

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Brno, 2021

Ing. Václav Štursa



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

STUDIUM AUTENTICITY KOŘENÍ A KOŘENÍCÍCH PŘÍPRAVKŮ

STUDY OF THE AUTHENTICITY OF SPICES AND CONDIMENTS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Václav Štursa

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií Akademický rok: 2020/21
Student: **Ing. Václav Štursa**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.**

Název dizertační práce:

Studium autenticity koření a kořenících přípravků

Zadání dizertační práce:

1. Proveďte průzkum trhu s cílem získat co největší portfolio stejných vzorků koření/kořenících přípravků s různým geografickým původem
2. Proveďte analýzu vybraného druhu koření/kořenícího přípravku pomocí cílené analýzy s využitím základních chemických metod a instrumentální techniky.
3. Proveďte analýzu vybraného druhu koření/kořenícího přípravku pomocí necílené analýzy s využitím vybrané instrumentální techniky.
4. Zpracujte naměřená data pomocí vhodného statistického nástroje, proveďte analýzu získaných výsledků
5. Dosažené výsledky práce prezentujte na vybrané konferenci a publikujte v impaktovaném časopise.

Termín odevzdání dizertační práce: 15.3.2021:

Ing. Václav Štursa
student(ka)

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato dizertační práce se zabývá problematikou ověřování geografické autenticity různých druhů koření a kořenících přípravků. Jako vzorky byly zvoleny česnek (*Allium sativum*), mletá paprika (*Capsicum anuum*) a sušená mrkev (*Daucus carota*). Teoretická část dizertace se zabývá hlavními kvalitativními parametry zkoumaných surovin a technologií výroby, následně způsoby falšování potravin a statistickými metodami používanými v chemometrii. Cílem této dizertační práce bylo ověření hypotézy, zda je možné pomocí cílených technik, které se běžně používají při kontrole kvality koření a kořenících přípravků, a pomocí statistického zpracování naměřených dat odlišit od sebe vzorky koření a kořenících přípravků z různých geografických oblastí. Zkoumáno bylo také využití necílené analýzy. Pro účely cílené analýzy byly použity vzorky česneku a mleté papriky. Zkoumanými parametry byly sušina a vlhkost vzorku, obsah popela, celkový obsah fenolických látek dle Folin-Ciocalteua, obsah sacharidů, koncentrace alliinu, celkový obsah dusíku, barvivost ASTA, pH vodného extraktu, celkový obsah tuku a koncentrace vybraných prvků (Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, P, Zn). Použitými instrumentálními technikami byly molekulová absorpční spektrometrie, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a vysokoúčinná kapalinová chromatografie. Získaná data byla statisticky zpracována pomocí analýzy rozptylu (ANOVA) a analýzou hlavních komponent (PCA). Pomocí statistické analýzy byly nalezeny signifikantní rozdíly mezi vzorky, které pocházely ze vzdálenějších oblastí. Vzorky pocházející z bližších oblastí se však rozlišit nepodařilo. Zkoumanou hypotézu se tak nepodařilo jednoznačně potvrdit, ani vyvrátit. Pomocí necílené analýzy byl stanoven metabolický fingerprint u vzorků mrkve. Metabolická analýza byla provedena pomocí tandemové techniky LC-TOF-MS. Data byla upravena metodou rekurzivní extrakce píků (BRE) a následně byla tato data zpracována pomocí PCA. Vzorky byly rozděleny do klastrů podle svého původu. Cílené i necílené techniky mají velký potenciál v rámci ověřování geografické autenticity různých druhů koření. Hlavní podmínkou však je důsledné a dostatečné vzorkování, zaručené informace o původu vzorku a získání dostatečného množství vstupních dat do statistické analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Koření, geografická autenticita, falšování potravin, HPLC, ICP-OES, LC-TOF-MS, chemometrie.

ABSTRACT

This dissertation deals with geographical authentication of different types of spices and spice preparations. Investigated spice species were garlic (*Allium sativum*), ground pepper (*Capsicum anuum*), and dried carrot (*Daucus carota*). Theoretical part of the dissertation describes main qualitative parameters of the examined species and production technology, means of food adulteration and statistic methods used in chemometrics. The aim of this dissertation was to verify the hypothesis whether it is possible to use targeted analytical techniques commonly used in quality control of spices and condiments, and statistical processing of measured data to distinguish samples of spices and condiments of different geographical origin. The use of non-targeted analysis was also investigated. Samples of garlic and ground pepper were used for targeted analysis. The examined parameters were dry matter and moisture of the sample, ash content, total phenolic content according to Folin-Ciocalteu, carbohydrate content, alliin concentration, total nitrogen content, total color pigment (ASTA), pH of aqueous extract, total fat content, and concentration of selected elements (Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, P, Zn). The instrumental techniques used were molecular absorption spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and high-performance liquid chromatography. The obtained data were statistically processed by analysis of variance (ANOVA) and principal component analysis (PCA). Using statistical analysis significant differences between samples that came from more distant areas were found. However, samples from closer areas could not be distinguished. The researched hypothesis could not be unequivocally confirmed or refuted. Metabolic fingerprint of carrot samples was determined using non-targeted analysis. Metabolic analysis was performed using the tandem LC-TOF-MS technique. The data were processed by recursive peak extraction (BRE) and subsequently evaluated with PCA. The samples were divided into clusters according to their origin. Targeted and non-targeted techniques have great potential in verifying the geographical authenticity of different types of spices. However, the main condition is consistent and sufficient sampling, guaranteed information on the origin of the sample and obtaining a sufficient amount of input data for statistical analysis.

KEYWORDS

Spice, geographical authenticity, food fraud, HPLC, ICP-OES, LC-TOF-MS, chemometrics.

ŠTURSA, Václav. *Studium autenticity koření a kořenících přípravků*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135459>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Pavel Diviš.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval všem, kteří mi pomohli ke zdárnému dokončení této práce. V první řadě mému vedoucímu doc. Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. pod jejíhož vedením vznikla tato práce. Dále bych rád neopomněl Ing. Jaromíra Pořízku, Ph.D. za rady a zkušenosti, které mi předal. Velký dík patří ústavu chemie potravin a biotechnologií pod vedením prof. RNDr. Ivany Márové, Ph.D., kde jsem práci vypracoval a dokončil. Protože především přátelský pracovní kolektiv našeho ústavu mi byl hnacím motorem, který mi pomohl dospět až do zdárního konce. Poslední a neméně důležitý dík patří mé rodině. Otcí Jiřímu a mamince Ireně, jež doufám, že budou na mě hrdí. Starším sourozencům Jakubovi a Kamile, kteří bedlivě sledovali, zda už jsem práci dokončil. Bez vás všech bych to nedal. Děkuji za všechno přátelství, lásku a péči, kterou jste byli ochotni mi po celou dobu věnovat.

OBSAH

1	Úvod.....	9
2	Teoretická část.....	11
2.1	Česnek.....	11
2.2	Chemické složení česneku	12
2.2.1	Organické sírné sloučeniny	12
2.2.2	Bílkoviny.....	16
2.2.3	Sacharidy.....	16
2.2.4	Fenolické látky	17
2.3	Paprika.....	18
2.4	Chemické složení papriky	19
2.4.1	Barviva	19
2.4.2	Kapsacinoidy.....	21
2.4.3	Sacharidy.....	22
2.4.4	Lipidy	22
2.4.5	Aminokyseliny a bílkoviny	23
2.4.6	Vitaminy.....	23
2.5	Mrkev	24
2.6	Chemické složení mrkve	25
2.6.1	Karotenoidy.....	25
2.6.2	Fenolické látky	25
2.6.3	Polyacetyleny	26
2.6.4	Kyselina askorbová	27
2.7	Minerální látky v potravinách rostlinného původu	28
2.7.1	Vlastnosti a funkce minerálních látek v potravinách rostlinného původu ...	28
2.8	Technologie výroby koření, vliv výrobní technologie na kvalitativní parametry mletého koření.....	31
2.8.1	Pěstování a sklizeň	31
2.8.2	Čištění a praní.....	32
2.8.3	Sušení	32
2.8.4	Mletí	34
2.8.5	Skladování.....	35
2.9	Falšování potravin	37

2.9.1	Způsoby falšování koření a mletých přípravků.....	39
2.10	Statistická analýza a chemometrie	41
2.10.1	Analýza hlavních komponentů (PCA)	42
2.10.2	Klastrová a hierarchická klastrová analýza (CA, HCA)	43
2.10.3	Diskriminační analýza (DA, DPLS, PLS-DA).....	43
2.10.4	Lineární diskriminační analýza (LDA)	43
2.10.5	Umělá neurální síť (ANN)	43
2.10.6	Soft Independent Modelling Class Analogy (SIMCA)	44
2.10.7	Support Vector Machines (SVM)	44
3	Cíle práce.....	45
4	Experimentální část.....	46
4.1	Cílená analýza vzorků papriky a česneku	46
4.1.1	Popis vzorků česneku	46
4.1.2	Popis vzorků papriky.....	46
4.1.3	Metody stanovení vybraných parametrů	49
4.1.4	Statistické zpracování experimentálních dat	57
4.2	Necílená analýza vzorků mrkve	58
4.2.1	Popis vzorků mrkve.....	58
4.2.2	Příprava vzorků mrkve na necílenou analýzu pomocí LC-TOF-MS	59
4.2.3	Analýza vzorků mrkve pomocí LC-TOF-MS	59
4.2.4	Vyhodnocení LC-TOF-MS spekter.....	60
5	Výsledky a diskuze.....	61
5.1	Validace vybraných parametrů použitých instrumentálních metod.....	61
5.1.1	Validace metody stanovení alliinu pomocí HPLC-DAD.....	61
5.1.2	Validace metody stanovení sacharidů pomocí HPLC-ELSD	65
5.1.3	Validace metody stanovení vybraných prvků pomocí ICP-OES	68
5.1.4	LC-TOF-MS	71
5.2	Cílená analýza vzorků česneku	72
5.2.1	Obsah alliinu	72
5.2.2	Sušina	72
5.2.3	Celkový obsah fenolických látek (TPC)	73
5.2.4	Obsah fruktosy	74
5.2.5	Celkový obsah dusíku	75

5.2.6	Prvková analýza česneku	76
5.2.7	Statistické zpracování naměřených dat	79
5.3	Cílená analýza vzorků mleté papriky	82
5.3.1	Barvivost mleté papriky	82
5.3.2	Obsah popela mleté papriky	83
5.3.3	Obsah vlhkosti v mleté paprice	85
5.3.4	pH vodného extraktu mleté papriky	85
5.3.5	Celkový obsah tuku v mleté paprice	86
5.3.6	Celkový obsah dusíku mleté papriky	88
5.3.7	Koncentrace sacharidů v mleté paprice	88
5.3.8	Prvková analýza mleté papriky	91
5.3.9	Statistické zpracování naměřených dat	95
5.4	Necílená analýza vzorků mrkve pocházejících z různých oblastí Rakouska	98
5.4.1	Předzpracování LC-TOF-MS spekter	99
5.4.2	Vícerozměrná analýza získaných dat	100
6	Závěr.....	103
7	Literatura	106
8	Seznam použitých zkratk.....	122
9	Publikace a výstupy.....	124
10	Životopis.....	126
11	Přílohy	128

1 ÚVOD

Moderní kuchyně zná v současné době více než stovky druhů různých druhů rostlin, které nyní označujeme souhrnným názvem koření. Některé z těchto rostlin se staly nedílnou součástí kuchyně tak, že si bez nich klasické vaření už ani nedokážeme představit [1]. Podle Vyhlášky č. 398/2016 Sb. je koření definováno jako části rostlin, zejména kořeny, oddenky, kůra, listy, nať, květy, plody, semena nebo jejich části [2]. Nicméně do kategorie koření jsou běžně zahrnovány kromě bylin například i některé druhy zeleniny, jež se běžně užívají k dochucování pokrmu [1].

