, ktoré majú ako základ mrkvu a karotku. Predstaviteľom dreňových štiav sú džúsy a koktaily. Na ich výrobu sa používa ovocie a zelenina, ktorá sa rozvára, dezintegruje a homogenizuje. Šťava sa podľa noriem upravuje cukrom a kyselinou citrónovou [1].

Ovocné šťavy sa môžu prisladzovať, čo musí byť deklarované na výrobku. Na sladenie možno použiť polobiely alebo biely cukor, bezvodú alebo kryštalickú glukózu, fruktózu alebo sušený glukózový sirup. Na výrobu ostatných nealkoholických nápojov možno okrem toho použiť glukózový sirup alebo kvapalné výrobky z cukru.

Európska únia rieši všeobecné požiadavky na kvalitu ovocných štiav v Smernici Rady EÚ 93/77/EEC z 21.9.1993 [2]. V smernici sú uvedené niektoré obmedzenia použitia potravinárskych prídavných a technologických pomocných látok pri príprave ovocných štiav, nektárov, koncentrátov a sušených nápojov. Táto smernica definuje ovocnú šťavu ako šťavu získanú z ovocia mechanickými procesmi, fermentovateľnú, ale nefermentovanú, majúcu charakteristickú farbu, arómu a chuť typickú pre ovocie, z ktorého sa získava. V prípade citrusového ovocia by ovocná šťava mala pochádzať iba z endokarpu.

Všeobecne záväzné predpisy a limity ukazovateľov kvality ovocných nápojov vydáva pre Európu organizácia AIJN (Association of the Industries of Juices and Nectars from Fruits and Vegetables of the European Economic Community). Tieto predpisy vychádzajú z modelov multikomponentnej analýzy priemietnutých do referenčných hodnôt RSK (Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen) v Nemecku a do francúzskych noriem asociácie AFNOR (Association Francaise de Normalisation). Kontrola kvality ovocných štiav spadá pod kontrolný európsky systém EQCS (European Quality Control System), v ktorom zatiaľ nie sú definované povinnosti jednotlivých krajín, ale iba určité minimálne požiadavky na štandardnú kvalitu.

### **Detekcia prídavku sacharózy a iných sacharidov**

Prídavok sacharózy pri riedení ovocných štiav vodou sa prejaví poklesom hodnoty neredukujúceho extraktu a zvýšením pomeru sacharidov vzhľadom na obsah rozpustných látok. Nastanú poruchy sacharidového profilu, t. j. zmenia sa pomery koncentrácií sacharózy, glukózy a fruktózy. Ak sa v malinovej alebo černicovej ovocnej šťave zistí viac ako 10 g.kg<sup>-1</sup> sacharózy, indi-

kuje to, že 10–20 % sacharidov bolo pridaných z iných zdrojov. Ak sa však na sladenie použije invertný sirup, v ktorom pomer sacharózy, glukózy a fruktózy je 2 : 1 : 1, pomery sacharidov sa nezmenia a situácia je podobná zloženiu sacharidov v pomarančovej a ananásovej šťave. Ak sa na „dorábanie“ štiav použijú fruktózové alebo glukózové sirupy, možno ich použitie detegovať podľa obsahu nezvyčajných oligosacharidov (di-, tri- a tetrasacharidov) [3]. Markerom na detekciu prídavku fruktózového kukuričného sirupu do ovocných štiav je izomaltóza [4]. Na základe stanovenia oligosacharidov možno detegovať tiež prídavky sirupov na báze inulínu (z čakanky cigórievej a štrbákovej a jeruzalemských artičokov), ktorý je neštruktúrnym polysacharidom pozostávajúcim z fruktózových a na koncoch reťazca glukózových jednotiek [5]. Jablková šťava môže byť falšovaná inulínovým sirupom na úroveň 30 % až 40 % bez významnejších poznateľných zmien v zložení jednotlivých sacharidov. Prídavok inulínového sirupu od 5 % do jablkovej šťavy sa dá identifikovať metódou kapilárnej plynovej chromatografie na základe stanovenia disacharidov podobných izomaltóze [5]. Metóda sa dá použiť aj na identifikáciu iných fruktózových sirupov pri ich obsahu v ovocných šťavách nad 2 % na základe štúdia obsahu izomaltózy a maltózy. Pri ananásovej šťave však treba počítať s určitým prirodzeným menším obsahom izomaltózy.

Ďalším markerom na autentifikáciu ovocných štiav môže byť sorbitol. Tento polyol v prírodných šťavách jahôd, čiernych a červených ríbezlí, malín a černíc absentuje, resp. je prítomný iba vo veľmi nízkych koncentráciách. Ak sa prítomnosť sorbitolu v týchto šťavách potvrdí, indikuje to zmiešanie so šťavami z iných druhov ovocia, najmä z jablák, hrušiek, sliviek alebo čerešní.

### Prirodzené izotopy ako autentifikačné markery

Vo vzťahu k ovocným šťavám sa skúmajú hlavne prvky C, H a O a ich izotopy. Na autentifikáciu sa využíva zisťovanie pomerov uvedených izotopov  $R_c = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ,  $R_o = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$  a  $R_h = {}^2\text{H}/{}^1\text{H}$  a prepočet týchto pomerov na hodnoty  $\delta_i$ , v ktorých sú zapracované aj pomery izotopov pre referenčné materiály. Podľa pomeru izotopov  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$  možno určiť prídavok sacharózy vo forme trstinového alebo kukuričného cukru, nemožno však rozlíšiť sacharidy, napr. z pomarančovej alebo jablčnej šťavy, a sacharidy z cukrovej repy (dôvodom sú analógie v biosyntetických procesoch). Izotopovú analýzu  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$  možno využiť aj na dôkaz prídavku kyseliny citrónovej do citrónovej šťavy, resp. na dôkaz použitia niektorých aditívnych aromatických látok, ako kyseliny jablčnej, vínnej alebo niektorých zložiek arómy [3,6,7]. Podľa pomeru izotopov  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$  možno určiť prídavok uvedených sacharidov aj do medu,

alebo iných požívatín. Táto metóda je aj oficiálnou AOAC metódou [8]. Uvedený pomer izotopov uhlíka v ovocných šťavách s prídavkom nepôvodných sacharidov sa po fermentačných procesoch veľmi nemení, preto uvedenú metódu možno aplikovať aj pre alkoholické nápoje, napr. vína na základe  $\delta^{13}\text{C}$  korelačných vzťahov medzi kyselinou vínou a etanolom [7], ako aj na identifikáciu pôvodu octu [6]. Hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  sa môže použiť na rozlíšenie pôvodu citrusových štiav, napríklad pomarančová šťava z Južnej Ameriky má hodnotu  $-25,5\text{‰}$ , kým z oblasti stredozemného mora  $-24,5\text{‰}$  [7]. Uvedená hodnota pre citrónovú šťavu je  $-24,7\text{‰}$  (pre sacharidy),  $-22,9\text{‰}$  (pre kyselinu jablčnú) a  $-25,5\text{‰}$  (pre kyselinu citrónovú).

