

Kinetika deštrukcie vitamínov v potravinách

EMÍLIA LEŠKOVÁ - JANA MOSNÁČKOVÁ - EVA KOVÁČIKOVÁ
- MARTINA KOŠICKÁ - JANKA PASTOROVÁ

SÚHRN. Prehľadový článok zhŕňa základné poznatky o kinetike deštrukcie niektorých vitamínov v potravinách. Kinetické rovnice charakterizujúce tieto zmeny sa využívajú predovšetkým pre popis dejov prebiehajúcich pri skladovaní, v menšej miere sa v literatúre stretávame s kvantitatívnym popisom kinetiky tepelných procesov. Nedostatočné rozpracovanie kinetiky deštrukcie nutrientov počas technologického spracovania potravín je zrejme spôsobené variabilitou podmienok (matrica, teplota, pH, atmosféra, žiarenie, čas), pre ktoré sa jednotlivé procesy študujú.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: vitamíny; tepelná degradácia; kinetické modely; kulinárske úpravy

Vitamíny sú v potravinách nestále. Degradácia vitamínov počas varenia alebo spracovania závisí od metódy úpravy a typu potraviny, ako aj od špecifických parametrov procesu, napr. teploty, prítomnosti kyslíka, svetla, vlhkosti, hodnoty pH a samozrejme času. Údaje o retencii a stratách vitamínov sú pre odhad a zlepšenie výživového statusu populácie dôležité hlavne preto, že sa veľké množstvo potravín konzumuje technologicky (najčastejšie tepelne) upravené.

Deštrukciu vitamínov kvantitatívne opisujú matematické modely a kinetické rovnice, ktoré zachytávajú časovú a teplotnú závislosť ich retencie, resp. deštrukcie v potravinách. V súčasnosti sú znalosti o kinetike deštrukcie vitamínov veľmi neúplné. Vo všeobecnosti sa výskum zameriava iba na určitý typ technologickej operácie alebo na konkrétny vitamín či skupinu príbuzných vitamínov vo vybranej potravine alebo komodite potravín. Z literárnych prác je zrejmé, že snaha opísať zmeny nutrientov v závislosti od času a teploty sa

Ing. Emília LEŠKOVÁ, Ing. Jana MOSNÁČKOVÁ, Ing. Eva KOVÁČIKOVÁ, Mgr. Martina KOŠICKÁ, Ing. Janka PASTOROVÁ, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava 26.

Korešpondujúci autor: Ing. Emília Lešková, e-mail: leskova@vup.sk

vyvinula najmä pre oblasť skladovania a oblasť potravinárskej výroby. Oveľa menej sú rozvinuté modely a kinetické rovnice, ktoré charakterizujú zmeny vitamínov počas varenia a iných kulinárskych úprav.

Základné teoretické poznatky chemickej kinetiky

Jedným zo všeobecných vyjadrení závislosti koncentrácie zložky od času predstavuje kinetická rovnica n -tého poriadku

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (1)$$

kde c je koncentrácia zložky, t je čas, k je rýchlostná konštanta pri danej teplote a n je poriadok reakcie. Rýchlosť deštrukcie nutrientu vyvolanú vplyvom tepla v potravinách možno zvyčajne opísať kinetickou rovnicou prvého poriadku ($n = 1$). Integrovaním rovnice (1) sa pre takýto prípad získa rovnica

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (2)$$

kde c_0 je počiatočná koncentrácia zložky. Rýchlostná konštanta sa v praxi najčastejšie stanovuje z linearizovanej formy rovnice (2) po logaritmickú transformáciu:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (3)$$

V praxi sú izotermické procesy výnimkou, teplota potraviny sa pri tepelnom spracovaní zvyčajne mení. Teplotná závislosť rýchlostnej konštanty sa vyjadruje Arrheniovou rovnicou:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

kde A je predexponenciálny faktor, E_a je aktivačná energia, R je plynová konštanta a T je absolútna teplota. Aktivačné parametre A a E_a sa zvyčajne získavajú lineárnou regresiou po logaritmickú transformáciu Arrheniovej rovnice:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Prehľad výsledkov experimentálnych prác

