

Aminokyselinové zloženie ako charakteristika akosti citrusových nealkoholických nápojov

MILAN KOVÁČ – TERÉZIA ŠINKOVÁ – MÁRIA IKRÉNYIOVÁ

Súhrn. Stanovenie aminokyselín v náhodne vybraných vzorkách citrusového ovocia a citrusových nealkoholických nápojov ukázalo, že metóda je vhodná na charakterizovanie kvality výrobkov a použitých surovín. Priemerný obsah aminokyselín v analyzovaných čerstvých citrusových extraktoch bol 6,6 až 9,7 mmol.l⁻¹. Relatívne zastúpenie jednotlivých aminokyselín bolo pre daný druh ovocia pomerne stabilné, pričom hlavný podiel v zmesi tvorili kyselina asparágová, serín, kyselina glutámová, prolín, alanín, fenylalanín a arginín. Podiel aminokyselín vo výrobkoch sa značne líšil, z čoho možno usúdiť, že na ich výrobu sa použili odlišné množstvá prirodzených extraktov. Profilácia aminokyselín by mohla byť objektívnejším ukazovateľom kvality citrusových nealkoholických nápojov ako doteraz používané stanovenie popola.

S rastom výroby citrusových nealkoholických nápojov a koncentrátov vystúpil v západných štátoch do popredia záujmu problém falšovania týchto výrobkov ekonomicky výhodnejšími zložkami. Na základe platných potravinárskych zákonov sa tomuto problému venujú výrobcovia a kontrolné orgány už viac ako 20 rokov. Na zistenie prirodzeného ovocného obsahu v nápojových výrobkoch sa dnes volí stanovovanie látok, o ktorých sa predpokladá, že sa do výrobkov nedostanú s inými (povolenými) prísadami. V súčasnosti sa uvažuje o povinnom zavedení hodnotenia citrusových a ďalších ovocných nápojov a koncentrátov na základe aminokyselinového zloženia v rámci EHS [1].

Prvé práce zaoberajúce sa touto problematikou sa orientovali na detekciu kyseliny citrónovej. Zistilo sa, že jej prirodzený obsah možno predvídať podľa celkového obsahu aminokyselín, kyseliny jablčnej a fenolových látok. Citlivosť detekcie je limitovaná koncentráciou šťavy, preto vzorky pred analýzou treba rozlične rekonštituovať [2].

Pri najjednoduchšom falšovaní výrobkov riedením vodou sa zníži sušina výrobkov, čo sa dá kompenzovať prídavkom sacharidov. Nižší obsah prirod-

Ing. Milan Kováč, CSc., Ing. Terézia Šinková, CSc., Mária Ikrényiová, Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

ných kyselín možno prekryť kyselinou citrónovou, ale iba čiastočne. Zistilo sa, že napríklad pomarančová šťava obsahuje okrem kyseliny citrónovej aj malé množstvo kyseliny *D*-izocitrónovej a porušenie ich prirodzeného pomeru (ca 200:1) poukazuje na falšovanie. Prídavok kyseliny *D*-izocitrónovej je obmedzený jej vysokou cenou [3].

Riedením vodou sa vo výrobkoch zníži obsah minerálnych látok, resp. popola, čo možno kompenzovať prídavkom citrátu sodného, fosforečnanu sodného, prípadne iných solí, čím sa však zmení prirodzený vzájomný pomer draslíka a sodíka [4].

Prídavkom vody k citrusovej šťave sa zmenia pomery vzhľadom na dusík. Rýchlu informáciu o celkovom obsahu voľných aminokyselín poskytne formolová titrácia; jej výsledok je však skreslený, ak sa pridala do výrobku amónna soľ. Falšovanie sa robí aj prídavkom niektorých lacných aminokyselín, prípadne bielkovinových hydrolyzátov. Pri analýze aminokyselín je falšovanie štiav preukazné [5].