Podľa pomeru izotopov kyslíka  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  možno posúdiť autenticitu vody v ovocných šťavách. Vo vodách v rôznych regiónoch sa viac alebo menej zakoncentrováva ťažší izotop kyslíka  $^{18}\text{O}$  podľa stupňa odparovania a kondenzácie. Voda z rôznych regiónov má rôzny pomer uvedených izotopov, preto určenie pomeru týchto izotopov poskytuje aj podklady o geografickom pôvode výrobku. Riediaci voda býva často iného pôvodu ako voda v pôvodnej ovocnej šťave, čo možno využiť tiež na autentifikáciu. Povrchové vody (v ovoci) a podzemné vody (na riedenie) sa tiež líšia v pomeroch uvedených izotopov kyslíka. Takto možno skúmať autenticitu pomarančových a grapefruitových štiav, menšia efektivita tejto metódy je pri identifikácii štiav jablčných. Ak sa na riedenie použije voda kondenzovaná, získaná z procesov odparovania, destilácie alebo sušenia, je sťažený autentifikačný proces, pretože v priebehu viacnásobného odparovania a kondenzácie sa vo vode zakoncentrováva voda s ťažším izotopom kyslíka. Takáto voda sa viac podobá tej, ktorá je prítomná v ovocných šťavách [3]. Na základe stanovenia pomeru izotopov kyslíka možno identifikovať šťavu, ktorá bola pripravená z ovocného koncentráту. Pomer izotopov kyslíka vo vodnej fáze ovocia je totiž iný ako vo vode použitej na riedenie koncentrátu.

Deutérium možno využiť ako marker signalizujúci prídavok nepôvodných sacharidov do štiav. Sacharidy z rôznych zdrojov majú totiž rozdielny pomer D/H. Tento pomer sa dá merať izotopovou hmotnostnou spektrometriou. Metódu možno využiť na detekciu prídavku sacharózy do citrusových štiav. Ak sa však použije správny pomer repného a trstinového cukru, prídavok tejto zmesi potom nemožno detegovať. Potom je potrebné použiť techniku s izotopom  $^{13}\text{C}$ . Metóda nie je vhodná ani pre šťavy z ovocia pochádzajúceho z chladnejších klimatických podmienok, napr. pre šťavy z jablák. Podobne skomplikuje možnosti identifikácie použitie zmesných sladidiel [3]. Metódu možno využiť aj na detekciu použitia syntetických aditív, napríklad syntetickej kyseliny jablčnej a citrónovej [7] a aromatických a ochucujúcich prísad, napr. anetolu, vanilínu a rôznych terpénových substancií [6]. Na autenti-

fikáciu ovocných štiav, resp. iných potravín na základe stanovenia pomeru izotopov možno aplikovať techniky: SNIF-NMR (site-specific natural isotope fractionation studied by nuclear magnetic resonance), IRMS (isotope ratio mass spectrometry) a GC-C-IRMS (gas chromatographic purification via an on-line combustion to the isotopic analysis).

### **Detekcia prídavku sekundárnych ovocných extraktov**

Z drene ovocia, ktorá ostane po primárnej izolácii štiav, sa zvyknú pripravovať ešte sekundárne extrakty mixovaním drene alebo šupky ovocia s vodou. Prírodné šťavy, v ktorých sa deklaruje 100 % obsah šťavy, by nemali obsahovať prídavok tohoto druhotného extraktu [3]. V niektorých štátoch je zákaz pridávania takýchto aditív predmetom legislatívnych opatrení, v iných je takéto konanie povolené (Južná a Severná Amerika). Na detekciu prídavku sekundárnych extraktov sa využíva obvyčajne stanovenie látok, ktoré sú charakteristické pre dreň ovocia, resp. ktoré sa vyskytujú v sekundárnych extraktoch vo vyššej koncentrácii ako v ovocnej šťave. Pre tieto účely sú dobrými markermi hesperidín, narirutín, didymín, floroglucinolmonoglukozid, vápnik a pektíny. Rozlíšenie prídavku sekundárneho extraktu pomarančov (aj zo šupky) možno uskutočniť aj zisťovaním pomeru narirutínu k hesperidínu.

Petrus a Attaway [9] použili na identifikáciu prítomnosti druhotných pomarančových extraktov v pomarančovej šťave z Floridy UV/VIS spektrofotometrickú a fluorescenčnú metódu. Pri spektrofotometrickej metóde je možné využiť hodnoty absorpcie pri 443; 325 a 280 nm. Fluorescenčný profil sa po prídavku dreňového extraktu mení tiež, sú však problémy s interpretáciou nameraných fluorescenčných spektier, lebo rôzne fluorimetre dávajú rôzne výsledky merania.

Na maskovanie prídavku druhotného ovocného extraktu sa používajú farbivá ako  $\beta$ -karotén,  $\beta$ -apokarotenal, annato alebo karí farbivo. Ich zvýšený obsah v pomarančovej šťave signalizuje uvedený prídavok. Inou technikou detekcie dreňového prídavku do pomarančovej šťavy je možnosť zistenia pomeru fenolických látok narirutínu a hesperidínu. Pre pomarančovú šťavu je typická táto hodnota 0,4; po prídavku druhotného pomarančového extraktu z drene sa pomer zvýši, napr. na 0,721, ak sa pridá 20 % extraktu. Vyššia hodnota pomeru je aj v prípade štiav vylisovaných za tvrdších podmienok (pri vyšších tlakoch). Výrobcovia sa však takejto technológii vyhýbajú, pretože získaná pomarančová šťava býva horká [3].

Ak sa do pomarančovej šťavy pridáva sekundárny extrakt, tak detekcia

takéhoto prídavku je možná analýzou pektínov, ktoré sú v porovnaní s ovocnou šťavou vo vyššej koncentrácii v šupke a v dreni. Je možné zisťovať celkové pektíny izolované po ich vyzrážaní alkoholom, alebo analyzovať ich degradačné produkty - oligogalakturonidy a iné oligosacharidy po hydrolyze pektolytickými enzýmami [3,10]. Rozdiely primárnych a sekundárnych ovocných extraktov je možné zisťovať aj pyrolýznou hmotnostnou spektrometriou na základe stanovenia dekompozičných produktov [10].

### **Autentifikácia ovocných štiav podľa organických kyselín**

Celkový profil organických kyselín poskytuje tiež určitý obraz o autenticite ovocných štiav. Moderné separačné analytické metódy, najmä plynová chromatografia, vysokoúčinná kvapalinová chromatografia alebo aj izotachoforéza umožňujú získať takéto profily pomerne rýchlo a jednoducho. Pre účely autentifikácie ovocných štiav sa môžu dobre uplatniť minoritné organické kyseliny.

Celková acidita vo vzťahu k celkovému obsahu sacharidov (Brix) je indikátorom stavu zrelosti ovocia, z ktorého sa pripravujú ovocné šťavy. Určitým spôsobom tento pomer charakterizuje aj geografický pôvod ovocnej šťavy, napr. pomer Brix/celková acidita 6 až 8 je typický pre pomarančovú šťavu z Grécka a máva hodnotu okolo 10 pre Taliansko [11].

Kyselina citrónová neposkytuje dostatočnú informáciu o stave kvality ovocných štiav z hľadiska autentického, ak sa zisťuje len jej samotný celkový obsah. Dôležitejší je pomer tejto kyseliny ku kyseline izocitrónovej. V pomarančových šťavách v Európe veľmi zriedkavo presahuje tento pomer hodnotu 130, v Maroku a Izraeli je vyšší ako 100 a v pomarančových šťavách z Brazílie sa táto hodnota pohybuje medzi 90 a 130 [11]. Z uvedených pomerov vyplýva, že tieto hodnoty sa nedajú použiť na jednoznačné určenie pôvodu pomarančových štiav, avšak kontrola kvality tzv. 100 % pomarančových štiav, prípadne iných ovocných štiav obsahujúcich kyselinu D-izocitrónovú s deklarovaným 100 % obsahom pôvodnej šťavy, je veľmi výhodná. Po riedení pravých štiav a ich dosládzaní a dokyslovaní komerčnou kyselinou citrónovou dochádza k poklesu obsahu kyseliny D-izocitrónovej, pretože táto prírodná kyselina nie je obsiahnutá v synteticky vyrobenej kyseline. Súčasne dochádza k výraznému nárastu pomeru uvedených kyselín. Kyselina D-izocitrónová sa dá pomerne veľmi spoľahlivo stanoviť enzýmovou metódou (test fy Boehringer Mannheim, NSR). Pre jednotlivé citrusové šťavy sú pomery kyseliny citrónovej a izocitrónovej nasledujúce: pomarančová šťava 120 až 258, grapefruitová 57 až 169, mandarinková 119 až 140 a citrónová 176 až 258 [12].