Degradáciu tiamínu vplyvom tepla sledovali MULLEY a kol. [1]. Zistili, že tepelnú degradáciu tiamínu v tlmivom roztoku ($\text{pH} = 6$), v hrachovom pyré (pea puree, peas-in-brine puree) a hovädzom pyré (beef puree) charakterizujú rovnice prvého poriadku. Hodnoty aktivačnej energie stanovili v rozsahu od $113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do $123 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Avšak v niektorých prácach sa poukazyvalo na odchýlky od reakcií prvého poriadku. MULLEY a kol. pripísali tieto odchýlky použitému ohrevnému zariadeniu a faktu, že pokusy neprebiehali v ideálnych izotermických podmienkach. Chyby sa pravdepodobne vyskytli v prípravnej perióde (lag perióde) a počas chladenia.

Podľa KESSLERA a FINKA [2] sa tepelná degradácia tiamínu v kravskom mlieku správala podľa kinetickej rovnice druhého poriadku. Na základe toho sa stanovili aktivačné parametre: predexponenciálny faktor $A = 5,14 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$, aktivačná energia $E_a = 100,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tieto hodnoty parametrov sú porovnateľné s hodnotami, ktoré stanovili KWOK a kol. [3] v štúdiu, v ktorej sledovali degradáciu tiamínu a riboflavínu v sójovom mlieku. Podobné výsledky sú zrejme dôsledkom podobného chemického zloženia mlieka. Zistili, že tepelná degradácia tiamínu a riboflavínu v sójovom mlieku sa riadi kinetikou prvého poriadku. Príslušné kinetické parametre sú v tab. 1. Je zrejmé, že tiamín bol na teplo citlivejší ako riboflavín.

Viacere štúdie sa zaoberali sledovaním degradácie tiamínu v cestovinách počas skladovania [4], len zriedka sa v literatúre nachádzajú informácie, ktoré sa sústreďujú na sledovanie kinetiky vitamínov počas varenia cestovín. AYRANCI a KAYA [5] študovali kinetiku znižovania obsahu tiamínu, riboflavínu a niacínamidú počas varenia makarónov. Časové závislosti strát týchto vitamínov naznačovali kinetiku prvého poriadku. Aktivačnú energiu týchto strát stanovili pre tiamín $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pre riboflavín $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pre niacínamid $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hodnota aktivačnej energie degradácie tiamínu bola nižšia ako hodnota uvádzaná MULLEYOM a kol. [1]. Je pravdepodobné, že straty

TAB. 1. Kinetické parametre tepelnej degradácie vitamínov v sójovom mlieku.

TAB. 1. Kinetic parameters of thermal degradation of vitamins in soy milk.

Vitamín ¹	t [°C]	A [min^{-1}]	E_a [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
tiamín ²	30	$1,13 \cdot 10^{11}$	97,0
riboflavín ³	36	$6,87 \cdot 10^8$	83,3

t - teplota, A - predexponenciálny faktor, E_a - aktivačná energia.

t - temperature, A - pre-exponential factor, E_a - activation energy. 1 - vitamin, 2 - thiamine, 3 - riboflavin.

tiamínu počas varenia makarónov sú spôsobené najmä vylúhovaním do vody. Hodnota aktivačnej energie pre riboflavín je porovnateľná s výsledkami WOODCOCKA a kol. [6]. Percento celkovej straty spôsobenej vylúhovaním do vody počas varenia pri 90 °C bolo po 10 min 18,3 % a po 20 min 53,3 % [5]. Keďže k tepelnému rozkladu riboflavínu dochádza pri teplotách vyšších ako 90 °C, straty, ktoré pozorovali AYRANCI a KAYA [5] vo svojej štúdii, boli spôsobené zrejme prevažne vylúhovaním do vody.