Jak již bylo zmíněno, koření se v lidské kuchyni používá už tisíce let a je s ním spojen i vývoj a rozvoj kulinářství v jednotlivých oblastech podle typu rostliny, která je spjata s konkrétním regionem [3]. Zatímco mnohé bylinky a druhy zeleniny jsou pro nás ve střední Evropě velmi běžné, jiné druhy koření, především dovážené z jiných kontinentů, považujeme za exotické (kurkuma, hřebíček, zázvor, skořice, vanilka aj.). Najdou se však i takové druhy koření, které zde nejsou původní. Nicméně díky šlechtění a správnému pěstování došlo ke zdomácnění tohoto koření i ve střední Evropě a těmto druhům se tak povedlo silně zakotvit v místním kulinářství, že zde byly prakticky přijaty za vlastní. Díky této staletí trvající místní domestikaci koření, jako v případě mleté papriky, získaly tyto produkty specifické vlastnosti, které zvyšují kvalitu místní suroviny. Zároveň tak ale zvyšují i cenu produktu [3].

V současné době především díky globalizaci společnosti a mezinárodnímu obchodu již takřka není problém získat na trhu jakýkoliv typ koření nebo potraviny určené ke koření pokrmů i z druhého konce světa. To je velkou výhodou při dovozu surovin nebo produktů, které jsou v našich končinách těžko dostupné, nebo i nemožné k získání vzhledem k nevhodným klimatickým podmínkám pro pěstování. Na druhou stranu rozšířením základny dodavatelů se rozšiřuje i konkurence a soupeření o koncového zákazníka [3][4]. Při dovozu surovin ze zemí třetího světa rozhodně zůstává výhodou nízká cena, za kterou tyto produkty můžeme nakupovat. Nevýhoda tkví v koncové kvalitě dovážených produktů. A díky dlouhému dodavatelskému řetězci může být dováženo koření, které ne vždy splňuje podmínky dané legislativou Evropské unie nebo podmínky místních prováděcích vyhlášek. Dovážené koření může být i záměrně falšováno za účelem vyššího finančního zisku při prodeji koncovému spotřebiteli [1][4].

Irský básník James Joyce je autorem známého citátu: „Bůh učinil pokrm, ďábel koření.“ V dnešní době by se ale spíš dalo říci, že Bůh naučil lidi užívat koření, ďábel je naučil koření falšovat. Falšování potravin je zřejmě tak staré, jako lidstvo samo. Již ve starověku a středověku jsou známy případy nekalé obchodní činnosti, kdy se pivo či víno ředilo vodou, nebo se obchodníci pokoušeli, mnohdy i pro konzumenta nebezpečnými chemickými cestami, zhodnotit své jinak bezcenné potravinářské zboží. Vzhledem k tomu, že s kořením se obchodovalo od pradávna a bylo považováno za drahou komoditu, bylo i falšování koření poměrně běžné [4]. Zabýváme-li se falšováním potravin, hovoříme zároveň o tzv. autenticitě potravin. Autenticita potraviny je ujištění, že veškeré vlastnosti potraviny jsou řádně vyznačeny na jejím obale, a jsou v souladu s očekáváním spotřebitele. Vzhledem k tomu, že koření je obvykle dodáváno ve formě mletého prášku, je narušení autenticity koření formou přidávky různých adulterantů, tedy cizích příměsí, velmi zjednodušeno [3][4].

V současné době je také velkým tématem tzv. geografická autenticita potravin. Geografická autenticita potravin zahrnuje řádné označení země původu potravin a s tím spojené ověřování, zda nedošlo k uvedení nepravdivé informace o zemi původu dané komodity. Právě rozdíly v chuti, vůni a v chemickém složení různých komodit závisí nejen na biologickém druhu, ale i geografickém původu suroviny [1]. V historii potravinářských výrob je možné se setkat s mnoha příklady výrobků pocházejících z určité země nebo oblasti, které byly považovány za více kvalitní než z jiných zemí. Jako typické příklady je možné uvést francouzská vína, řecké olivy, italský či španělský olivový olej, české pivo, gruzínský koňak, a spoustu dalších produktů. Vysoká kvalita těchto výrobků vždy odpovídala i jejich horší dostupnosti na trhu a jejich koncové ceně. V případě koření lze sledovat podobnou závislost jako u jiných zmíněných potravin. Cena kvalitního koření vypěstovaného na specifických místech světa se stala hlavní motivací nepoctivých výrobců a dodavatelů, kteří se snaží tyto potraviny falšovat a uvádět na trh produkty nižší kvality pod značkou kvalitního produktu [1][5].

Falšování země původu patří mezi typy falšování potravin, které mají uvést spotřebitele v omyl. U tohoto typu falšování na rozdíl od přídavku různých adulterantů obvykle nedochází k ohrožení zdravotní nezávadnosti falšované potravin. Nicméně falšování potravin obecně snižuje důvěru spotřebitele v trh a zároveň poškozuje dobré jméno poctivých výrobců potravin [5]. Z toho důvodu i některé soukromé certifikační organizace, jako je BRC (*British Retail Consortium*), zavedly jako jeden z povinných bodů certifikace i prevenci před výskytem falšované suroviny ve výrobě (již dokumentace BRC verze č. 7) [3][5].

Protože nepoctiví výrobci se snaží o čím dál více sofistikovanější způsoby falšování potravin, je stále vyvíjen velký tlak na potřebu rozvíjet rychlejší a průkaznější analytické techniky, které falšování potravin odhalí. V rámci analýzy potravin je v současnosti moderním trendem použití tzv. nečílených technik, které se nezaměřují na sledování konkrétního analytu ve zkoumané potravíně, ale zabývají se záznamem tzv. fingerprintu, neboli otisku prstu zkoumané komodity [4][5].

Pod tlakem zavádění nových a modernějších metod se často zapomíná na metody, které jsou již velmi dobře zavedené a známé. Tyto metody navíc na rozdíl od těch moderních často nevyžadují tak vysoké investiční náklady a vysoce kvalifikovaný personál pro provádění analýz.

Cílem této dizertační práce je zkoumání možností využitelnosti „běžných“ analytických metod i metod moderních pro ověření geografického původu koření a kořenících přípravků. V této práci byla konkrétně zkoumána mletá paprika, česnek a mrkev vypěstované v různých lokalitách. Ke zpracování naměřených dat byly použity techniky chemometrie, a to konkrétně analýza rozptylu (ANOVA) a analýza hlavních komponent (PCA).

2 TEORETICKÁ ČÁST

Kořením se dle české Vyhlášky č. 398/2016 Sb. rozumí části rostlin, zejména kořeny, oddenky, kůra, listy, nať, květy, plody, semena nebo jejich části, v nezbytné míře technologicky zpracované a užívané k ovlivňování chutě a vůně potravin. Tato vyhláška dále definuje způsob označování koření, ale také jedlé soli, dehydratovaných výrobků, ochucovadel, studených omáček, dresinků a hořčice, možné odchylky v hmotnosti u komerčně dodávaných balení a fyzikálně-chemické a senzorycké parametry jednotlivých produktů [2][6][7].

Koření patří do skupiny potravin, které jsou poměrně citlivé k falšování, protože jsou obvykle prodávány v podobě mletého prášku. Dodavatelské řetězce jsou poměrně dlouhé a složité, často přesahující mezinárodní rozsah, a v jakémkoliv článku tohoto řetězce může dojít ke změnám na potravině nebo její etiketě, a tedy i ke zfalšování dané potraviny. Vzhledem k množství koření, které je každoročně prodáno v celém světě, je koření v rámci autenticity přikládána zvláštní pozornost [8]. V České republice je vyhláškou stanoveno několik základních parametrů, které mají za úkol odhalit možné, mnohdy velmi sofistikované, způsoby falšování. Mezi fyzikální a chemické požadavky na koření, které jsou dané vyhláškou, patří nejvyšší přípustný obsah vlhkosti, celkový popel, obsah silic v sušině, popel nerozpustný v kyselině chlorovodíkové, případně další doplňující parametry [2].

Kromě státem určených parametrů se u koření stanovují i další kvalitativní parametry, které mají vypovídající hodnotu buď o kvalitě suroviny samotné, nebo o případném falšování potraviny. Z dalších stanovovaných kvalitativních parametrů to může být celkový obsah tuků, celkový obsah dusíku, barvivost, celkový obsah sacharidů, celková antioxidační aktivita, prvkové složení nebo obsah fenolických látek.

2.1 Česnek

Česnek kuchyňský (*Allium sativum*) je potravina rostlinného původu z čeledi amarylkovitých [9]. Původ česneku se předpokládá ve střední Asii, ale rozšíření po celé Euroasii se předpokládá už od starověku. Česnek je bohatým zdrojem biologicky aktivních látek, kdy mnohé z nich mají protizánětlivé a antibakteriální účinky. Proto má dodnes využití nejen v kuchyni, ale i v lidovém léčení napříč světem [10]. V kulinářství se obvykle používají čerstvé stroužky česneku, nicméně v průmyslu se častěji česnek používá i v podobě sušených plátků, prachu nebo granulátu.

Česnek je ceněn především díky své specifické štiplavosti, kterou mu dodávají organosírné sloučeniny, které u česneku mohou tvořit až 2,3 % hmotnosti jedlé části (stroužku). Hlavní bioaktivní složkou je allicin, který způsobuje specifické aroma rostlin rodu *Allium*. Mezi další významné nutriční složky rostlin rodu *Allium* patří sacharidy (obsažené ve formě fruktanů), bílkoviny a enzymy, fenolické látky a některé vitaminy a minerální látky [11][12].

2.2 Chemické složení česneku

2.2.1 Organické sírné sloučeniny

Česnek je charakteristický silným zápachem/aromatem. Ten mu dodávají především alliin a další sírné organické sloučeniny, které jsou analogem alliinu. Nepoškozený plod obsahuje jako hlavní sírné sloučeniny γ -glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteiny a S-alk(en)yl-L-cystein sulfoxidy včetně alliinu. Jsou to farmaceuticky neúčinné látky, kdy svou např. antimikrobiální účinnost získávají až následkem degradace na thiosulfináty, sulfidy, vinyldithiiny, ajoeny aj. [9][10]. Mezi další důležité sírné sloučeniny patří ještě sírné aminokyseliny (methionin, cystein) a γ -glutamyl peptidy [15].