Kyselina D-jablčná, keďže sa v ovocných šťavách nenachádza vo výz-



namnejších množstvách, je pomerne často využívaným markerom na zistenie pravosti výrobku. V prírodných šťavách sa kyselina jablčná nachádza v L-forme. V pomarančoch, kde je obsah kyseliny L-jablčnej okolo  $1600 \text{ mg.kg}^{-1}$ , možno zistiť aj malé množstvo prírodnej kyseliny D-jablčnej, približne  $25\text{--}250 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Vyšší obsah kyseliny jablčnej sa vyskytuje len v niektorých druhoch brazílskych pomarančových štiav [11]. V jablčnej šťave je obsah kyseliny L-jablčnej ( $4\text{--}5 \text{ g.kg}^{-1}$ ) vyšší ako v pomarančovej šťave, zatiaľ čo kyselina D-jablčná absentuje [13]. Zvýšený obsah kyseliny D-jablčnej nad uvedené hodnoty indikuje riedenie štiav prídavkom kyseliny jablčnej, ktorá je komerčne dostupná buď vo forme racemickej zmesi (D/L), alebo aj v čistej D-forme, ktorá je o niečo drahšia [3]. D-formy kyseliny jablčnej možno stanoviť napr. metódou plynovej chromatografie na chirálnej fáze [14].

Kyselina fumarová, ktorá je dehydratačným produktom kyseliny jablčnej, sprevádza obyčajne komerčne dostupnú kyselinu jablčnú. Obsah kontaminujúcej kyseliny fumarovej v kyseline jablčnej dosahuje hodnotu 1 %. Prirodzený obsah kyseliny fumarovej v jablčnej šťave dosahuje len okolo  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$ , preto zvýšený obsah tohto markeru v jablčných šťavách poukazuje na neautentický výrobok.

Kyselina galakturónová je pomerne nový parameter charakterizujúci kvalitu pomarančových štiav najmä z hľadiska prezrelosti plodov a ich napadnutia plesňami.

Použitie hroznovej šťavy v iných šťavách možno identifikovať podľa obsahu kyseliny vínnej, ktorá sa však v procesoch úpravy hroznovej šťavy (odkysľovanie) zvykne vyzrážať a jej zostatok v šťave je potom pomerne nízky [3], preto jej využitie na autentifikačné účely je málo preukazné.

V našich podmienkach bola študovaná kvalita komerčných pomarančových štiav, deklarovaných ako „100 % výrobky“, podľa izotachoforetického profilu aniónov [15], obsahu sacharidov a kyseliny D-izocitrónovej. Boli zistené relatívne nižšie obsahy niektorých organických kyselín a enzýmovo stanovenej kyseliny D-izocitrónovej. Zdá sa, že veľa výrobkov uvedeného typu by malo byť podľa výsledkov analýzy zaradených skôr do kategórie nektárov ako 100 % štiav. V ČR boli niektoré analyzované pomarančové šťavy v r. 1996 v nesúlade s požadovanými hodnotami najmä v obsahu sacharidov, vitamínu C a ovocného podielu [16].

### **Autentifikácia ovocných štiav podľa aminokyselinového zloženia, obsahu nukleotidov a dusíkatých látok**

Autentifikácia ovocných štiav podľa aminokyselinového zloženia sa uplatňuje pomerne dlhé obdobie najmä vďaka automatickým analyzátorom aminokyselín a využíva sa najmä pri overovaní pomarančových a grapefruitových štiav. Túto metódu bolo potrebné uplatniť najmä po tom, keď sa zaviedla kontrola štiav jednoduchými skúškami, ako stanovením formolového čísla alebo chlóraminového indexu, kde sa kontrola zamerala na stanovenie aminokyselín ako celkového aminokyselinového dusíka. Prídavkom amóniových solí sa však riedenie štiav dalo zamaskovať. Metóda je vhodná aj pre autentifikáciu štiav z červených a čiernych ríbezlí, malín, černíc, jahôd a pod., kde je nízky obsah prolínu. Najvhodnejšie je uplatniť túto metódu pre šťavy z citrusových plodov, ktoré sú bohatšie na obsah voľných aminokyselín. V súčasnosti, keď je možné z komerčne dostupných aminokyselín namodelovať zmesi aminokyselín, dopĺňa sa stanovenie aminokyselinového profilu aj o stanovenie rôznych optických izomérov D a L, ktorými možno potvrdiť prídavky syntetických aminokyselín. V prírodných šťavách totiž existujú aminokyseliny iba v L-konfigurácii, kým v syntetických zmesiach aj vo forme D (racemické zmesi) [3].

Z 21 voľných aminokyselín, ktoré sa vyskytujú v ovocných šťavách je 8 aminokyselín dominantných a podieľajú sa až 90–95 % na celkovom obsahu aminokyselín. Sú to prolín, kyselina asparágová, serín, asparagín, kyselina glutámová, alanín, kyselina  $\gamma$ -aminomaslová a arginín. Zvýšený obsah prolínu v šťavách s relatívne nízkym obsahom tejto aminokyseliny signalizuje prídavky štiav, v ktorých je zvýšený obsah tejto aminokyseliny. Zisťuje sa to najmä v jablčnej šťave, ktorá má pôvodne veľmi nízky obsah prolínu, ktorý sa po pridaní napr. hruškovej šťavy výrazne zvýši. Po zmiešaní pomarančovej šťavy s určitým objemom šťavy grapefruitovej sa obyčajne zvýši do určitej miery aj obsah kyseliny asparágovej a zníži obsah arginínu. Okrem uvedených dominantných aminokyselín sa pri autentifikácii ovocných štiav môžu veľmi dobre uplatniť aj niektoré iné aminokyseliny, typické pre rôzne druhy ovocia. Pre banány sú to napr. valín, leucín a histidín. Prídavok druhotného extraktu do pomarančovej šťavy indikuje vyšší obsah leucínu v porovnaní s izoleucínom.

Zaujímavý spôsob autentifikácie ovocných štiav, ktorý však zatiaľ nebol hlbšie prepracovaný, sa zakladá na stanovení nukleotidov v ovocných šťavách. Nukleotidy je možné z ovocných štiav extrahovať, izolovať na chromatografickej kolóne, eluovať a stanoviť, napr. metódou HPLC s UV detekciou pri 254 nm.



Z ostatných dusíkatých látok, ktoré sa vyskytujú v ovocných šťavách je to betaín, nebola mu však z hľadiska možností autentifikácie venovaná väčšia pozornosť. Jeho obsah v pomarančovej šťave bol zistený na úrovni 66,8 mg/100 ml [12]. Niektoré fyziologicky aktívne biogénne amíny sú tiež charakteristické pre niektoré druhy ovocia a zeleniny. Pre banány sú to serotonin, dopamín a norepinefrín, v červených slivkách serotonin a tyramín v pomarančovej šťave ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [17].