Viacerí autori vo svojich prácach sledovali tepelnú degradáciu folátov, a to kyseliny 5-metyltetrahydrofolovej v tlmivom roztoku pri teplote 100 °C [7-10], kyseliny folovej v tlmivom roztoku [11], kyseliny folovej a 5-metyltetrahydrofolovej v potravinových systémoch [12]. V modelových systémoch je kinetika tepelnej degradácie niektorých folátov ovplyvňovaná hodnotou pH prostredia a typom iónov tlmivého roztoku. WILSON a CHEN [13] uvádzajú, že pri pH = 1–12 sa degradácia kyseliny folovej, 5-formyltetrahydrofolovej a 5-metyltetrahydrofolovej pri 100 °C riadi kinetikou prvého poriadku. Kyselina folová a 5-formyltetrahydrofolová boli voči 10-hodinovému ohrevu pri pH = 4–12 stabilné, pričom stabilita so znižovaním pH klesala. Metyl-derivát kyseliny folovej bol najstabilnejší pri pH = 7 a v alkalických a kyslých podmienkach bol pozorovaný prudký pokles stability.

NGUYEN a kol. [14] vyšetrovali stabilitu kyseliny folovej a 5-metyltetrahydrofolovej vo fosfátovom tlmivom roztoku (modelový systém) pri tepelnom pôsobení a pri kombinovanom pôsobení teploty a vysokého tlaku. Výsledky ukázali, že degradácia oboch folátov sleduje kinetiku reakcií prvého poriadku. Pri atmosferickom tlaku stanovili aktivačné energie na 52 kJ.mol⁻¹, resp. 80 kJ.mol⁻¹. Pozorovali, že kyselina folová bola pri tepelnom aj pri kombinovanom pôsobení oveľa stabilnejšia ako kyselina 5-metyltetrahydrofolová. Ošetrovanie vysokým tlakom pri izbovej teplote alebo teplote vyššej (do 60 °C) malo na kyselinu folovú len malý alebo žiadny účinok.

VIEIRA a kol. [15] skúmali kinetiku tepelnej degradácie kyseliny askorbovej (AA) a dehydroaskorbovej (DHAA) v nektári Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). Experimenty sa robili pri šiestich rôznych teplotách: 60, 70, 75, 80, 90 a 99 °C, v časovom rozpätí 0–240 min. Výsledky ukázali, že DHAA bola medziproduktom degradácie AA. Pri anaeróbných podmienkach klesá miera degradácie AA na polovicu až tretinu v porovnaní s reakciou pri aeróbných podmienkach [16]. Kinetickú schému degradácie AA možno všeobecne vyjadriť rovnicou [17]:



kde k_1 je rýchlostná konštanta priamej reakcie premeny AA na DHAA, k_{-1} je rýchlostná konštanta spätnej reakcie a k_2 je rýchlostná konštanta reakcie premeny DHAA na DKG (kyselina diketogulónová). Pretože $k_1 \gg k_2$, medzi AA a DHAA je prakticky rovnováha. Keďže neexistovali informácie o prítomnosti redukujúcich činiteľov v nektári, autori VIEIRA a kol. spätnú reakciu premeny DHAA na AA zanedbali [15]. Následným produktom degradácie je DKG [16]. Rýchlostné konštanty sa určili nelineárnou regresiou hodnôt koncentrácií ako funkcie času pri konštantnej teplote a následne sa stanovili kinetické parametre Arrheniovej rovnice [15]. Kinetika tepelnej degradácie kyseliny askorbovej sa síce po istom čase očividne od reakcie prvého poriadku odchyľovala, avšak pre prvých 30 min (čo je doba trvania väčšiny pasterizačných procesov) bol popis kinetikou prvého poriadku uspokojivý. Najlepšie charakterizoval degradáciu AA model reakcie prvého poriadku s aktivačnou energiou $74 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a $k_1(80^\circ\text{C}) = 0,032 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$ [15]. Pre degradáciu DHAA v nektári Cupuaçu bola stanovená aktivačná energia $65 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a $k_2(80^\circ\text{C}) = 0,013 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$.