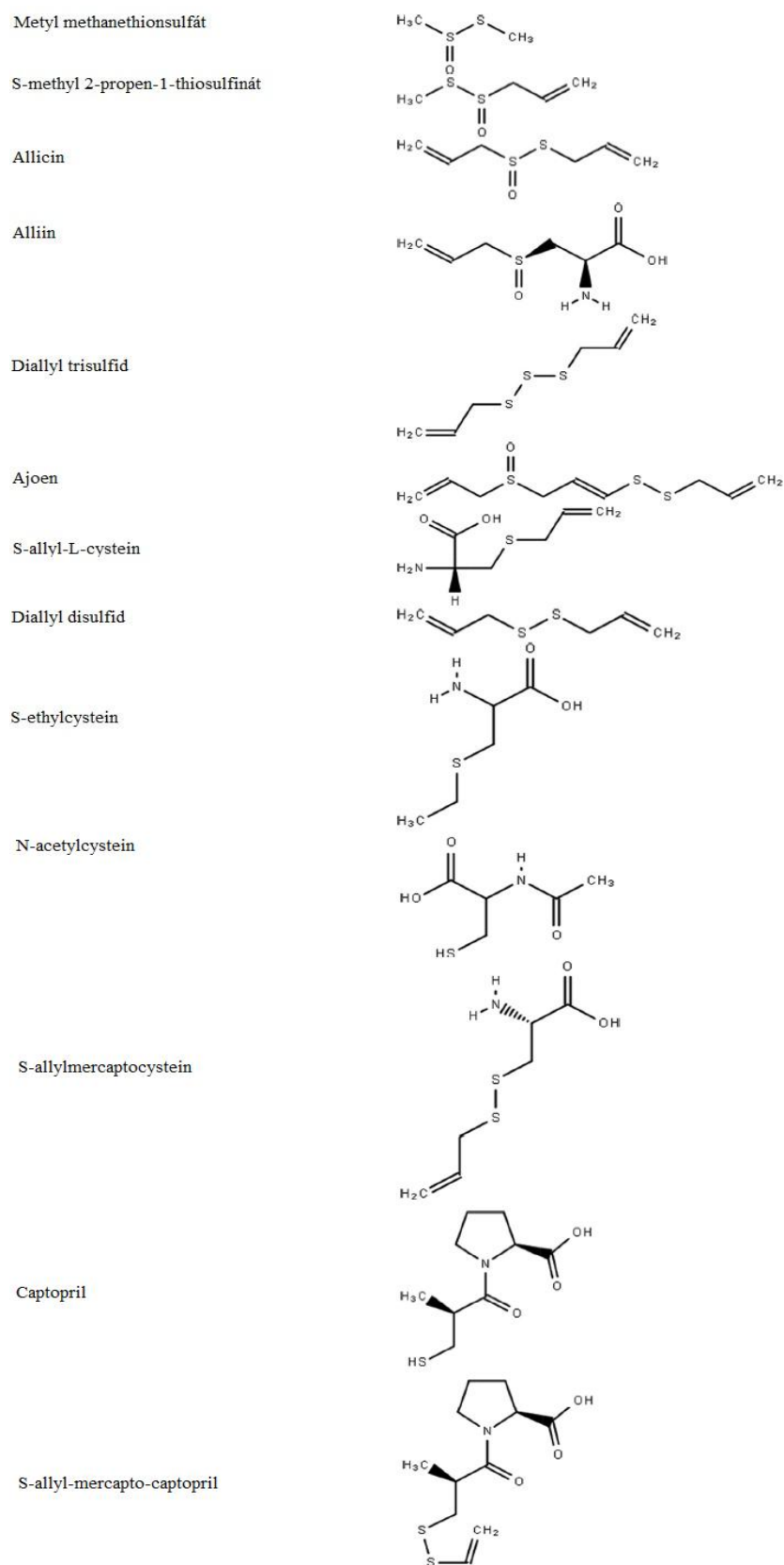
Tabulka č. 1 – Vybrané nutriční parametry čerstvého česneku [13][14]

Nutriční parametr	Obsah ve 100 g jedlého podílu	
	USDA	Nutridatabáze
Voda	58,58 g	60,1 g
Sacharidy	33,06 g	31,7 g
Bílkoviny	6,36 g	6,3 g
Tuky	0,5 g	0,4 g
Vláknina	2,1 g	2,8 g

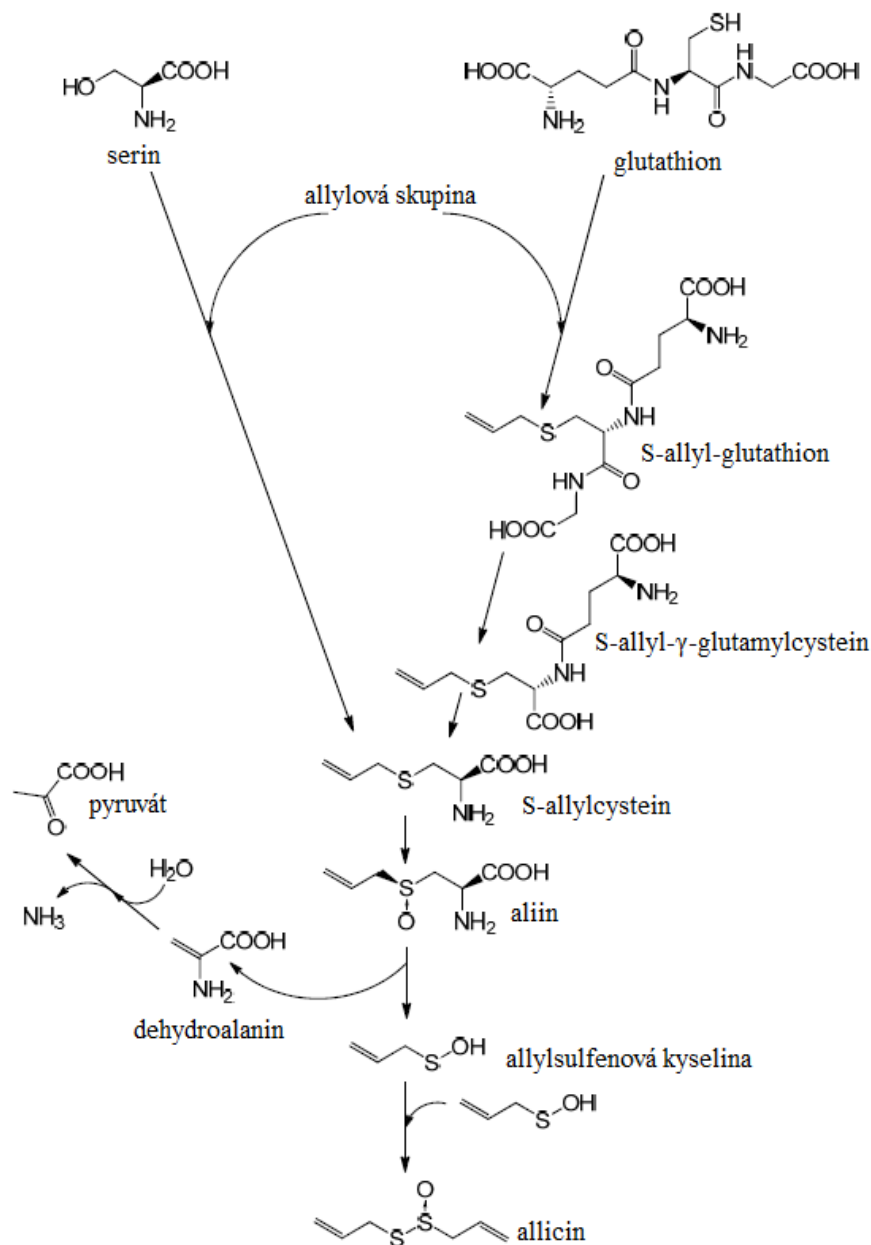
Thiosulfináty

Nejvíce prostudovanou skupinou sloučenin v česneku a cibuli jsou **thiosulfináty**, protože jsou přítomny u všech rostlin rodu *Allium*. Thiosulfináty vznikají z S-alk(en)yl-L-cystein-S-oxidů, které se nachází v cytoplasmě. Při porušení rostlinného pletiva česneku dojde k enzymaticky katalyzované reakci, kdy se za pomoci alliinasy tvoří nejdříve jako meziproduct sulfenové kyseliny (vznikající C-S lyázou ve vakuolách) a následně kondenzují za vzniku thiosulfinátů [15][16].

Z hlediska obsahu thiosulfinátů se rostliny rodu *Allium* od sebe značně liší. Alliin se v česneku nachází ve vysokých koncentracích (koncentraci alliinu limitují sloučeniny obsahující propylový řetězec), naproti tomu u cibule je nejvíce zastoupeným prekurzorem isoalliin a obsah alliinu je tak u cibule limitován [15]. Thiosulfináty, jak již bylo naznačeno, jsou nestabilní sloučeniny a vznikají z nich další deriváty. Jsou to především thiosulfonáty, diallyl disulfidy a trisulfidy, vinyldithiiny a ajoeny. Zahřáním na teplotu 100 °C vznikají také polysírné sloučeniny [15][16].



Obrázek č. 1 – Výběr hlavních organosírných sloučenin rodu *Allium* (převzato z [17])



Obrázek č. 2 – Biosyntéza alliinu a allicinu (převzato z [18])

Allicin a aliin

Mezi nejdůležitější organosírné sloučeniny v česneku patří aliin a allicin. Jsou to látky, kterým se připisuje hlavní pozitivní účinek na lidské zdraví. V buňkách česneku vznikají transformací glutathionu a následnou syntézou s další aminokyselinou – serinem (viz Obrázek č. 2) [17]. Aliin je bezbarvá látka bez zápachu rozpustná ve vodě. Obsahuje chirální uhlík, je to tedy látka opticky otáčivá, zároveň poměrně termostabilní (bod tání 164–166 °C) [19]. Aliin se nachází v cytoplazmě nepoškozených buněk česneku. Ve chvíli, kdy dojde k poškození buněk, se aliin za pomoci enzymu aliinasy oxiduje na allicin a další sírné látky (vinyldithiiny, ajoeny). Aliinasa se za normálních podmínek nachází ve vakuolách buněk.

Jakmile dojde k poškození buněk a jejich vakuol, alliinasa se uvolní a v reakci s alliinem tvoří allicin a další organosírné látky [18][20]. Allicin a další organosírné těkavé látky jsou zodpovědné za typický štiplavý zápach česneku a dalších rostlin rodu *Allium*. Jedná se o ochranu rostliny před škůdci a mikrobiálním poškozením, kterou si rod *Allium* vytvořil evolucí [21]. Samotný antimikrobiální účinek je založen na inhibici acetyl-CoA synthasy. Allicin jako takový má vliv i na RNA syntasu u mikroorganismů, a na biosyntézu lipidů u savců, kvasinek a vyšších rostlin [21][22].

Sulfidy

Další skupinou organosírných sloučenin v česneku jsou sulfidy. Do této skupiny patří především alifatické (poly)sírné organické sloučeniny. Sulfidy, jako jsou allyl a methylsulfidy, se nacházejí primárně v destilovaných česnekových olejích, které se oddělí z vodných extraktů po několikadenním uskladnění. Sulfidy jsou olejové, těkavé a poměrně stabilní kapaliny, které jsou zodpovědné za typický zápach a chuť po trávení česneku. Hlavní sloučeninou je diallyldisulfid, který tvoří až 60 % celkového množství česnekového oleje [19]. Dalšími sloučeninami jsou dipropylylsulfid a v menších množstvích diallyltrisulfid.

Ajoeny a vinylthiiny

Ajoeny jsou skupina organosírných sloučenin, které obsahují sulfoxidové a disulfidové funkční skupiny. Název je odvozen od španělského „ajo“, tedy názvu pro česnek. Jednotlivé sloučeniny se odlišují především stereochemicky (E a Z izomery) a chiralitou (R a S sulfoxidy). E a Z izomery 4,5,9-trithiododeka-1,6,11-trien-9-oxidu (ajoenu) jsou hlavní produkty sekundární degradace produktů allicinu [19].