### Autentifikácia ovocných štiav podľa polyfenolového profilu

Technikou zistenia polyfenolového profilu, ako už bolo spomenuté, možno detegovať najmä prídavky dreňového druhotného extraktu k pôvodnej šťave, ale možno ju využiť aj pri rozlišovaní jednotlivých druhov štiav. Metóda je najúčinnějšía pre šťavy, v ktorých sa polyfenoly ťažšie oxidujú, napr. v šťavách s vyšším obsahom kyseliny askorbovej, alebo kde má polyfenoloxidáza menšiu aktivitu. Na základe stanovenia naringínu, resp. neohesperidínu, ktoré absentujú v pomarančovej šťave, možno potvrdiť prídavok grapefruitovej šťavy do pomarančovej [18]. Polyfenoly možno využiť aj na detekciu prídavku kyslých pomarančov (*Citrus aurantium*) ku sladkým (*Citrus sinensis*), alebo na detekciu vzájomného zmiešavania rôznych citrusových štiav [19,20]. Kyslé citrusové druhy pomarančov možno identifikovať podľa flavanónového glykozidu neoeriocitrínu [18], jednotlivé druhy citrusových štiav v zmesiach podľa flavanónových glykozidov a polymetoxylovaných flavónov, napr. 10 % prídavok citrusovej šťavy z odrody *C. reticulata* alebo 5 % prídavok *C. aurantium* do citrusovej šťavy *C. sinensis* (takéto prídavky nie sú dovolené podľa legislatívy EÚ do pomarančovej šťavy) [19]. Prítomnosť jablkovej alebo hruškovej šťavy v iných ovocných šťavách možno potvrdiť analýzou polyfenolových látok, ako sú florizín, arbutín, floretínxyloglukozid, floretínglukozid, izoramnetínglukozid, katechín, epikatechín a kyselina chlorogénová [10]. Floretínglukozid a floretínxyloglukozid sú typické zložky jabĺk a absentujú v hruškách. Obsah floretínglukozidu v komerčných jablkových šťavách sa pohybuje od 10,4 do 16,7  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [21]. HPLC metódou s coulometrickým detektorom možno detegovať až 1 % obsah jablkovej šťavy v hruškovej. Polyfenolový profil možno využiť napríklad na zistenie zmiešania jablkovej a hruškovej šťavy so šťavami drobného bobuľového ovocia (maliny, jahody, černice, ríbezle a pod.) na základe stanovenia florizínu v prípade zmiešania s jablkovou šťavou, alebo arbutínu, ktorý potvrdzuje prídavok hruškovej šťavy. Polymetoxylavóny sú nepolárnou podskupinou polyfenolov a možno ich podobne ako polyfenoly využiť na rozlíšenie

jednotlivých druhov ovocných štiav a identifikáciu prídavku druhotného ovocného extraktu. Tieto markery sa využívajú najmä pri autentifikácii pomarančových štiav podľa FDA (US Federal & Drug Administration) a sledujú sa najmä sinensetín, nobiletín, heptametoxyflavón, tetra-O-metylskute-lareín a tangeretín. V rámci tejto skúšky sa sledujú ešte flavonoidné glukozidy (hesperidín, narirutín a didymín) ako aj 24 karotenoidov. Zistené údaje sa spracujú multivariačnou štatistickou technikou [3]. Touto technikou možno rozlíšiť napr. zmesi pomarančových a mandarinkových štiav [18].

### **Stopové prvky ako markery autenticity**

Pri autentifikácii ovocných štiav podľa profilu stopových prvkov sa využívajú informácie o obsahu takých stopových prvkov ako sú Al, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mn, Na, P, Rb, Si a Zn. Zistením profilu stopových prvkov sa získajú podklady najmä o geografickom pôvode vzoriek [3]. Je známe, že obsah stopových prvkov v ovocných nápojoch odzrkadľuje minerálne zloženie pôdy, v ktorej rastú plodiny. Pôdno-rastlinný systém je vysoko špecifický na rôzne elementy, rastlinné druhy a enviromentálne podmienky. Rozborom a porovnaním pomarančových štiav, napr. z Floridy a Brazílie, na základe obsahu stopových prvkov Ba, B, Ga, Mn, Rb a Zn sa zistili štatisticky významné rozdiely [22].

Posudzovanie autenticity ovocných štiav podľa obsahu makroelementov a mikroelementov je veľmi problematické, pretože na obsah týchto zložiek v prevažnej väčšine vplýva aj technologický proces výroby ovocných štiav a pridávanie potravinárskych aditív alebo technologických pomocných látok. Ak boli použité technologické operácie výroby, ako napríklad membránové, iónomeničové, niektoré enzýmové procesy a pod., dochádza k výraznému skresleniu profilu stopových prvkov. Netypické obsahy Ca, K, Mg veľmi často naznačujú, že boli použité niektoré uvedené technológie [11].

### **Detekcia autenticity podľa arómy a chuťových zložiek**

Autentifikácia ovocných štiav podľa profilu chuti a vône vychádza z prieskumu a stanovenia najmä prchavých látok, ktoré sú typické pre každú potravinu. Pre správne zhodnotenie a interpretovanie výsledkov charakterizácie chuťových a vonných látok je potrebné poznať riadiace mechanizmy biosyntézy a akumulácie vonných a chuťových látok v rastlinách, druh, pôvod, klimatické podmienky a zrelosť surovín, ako aj tvorbu „sekundár-

nych“ aromatických zlúčenín a jej dôležitosť pre kompozíciu arómy v technologicky opracovaných produktoch [23]. Existuje mnoho syntetických aróm, ktorých vôňa sa podobá prirodzenej, ale v skutočnosti s ňou nemajú nič spoločné, napr.  $\gamma$ -nonalaktón vykazuje typickú arómu kokosového orecha, ale nie je prirodzenou zložkou tejto arómy, podobne  $\gamma$ -undekalaktón so svojou broskyňovou arómou [23]. Je zaujímavé, že podľa americkej legislatívy sa tieto aromatické látky považujú za syntetické, kým podľa európskej legislatívy sú považované za prírodne identické. Podobne sa v prírode nevyskytujú ani 3-arylglycidové estery, tzv. jahodové aldehydy, ktoré všetky legislatívne systémy klasifikujú ako umelé. Potvrdenie prírodnej identity arómy vychádza zo stanovenia relatívnych koncentrácií aromatických látok a koncentračných pomerov pravých a falšovaných produktov. Na rozlíšenie prírodných, syntetických a prírodne identických aromatických a ochucujúcich látok sa používajú chromatografické metódy, ktoré môžu rozlišovať aj optické a priestorové izoméry, napr. chirálne aromatické zložky v stopových množstvách. Tropické ovocie obsahuje pomerne široké spektrum chirálnych aromatických látok, ako sú sekundárne alkoholy a ich estery, 3- a 5-hydroxy-, alebo acetoxyestery organických kyselín,  $\gamma$ - a  $\delta$ -laktóny a pod. [13].

Pre jablčnú šťavu sa ako charakteristické autentické aromatické zložky uvádzajú estery kyseliny *trans*-2-okténovej ( $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ), *cis*-decénovej ( $230 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) a *cis,trans*-2,4-dekadiénovej ( $280 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) [50]. Obsah týchto látok výrazne vzrastá skladovaním čerstvo pripravenej šťavy, napríklad po 24 h až na štvornásobok.