Podobne, zvažujúc simultánne procesy deštrukcie kyseliny askorbovej a dehydroaskorbovej, analyzovali PÁTKAI a kol. [18] počas troch rokov obsah vitamínu C v modelových roztokoch so zložením podobným reálnym citrusovým džúsom ako funkciu teploty (80, 90 a 100°C), dĺžky tepelného pôsobenia (5 rôznych periód: 0, 10, 20, 30 a 40 min v prvom roku; 0, 20, 40, 60 a 80 min v ďalších dvoch rokoch) a počiatočnej koncentrácie kyslíka (2,5; 7,5 a 25 mg.dm^{-3}) i kyseliny askorbovej (0,25; 0,5 a $1,0 \text{ g.dm}^{-3}$). Autori rozlišovali dva hlavné typy mechanizmu rozkladu vitamínu C, aeróbny alebo anaeróbny proces, a vyvinuli nový popis kinetiky, založený na znalosti koncentrácie prítomného rozpusteného kyslíka. Sumarizovaním výsledkov prieskumu dospeli k tomu, že je možné stanoviť nasledujúcu postupnosť významnosti účinkov jednotlivých faktorov:

$$O > c > T \quad (7)$$

kde O je zvolená koncentrácia rozpusteného kyslíka, c je zvolená počiatočná koncentrácia vitamínu C a T je teplota. Často sa v rozsahu teplôt medzi 80 – 90°C pozoroval pomalý nárast oboch rýchlostných reakčných konštánt nultého (k_0) aj prvého (k_1) poriadku reakcie, a podobne ich pomalý pokles v rozsahu 90 – 100°C . V prvom roku riešenia tohto projektu sa prekvapujúco zaznamenal významne väčší vzrast rýchlostných konštánt, čo bolo pravdepodobne spôsobené tým, že sa v danom období použili obalové fólie prepúšťajúce plyny. V súvislosti s rozpustným kyslíkom sa teda pozorovalo, že podmienky balenia hrajú pri týchto zmenách dôležitú úlohu.

NOURIAN a kol. [19] študovali zmenu kvality zemiakov (cv. *Chieftain*) skladovaných pri piatich rôznych teplotách (4, 8, 12, 16 a 20 °C) a kvantifikovali s tým spojené kinetické parametre a aktivačnú energiu. Výsledky ukázali, že vyššie teploty spôsobujú rýchlejšie zmeny kvalitatívnych parametrov, najmä pri dlhšom čase skladovania. Medzi parametre klesajúce s rastúcim časom patrila aj obsah kyseliny askorbovej, pričom pri vyšších teplotách bol pokles prudší. Napríklad, po 35 dňoch klesla hodnota prítomnej AA z 3 800 µg/100 g na 3 100 µg/100 g zemiakov skladovaných pri 20 °C, zatiaľ čo skladovanie pri 4 °C zredukovalo obsah AA iba na 3400 µg/100 g a to po 133 dňoch. Aj v tomto prípade sa niektoré kvalitatívne zmeny počas skladovania úspešne popísali reakciou prvého poriadku. Zo získaných rýchlostných konštánt pri rôznych teplotách sa pre degradáciu vitamínu C stanovila hodnota aktivačnej energie 98,7 kJ.mol⁻¹.

Rovnako, podľa KLIMCZAKA a kol. [20], študovanie kinetiky rôznych metód mrazenia preukázalo, že degradácia vitamínu C sleduje kinetiku reakcií prvého poriadku a je najpomalšia vo vzorkách zmrazených kvapalným CO₂. Reakciu prvého poriadku zjavne opisovala aj degradácia vitamínu C u zeleného hrachu (*Pisum Sativum*, var. *Pudget*) pri štúdiu jeho skladovateľnosti pri -18 °C (GIANNAKOUROU a TAOUKIS, [21]). Na základe štatistického vyhodnotenia bolo evidentné, že teplotnú závislosť strát vitamínu C v skúmanom rozsahu adekvátne reprezentuje Arrheniov model. Aktivačná energia pre tieto straty sa u vitamínu C stanovila na 136,8±20,5 kJ.mol⁻¹. Podobne aplikovali Williams-Landel-Ferry (WLF) závislosť pre prípad mrazených produktov:

$$\log \frac{k_{ref}}{k} = -c_1 \frac{T - T_{ref}}{c_2 + (T - T_{ref})} \quad (8)$$

kde T je teplota, T_{ref} je referenčná teplota, c_1 a c_2 sú experimentálne zistené konštanty a k_{ref}/k je pomer reakčných rýchlostných konštánt pri teplote T_{ref} (v tomto prípade $T_{ref} = -20$ °C) a T .

Záver

Na rozdiel od vitamínov rozpustných vo vode, v dostupných literárnych zdrojoch sa neskúmala kinetika degradácie vitamínov rozpustných v tuku, pravdepodobne v dôsledku ich lepšej stability voči tepelnému pôsobeniu.

Vzhľadom na to, že nie sú známe mechanizmy zmien jednotlivých zložiek potravín, získané kinetické parametre predstavujú zdanlivé veličiny a preto je potrebné vždy definovať konkrétne vnútorné (napr. štruktúra matrice a zastúpenie nutričov) i vonkajšie (napr. hodnota pH a teplota) podmienky procesu.

Z uvedeného prehľadu je vidieť, že popis kinetiky deštrukcie vitamínov je v počiatočnom štádiu. Pre lepšiu charakterizáciu procesov prebiehajúcich počas tepelného spracovania potravín je potrebný ďalší výskum v tejto vednej oblasti zahŕňajúci objasňovanie mechanizmov jednotlivých dejov, získavanie aktivačných parametrov jednotlivých reakčných krokov a modelovanie procesov.

Zoznam používaných skratiek a symbolov

A	predexponenciálny faktor
AA	kyselina askorbová
c	koncentrácia zložky
c_0	počiatočná koncentrácia zložky
DHAA	kyselina dehydroaskorbová
DKGA	kyselina diketogulónová
E_a	aktivačná energia
k	rýchlostná konštanta
n	poriadok reakcie
R	plynová konštanta
t	čas
T	absolútna teplota

Literatúra

- MULLEY, E. A. - STUMBO, C. R. - HUNTING, W. M.: Kinetics of thiamine degradation by heat. A new method for studying reaction rates in model systems and food products at high temperatures. *Journal of Food Science*, 40, 1975, č. 5, s. 985-988.
- KESSLER, H. G. - FINK, R.: Changes in heated and stored milk with an interpretation by reaction kinetics. *Journal of Food Science*, 51, 1986, s. 1105-1111.
- KWOK, K. - SHIU, Y. - YEUNG, CH. - NIRANJAN, K.: Effect of thermal processing on available lysine, thiamine and riboflavin content in soymilk. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77, 1998, s. 473-478.
- KAMMAN, J. F. - LABUZA, T. P. - WARTHESEN, J. J.: Kinetics of thiamine and riboflavin loss in pasta as a function of constant and variable storage conditions. *Journal of Food Science*, 46, 1981, č. 5, s. 1457-1461.
- AYRANCI, G. - KAYA, S.: Kinetic analysis of the loss of some B-vitamins during the cooking of macaroni. *Nahrung*, 37, 1993, č. 2, s. 153-155.
- WOODCOCK, E. A. - WARTHESEN, J. J. - LABUZA, T. P.: Riboflavin photochemical degradation in pasta measured by high performance liquid chromatography. *Journal of Food Science*, 47, 1982, č. 2, s. 545-549, 555.