Charakteristické aminokyselinové zloženie jednotlivých druhov ovocia bolo podnetom na to, že sa táto analýza navrhla ako podklad na výpočet podielu extraktu z jednotlivých druhov ovocia vo výrobku [6].

Cieľom našej práce bolo predbežne overiť možnosť objektívnejšieho posúdenia kvality citrusových nealkoholických nápojov, ktoré sa u nás v súčasnosti vykonáva na základe stanovenia popola. Stanovenie je zdĺhavé a z uvedených poznatkov je zrejmé, že jeho výsledok neposkytuje spoľahlivú informáciu o zložení výrobku.

Experimentálna časť

V súlade s cieľom práce sa na stanovenie voľných aminokyselín použili náhodne vybrané vzorky z obchodnej siete:

a) pomaranče, citróny, grapefruity;

b) výrobky: TAORO (Kuba), TRAP (Fínsko), grapefruitový nápoj ZEUS ON 56 7890 vyrobený v závode Prievidza, pomarančový nápoj ZEUS ON 56 7890 vyrobený v závode Nové Mesto nad Váhom, Pomarančový džus ON 56 8542 vyrobený v závode Sabinov, SALI grapefruit ON 56 7986 (nealkoholický nápoj v prášku) vyrobený v závode Prievidza, SALI pomaranč ON 56 7986 (nealkoholický nápoj v prášku) vyrobený v závode Prievidza.

Ovocie a výrobky boli odobraté v takom množstve, aby sa dali pripraviť pomerne homogénne vzorky, z ktorých sa paralelne pripravilo a analyzovalo

vždy po 5 vzoriek. Nakúpené ovocie nemalo k výrobkom priamy vzťah, nebolo možné zistiť provenienciu ovocia, ani o aké odrody ide.

Z ovocia sa vylišovali extrakty, kvapalné vzorky sa spracovali priamo, práškové výrobky sa riedili v pomere odporúčanom na konzumáciu. Na analýzu sa odobralo 25 ml vzorky, ktorá sa vyčírila prídavkom 10 ml zásaditého octanu olovnatého, pripraveného podľa Príbehu [7]. Alikvótny podiel vyčírenej vzorky sa naniesol na kolónku Dowexu H^+ a po premytí deionizovanou vodou sa aminokyseliny z kolónky vytesnili 12 % amoniakom. Po trojnásobnom odparení takmer do sucha (vždy s prídavkom deionizovanej vody) sa eluát preniesol a doplnil tlmivým roztokom s pH 2,2 na objem 10 ml. Takto pripravená vzorka sa analyzovala na automatickom analyzátore aminokyselín AAA 339 (Mikrotechna, Praha).

Výsledky a diskusia

V tabuľke 1 je uvedený obsah aminokyselín v analyzovaných citrusových extraktoch. Priemerný súhrnný obsah aminokyselín bol približne 6,6 až 9,7 $mmol.l^{-1}$. Relatívne zastúpenie jednotlivých aminokyselín bolo pre daný druh ovocia pomerne stabilné, čo je v súlade s výsledkami iných autorov [6]. Rovnako v súlade s nimi je aj zistenie, že zaujímavými aminokyselinami z tohto hľadiska sú kyselina asparágová, serín, kyselina glutámová, prolín, alanín, fenyľalanín a arginín [8]. Relatívny obsah týchto aminokyselín v zmesi bol asi 80 až 90 %. Napriek variabilite spôsobenej lokalitou pôvodu, sezónou, odrodou a ďalšími vplyvmi sa tieto aminokyseliny považujú za kritérium na potvrdenie autenticity citrónovej, grapefruitovej, pomarančovej a jablkovej šťavy [8]. Predpokladá sa, že spracovaním do výrobkov sa vzájomný pomer aminokyselín zachováva.