Prítomnosť diacetylu signalizuje parciálne sfermentovanie ovocných štiav baktériami tvoriacimi kyseliny. Diacetyl v koncentrácii nad  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  spôsobuje vôňu po kyslomliečnych výrobkoch. Acetylmetylkarbinol je tiež fermentačný produkt, ale bez zápachu. Furfural vzniká v dôsledku degradácie askorbovej kyseliny a nárast jeho koncentrácie je v úzkej korelácii so vznikom nežiaducich vonných látok v ovocných šťavách, ktoré sa skladujú nevhodne pri vyšších teplotách (nad  $27^\circ\text{C}$ ) [24]. Oxidačno-degradačným produktom kyseliny askorbovej je aj kyselina diketogulónová.

### **Autentifikácia ovocných štiav podľa farebného profilu**

Pri autentifikácii ovocných štiav podľa obsahu farbív sa uplatňujú najmä karotenoidy v citrusovej, paradajkovej a mrkvovej šťave a antokyaníny v červenom a „čiernom“ ovocí.

Ako už bolo spomenuté, analýza karotenoidov v pomarančovej šťave poskytuje informácie o prídavku druhotného extraktu do pôvodnej šťavy, ak

sa na maskovanie použili syntetické karotenoidy. Komplexná analýza karotenoidov chromatografickými metódami však poskytuje tiež bohatú databázu o autenticite výrobku. V pomarančovej šťave sa nachádza asi 40 až 50 druhov karotenoidov, treba však venovať pozornosť citlivosti týchto farbív na oxidáciu, či už normálnu alebo fotochemickú [3]. Na základe analýzy karotenoidov, ich zastúpenia a pomeru, je možné rozlíšenie rôznych druhov citrusových štiav navzájom, napr. pomarančovej od mandarinkovej, alebo v zmesiach, resp. falšovanie citrusových štiav inými druhmi [25,26]. Pred niekoľkými rokmi sa pomerne často do pomarančovej šťavy pridávali farbivá kurkumín (rizómy *Curcuma longa*) alebo annato (extrakt semien stromu *Bixa orellana*) na zvýraznenie žltej farby.

Antokyaníny ponúkajú najmä možnosti detegovať prídavky ovocných štiav do iných štiav. Keďže tieto farbivá sa nachádzajú iba v červenom a „čiernom“ ovocí, možno podľa svojich charakteristických pigmentov identifikovať vzájomné zmiešanie štiav týchto druhov ovocia. V prírode sa nachádza až vyše 300 rôznych antokyánových pigmentov. Antokyaníny sú reaktívne zlúčeniny, ktoré podliehajú polymerizácii a degradácii počas spracovania a skladovania [27]. Pri enzýmovom spracovaní ovocných štiav za účelom degradácie pektínu dochádza k výraznému poklesu obsahu antokyánov, v priemere až o 35 %, podobne po filtrácii a pri vyšších teplotách pasterizácie (10 min, 90 °C) až o 50 % [26]. Prídavok štiav z bazy čiernej, ktorá má charakteristické intenzívne sfarbenie, na prifarbenie iných štiav, kompótov, džemov a pod., sa dá ľahko zistiť podľa charakterických antokyanínov bazy. Jahody majú tiež charakteristický antokyán - pelargonidín, ktorý je však veľmi labilný. Červené hrozno obsahuje malvidínové pigmenty, extrakty zo šupiek vylisovaného hrozna sa však zatiaľ komerčne v širšom rozsahu nezískavajú. Prídavok syntetických červených farbív (napr. Ponceau 4R) do štiav je ľahko zistiteľný klasickými analytickými metódami [3].

### **Imunoanalytické metódy autentifikácie ovocných štiav**

Na autentifikáciu ovocných štiav boli aplikované aj imunoanalytické metódy. Pre účely autentifikácie pomarančovej šťavy boli izolované špecifické proteíny zo šupky a šťavy plodu a pripravené polyklonálne protilátky na tieto antigény v myšiach. Využitím týchto protilátok je možné zisťovať priamy obsah pomarančovej šťavy v ovocných šťavách a prídavky extraktov pomarančových šupiek do pomarančovej šťavy [25,28].

### Kritéria autenticity pre jednotlivé druhy ovocných štiav

Na určenie a zhodnotenie ovocných štiav z hľadiska autenticity sú potrebné poznatky z dlhoročného sledovania prirodzeného zloženia pôvodných štiav a poznať závislosti týchto údajov od druhu a pôvodu, klimatických podmienok, roku výroby a zmien zloženia počas skladovania. Všetky tieto ukazovatele si vynucujú určité tolerancie, ktoré sa musia premietnuť do konečných ukazovateľov autenticity produkcie. Prvé štandardy pre ovocné šťavy boli v Európe vypracované v Nemecku r. 1977, boli niekoľkokrát novelizované a sú známe ako RSK-hodnoty (Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen) [29]. RSK-kritériá pre jednotlivé komodity sa tu uvádzajú vo forme štandardných hodnôt, rozsahu, priemerných hodnôt a uvádza sa aj komentár k týmto hodnotám. Priemerné hodnoty nie sú aritmetickými priemerami, ale sú to hodnoty s najväčšou frekvenciou výskytu najmä podľa objemov produkcie. RSK-hodnoty týkajúce sa senzorickej analýzy boli vydané medzinárodnou úniou IFJU (International Fruit Juice Union), No. 25, 1964 [29]. Pre pomarančovú šťavu, ktorej produkcia a spotreba sa stále zvyšuje, sú RSK-hodnoty uvedené v tab. 1 a pre niektoré ďalšie ovocné šťavy v tab. 2 [29,30].

Uvedené ukazovatele systému RSK poskytujú v maximálnej miere spoľahlivé kritériá pre účely autentifikácie ovocných štiav aj pre ostatné komodity. Iné systémy (Austrália, Holandsko) majú užší okruh ukazovateľov, ktoré vyžadujú relatívne jednoduchšie analytické procedúry [31,32]. Vzorka sa tu nepovažuje za autentickú, ak už v jednom alebo v dvoch ukazovateľoch je odchýlka od normy väčšia ako 25 %, alebo pri troch ukazovateľoch väčšia ako 10 %. Odchýlka nie je povolená pri hodnotách Brix, pri hodnote pomeru glukóza/fruktóza a pri hodnote pomeru kyseliny citrónovej a izocitrónovej. V podobnom rozsahu sú vymodelované kritériá autenticity aj napr. v Španielsku, alebo Izraeli [33,34]. Kritériá FAO [35] sú v požiadavkách na autenticitu ovocných štiav pomerne benevolentné. Podľa Codex Alimentarius môže napr. pomarančová šťava obsahovať aj prídavok mandarinkovej šťavy do 10 %, šťava sa môže zakonzentrovat a potom opäť zriediť na úroveň pôvodnej šťavy. Podľa našich predpisov (STN) [36] sú ukazovatele kvality v prípade ovocných štiav nepostačujúce, lebo vychádzajú iba z 5 parametrov (refraktometrická sušina, popol, titrovateľné kyseliny, prchavé kyseliny a etanol), ktoré, ako to vyplýva aj z predchádzajúceho metodologického prehľadu, sú ako autentifikačné kritériá irelevantné. Zákon o potravinách [37], ktorý definuje falšovanie potravín a udeľuje aj sankcie za porušovanie povinností výrobcov v tejto oblasti, rieši požiadavky na autentickosť a nefalšovanosť potravín v Potravinovom kódexe SR [38], ktorého jednotlivé kapitoly sa v súčasnosti pripravujú.

TABUĽKA 1. RSK-hodnoty pomarančovej šťavy.

TABLE 1. RSK values for orange juice.