7. O'BROIN, J. D. - TEMPERLEY, I. J. - BROWN, J. P. - SCOOT, J. M.: Nutritional stability of various naturally occurring mono glutamate derivates of folic acid. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 28, 1975, č. 5, s. 438.
8. CHEN, T. S. - COOPER, R. G.: Thermal degradation of folacin: effect of ascorbic acid, oxygen and temperature. *Journal of Food Science*, 44, 1979, s. 713-716.
9. RUDDICK, J. E. - VANDERSTOEP, J. - RICHARDS, J. F.: Kinetic of thermal degradation of folic acid. *Journal of Food Science*, 45, 1980, s. 1019.
10. BARRETT, D. M. - LUND, D. B.: Effect of oxygen on thermal degradation of 5-methyl-5,6,7,8-tetrahydrofolic acid. *Journal of Food Science*, 54, 1989, s. 146-149.
11. SAXBY, M. J. - SMITH, P. R. - BLAKE, C. J. - COVENEY, L. V.: The degradation of the folic acid in a model system and in beer. *Food chemistry*, 12, 1983, č. 2, s. 115.
12. MNKENI, A. P. - BEVERIDGE, T.: Thermal degradation of 5-methyltetrahydrofolic acid in buffer and model system. *Journal of Food Science*, 48, 1983, s. 595-599.
13. WILSON, B. P. - CHEN, T. S.: Thermal degradation of folacin: Effect of pH and buffer ions. *Journal of Food Science*, 44, 1979, s. 717-722.
14. NGUYEN, M. T. - INDRAWATI, I. - HENDRICKX, M.: Model studies on stability of folic acid and 5-methyltetrahydrofolic acid degradation during thermal treatment in combination with hydrostatic pressure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2003, s. 3352-3357.
15. VIEIRA, M. C. - TEIXEIRA, A. A. - SILVA, C. L. M.: Mathematical modelling of the thermal degradation kinetic of vitamin C in cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) nectar. *Journal of Food Engineering*, 43, 2000, s. 1-7.
16. GREGORY, J. F.: Ascorbic acid. (Chapter 8.) In: FENNEMA, O.: *Principles of food science. Part I. Food chemistry*. 3. vyd. New York : Marcel Dekker, 1996, s. 559-568.
17. TANNENBAUM, S.: Ascorbic acid. (Chapter 7.) In: FENNEMA, O.: *Principles of food science. Part I. Food chemistry*. 3. vyd. New York : Marcel Dekker, 1996, s. 477-544.
18. PÁTKAI, G. - KÖRMENDY, I. - KÖRMENDY-DOMJÁN, A.: Vitamin C decomposition kinetics in solutions, modelling citrus juices. *Acta Alimentaria*, 31, 2002, č. 2, s. 125-147.
19. NOURIAN, F. - RAMASWAMY, H. S. - KUSHALAPPA, A. C.: Kinetics of quality change associated with potatoes stored at different temperatures. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 36, 2003, s. 49-65.
20. KLIMCZAK, J. - IRZYNIEC, Z.: Rates of vitamin C degradation in Brussels sprouts during freezing by different methods. *Chłodnictwo*, 36, 2001, č. 6, s. 40-42.
21. GIANNAKOUREOU, M. C. - TAOUKIS, P. S.: Systematic application on time temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality. *Journal of Food Science*, 67, 2002, č. 6, s. 2221-2228.

Do redakcie došlo 29.1.2004.

Kinetic models characterizing the destruction of vitamins in foods

LEŠKOVÁ, E. - MOSNÁČKOVÁ, J. - KOVÁČIKOVÁ, E. - KOŠICKÁ, M. - PASTOROVÁ, J.:
Bull. potrav. Výsk., 43, 2004, p. 15-23.

SUMMARY. This review summarizes basic information on the kinetic destruction of some vitamins in foods. Kinetic equations are predominantly applied to characterize the changes occurring during storage, less frequent are studies including a quantitative description of kinetics of thermal processes. An unsatisfactory description of the kinetics of nutrient destruction during the technological treatment of food is obviously caused by the variability of conditions used for the study of individual processes (matrix, temperature, pH, atmosphere, radiation, time).

KEYWORDS: vitamins; thermal degradation; kinetic models; culinary processes