Vinyldithiiny jsou další skupinou sloučenin patřící mezi produkty degradace allicinu. 2-vinyl-4h-1,3-dithiin a 3-vinyl-4h-1,2-dithiin jsou cyklické sloučeniny, které byly poprvé popsány Brodnitzem et. al. (1971) jako rozkladné produkty při plynové chromatografii [19][20]. Vinyldithiiny jsou, podobně jako ajoeny, součástí olejové frakce česnekového extraktu. Při extrakci allicinu do nepolárních rozpouštědel dochází jeho rozkladem právě ke vzniku vinyldithiinů [19].

Z hlediska zdravotních benefitů patří obě skupiny látek mezi látky pomáhající prevenci aterosklerosy a obezity. Olejový extrakt z česneku obsahující ajoeny se jeví jako potenciální inhibitor agregace trombocytů [19].

Mimo sírné sloučeniny obsahují rostliny rodu *Allium* i celou řadu dalších nutričně významných látek, které jsou důležité ať už z výživového, nebo terapeutického hlediska. Jejich obsah může být velmi variabilní, a to především v závislosti na odrůdě, kultivaru, podmínkách pěstování a oblasti původu [15].

2.2.2 Bílkoviny

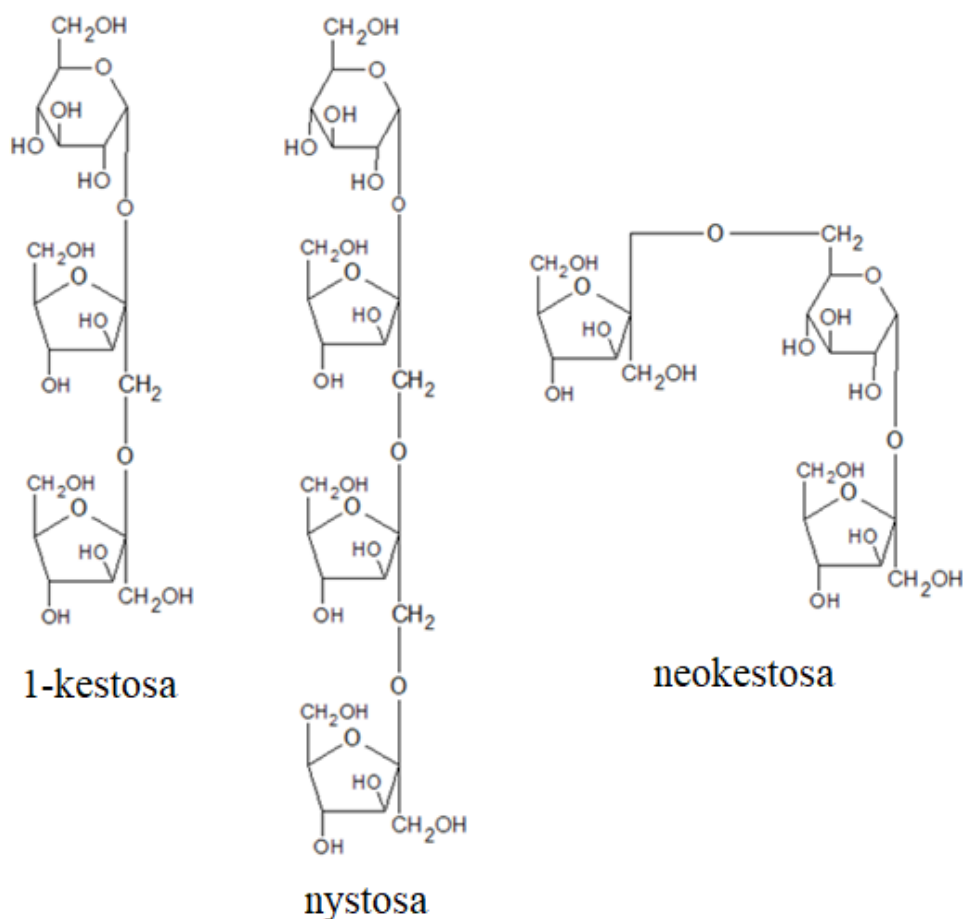
Česnek v čerstvém stavu obsahuje zhruba 6 % bílkovin [14]. Většina bílkovin v česneku je tvořena především enzymy. Z těch hlavních můžeme jmenovat enzymy, jako jsou myrosinasa, adenosintrifosfatasa, fenylalanin-amoniaklyasa, polyfenoloxidasa, arginasa, peroxidasa aj. [9]. Nicméně nejdůležitější je a v největší koncentraci se v česneku nachází **alliinasa**. **Alliinasa** se nachází ve vakuolách nepoškozených buněk česneku. Při narušení buněčné tkáně a vakuol dochází k jejímu uvolnění do cytoplasmy, kde způsobuje rozklad alliinu na allicin a další organosírné sloučeniny zodpovědné za typický zápach česneku. **Alliinasa** má praktické uplatnění ve farmacii a potravinářství. Imobilizovanou **alliinasu** lze dále využít jako biosenzor při monitorování obsahu cystein sulfoxidů v potravinách [24][25].

Za důležitou zmínku stojí v případě rodu *Allium* **aminokyseliny**, které jsou základem tvorby allicinu a dalších biologicky aktivních látek. Kasai et al. (1984) uvádí jako nejvíce se v česneku vyskytující aminokyselinu arginin, následovaný glutamátem, aspartátem, methioninem a threoninem [19][26]. Obsah jednotlivých aminokyselin se rapidně mění v závislosti na růstovém období. V rámci geografické autenticity je zkoumání celkového obsahu bílkovin a aminokyselin u česneku poměrně důležité. Obsah bílkovin se totiž v česneku liší především na základě různých odrůd a hnojení, kdy vyšší koncentrace dusíku v půdě má vliv na celkový růst česneku. Různé typy půd tak mohou mít významný vliv na obsah bílkovin a určení/ověření původu česneku [27].

2.2.3 Sacharidy

Rostliny rodu *Allium* obsahují sacharidy především ve formě **fruktanů**. **Fruktany** jsou polysacharidy skládající se z více molekul fruktosy, na konci zakončené jednotkou glukosy. Fruktany se obecně dělí na inuliny a levany. Inuliny mají fruktosové jednotky vázány glykosidovou vazbou β (1 \rightarrow 2), levany mají fruktosové jednotky propojeny vazbou β (2 \rightarrow 6). Inuliny z různých rostlinných materiálů se liší především polymeračním stupněm. Souhrnně se proto používá název „fruktany inulinového typu“, které zahrnují přírodní inulin a také oligosacharidy, které lze z inulinu získat. Ať už chemickou, nebo enzymovou hydrolyzou za použití inulinasy. Tyto oligosacharidy lze dále rozdělit na fruktooligosacharidy a inulooligosacharidy. Fruktooligosacharidy jsou složeny z jednotek fruktosy a zakončeny molekulou glukosy, tzv. typ GFn. Inulooligosacharidy jsou složeny pouze z jednotek fruktosy, tzv. typ Fn [28][29].

Fruktany jsou součástí rozpustné vlákniny, která je však při vyšších polymeračních stupních nestravitelná. Nicméně je to sacharidický zdroj využitelný střevní mikroflórou. Proto se ve výživě řadí mezi tzv. prebiotika. Díky pozitivním účinkům jsou fruktany využívány jako přísada do funkčních potravin s nebiotickými účinky. Česnek obsahuje přibližně 9–16 % glukofruktanů a 3,5–6,5 % fruktanů [28][29][30].



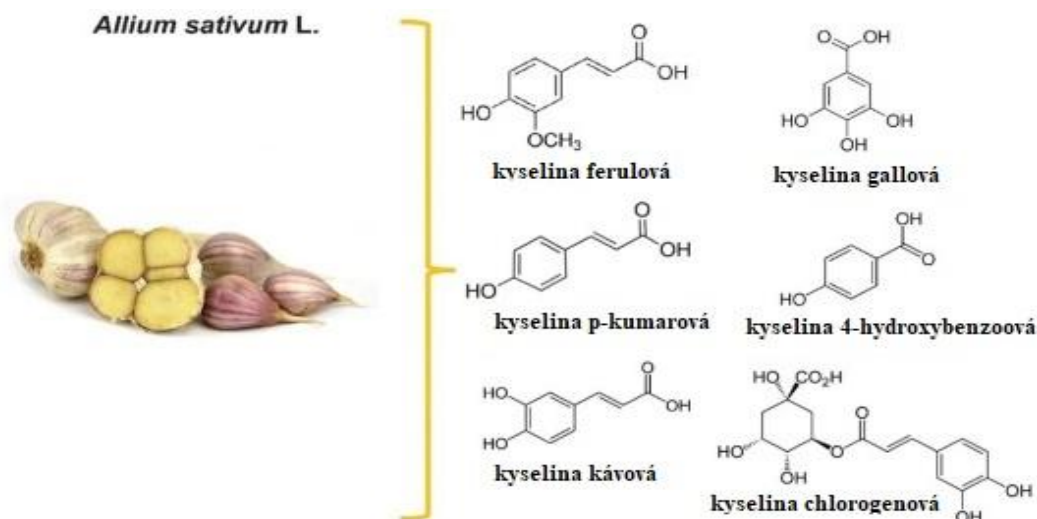
Obrázek č. 3 – Fruktooligosacharidy (převzaté z [28])

2.2.4 Fenolické látky

Fenolické látky se považují za nejdůležitější a ubikvitní skupinu látek v rostlinné říši. Tyto fytochemikálie se syntetizují v izoprenoidní dráze v rámci přirozeného vývoje rostlin. Mají za úkol chránit rostlinu před změnami v prostředí, environmentálním stresem, nebo UV zářením [20]. Fenolické látky se v přírodě nacházejí od jednoduchých struktur s jedním aromatickým kruhem až po polyfenoly s velmi komplexní strukturou (taniny, ligniny). Běžně se vyskytují v potravinách rostlinného původu [30][31]. Tvoří velmi heterogenní skupinu chemických látek, které rostlinám dodávají chuť (např. kondenzované třísloviny), vůni (např. deriváty fenolických kyselin) nebo i přírodní barviva (např. flavonoidy). Fenolické látky se řadí mezi primární antioxidanty, tedy látky reagující s volnými kyslíkovými radikály. Až třetinu fenolických látek v česneku a cibuli tvoří fenolické kyseliny. Fenolické kyseliny tvoří benzenové jádro a jedna či více hydroxylových nebo methoxy skupin [32].

Obsah fenolických látek se v různých druzích rodu *Allium* může značně lišit. Některé studie fenolických látek v rodu *Allium* ukázaly, že některé fenolické kyseliny, jako jsou kyselina kávová, p-kumarová, ferulová a sinapová, se v česneku vyskytují až v dvojnásobně vyšší koncentraci než například v cibuli [33]. Bystrická et al. (2013) zmiňují ve své studii, že obsah polyfenolů je ovlivněn širokou škálou faktorů, jako jsou teplo, světlo, množství

zavlažovací vody a výživových látek v půdě [34]. Fratianni et al. (2016) ve své publikaci jako nejvíce zastoupenou fenolickou kyselinu označili kyselinu gallovou [35]. Z flavonoidů byly v česneku identifikovány látky, jako jsou epikatechin, rutin, luteolin, hyperosid, kvercetin, apigenin a naringenin [35]. Složení a koncentrace fenolických látek se pak může lišit v závislosti na geografickém původu a tím odlišných klimatických podmínkách [20].



