

Sledovanie úbytku organických kyselín v jablkách skladovaných na výrobu detskej výživy kapilárnou izotachoforézou

VIERA SOCHOROVÁ — MARGITA JURČOVÁ

Súhrn. Vhodnosť jednotlivých odrôd jabĺk na výrobu výrobkov ovocnej dojčenskej a detskej výživy závisí od ich fyzikálnochemických vlastností. Tieto sa menia počas pozberového dozrievania v závislosti od stupňa zrelosti a od spôsobu skladovania. Najvýznamnejšie sú zmeny obsahu cukrov a organických kyselín. Od ich vzájomného pomeru závisí kvalita a vhodnosť na technologické spracovanie pre výroby detskej výživy. Sledovali sa vybrané odrody jesenných a zimných jabĺk. Na stanovenie obsahu organických kyselín sa osvedčila metóda kapilárnej izotachoforézy s použitím elektrolytového systému: vodiaci elektrolyt $1 \cdot 10^{-2}$ mol. l^{-1} HCl + β -alanín (pH 3,0); zakončujúci elektrolyt $5 \cdot 10^{-3}$ mol. l^{-1} CH₃COOH + tris-hydroxymetylamínometán (pH 4,0). Metóda sa vyznačuje dobrou reprodukovateľnosťou a dostatočnou citlivosťou.

Výroba potravín určených na výživu malých detí patrí k závažným úlohám konzervárenského priemyslu. Rozšírenie sortimentu, zvýšenie nutričných a senzorických hodnôt výrobkov ovocnej dojčenskej a detskej výživy je však nemysliteľné bez kvalitných surovín a využitia najnovších poznatkov výskumu v tejto oblasti [1].

Základnou surovinou na výrobu týchto výrobkov sú jablká. Majú síce pomerne nízky obsah vitamínov, ale obsahujú dostatok minerálnych látok, ako napr. železo, fosfor, draslík, ďalej dostatok cukrov, najmä glukózy a fruktózy. Vysoký obsah pektínových látok má pre detský organizmus veľký význam vzhľadom na jeho koloidné a absorpčné schopnosti. Ďalšou prednosťou jabĺk je dostatočný obsah hrubej vlákniny, ktorá u detí významne podporuje peristaltiku čriev. Významnou zložkou jabĺk je aj kyselina jablčná, ktorá má značné antibakteriálne účinky. Obsah vitamínov v jablkách závisí od odrody, pestovateľských podmienok, času zberu a spôsobu skladovania. Chuťové vlastnosti

jablák doplňuje ich vôňa a aromatické látky. Sú to najmä estery kyselín, aldehydy a rozmanité silice [2].

Vhodnosť určitých odrôd jablák na výrobu výrobkov dojčenskej a detskej výživy sa posudzuje z niekoľkých hľadísk. Prihliada sa na to, či sú vhodné na technologické spracovanie na pretlak [3], či odroda vyhovuje nutričnými a senzorickými hodnotami, požaduje sa postupné dozrievanie, dostatočný čas skladovateľnosti úchovy a minimálna potreba chemickej ochrany počas vegetácie. Výber ovplyvňujú aj fyzikálnochemické vlastnosti jablák, ktoré sa však počas pozberového dozrievania menia v závislosti od spôsobu a času skladovania. Najvýznamnejšie sú zmeny obsahu cukrov a organických kyselín. Od ich vzájomného pomeru závisí kvalita pretlaku, a tým aj vhodnosť na výrobu detskej výživy.

Jablká sú na organické kyseliny najbohatšie v zberovej zrelosti. Ich obsah počas skladovania klesá, a to najvýznamnejšie v prvom období pozberového dozrievania.

Zberovú zrelosť jablák charakterizuje objem plodov, denný prírastok, chuť a vôňa plodov, farba semien, tvrdosť dužiny a látkové zloženie. Dobrým vodidlom je neprítomnosť škrobu.

Pre optimálnu zrelosť platia kritériá súvisiace so spôsobom spracovania. Jablká na výrobu výrobkov detskej výživy musia mať optimálny obsah kyselín 0,4—0,8 % vyjadrený ako kyselina jablčná. Pomer celkových cukrov ku kyselinám rozhoduje o chuti výrobkov. Optimálny pomer 25:1 až 28:1 bol určený na základe senzorického hodnotenia [4].