Ukazovateľ <sup>1</sup>	Štandardná hodnota <sup>2</sup>	Rozsah <sup>3</sup>	Priemer <sup>4</sup>	Code of Practise [39]
Pomer izotopov $\delta^{13}\text{C}$ zo sacharidov <sup>5</sup> [‰]				27–24
Relatívna hustota <sup>6</sup> 20°/20°C	min. 1,045	1,045–1,055	1,046	1,040
°Brix [°B]	min. 11,18	11,18–13,54	11,41	priem. 11,2
Celkové rozpustné látky <sup>7</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	min. 116,8	116,8–142,9	119,4	
Titrovateľné kyseliny (pH 7) <sup>8a</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	min. 8	8–12	9,5	90–240 mmol do pH 8,1
Celková kyselina sírová <sup>9</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 10			
Etanol <sup>10</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	max. 3			max. 3
Prchavé kyseliny <sup>11b</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	max. 0,4			max. 0,4
Kyselina L-jablčná <sup>12</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	max. 2,5	1,1–2,9	1,7	0,8–3
Kyselina citrónová <sup>13</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	min. 8	7,6–11,5	9,4	6,3–17
Kyselina izocitrónová <sup>14</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	min. 70	65–130	90	65–200
Pomer kyselina citrónová/izocitrónová <sup>15</sup>	max. 130	80–130	105	max. 130
Kyselina mliečna <sup>16</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]				max. 0,5
Kyselina vínna <sup>17</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]		nd		
Glukóza <sup>18</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	min. 22	20	28	20–50
Fruktóza <sup>19</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	min. 24	22	30	20–50
Pomer glukóza/fruktóza <sup>20</sup>	max. 1	0,85–1	0,92	max. 1
Sacharóza <sup>21</sup> [g.l <sup>-1</sup> ] [% celkových sacharidov <sup>22</sup> ]	max. 45 max. 50	47	33	10–50
Extrakt neredukujúci (bez cukrov) <sup>23</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	min. 26	24–37	28	24–40
Popol <sup>24</sup> [g.l <sup>-1</sup> ]	min. 3,5	2,9–4,8	4	2,8–5
Flavonoidné glykozidy <sup>25</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 1000
Hydroxymetylfurfural <sup>26</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 20
Číslo alkality <sup>27</sup>	min. 11	10,5–14	12,5	
K [mg.l <sup>-1</sup> ]	min. 1700	1400–2300	1900	1300–2500
Na [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 30			max. 30
Mg [mg.l <sup>-1</sup> ]	min. 90	70–150	100	70–160
Ca [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 110	60–120	80	60–150
Cl [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 60			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 10			max. 10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	min. 400	350–600	460	115–210 <sup>e</sup>
As [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 0,1
Pb [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 0,2
Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 5
Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 5
Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 5
Sn [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 1
Hg [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 0,01
Cd [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 0,02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 150			
Formolové číslo <sup>28</sup> 0,1 NaOH/100 ml	min. 18	15–26	20	
Upravené formolové číslo <sup>29</sup>	min. 90 % f. č.			



Ukazovateľ	Štandardná hodnota	Rozsah	Priemer	Code of Practise [39]
Kyselina L-askorbová <sup>30</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	min. 200		350	priem. 200
Prolín <sup>31</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ] [mmol.l <sup>-1</sup> ]	min. 575	450–1300 3,9–11,3	800 7	450–2090 mg.l <sup>-1</sup>
Hesperidín <sup>32</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 1000	500–1000	800	
Anhydrid kys. galakturónovej <sup>33</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 500		300	
Kyselina asparágová <sup>34</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		1,7–3	2,1	200–400 mg.l <sup>-1</sup>
Treonín <sup>35</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,1–0,3	0,16	10–50 mg.l <sup>-1</sup>
Serín <sup>36</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		1–1,8	1,3	105–210 mg.l <sup>-1</sup>
Asparagín <sup>37</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		1,7–4,5	3	225–660 mg.l <sup>-1</sup>
Kyselina glutámová <sup>38</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,5–1,1	0,8	75–205 mg.l <sup>-1</sup>
Glutamín <sup>39</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		nd–0,5		max. 75 mg.l <sup>-1</sup>
Glycín <sup>40</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,15–0,3	0,2	10–25 mg.l <sup>-1</sup>
Alanín <sup>41</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,7–1,5	1,1	60–105 mg.l <sup>-1</sup>
Valín <sup>42</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,07–0,23	0,15	10–30 mg.l <sup>-1</sup>
Metionín <sup>43</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		stopy–0,03		max. 5 mg.l <sup>-1</sup>
Izoleucín <sup>44</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,025–0,065	0,045	3–15 mg.l <sup>-1</sup>
Leucín <sup>45</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,02–0,06	0,04	3–15 mg.l <sup>-1</sup>
Tyrozín <sup>46</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,025–0,1	0,05	5–20 mg.l <sup>-1</sup>
Fenylalanín <sup>47</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,08–0,3	0,18	15–55 mg.l <sup>-1</sup>
Kyselina $\gamma$ -aminomaslová <sup>48</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		1,7–3,5	2,3	180–500 mg.l <sup>-1</sup>
Ornitín <sup>49</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,025–0,1	0,06	3–20 mg.l <sup>-1</sup>
Lyzín <sup>50</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,15–0,4	0,2	20–65 mg.l <sup>-1</sup>
Histidín <sup>51</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		0,03–0,12	0,07	5–25 mg.l <sup>-1</sup>
Arginín <sup>52</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]		2,5–6	4	400–1000 mg.l <sup>-1</sup>
Amoniak <sup>53</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]	max. 1,5			max. 25,5 mg.l <sup>-1</sup>
Etanolamín <sup>54</sup> [mmol.l <sup>-1</sup> ]	max. 0,6			max. 36,6 mg.l <sup>-1</sup>
Celkové karotenoidy <sup>55d</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 15			
$\beta$ -karotén <sup>56</sup> [% celk. karotenoidov <sup>57</sup> ]	max. 5			max. 5
Estery karoténu (xantofylestery) <sup>58</sup> [% celk. karotenoidov]	max. 15			max. 15
Celkové pektíny <sup>59</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 700
Pektíny rozpustné vo vode <sup>60</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]				max. 500
Pektíny rozpustné v oxalátoch <sup>61</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 200			
Pektíny rozpustné v alkáliach <sup>62</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	max. 300			

a - vyjadrené ako kyselina vínna, b - vyjadrené ako kyselina octová, c - vyjadrené ako P, d - vyjadrené ako  $\beta$ -karotén, nd - nedetegované.

a - expressed as tartaric acid, b - expressed as acetic acid, c - expressed as P, d - expressed as  $\beta$ -carotene, nd - not detected. 1 - parameter, 2 - standard value, 3 - range, 4 - mean, 5 - isotope ratio  $\delta^{13}\text{C}$  from saccharides, 6 - relative density, 7 - total soluble solids, 8 - titratable acids, 9 - total sulfuric acid, 10 - ethanol, 11 - volatile acids, 12 - L-malic acid, 13 - citric acid, 14 - isocitric acid, 15 - citric/isocitric acid ratio, 16 - lactic acid, 17 - tartaric acid, 18 - glucose, 19 - fructose, 20 - glucose/fructose ratio, 21 - sucrose, 22 - % of total saccharides, 23 - non-reducing (sugar-free) extract, 24 - ash, 25 - flavonoid glycosides, 26 - hydroxymethylfurfural, 27 - alkalinity number, 28 - formol number, 29 - corrected formol number, 30 - L-ascorbic acid, 31 - proline, 32 - hesperidin, 33 - galacturonic acid anhydrid, 34 - aspartic acid, 35 - threonine, 36 - serine, 37 - asparagine, 38 - glutamic acid, 39 - glutamine, 40 - glycine, 41 - alanine, 42 - valine, 43 - methionine, 44 - isoleucine, 45 - leucine, 46 - tyrosine, 47 - phenylalanine, 48 -  $\gamma$ -aminobutyric acid, 49 - ornithine, 50 - lysine, 51 - histidine, 52 - arginine, 53 - ammonia, 54 - ethanolamine, 55 - total carotenoids, 56 -  $\beta$ -carotene, 57 - % of total carotenoids, 58 - carotenesters (xantofylesters), 59 - total pectins, 60 - water-soluble pectins, 61 - oxalate-soluble pectins, 62 - alkali-soluble pectins.