Obrázek č. 4 – Fenolické látky obsažené v česneku a cibuli (převzato z [17])

2.3 Paprika

Paprika jako koření představuje rozemleté suché zralé plody určitých odrůd papriky roční (*Capsicum anuum* var. *longum* L.) [7]. Paprika rodu *Capsicum* je plodina pocházející původem ze Střední Ameriky. Do Evropy se dostala díky španělským kolonizátorům a byla jednou z prvních plodin, kterou přivezli. Dnes je její pěstování rozšířeno po celém světě. Paprika je v kuchyni využívána především jako barvivo a díky pálivosti pálivé papriky a chilli i jako ochucovadlo [7]. Po jejich sklizni podléhají několika technologickým úpravám, na jejichž konci je výsledkem koření používané v kuchyni jako mletá paprika.

Paprika je velmi dobrým zdrojem mnoha nutričně významných látek. Jedná se například o látky tvořící barevný pigment (kapsanthin, kapsorubin, kryptoxanthin, zeaxanthin aj.), aroma, látky zodpovědné za pálivost papriky (kapsaicin, dihydrokapsaicin), antioxidační vlastnosti (kyselina askorbová, tokoferol, polyfenoly) a sacharidy [8]. Obsah těchto nutričně významných látek závisí především na geografických faktorech, jako jsou zeměpisná poloha, nadmořská výška, úhrn srážek, teplota v průběhu vegetačního období, množství slunečního záření aj. [36][37]. Obsah těchto biologicky aktivních látek může být ovlivněn hnojením, složením půdy, množstvím živin v půdě, pH půdy nebo dalšími faktory jako jsou vyzrálость plodů, čas sklizně nebo uskladnění plodů před zpracováním po sklizni [6][8][36][37].

2.4 Chemické složení papriky

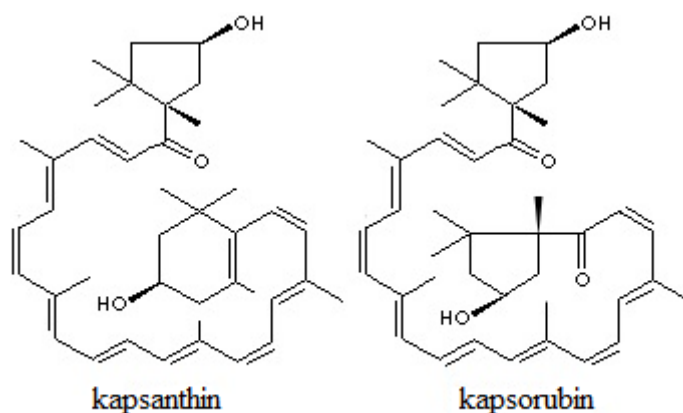
2.4.1 Barviva

Paprika je bohatým zdrojem karotenoidních barviv. Červené, oranžové, žluté a zelené zbarvení papriky je způsobeno obsahem karotenoidních pigmentů vznikajících v plodech během zrání. Barvu červených lusků papriky tvoří nejvíce z karotenoidů kapsanthin a kapsorubin. Barva je spolu s dalšími kritérii důležitým ukazatelem kvality mleté papriky. Kromě chlorofylů paprika obsahuje další barevné pigmenty, jako jsou β -karoten, lutein, violaxanthin, zeaxanthin nebo neoxanthin [28][36][37][39].

Obsah jednotlivých barviv v paprice se postupně mění, a to především v závislosti na stupni zralosti, druhu papriky, její odrůdě, případně i na vnějších podmínkách prostředí. Barvivost mleté papriky, tedy obsah hlavních barviv (kapsanthinu a kapsorubinu), je hlavním kvalitativním parametrem mleté papriky. Jednotka barvivosti mleté papriky je ASTA (ze zkratky *American Spice Trade Association*). Barvivost ASTA je určena množstvím vyextrahovaných barviv v acetonovém extraktu měřeného spektrofotometricky (~ extraktivní barvivost). Pohybuje se v hodnotách od nejméně kvalitních papriky mezi 60–80 ASTA až po 180–200 ASTA a více u čerstvých a nejvíce kvalitních paprik [40][41].

Kapsanthin a kapsorubin

Nejdůležitějšími pigmenty v plodech papriky jsou kapsanthin ($C_{35}H_{50}O_3$) a jeho izomer kapsorubin ($C_{40}H_{60}O_4$), které jsou přítomny ve formě esterů mastných kyselin. Tyto dvě sloučeniny nalezneme pouze v paprice, nejsou přítomny v žádné jiné rostlině. Zastoupení kapsanthinu ve zralých plodech představuje 32–38 % veškerých karotenoidů a kapsorubinu 6–18 % [37]. V porovnání s ostatními barvivy papriky má kapsanthin asi 12krát vyšší barvivost. Obsah karotenoidních barviv v paprice se postupně mění s vyzráváním papriky, proto je nutné sklízet papriku ve stádiu plné zralosti a dodržet veškeré posklizňové činnosti [40].



Obrázek č. 5 – Chemická struktura kapsanthinu a kapsorubinu, převzato z [42]

Další karotenoidní barviva

Mezi další karotenoidní barviva krom kapsanthinu a kapsorubinu jsou β -karoten, zeaxanthin, violaxanthin, kryptoxanthin a lutein. β -karoten je významným karotenoidním barvivem, které je prekurzorem retinolu. Retinol (vitamin A) je vitamin nezbytný v regulaci vidění, růstu a v reprodukci. Červená paprika obsahuje $29,00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, v zelených paprikách je přítomen pouze v množství $2,65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a v žlutých paprikách pouze $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [7][38].

Zeaxanthin a lutein jsou dalšími barvivy obsaženými v červené paprice, které společně tvoří rostlinné barvivo xantofyl. Vyskytují se přirozeně v potravinách (př. paprika, mrkev, šípek) nebo jsou do potravin přidávány jako umělá barviva. Dalším zástupcem xantofylů je barvivo kryptoxanthin, které se v lidském organismu přeměňuje na vitamin A, resp. retinol, čímž se řadí mezi jeden z provitaminů A [7][38][39][43].

Tabulka č. 2 – Obsah hlavních karotenoidů v paprice, převzato z [28]

Karotenoidy	Obsah [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
karoteny	
β -karoten	51–275
xantofyly	
β -kryptoxanthin	36–79
Zeaxanthin	40–125
Antheraxanthin	33–44
Violaxanthin	53–98
Neoxanthin	174
Mutatoxanthin	164
Luteoxanthin	85
Kapsanthin	523–1207
5,6-epoxykapsaxanthin	40–216
Kapsorubin	53–179
Kapsolutein	69–213
Kryptokapsin	814

Oleoresin

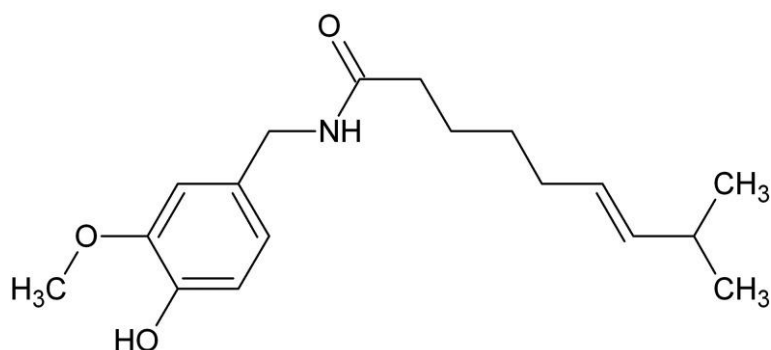
Jako oleoresin můžeme v širším měřítku nazvat produkt vzniklý extrakcí přírodních silic nebo pryskyřic z koření. Je to komerční produkt využívaný v průmyslu namísto mleté papriky především kvůli obsahu barviv, ale i kapsacinoidů nebo vitaminů. Oleoresin je olejovitá viskózní kapalina, která nese aroma a chuť původní látky. K extrakci se používají hexan, diethylether nebo ethylenchlorid. U papriky rozlišujeme tři základní druhy oleoresinu: Paprika

(používá se pro barvu), Červená paprika (barva a ostrost) a Capsicum (obsahuje kapsacinoidy, používá se pro svou ostrost) [7][8][37].

2.4.2 Kapsacinoidy

Kapsacinoidy je souhrnné označení alkaloidů obsažených v paprice. Jsou to deriváty vanillylamidu odvozené od C-8 až C-11 *trans*-monoenoových a nasycených mastných kyselin a jsou produkovány především v květu rostliny [44]. Kapsacinoidy se nacházejí především u pálivých druhů papriky a jsou to látky zodpovědné za pálivost papriky. Nejvýznamnější z kapsacinoidů jsou látky kapsaicin a dihydrokapsaicin, které tvoří přibližně 90 % celkových kapsacinoidů v paprice. Z dalších kapsacinoidů lze zmínit nordihydrokapsaicin, dihydrokapsaicin, vanillyl dekanamid a homodihydrokapsaicin [43][44][45]. Množství kapsacinoidů přítomných v paprice závisí na odrůdě, stupni zralosti, klimatických podmínkách nebo i na velikosti plodu papriky. V průběhu dozrávání obsah kapsacinoidů v paprice stoupá a maximum dosahuje těsně před sklizní [38][44].

Nejvíce zastoupeným kapsacinoidem v paprice je **kapsaicin** ($C_{18}H_{27}NO_3$, *trans*-8-methyl-N-vanillyl-6-nonenamid), tvoří zhruba 69 % z celkového množství kapsacinoidů. Je to bílá, krystalická látka rozpustná v tucích. Hlavním zdrojem kapsaicinu je paprika roční a paprika keříčková, známá jako chilli paprika. Kapsaicin je lokalizovaný především ve žlázkách, které se nacházejí na povrchu žilek papriky, a v semenech těchto rostlin. Kapsaicin se vyznačuje především svými dráždivými účinky. Už v koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ způsobuje pálivou chuť papriky [45]. Kapsaicin podporuje činnost štítné žlázy a vylučování žaludečních šťáv. Díky své dráždivosti je užíván i zevně na prokrvení kůže při léčení některých kožních onemocněních [46].



Obrázek č. 6 – Strukturální vzorec kapsaicinu[46]

Ostrost papriky

Pálivost papriky se obvykle určuje na základě jednotek SHU (*Scoville Heat Units*) pojmenovaných podle Wilbura Scovilla, který v roce 1912 vyvinul metodu senzoričného hodnocení pálivosti papriky a chilli. Sladká paprika by tedy měla odpovídat 0 SHU. Mírně

pálivé chilli má 100–500 SHU a papričky habanero a jiné, silně pálivé druhy, mají mezi 100 000–130 000 SHU [45][46].

Práh rozpoznání pálivosti kapsaicinu se pohybuje okolo koncentrace $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Silný pálivý vjem je vyvolán při koncentraci $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Maximální limit kapsaicinu ve sladké mleté paprice je $0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pro stanovení kapsaicinu se obvykle používá kapalinová chromatografie, která se jeví spolehlivější a přesnější než sensorické posuzování [38][47][48]. Koncentrace kapsacinoidů se sleduje nejen v pálivé paprice a chilli, ale i ve sladké paprice, aby bylo ověřeno, že sladká paprika bude odpovídat požadovaným sensorickým parametřům [45][48].

2.4.3 Sacharidy

Sacharidy v paprikách rodu *Capsicum* zaujímají zhruba 4–5 % [7]. Hladina sacharidů v plodech papriky klesá v závislosti na typu a odrůdě papriky, ale také na klimatických podmínkách pěstování a vegetačním období papriky. Paprika obsahuje ze sacharidů především pentosy, hexosy a vlákninu. Červené lusky jsou nejbohatší na fruktosu, v čerstvých plodech je jí obsaženo přibližně 1,6–2,5 %. Dále je nejvíce zastoupená glukosa s 1,5–1,9 % a sacharosa s 0,1–0,3 %. Vláknina může v paprice tvořit až 20 % suché hmotnosti plodu, nejvíce je jí obsaženo ve slupce [37][38].