Na stanovenie skladby a koncentrácie organických kyselín sa používa elektromigračná separačná analytická metóda — kapilárna izotachoforéza [6—8], ktorá umožňuje súčasne stanoviť širokú škálu iónogénnych látok. Delenie zmesi nastáva na základe rozličnej pohyblivosti iónov v elektrickom poli. Efektívna pohyblivosť iónov závisí od mnohých faktorov, napr. od pH prostredia, viskozity, relaxačného a elektroforetického efektu, tvaru, veľkosti a náboja iónu, komplexotvorných vlastností atď. Táto rôznorodosť vplyvu na pohyblivosť umožňuje voliť najoptimálnejšie podmienky separácie. Dominantnú úlohu pritom hrá voľba systému elektrolytov, ktoré sú nositeľmi väčšiny faktorov ovplyvňujúcich delenie. Analyzované anióny vo vzorke s pohyblivosťou nižšou, ako má anión vodiaceho elektrolytu a vyššou ako anión zakončujúceho elektrolytu, rozdelia sa do tzv. zón, koncentráciou charakteristickou pre použitý elektrolytový systém, rovnakou v celej zóne. Fyzikálne vlastnosti systému na rozhraní zón sa menia skokom, čo umožňuje fyzikálnu detekciu a zistenie dĺžky zón, a tým aj kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie analytických zložiek vzorky [9—11].

Experimentálna časť

Náš výskum sa zamerával na výber odrôd jesenných a zimných jablák vhodných na výrobu výrobkov dojčenskej a detskej výživy. Z jesenných odrôd sa posudzovali odrody Fantázia a Lord Lambourne, ktoré do optimálnej zrelosti pre technologické spracovanie dozrievajú v mesiacoch október—december. Ďalej sa hodnotili zimné odrody jablák dozrievajúce od novembra do apríla až mája: Golden Delicious, Idared, Ontário a Zvonkové.

Obsah organických kyselín sa sledoval jednak ako celková kyslosť i ako kvantitatívne a kvalitatívne zastúpenie prítomných organických kyselín metódou kapilárnej izotachofórey na prístroji CS Isotachophoretic Analyser (výrobca Ústav rádioekológie a využitia jadrovej techniky, Spišská Nová Ves). Použil sa elektrolytový systém:

- vodiaci elektrolyt — $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ kyseliny chlorovodíkovej + β -alanín + + 0,2 % hydroxyetylcelulózy, pH 3,0,
- zakončujúci elektrolyt — $5 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ kyseliny octovej + tris-hydroxymetylaminometán; pH 4,0.

V analytickej kapiláre sa použil hnací prúd 40 μ A, dávkovanie vzorky sa uskutočnilo dávkovacím kohútom konštantného objemu 30 μ l.

Vzorky jablák sa pripravili homogenizáciou a vyluhovaním pri 80 °C, ako je to v návode na stanovenie celkovej acidity [12]. Po odstránení nerozpustných častíc filtráciou cez najhustejší filter sa výluh riedil redestilovanou vodou 1 : 4.

Obsah celkových cukrov sa stanovoval vždy spolu s obsahom organických kyselín.

Výsledky a diskusia

Tabuľka 1 uvádza obsahy celkových cukrov a kyseliny jablčnej v sledovaných odrodách jablák počas skladovania. Obsah celkových cukrov v jednotlivých odrodách sa líši a mení buď k nižším, buď k vyšším hodnotám.

Na organické kyseliny sú jablká najbohatšie v zberovej zrelosti. Ich obsah počas skladovania klesá, a to najvýraznejšie v prvom období pozbierového dozrievania. Na ilustráciu uvádzame izotachoforetický záznam vzorky z odrody Ontário v zberovej zrelosti (obr. 1) a po štvormesačnom skladovaní (obr. 2). Zo záznamov vidieť, že obsah kyseliny jablčnej prevláda nad obsahom ostatných prítomných organických kyselín a zmeny v obsahu počas skladovania sa zväčša týkajú iba kyseliny jablčnej.

Tabuľka 1. Porovnanie obsahu celkových cukrov a kyseliny jablčnej vo vybraných odrodách jablk počas skladovania
 Table 1. Comparison of the content of total sugars and malic acid in the selected sorts of apples during storage