Tabuľka 2. RSK-ukazovatele kvality niektorých ovocných štiav.  
TABLE 2. RSK values for some fruit juices.

Ukazovateľ <sup>1</sup>	Jablková šťava <sup>2</sup>	Marhuľová šťava <sup>3</sup>	Šťava z čiernych rbe- zľí <sup>4</sup>	Hroznová šťava <sup>5</sup>	Grapefruitová šťava <sup>6</sup>	Hrušková šťava <sup>7</sup>	Malinová šťava <sup>8</sup>	Višňová šťava <sup>9</sup>
Relatívna hustota <sup>10</sup> 20°/20°C	1,045–1,057	1,040–1,065	1,040–1,070	1,065–1,080	1,040–1,054	1,045–1,055	1,021–1,055	1,050–1,080
pH		3,2–4				3,2–4,2		
°Brix	[°B]	11,18–14,01	9,97–17,03	15,88–19,30	9,97–13,31	11,18–13,54		12,36–19,30
Celkové rozpustné látky <sup>11</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	116,8–148,1		169,1–208,4	103,7–140,3	116,8–142,9		
Titrovateľné kyseliny <sup>12a</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	5–8,5	8–22	6–12	10–22	3,5–7	13,5–22	15–22
Celková kyselina sírová <sup>13</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	max. 10		max. 10	max. 10			max. 10
Etanol <sup>14</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	max. 3		max. 3	max. 3	max. 3		
Prchavé kyseliny <sup>15b</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	max. 0,4		max. 0,4	max. 0,4	max. 0,4		
Kyselina mliečna <sup>16</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	max. 0,5		max. 0,5	max. 0,5	max. 0,5		
Kyselina jabľoná <sup>17</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]		3,5–19	min. 3	max. 0,7		0,2–1,2	
Kyselina citrónová <sup>18</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	0,05–0,2	1,5–16	0,2–0,5	9,5–20	0,1–2	15	
Kyselina izocitrónová <sup>19</sup>	[mg.kg <sup>-1</sup> ]		70–200		140–350	max. 40	60–220	
Pomer kyselina citrónová/izocitrónová <sup>20</sup>			15–150	80–200	50–90		80–200	
Kyselina vínna <sup>21</sup>	[g.l <sup>-1</sup> ]	nd	nd	volná max. 1, celková 3,5	nd	nd	nd	nd
Glukóza <sup>22</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	18–35			18–50			
Fruktóza <sup>23</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	55–80			19–50			
Pomer glukóza/fruktóza <sup>24</sup>		0,3–0,5	1–2,9	0,6–0,85	0,9–1,03	0,2–0,4	0,6–0,93	1–1,35
Sacharóza <sup>25</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	5–30	stopy–55	1–3	nd	nd–15	10	
D-sorbitol <sup>26</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	2–7	1,5–14			9–25	nd	
Volný extrakt <sup>27c</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]	18–29	35–70		18–32	24–40	23–70	

Ukazovateľ	Jablková šťava	Marhulová šťava	Šťava z čiernych ríbezlí <sup>4</sup>	Hroznová šťava	Grapefruitová šťava	Hrušková šťava	Malinová šťava	Víšňová šťava
Popol <sup>28</sup>	[g.kg <sup>-1</sup> ]							
Alkalita/popul (číslo alkality) <sup>29</sup>								
K	1,9-3,5	4,7-9	11-14	2,2-5	2-4	2,2-3,6	3-6	
Na	11-14	11-15	11-14	11-14	11-14,5	10-14,5	11-14,5	11-14
Mg	900-1500	2100-4000		900-2200	900-1800	1050-1600	1300-2800	
Ca	max. 30	max. 50	max. 30	max. 30	max. 30	max. 30	max. 40	max. 30
Cl	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	40-70		75-150	60-100	45-95	110-230	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	30-120		100-250	60-160	35-130	110-230	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	max. 50		max. 50	10-100	max. 30	40-200	max. 40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	max. 10	max. 15	max. 15	max. 10	max. 10	max. 10	max. 15
Formolové číslo <sup>30</sup>	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	130-300		300-550	250-600	210-370	300-750	
0,1 N NaOH/100 ml		max. 150		max. 350	max. 150	max. 150	50-200	
Prolín <sup>31</sup>		2,5-10		10-30	15-30	2-7	10-50	
Flavonoidné glykozidy <sup>32d</sup>	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	max. 15	50-1000	150-1000	150-1100	30-250	25-150	
	[mg.kg <sup>-1</sup> ]				600-1500			

a - vyjadrené ako kyselina vínna, b - vyjadrené ako kyselina octová, c - nesacharidové látky rozpustné v šťave, d - vyjadrené ako naringín, nd - nedetegované.

a - expressed as tartaric acid, b - expressed as acetic acid, c - soluble sugarless matters, d - expressed as naringin, nd - not detected.

1 - parameter, 2 - apple juice, 3 - apricot juice, 4 - black currant juice, 5 - grape juice, 6 - grapefruit juice, 7 - pear juice, 8 - raspberry juice, 9 - sour cherry juice, 10 - relative density, 11 - total soluble solids, 12 - titratable acids, 13 - total sulfuric acid, 14 - ethanol, 15 - volatile acids, 16 - lactic acid, 17 - malic acid, 18 - citric acid, 19 - isocitric acid, 20 - citric/isocitric acid ratio, 21 - tartaric acid, 22 - glucose, 23 - fructose, 24 - glucose/fructose ratio, 25 - sucrose, 26 - D-sorbitol, 27 - free extract, 28 - ash, 29 - alkalinity/ash (alkalinity number), 30 - formol number, 31 - proline, 32 - flavonoid glycosides.