Metabolismus sacharidů má u papriky zhruba tři fáze. V primární fázi dochází k relativnímu nárůstu a akumulaci hexos. V sekundární fázi již dochází ke zpomalení nárůstu a akumulaci sacharosy a škrobů. V poslední fázi paprika dozrává a dochází k degradaci škrobů a sacharózy, a také k akumulaci hexos. Při dozrávání se snižuje i obsah monosacharidů, a to na úkor vytváření karotenoidních barviv [38][49][50]. Konečný obsah sacharidů se v mleté paprice odlišuje především v závislosti na použité technologii.

2.4.4 Lipidy

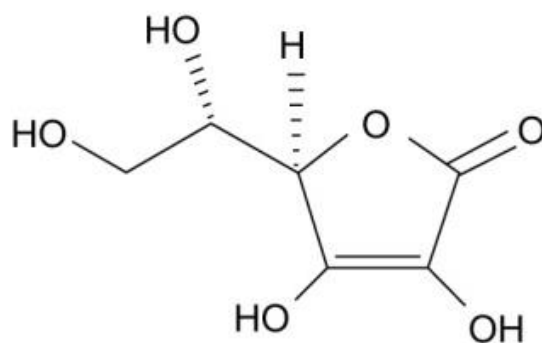
Lipidy jsou v paprice soustředěny především v semenech, oplodí, žilkách plodů a částečně i ve slupce. Celkový obsah lipidů se v čerstvé paprice pohybuje okolo $400 \text{ mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$. Nejvíce se v paprice tvoří neutrální lipidy (82 %), dále glykolipidy (16 %) a zbytek (2 %) tvoří fosfolipidy. Z celkového počtu lipidů tvoří 60 % triglyceridy. Z nenasycených mastných kyselin jsou u paprik zastoupeny hlavně kyselina palmitová, linolenová a linolová, kdy kyselina linolová tvoří přibližně 70 % všech vyšších mastných kyselin. Fosfolipidy tvoří ze 76 % fosfatidylcholin. Kromě mastných kyselin nalezneme v oplodí paprik také éterické oleje, které tvoří přibližně 0,17–1,25 % celkového množství. Stanovení tuku u mleté papriky se provádí za účelem zjištění možného falšování mleté papriky. Zvýšený obsah tuku v mleté paprice může být způsoben přimícháním oleoresinu, za účelem umělého zvýšení hodnoty ASTA v produktu [40][51].

2.4.5 Aminokyseliny a bílkoviny

Množství bílkovin (aminokyselin) se u jednotlivých odrůd papriky liší na základě druhu, způsobu pěstování a také geografickou polohou. Celkový obsah bílkovin je jeden z parametrů, kterým můžeme charakterizovat vzorek mleté papriky. Hlavní aminokyseliny, které byly stanoveny v plodech papriky, byly lysin, arginin, prolin, tyrozin, tryptofan, methionin, valin, fenylalanin, leucin, kyselina glutamová, glycin, asparagin, threonin a alanin. V čerstvých paprikách se pohybuje celkový obsah bílkovin okolo 12 g.kg^{-1} a jsou obsaženy především v dužině a v semenech plodů papriky [38][52].

2.4.6 Vitaminy

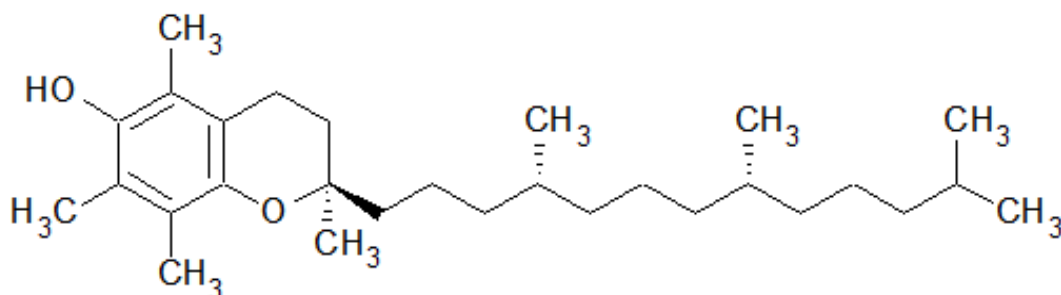
Papriky jsou bohatým zdrojem především vitamínu C, ale i dalších vitaminů, jako například vitamínu A, E, P a vitaminů skupiny B (thiamin, riboflavin a niacin) [38]. Z technologického hlediska je pro výrobu mleté papriky nejdůležitější a nejvýznamnější obsah vitaminů C a E, tedy kyseliny askorbové a tokoferolu. Tyto látky díky svým antioxidačním vlastnostem chrání karotenoidní barviva před degradací. Karotenoidní barviva, která tvoří pigment papriky a jejichž obsah je hlavním kvalitativním parametrem mleté papriky, jsou citlivá na kyslík a kyslíkové radikály a za přístupu vzduchu snadno degradují. Kyselina askorbová a tokoferol tak vytvářejí antioxidační ochranu před degradací těchto barviv, čímž napomáhají k zachování kvality mleté papriky [53].



Obrázek č. 7 – Strukturní vzorec vitamínu C, převzato z [54]

Vitamin C (kyselina L-askorbová) má největší zastoupení v technologicky zralých plodech papriky a celkově papriky jsou jedním z nejbohatších zdrojů vitamínu C mezi potravinami rostlinného původu. Obsah vitamínu C je v čerstvé paprice 2–5násobně vyšší než ve šťávě z citrusů a přibližně 40krát vyšší než v čerstvé šťávě z jablek. Obsah kyseliny askorbové se v čerstvé paprice pohybuje mezi 46–243 mg/100 g. Jeho obsah se zvyšuje s vyráváním plodu. Množství kyseliny askorbové klesá především při dehydrataci plodu. Při různých posklizňových úpravách (sušení, vaření, konzervování) je jeho obsah snížen až o 30 % [52][53][54].

Papriky patří mezi významné zdroje **vitaminu E**. V sušené paprice je srovnatelné množství α -tokoferolu jako třeba ve špenátu či chřestu. Množství tokoferolu se pohybuje mezi 3,7–236 mg·100 g⁻¹. Semena papriky jsou bohatá na γ -tokoferol, oplodí je bohaté na α -tokoferol. Množství α -tokoferolu je závislé na obsahu lipidů, které se liší v závislosti na vegetační fázi a kultivaru [38][55].



Obrázek č. 8 – Chemická struktura vitaminu E, převzato z[54]

Mezi další vitaminy přítomné v paprice patří **vitamin A**, **thiamin** (vitamin B1), **riboflavin** (vitamin B2) a **niacin** (vitamin B3 nebo vitamin PP). Obsah těchto vitaminů je ovlivněn typem a odrudou papriky a posklizňovými úpravami [37][56]. Obsah thiaminu v paprice činí přibližně 0,4–1,1 mg·100 g⁻¹ a riboflavinu mezi 0,93–1,66 g·100 g⁻¹. Koncentrace niacinu se pohybuje mezi 13,6–15,4 mg·100 g⁻¹ [56].

Vitamin A (axeroftol) je vitamin rozpustný v tucích a vyskytuje se ve dvou formách jako vitamin A1 (retinol) a vitamin A2 (3-dehydroretinol). Vitamin A se v potravinách rostlinného původu vyskytuje v podobě svých provitaminů, především ve formě β -karotenu [37][56]. Zdrojem β -karotenu v paprice jsou především karotenoidní barviva. Obsah β -karotenu v paprice se udává 3,8–24 mg·kg⁻¹. Nejvíce vitaminu A papriky obsahují po dosažení plné zralosti, kdy je jejich zbarvení nejvíce intenzivní [56].

2.5 Mrkev

Mrkev (*Daucus carota* L) je jednou z nejvýznamnějších surovin v lidské stravě po celém světě. Je to jednoletá bylina z čeledi miříkovitých, jejíž kořen je bohatý na velké množství nutričně významných látek. Různé odrůdy mrkve se v různých formách konzumuje po celém světě celá staletí. V kulinářství se spolu s celerem a petrželí používá i jako koření přípravek v zeleninových kořenících směsích, jako jsou např. Vegeta nebo Podravka [57].

Mrkev patří mezi tradiční zemědělské komodity, která má zároveň celosvětový ekonomický význam. Dle FAO (*Food and Agricultural Organization* = Organizace pro

výživu a zemědělství Spojených národů) je roční produkce mrkve přes 428 milionů tun. Tím se mrkev řadí mezi 10 nejvíce pěstovaných druhů zeleniny na světě. Tak velké množství potenciálně dovozové potraviny motivuje některé země k ochraně vlastního zemědělského trhu a vzniká tak i nutnost kontroly této suroviny [58][59].

Mrkev je dobrým zdrojem jak minerálních látek (vápník, fosfor, železo a hořčík), tak organických látek, jako například sacharidů (6–10 %), vitaminů nebo vlákniny (0,8–2,5 %). Množství bílkovin (0,6–1,2 %) a tuků (0,1–0,6 %) je srovnatelné s běžnou rostlinnou stravou. Obsah vody u mrkve kolísá mezi 86–89 % [60].

Mrkev je podobně jako další druhy zeleniny bohatá na tzv. fytonutrienty. Fytonutrienty nebo fytochemikálie jsou sloučeniny produkované rostlinami. Jsou to primární nebo sekundární metabolity rostlin, které mají za úkol rostlinu chránit před chorobami, patogeny, nebo predátory [61]. V lidské výživě mají tyto fytochemikálie význam jako biologicky aktivní látky, které mají příznivé účinky na lidský organismus. A to především díky antioxidačním vlastnostem. Mezi nejdůležitější skupiny fytochemikálií u mrkve patří karotenoidy a fenolické látky, polyacetyleny a kyselina askorbová [57][62].