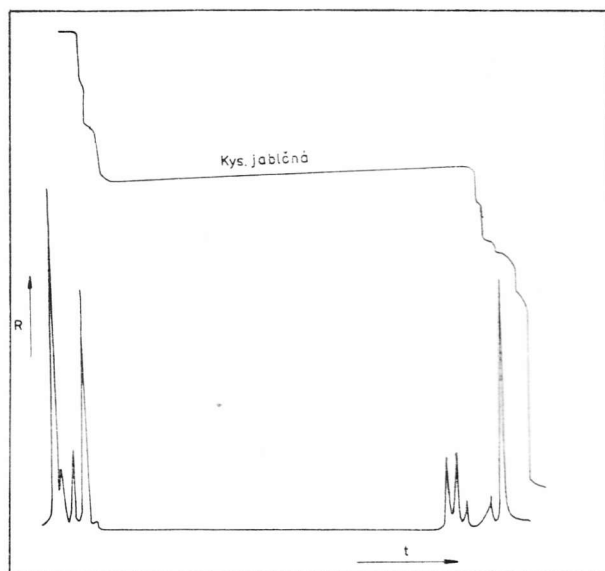
Odroda ¹	Doba skladovania ² (mesiac)	Celkové cukry ³ [%]	Redukujúce cukry ⁴ [%]	Kyslost (ako kys. jablčná) ⁵ [%]	Celkové cukry kyslost ⁶
Fantázia	0	11,88	9,39	0,42	28,3
	2	10,05	9,30	0,37	27,2
	4	10,10	9,85	0,27	37,4
Lord Lambourne	0	14,05	12,10	0,80	17,5
	2	13,60	12,20	0,72	18,9
	4	14,60	9,86	0,46	31,7
Golden Delicious	0	14,05	9,50	0,42	33,4
	2	14,55	9,75	0,37	30,3
	4	14,40	13,80	0,31	46,4
Idared	0	10,80	7,05	0,68	15,9
	2	11,10	10,80	0,63	17,6
	4	10,30	10,05	0,44	23,4
Ontário	0	11,12	7,03	0,74	15,0
	2	13,80	10,05	0,69	20,0
	4	13,70	10,12	0,50	27,4
Zvonkové	0	11,05	7,46	1,20	9,2
	2	10,70	7,84	0,94	11,4
	4	13,20	10,10	0,80	16,5

¹Sort; ²Time of storage (month); ³Total sugars; ⁴Reducing sugars; ⁵Acidity (as malic acid); ⁶Total sugars/acidity.

Tabuľka 2. Pomer celkových cukrov ku kyseline jablčnej v zberovej a optimálnej zrelosti
 Table 2. Ratio of total sugars and malic acid during their crop and optimum ripeness

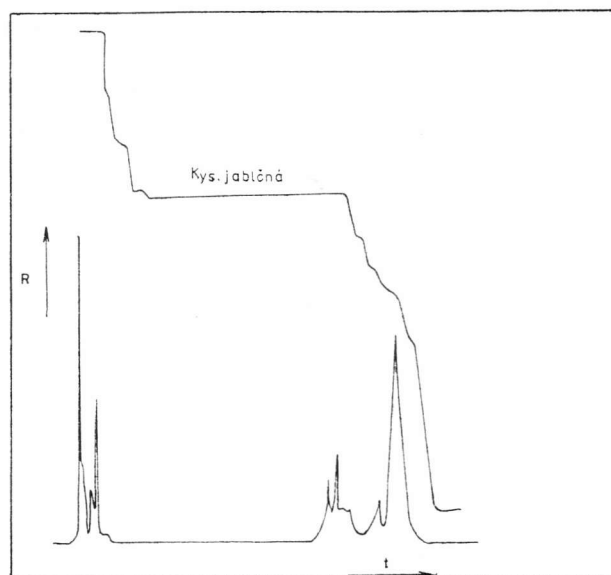
Odroda ¹	Celkové cukry Kyselina jablčná ²	
	v zberovej zrelosti ³ v optimálnej zrelosti ⁴	
Zvonkové	9,2 : 1	25 : 1
Ontário	15,0 : 1	28 : 1
Idared	15,9 : 1	29 : 1
Lord Lambourne	17,6 : 1	30 : 1
Fantázia	28,3 : 1	35 : 1
Golden Delicious	33,4 : 1	35 : 1

¹Sort; ²Total sugars/malic acid; ³During crop ripeness; ⁴In optimum ripeness.



Obr. 1. Izotachoforetický záznam organických kyselín prítomných vo vzorke jabĺk odrody Ontário v zberovej zrelosti.

Fig. 1. Isotachophoregram of the organic acids present in the sample of apples of Ontario sort in their crop ripeness.



Obr. 2. Izotachoforetický záznam organických kyselín prítomných vo vzorke jabĺk odrody Ontário po štvormesačnom skladovaní.

Fig. 2. Isotachophoregram of the organic acids present in the sample of apples of Ontario sort after four-month storing.

Najvýraznejší pokles sa zaznamenal pri odrode najbohatšej na kyseliny — Zvonkové — až 30 %, avšak pri odrode najchudobnejšej na kyseliny — Golden Delicious — je i pokles najnižší (16 %).

Pomer celkových cukrov ku kyselinám je pre každú odrodu iný. V tabuľke 2 sa porovnávajú tieto pomery v zberovej a optimálnej zrelosti.

Z oboch uvádzaných tabuliek vyplýva, že odroda jablák Zvonkové nedosiahla optimálnu zrelosť ani po štvormesačnom skladovaní, kým odroda Golden Delicious túto zrelosť dosiahla už po dvoch týždňoch skladovania a po 4 mesiacoch skladovania boli jablká už prezreté.