## Literatúra

1. DRDÁK, M. a kol.: Základy potravinárskych technológií. Bratislava : Malé centrum, 1996. 495 s.
2. Council directive 93/77/EEC of 21 September 1993 relating to fruit juices and certain similar products. Official Journal of the European Communities, 36, 1993, L244, s. 23-31.
3. HAMMOND, D. A.: Authenticity of fruit juices, jams and preserves. In: ASHURST, P. R. - DENNIS, M. J.: Food Authentication. London; Weinheim; New York; Tokyo; Melbourne; Madras : Blackie Academic & Professional, 1996, s. 15-60.
4. PRODOLLET, J. - HISCENHUBER, C.: Application of carbohydrate chromatography to detect food adulteration. In: Proceedings of Euro Food Chem IX „Authenticity and adulteration of food - the analytical approach“, Vol. 1. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 175-192.
5. HAMMOND, D. A. - DAY, M. P. - LOW, N. H.: Detection of fruit juice adulteration by oligosaccharide fingerprinting analysis using capillary-gas chromatography. In: Proceedings of Euro Food Chem IX, „Authenticity and adulteration of food - the analytical approach“, Vol. 1. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 201-207.
6. KRUEGER, D. A.: Applications of stable isotope ratio analysis to problems of fruit juice adulteration. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 109-121.
7. SCHMIDT, H. L. - ROSMAN, A. - GENSLER, M.: Carbon isotope content and isotopic correlations between sugar and organic acids in fruit juices. In: Report on SGF-Symposium „Progress in the authenticity - assurance for fruit juices“. Parma : Schutzgemeinschaft der Fruchtsaft-Industrie e.V., 1994, s. 203-219.
8. 978.17. Corn Sirup Products in Honey. Carbon Ration Mass Spectrometric Method. Official Methods of Analysis of the AOAC. 15. vyd. Arlington : Association of AOAC, Inc., 1990, s. 1032-1033.
9. PETRUS, D. R. - ATTAWAY, J. A.: Spectral characteristics of Florida orange juice and orange pulp wash. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 68, 1985, 6, s. 1202-1206.
10. SIMPKINS, W. - HARRISON, M.: The state of the art in authenticity testing. Trends in Food Science and Technology, 6, 1995, s. 321-328.
11. HOF SOMMER, H. J.: Analytical methodologies of fruit juice adulteration detection as practised in Europe. In: NAGY, S. - WADE, R. L.: Methods to detect adulteration of fruit juice beverages. Auburndale : Agscience, Inc., 1995, s. 336-355.
12. TING, S. V. - ROUSEFF, R. L.: Detection of adulteration in citrus juices. In: TING, S. V. - ROUSEFF, R. L.: Citrus fruits and their products. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1986, s. 197-212.
13. NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988. 563 s.
14. IGLER, A. - RAUTER, W.: Capillary gas chromatography determination of synthetic DI-malic acid in products of fruit. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 203, 1996, 3, s. 283-286.
15. SUHAJ, M. a kol.: Detection of fruit juice adulteration according to anionic isotachophoretic profile. In: Proceedings of Euro Food Chem IX „Authenticity and adulteration of food - the analytical approach“, Vol. 1. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 165-171.

16. VOLDRICH, M. - CUHRA, P. - PYŠ, P.: Detection of adulteration of fruit juices - situation in CR. In: Proceedings of Euro Food Chem IX „Authenticity and adulteration of food - the analytical approach“, Vol. 2. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 483.
17. SINGHAL, R. K. - KULKARNI, P. R. - REGE, D. V.: Handbook of indices of food quality and authenticity. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 1997. 561 s.
18. ROUSEFF, R. L.: Differentiating citrus juices using flavanone glycoside concentration profiles. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 49-64.
19. OOGHE, W. - DETAVERNIER, C.: Detection of the addition of *Citrus reticula* and hybrids to *Citrus sinensis* by flavonoids. In: Proceedings of Euro Food Chem IX „Authenticity and adulteration of food - the analytical approach“, Vol. 1. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 151-158.
20. BRONNER, M. - GALENSA, R.: Detection of authenticity and adulterations of orange juices by HPLC-determination of flavonoids. In: Report on SGF-Symposium „Progress in the authenticity - assurance for fruit juices“. Parma : Schutzgemeinschaft der Fruchtsaft-Industrie e.V., 1994, s. 85-107.
21. SONTAG, G. - BERNWEISER, I.: HPLC coupled with coulometric electrode array detector. Determination of floritin glucoside in juice for detection of adulteration. Deutsche Lebensmittel Rundschau, 90, 1994, 3, s. 72-74.
22. NIKDEL, S. - NAGY, S. - ATTAWAY, J. A.: Trace metals: Defining geographical origin and detecting adulteration of orange juice. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 81-103.
23. TRESSL, L. - ENGEL, K. H. - ALBRECHT, W.: Detection of adulteration by investigation of aroma and flavour components. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 67-78.
24. TING, S. V. - ROUSEFF, R. L.: Citrus fruits and their products. Analysis and technology. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1986. 293 s.
25. FIRON, N. a kol.: An immunoassay method for estimating the orange juice content of commercial soft drinks. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 12, 1979, s. 143-146.
26. HOF SOMMER, H. J.: Determination of anthocyanins and carotenoids in fruit juices. In: Report on SGF-Symposium „Progress in the authenticity - assurance for fruit juices“. Parma : Schutzgemeinschaft der Fruchtsaft-Industrie e.V., 1994, s. 47-85.
27. WROLSTAD, R. E. a kol.: Use of anthocyanin pigment analyses for detecting adulteration in fruit juice. In: NAGY, S. - WADE, R. L.: Methods to detect adulteration of fruit juice beverages. Auburndale : Agscience, Inc., 1995, s. 260-286.
28. SASS-KISS, A. - SASS, M.: Immuno-analytical method for quality control of orange juice products. In: Proceedings of Euro Food Chem IX „Authenticity and adulteration of food - the analytical approach“, Vol. 2. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 483-491.
29. WALLRAUCH, S. - FAETHE, W.: Germany: RSK values - guidelines and tolerances for specific constituents in fruit juice. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 405-469.
30. BRAUSE, A. R.: The application of the matrix method approach to the determination of fruit juice authenticity for a variety of juices. In: NAGY, S. - WADE, R. L.: Methods to detect adulteration of fruit juice beverages. Auburndale : Agscience, Inc., 1995, s. 212-232.

31. CHANDLER, B. V.: Australia: Experiences in authentication of fruit juices - technological changes and adulteration control. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 471-494.
32. DUKE, F.: The Netherlands: Criteria for authentication of fruit juices. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 497-512.
33. NAVARRO, J. L. - IZQUIERDO, L.: Spain: Authentication of orange juice. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 563.
34. COHEN, E.: Israel: Evaluation of fruit juice authenticity. In: NAGY, S. - ATTAWAY, J. A. - RHODES, M. E.: Adulteration of fruit juice beverages. New York; Basel : Marcel Dekker, Inc., 1988, s. 515-527.
35. Manuals of food quality control. 8. Food analysis: quality, adulteration, and tests of identity. FAO Food and Nutrition Paper 14/8. Rome : FAO UN, 1986. 326 s.
36. STN 56 8540. Ovocné šťavy. 1990.
37. Zákon č. 152/1995 NR SR z 27.6.1995 o potravinách. Zbierka zákonov, 1995, čiastka 5, s. 1482-1490.
38. Výnos MP SR a MZ SR č. 981/1996 - 100 z 20.5.1996, ktorým sa vydáva prvá časť a prvá, druhá a tretia hlava druhej časti Potravinového kódexu Slovenskej republiky. Vestník MZ SR z 15.7.1996, roč. 44, čiastka 9-13, s. 56-141.
39. Code of Practice, 6.1. Referenz-Richtlinie für Orangensaft. Flüssiges Obst, 63, 1996, 9, s. 490-494.

Do redakcie došlo 23.7.1999.

#### **Methods to detect food adulteration and authentication. 1. Fruit juices**

SUHAJ, M. - KOVÁČ, M.: Bull. potrav. Výsk., 38, 1999, p. 203-222.

SUMMARY. Methods of fruit juices quality verification are studied considering genuineness and authenticity. The EU requirements on fruit juices quality are noticed. The following problems of fruit juices authentication and adulteration detection are discussed: detection of saccharides and secondary extracts addition, authentication based on the profiles of natural isotopes, organic acids, aminoacids, nucleotides, polyphenols, trace elements, aromatic compounds, colorants or the like. Selected EU criteria of fruit juices authenticity are presented briefly.

KEYWORDS: fruit juices; authentication; identification; adulteration; quality