2.6 Chemické složení mrkve

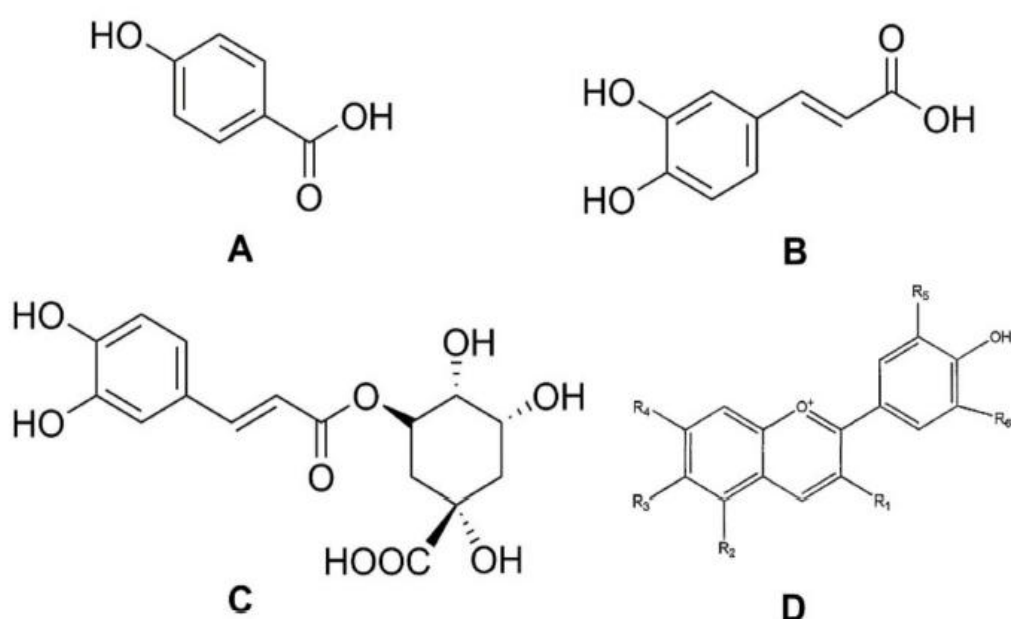
2.6.1 Karotenoidy

Mrkev je především bohatým zdrojem karotenoidů, jejichž název je odvozen právě od mrkve. Obsah karotenoidů se v různých druzích mrkve může pohybovat od 6 do 54,8 mg·100 g⁻¹ [63]. Krom funkce jako rostlinného pigmentu mají karotenoidy intracelulárně význam např. při regulaci genové exprese nebo ovlivňování buněčných funkcí, jako jsou inhibice monocytové adheze a aktivace trombocytů [64]. Hlavní biologickou funkcí karotenoidů je syntéza retinolu, vitamínu A, jehož prekurzorem je β -karoten. V potravinách jsou karotenoidy obecně rozděleny na karoteny a xantofyly, které potravině dávají červenou nebo žlutou barvu indikující její kvalitu [28]. Množství karotenoidů v mrkvi je ovlivněno především dvěma faktory, a to dědičnými vlastnostmi kultivaru a prostředím, v němž je mrkev pěstována. Více karotenoidů obecně obsahují kultivary tmavší barvy (např. fialové), nicméně na množství β -karotenu je nejbohatší nám neznámější oranžový druh mrkve. Žluté mrkve jsou pak bohatší na lutein, fialové jsou zároveň bohaté i na fenolické látky. Vliv půdy má pak vliv na množství karotenoidů. Při pěstování v písčitéch půdách obsahují mrkve méně karotenoidů, než když jsou pěstovány v jílovitých půdách [62].

2.6.2 Fenolické látky

Fenolické látky svoji pozornost získaly především díky svým fyziologickým funkcím, jako jsou antioxidační aktivita, antimutagenní a protirakovinné vlastnosti. Přestože nebyla u fenolických látek zatím prokázána výživová funkce v lidském metabolismu, jejich pozitivní účinek na lidské zdraví je přisuzován skrze jejich antioxidační vlastnosti [60].

Fenolické látky se v mrkvi nacházejí především v kořínku, ale jsou ve vysoké koncentraci v peridermální tkáni (periderm = druhotná kůra). V mrkvi se nachází hlavně deriváty kyseliny hydroxyskořicové. Největší zastoupení má pak kyselina chlorogenová, která tvoří 42,2–61,8 % celkových fenolických látek v mrkvi [65][65]. S vyšší koncentrací fenolických látek roste i antioxidační aktivita vzorků mrkve. Což naznačuje, že mohou mít fenolické látky blahodárný vliv na lidské zdraví. Vzhledem ke zvýšenému množství fenolických látek ve slupce mrkve, oproti dužině, se nabízí možnost druhotného využití odpadu z výroby loupané mrkve. Koncentrace fenolických látek v mrkvi je ovlivněna především typem kultivaru, skladovacími podmínkami a teplotou skladování, hnojením, zpracováním a biotickým či abiotickým stresem [62].

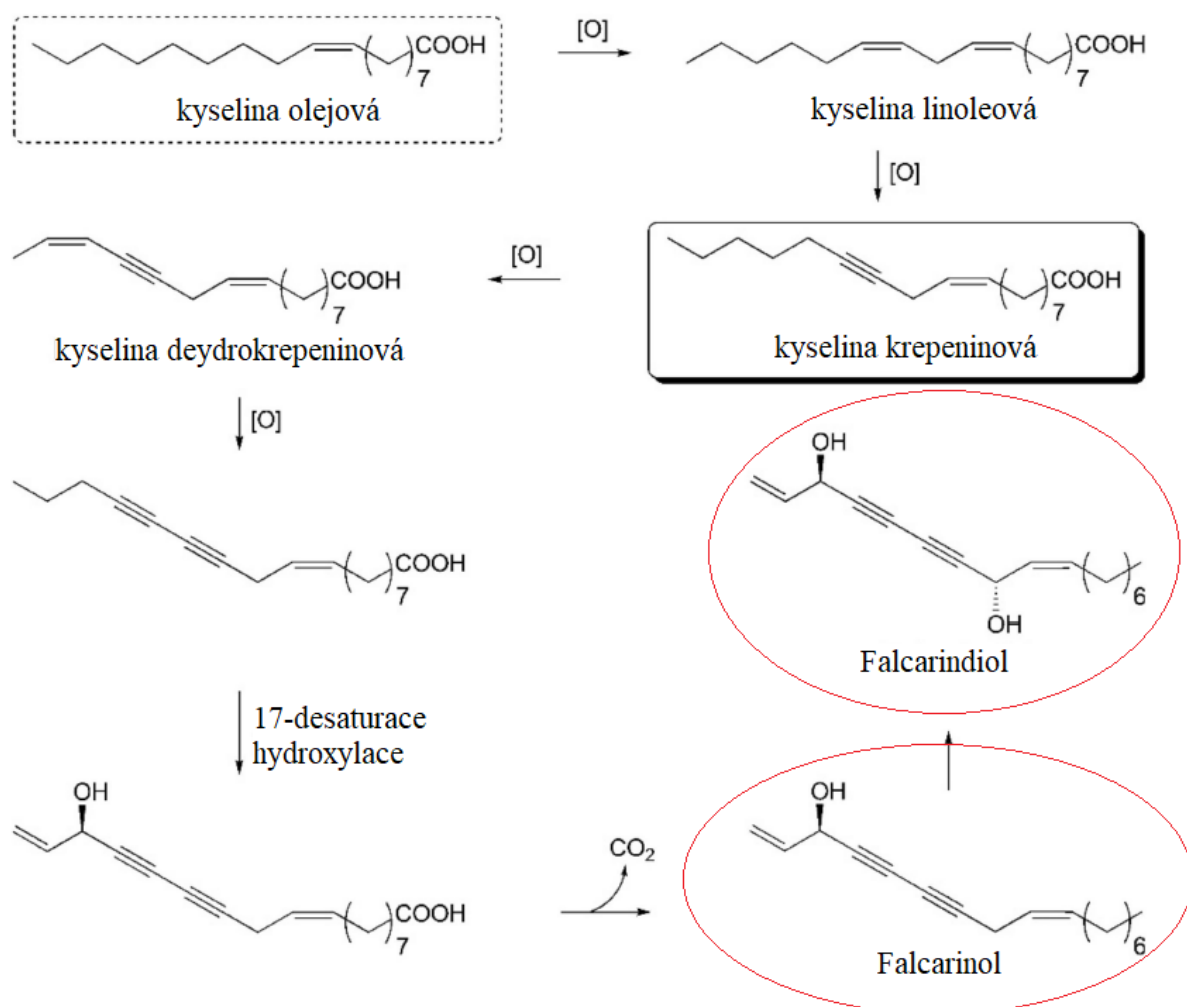


Obrázek č. 9 – Fenolické látky běžné v mrkvi: A – kyselina *p*-hydroxybenzoová, B – kyselina kávová, C – kyselina chlorogenová, D – základní struktura anthokyanů

2.6.3 Polyacetyleny

Polyacetyleny jsou významnou skupinou netěkavých bioaktivních fytochemikálií, které obsahují alespoň dvě konjugované trojné vazby C=C. Rostliny čeledi *Apiaceae* (mezi které mrkev patří) obsahují alifatické C17-polyacetyleny falcarinolového typu. Nedávné studie o biologické aktivitě polyacetylenů ukázaly jejich potenciál ke zlepšení lidského zdraví díky protinádorovým, antibakteriálním, protizánětlivým a serotogenním účinkům. Tato zjištění naznačují výhodu zaměřit se v pěstování na zeleninu se zvýšenou hladinou bisacetylenových oxylipinů, jako je falcarinol. Vzhledem k hojné dostupnosti, velké rozmanitosti kultivarů, celosvětovým zkušenostem a vysokým zemědělským výnosům jsou genotypy mrkve velmi slibnou cílovou zeleninou [62]. Z více než 1 400 polyacetylenů identifikovaných v rostlinách bylo z mrkve izolováno 12 různých polyacetylenů. Patří mezi ně falcarinol, falcarindiol, falcarindiol-3-acetát a esenciální polyacetyleny, které se převážně vyskytují v kořenech

mrkve. Dalších devět polyacetylenů, jež se izolují z mrkve, jsou: (E) -izofalkarinolon, falcarindiol-8-acetát, 1,2-dihydrofalcarindiol-3-acetát, (E) -falcarindiolon-8-acetát, (E) -falcarindiolon-9-acetát, 1,2-dihydrofalcarindiol, (E) -1-methoxyfalcarindiolon-8-acetát, (E) -1-methoxy-falcarindiolon-9- acetát a panaxydiol [62].



Obrázek č. 10 – Biosyntéza falcarinolu, převzato z [62]

Faktory významně ovlivňující koncentraci polyacetylenů v mrkvi jsou geografická poloha, typ kultivaru, velikost kořene, doba sklizně, skladovací podmínky, zpracování mrkve a biotický a abiotický stres během růstu a při posklizňových úpravách.

2.6.4 Kyselina askorbová

Kyselina L-askorbová nebo vitamin C (Obrázek č. 7) je jedním z nejhojnějších ve vodě rozpustných nízkomolekulárních antioxidantů, které se vyskytují v celé říši *Plantae*. Je známo, že hraje ústřední roli v regulaci buněčného redoxního potenciálu v buňkách. Protože lidem a některým dalším primátům chybí schopnost syntetizovat a uchovávat vitamin C,

závisí jejich strava na čerstvém ovoci a zelenině, aby pokryli svou denní potřebu vitamínu C (doporučená denní dávka 75–90 mg). Akumulace vitamínu C u stejného druhu se může lišit mezi různými kultivary a vývojovými stádii růstu. Největší vliv na koncentraci kyseliny askorbové u mrkve má druh kultivaru, koncentrace oxidu uhličitého, teplota, zpracování a skladování mrkve [62][65].

2.7 Minerální látky v potravinách rostlinného původu

Pro lidské zdraví a správné fungování organismu jsou minerální látky nepostradatelné, proto je nutné je přijímat v potravě. Ta musí být vyvážená tak, aby konzumentovi poskytla všechny potřebné minerální látky. Minerální látky jsou v živých organismech přítomny v různých formách. A to jak ve formě enzymových kofaktorů, tak i jako volné ionty například regulující osmotický tlak v buňkách [66][67].