Teoreticky je možné, že ohrevom a nasledujúcim uskladnením sa zmení pomer aminokyselín ich účasťou na Maillardových reakciách. Pokusne sme zahrievali citrónovú šťavu a pomarančovú šťavu 1 a 2 hodiny pri 80 °C. Pri týchto podmienkach sa obsah aminokyselín prakticky nemenil.

Obsah aminokyselín v analyzovaných citrusových nealkoholických nápojoch je v tabuľke 2. V paralelne analyzovaných komerčných výrobkoch boli výsledky rozptýlené iba v rámci chyby metódy, preto sú výsledky uvedené len ako priemerné hodnoty vždy z 5 analyzovaných vzoriek. V práškových výrobkoch SALI sa okrem stôp histidínu prítomnosť aminokyselín nezistila, preto ich v tabuľke neuvádzame.

Relatívne zastúpenie jednotlivých aminokyselín v ovocí a porovnanie so

Tabuľka 1. Aminokyselinové zloženie citrusových plodov
Table 1. Amino-acids composition of citrus fruits

Amino-kyseliny ¹	Pomaranče ² [mmol.l ⁻¹]	Grapefruity ³ [mmol.l ⁻¹]	Citróny ⁴ [mmol.l ⁻¹]
Asp	1,05–1,50	2,03–2,18	1,12–1,72
Thr	0 –0,03	0,02–0,03	0,05–0,06
Ser	0,28–1,52	0,66–0,76	1,81–2,09
Glu	0,54–0,68	0,41–0,54	0,82–1,15
Pro	0,28–1,04	0,25–0,26	1,65–1,82
Gly	0,01–0,02	0,02–0,03	0,06–0,06
Ala	0,01–0,03	0,04–0,06	0,67–0,83
Val	–	0,01–0,01	0,02–0,12
Met	0 –0,01	0,01–0,01	–
Ile	0 –0,01	0,02–0,02	0,04–0,04
Leu	–	0,01–0,01	0,02–0,02
Tyr	0,02–0,22	0,08–0,11	0,11–0,16
Phe	0,15–0,86	2,04–2,12	0,60–0,60
His	0,09–0,92	0,09–0,20	0,04–0,06
Lys	0,21–0,22	0,11–0,22	0,03–0,03
Arg	4,36–4,76	2,05–2,37	0,19–0,19
Σ	6,59 – 9,68	7,93 – 8,85	7,41 – 8,77

¹Amino-acids; ²Oranges; ³Grape-fruits; ⁴Lemons.

zastúpením vo výrobkoch ukázalo, že na výrobu sa použili deklarované suroviny. (Toto tvrdenie možno vzťahovať iba na vzorky, kde je dostatočné zastúpenie aminokyselín, teda nemožno to jednoznačne konštatovať o Pomarančovom džúse.)

Napriek tomu, že analyzované plody a výrobky nemožno jednoznačne porovnávať, vidno, že podiel prírodných extraktov v jednotlivých výrobkoch sa značne líši. V nadväznosti na súčasné poznatky o aminokyselinovom zložení citrusových plodov a výrobkov možno orientačne určiť približný podiel prírodných extraktov v nápojoch. Z výsledkov našich analýz vyplýva, že v kubánskom nápoji TAORO je tento podiel asi 65 %, vo fínskom nápoji TRAP asi 35 %, v tuzemských nápojoch ZEUS asi 3 % a v Pomarančovom džúse asi 0,2 %. Presný podiel prírodných extraktov by bolo možné vyhodnotiť iba rovnakou analýzou konkrétne použitých surovín pri výrobe.