Jedným z najvhodnejších parametrov určujúcich optimálnu zrelosť pre technologické spracovanie jablák na pretlaky na výrobu výrobkov dojčenskej a detskej výživy je obsah organických kyselín. Z výskumu je zrejmé, že odrody s vysokým obsahom kyselín (Zvonkové a Ontário) sa môžu spracovať v mesiacoch marec—máj, ale odrody Fantázia a Golden Delicious s vysokým obsahom cukrov sa musia spracovať najneskôr do decembra. Analytická metóda, ktorá sa použila na stanovenie obsahu organických kyselín — kapilárna izotachoforéza — je na tieto účely osobitne vhodná kvôli nenáročnosti úpravy vzorky, rýchlosti, dobrej reprodukovateľnosti a dostatočnej citlivosti.

Literatúra

1. HRUDKOVÁ, A. a kol.: Sortiment a technologie dětské výživy. Praha, ČAZ — VÚPP 1973.
2. ŠIDOVÁ, E.: Podpníky jadrovín a ich vplyv na neštepené kultivary. Čiastková záverečná správa. Bojnice, Výskumný ústav ovocných a okrasných drevín 1979.
3. GURTOVOJ, N. V.: Konzerv. i ovošesuš. prom., 1978, č. 4, s. 3740.
4. RETHMERS, A. G.: Food Technol., 33, 1979, č. 9, s. 40.
5. RADĚJ, Z. — ESZENYIOVÁ, A. — RAJNOHOVÁ, H.: Výskum výroby zmesi citranu a izocitranu sodného z n-alkánov. Priebežná správa. Bratislava, VÚRUP 1981.
6. FARKAŠ, J. — KOVÁČ, M. — POLONSKÝ, J.: Bull. potrav. Výskumu, 21 (1), 1982, č. 4, s. 25.
7. PRŮŠA, K. — SMEJKAL, O.: Kvasný Prům., 29, 1983, č. 1, s. 7.
8. Shimadzu Seisakusho, Ltd., Kyoto, Japan: Application Data No. 1. Capillary Type Isotachophoretic Analyser.
9. EVERAERTS, F. M. — BECKERS, J. L. — VERHEGGEN, Th. P. E. M.: Isotachophoresis. Amsterdam—Oxford—New York, Elsevier 1976.
10. KANIANSKY, D.: Základný kurz izotachoforézy. Príručka pre používateľov izotachoforetického analyzátora „CS Isotachophoretic Analyser“. Spišská Nová Ves, Ústav rádioekológie a využitia jadrovej techniky VVZ PJT 1984.
11. ZELENSKÝ, I.: Základný kurz izotachoforézy. Separácia aniónov. Príručka pre používateľov izotachoforetického analyzátora „CS Isotachophoretic Analyser“. Spišská Nová Ves, Ústav rádioekológie a využitia jadrovej techniky VVZ PJT 1984.
12. PRÍBELA, A.: Analýza prírodných látok v požívatinách. Bratislava, Alfa 1978.

Исследование изменения органических кислот в яблоках, хранимых для изготовления детского питания, методом капиллярного изотахофореза

Резюме

Пригодность отдельных сортов яблок для производства плодоягодных продуктов детского питания зависит от их физико-химических свойств. Последние колеблются в течение послеуборочного созревания в зависимости от степени спелости и от способа хранения. Самыми важными являются изменения содержания сахаров и органических кислот. От их взаимного отношения зависит качество и пригодность для технологической переработки в продукты детского питания. В течение исследования изучались выбранные сорта осенних и зимних яблок. Для определения содержания органических кислот оказался пригодным метод капиллярного изотахофореза с применением системы электролитов: ведущий электролит $1 \cdot 10^{-2}$ мол. л⁻¹ хлористоводородная кислота + бета-аланин (рН 3,0), оканчивающий электролит $5 \cdot 10^{-3}$ мол. л⁻¹ CH₃COOH + трис-гидроксиметиламинометан (рН 4,0). Метод отличается хорошей воспроизводимостью и достаточной чувствительностью.

Observation of the organic acid decrease in apples stored for the production of infant fruit food by capillary isotachophoresis

Summary

Suitability of particular apple varieties for infant and baby foods on the fruit basis depends on their physico-chemical properties, which change during post-harvest ripening in relation to the grade of ripeness and technology of storing. The most significant changes are in the content of sugar and organic acids. The quality and suitability of fruits for technologic treatment depends on their ratio. In this respect we have investigated varieties of autumn and winter apples. The method of capillary isotachophoresis using the electrolyte system: leading electrolyte 1×10^{-2} mol/mol HCl + β -alanine (pH 3.0), terminating electrolyte 5×10^{-3} mol/l CH₃COOH + tris-hydroxymethylaminomethane (pH 4.0) has proved successful in the determination of organic acid content. It has good reproducibility and sufficient sensitivity.