Predložené výsledky dokazujú, že podobne ako v iných štátoch, kde už špecifikovali aminokyselinové zloženie vyrábaných citrusových nealkoholických nápojov [1], bolo by užitočné zaviesť tento ukazovateľ i u nás. Profilácia ami-

Tabuľka 2. Aminokyselinové zloženie citrusových nealkoholických nápojov
Table 2. Amino-acids composition of citrus soft drinks

Amino-kyseliny ¹	Pomaran- čový ² TAORO [mmol.l ⁻¹]	Pomaran- čový ² TRAP [mmol.l ⁻¹]	Grape- fruitový ³ ZEUS [mmol.l ⁻¹]	Pomaran- čový ² ZEUS [mmol.l ⁻¹]	Pomaran- čový džús ⁴ [mmol.l ⁻¹]
Asp	0,75	0,37	0,07	0,04	0,01
Thr	0,05	0,02	0,01	0,02	0
Ser	0,38	0,28	0,02	0,01	0
Glu	0,27	0,20	0,03	0,01	0
Pro	0,43	0,34	0	0	0
Gly	0,03	0,04	0,03	0,01	0
Ala	0,05	0,04	0,01	0	0
Val	0	0	0	0	0
Met	0	0	0	0	0
Ile	0	0	0	0	0
Leu	0	0	0	0	0
Tyr	0,16	0,06	0,01	0,01	0,01
Phe	1,82	0,60	0,06	0,06	0
His	0,09	0,01	0,01	0	0
Lys	0,11	0,27	0,01	0,02	0
Arg	1,43	0,62	0,03	0,07	0
Σ	5,57	2,85	0,29	0,25	0,02

¹Amino-acids; ²Orange drink TAORO; ³Orange drink TRAP; ⁴Grape-fruit drink ZEUS; ⁵Orange drink ZEUS; ⁶Orange juice.

nokyselín môže charakterizovať kvalitu výrobkov a surovín preukaznejšie ako doteraz používané analytické metódy kontroly kvality.

Literatúra

- [1] OOGHE, W., Voeding, 24, 1983, s. 23.
- [2] COOK VAN DER, C.A., Food Chem., 2, 1977, s. 219.
- [3] KOCH, J. – HESS, D., Dtsch. Lebensm. Rdsch., 67, 1981, s. 185.
- [4] BENK, E., Riechstoffe – Aromen, 18, 1968, s. 126.
- [5] WALLRAUCH, S., Flüssiges Obst, 46, 1979, s. 39.
- [6] KUNEMAN, D.W. – BRADDOCK, J.K. – MCCHESENEY, L.L., J. Agric. Food Chem., 36, 1988, s. 6.
- [7] PRÍBELA, A.: Analýza prírodných látok v požívatinách. Bratislava, Alfa 1978.
- [8] OOGHE, W. – WAELE, A., Flüssiges Obst, 49, 1982, s. 618.

Резюме

Анализ аминокислот из случайно избранных проб citrusных фруктов и неалкогольных напитков показал, что этот метод подходящий к характеристике качества продуктов и употребленного сырья. Среднее содержание аминокислот в анализированных свежих citrusных экстрактах был 6,6-9,7 ммол.л⁻¹. Относительное замещение отдельных аминокислот было для определенного сорта фруктов сравнительно устойчивое, причем главная часть смеси состояла из аспарагиновой кислоты, серина, глутаминовой кислоты, пролина, аланина, фенилаланина и аргинина. Часть аминокислот в продуктах значительно отличалась, это значит, что для производства были употреблены различные количества натуральных экстрактов. Характеристика аминокислот является более объективным показателем качества citrusных неалкогольных напитков чем до сих пор применяемое определение золы.

Amino-acid composition as a characterization of citrus soft drinks quality

Summary

Analysis of amino-acids in randomly chosen citrus fruits and citrus soft drink revealed that the method is suitable for cahacterization of procutcs quality and used raw materials. Average amino-acid content in analysed fresh citrus extracts was 6.6-9.7 mmol l⁻¹. The relative content of individual amino-acids was relatively stable for a given fruit species and principal part in mixtures constituted aspartic acid, serine, glutamic acid, proline, alanine, phenylalanine and arginine. Content of amino-acids in the analysed products varied considerably, showing that in the production had been used different amounts of natural extracts. Amino-acids profilation seems to be better quality index for citrus soft drinks, than presently used ash content method.