Dle své funkce, respektive příznivému účinku a fungování organismu, můžeme hovořit o esenciálních minerálních látkách. Jsou to takové prvky, které se v metabolismu účastní dějů, bez kterých by organismus dále nemohl přežít. Zároveň je podmínkou, že daný prvek (nebo ion prvku) nelze nahradit jiným prvkem, a musí být přímo inkorporován v organismu (jako například součást enzymu nebo buněčné stěny), ne být přítomen jako volný ion. Z výživového hlediska se minerální látky v potravinách dělí na makroprvky, mikroprvky (nebo mikroelementy a mikroelementy) a toxické prvky [66]. Makro a mikroelementy jsou takové minerální látky, které jsou pro zdravý vývoj jedince důležité až esenciální. Makroelementy se v potravinách rostlinného původu mohou pohybovat až v řádu procent. Patří sem například draslík, vápník, hořčík, fosfor, dusík nebo síra. Mikroelementy se v potravinách rostlinného původu pohybují v řádu desetin procent až ppm, v závislosti na konkrétní matici. Mezi typicky zkoumané mikroelementy patří měď, železo, mangan, zinek, nikl, molybden a řada jiných. Toxické jsou takové prvky, které mají negativní vliv ať už na zdravý vývoj, nebo jsou pro konzumenta jedovaté. Mezi toxické prvky se řadí zpravidla ionty těžkých kovů (olovo, kadmium, rtuť), arsen, oxidované formy chromu, ale při vyšších koncentracích může být toxický například i chlor [66].

2.7.1 Vlastnosti a funkce minerálních látek v potravinách rostlinného původu

Minerální látky se v různých maticích vyskytují v různé skladbě a koncentraci. Například čerstvý česnek obsahuje poměrně širokou škálu různých esenciálních a stopových prvků, jako jsou vápník, fosfor, draslík, sodík, hořčík, hliník, železo, měď, mangan, chrom, molybden, selen, germanium a jod [19]. Mezi nejvíce zastoupené minerální látky u plodů červené papriky patří především sodík, draslík, hořčík, vápník, měď, fosfor železo a zinek [67]. Mrkve obsahují hlavně vápník, hořčík a draslík. Další prvky obsažené v mrkvi se uplatňují zejména v dráze sekundárních metabolitů a fytochemikálií [66].

Každý prvek má díky svým vlastnostem v organismu, ať už lidském nebo rostlinném, jinou funkci. V následující kapitole budou stručně probrány některé z vlastností zkoumaných prvků.

Sodík se vyskytuje převážně na vnější straně cytoplasmatické membrány. Jeho hlavní úlohou je udržování osmotického tlaku. Ve výživě člověka je jeho další funkcí aktivace enzymu α -amylasy. Nadbytek sodíku způsobuje zvýšení krevního tlaku a způsobuje vylučování vápníku. Naopak nedostatek sodíku se projevuje bolestmi hlavy, svalovými křečemi. V rostlinách má sodík vliv především na funkci metabolických drah, jako je např. konverze pyruvátu na fosfoenolpyruvát v Krebsově cyklu [67][69].

Draslík spolu se sodíkem tvoří v živých systémech tzv. sodno-draselnou pumpu. Udržuje osmotický tlak, napomáhá odstraňovat škodliviny a zplodiny metabolismu. Mezi další funkce draslíku patří aktivace glykolytických enzymů a enzymů dýchacího řetězce. Draslík se vyskytuje hlavně v potravinách rostlinného původu, kde je jeho obsah vysoký a může obsahovat až 2 % celkové hmotnosti plodu [67][69].

Hořčík je nezbytným prvkem pro všechny metabolické děje, při kterých se tvoří nebo hydrolyzuje ATP. Účastní se stabilizace makromolekul DNA a je nutný pro aktivaci některých enzymů (např. fosfotransferas (kinas) a fosfatas) [28]. Vzhledem k tomu, že je centrální molekulou chlorofylu, je nezbytným prvkem pro fotosyntetizující organismy. U lidí se hořčík z 60 % nachází v kostře. V lidském organismu ovlivňuje spolu s vápníkem permeabilitu membrán a ovlivňuje přenos nervového signálu. Nedostatek hořčíku u lidí způsobuje předráždění, naopak jeho nadbytek celkovou otupělost a útlum nervové činnosti. [8] Hořčík se v potravinách vyskytuje především v rostlinné stravě. Nejvíce je zastoupen v sóje, čaji, pražené kávě, dále v luštěninách, pšenici a mouce [28][67].

Hlavní funkcí **vápníku** v rostlinné matrici je tvoření stabilních intermolekulárních vazeb, a to především v buněčné stěně. Ovlivňuje přestup nízkomolekulárních látek (například sacharidů) skrz buněčnou membránu. V lidském těle se 99 % vápníku nachází v kostře a zubech ve formě fosforečnanu vápenatého. Kromě stavební funkce má vápník také významnou roli při biochemických a fyziologických procesech. Vápník se účastní svalové a nervové činnosti, je nezbytnou složkou při srážení krve a řada metabolických dějů je regulována prostřednictvím vápenatých iontů [28]. Hlavním zdrojem vápníku je mléko a mléčné výrobky (s výjimkou tavených sýrů). Vápník je v rostlinných potravinách hůře využitelný, protože je vázaný na oxalát, fytát a fosforečnany [67]. Nedostatek vápníku v rostlinné tkáni obvykle koreluje s citlivostí rostliny na infekce a parazity.

Měď je esenciálním stopovým prvkem. Většina mědi je vázaná, má vysokou afinitu k peptidům a hydrogensíranovým skupinám (tedy k proteinům bohatým na cystein). Podobně jako železo, tak i měďnaté ionty jsou součástí aktivních center řady enzymů. V rostlinné tkáni je více než 50 % mědi vázáno v chloroplastech, a to na plastokyanin (protein obsažený v elektron-transportním systému v chloroplastech) [57][70]. Nejvýznamnějšími enzymy, které obsahují měď, jsou superoxididmutasa, cytochrom-c-oxidasa, askorbát oxidasa, diaminoxidasa a fenoloxidasa. Dobrým zdrojem mědi jsou potraviny živočišného původu jako játra a jiné vnitřnosti. Z potravin rostlinného původu jsou dobrým zdrojem luštěniny [28][67].

Železo je velmi důležitým mikroelementem pro tvorbu červených krvinek a podílí se na přenosu kyslíku. Železo je součástí krevního barviva hemoglobinu a svalového barviva myoglobinu. V koncentrovanějším množství se nachází také v játrech v podobě ferritinu

a ve slezině v podobě homosiderinu. Železo, které je obsaženo v potravinách, lze rozdělit podle toho, zda se váže v porfyrinovém kruhu, na hemové a nehemové. V rostlinách bývá železo vázáno v různých komplexech, a to především v komplexech s fytovou kyselinou, thioly, alifatickými hydroxykyselinami, aminokyselinami, fenolovými látkami, nukleotidy, peptidy a bílkoviny. Díky svému redoxnímu potenciálu se železo uplatňuje při oxidačních procesech nebo transportních přenosech. Je tedy důležité jako prostetická skupina v mnohých enzymech. Nejznámějšími hemovými proteiny jsou cytochromy, které obsahují hemový železoporfyrinový komplex jako prostetickou skupinu. V potravinách rostlinného původu se železo nachází především v listové zelenině, bramborách, luštěninách a celozrnných potravinách [28][67][70].

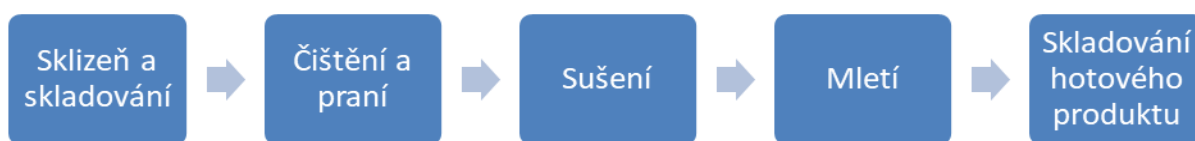
Fosfor má významnou funkci v energetickém a regulačním metabolismu. Ve všech živých tkáních je obsažen v makroergických sloučeninách jako ATP a GTP. Hydrolýzou těchto makroergických sloučenin získává organismus energii pro uskutečnění biosyntetických procesů. Přenosem fosfátové skupiny na substrát se běžně aktivují různé sloučeniny v metabolismu (např. některé enzymy si fosforylací uvádějí do aktivní formy). Fosfor je obsažen i ve fosfolipidových membránách a v některých enzymových kofaktorech (FAD, FMN, NAD, pyridoxal-fosfát aj.) a dále v nukleových kyselinách [28]. V rostlinných tkáních díky tvoření C-P-C vazeb má fosfor významnou roli jako můstek v komplexních makromolekulárních strukturách. Řada potravin rostlinného původu obsahuje poměrně vysoké množství fosforu. Nicméně s vysokými koncentracemi fosforu obsahují tyto potraviny také značné množství fytové kyseliny a fytátů, které činí fosfor pro lidský organismus málo využitelným. U rostlin kyselina fytová pravděpodobně slouží v semenech jako zásobní forma fosforu a dalších minerálních látek [67][70].

Zinek se v rostlinných tkáních nachází jen ve formě Zn^{II} a neúčastní se oxidoredukčních reakcí. Metabolická funkce zinku je založena na tvoření tetraedrálních komplexů s dusíkem a kyslíkem [28]. Na světě je známo více než 200 metaloenzymů obsahující zinek. Funkce některých z nich je přímo ovlivněna přítomností zinku, u jiných se vazba zinku podílí na celkové prostorové struktuře molekuly (např. bílkovinné transkripční modulátory DNA, *zinc finger proteins*). Významné množství zinku je v obilninách, luštěninách a sóji [28][67][72].

Prvkové složení potraviny krom nutričního hlediska má velký význam i při studiu autenticity dané potraviny. Určení prvkového nebo izotopového složení je jednou z klíčových metod při určování geografické autenticity potraviny, protože právě prvkové složení potraviny je přímo spojené s původem, odkud daná potravina pochází. Proto je prvkové analýze v rámci ověřování nebo určování geografické autenticity potraviny věnována zvýšená pozornost [72].

2.8 Technologie výroby koření, vliv výrobní technologie na kvalitativní parametry mletého koření

Česnek, paprika i mrkev se kromě čerstvé formy často na trhu s kořením dodávají i v podobě mletého prášku. Stejně jako výchozí surovina, tak i tento koncový produkt obsahuje celou řadu nutričně významných látek. Obsah těchto látek je primárně závislý především na konkrétním druhu, klimatických podmínkách, způsobu pěstování a geografické poloze a původu suroviny. Sekundárně závisí i na způsobu technologického zpracování čerstvé suroviny na mletý prášek. Celý technologický proces můžeme popsat následujícím diagramem:



Obrázek č. 11 – Proudový diagram výroby mletého koření

Následující text rozebírá jednotlivé technologické kroky a změny v obsahu biologicky aktivních látek při technologickém zpracování zkoumaných plodin.

2.8.1 Pěstování a sklizeň

Česnek se obvykle pěstuje na rovinatých pozemcích s jižní nebo jihovýchodní orientací, na písčitohlinitých, hlinitopísčítých, nebo hlinitých půdách. Česnek se sadí v závislosti na odrůdě od brzkého podzimu až do jara. Hloubka výsadby se určuje podle velikosti stroužku, a to 5–10 cm [9][73]. Česnek obvykle vyžaduje méně vláhy a je náročný na dostatek vzduchu, ale v době klíčení jsou nároky na zavlažování větší [9][73]. Regulace zavlažování má pak u rostlin rodu *Allium* zásadní vliv na vývoj biologicky aktivních látek, především sirných látek [74]. Na vývoj organosirných sloučenin u česneku má pak velký vliv koncentrace dusíku, fosforu a draslíku v půdě. Rostliny rodu *Allium* jsou také poměrně náročné na výživu. Nejdůležitější složkou je síra, která je součástí cysteinu, glutathionu a dalších prekurzorů organosirných látek v česneku a cibuli, jako je alliin aj. [27][74]. Koncentraci a lokaci nutričně významných látek v česneku ovlivňuje také fáze růstu. V brzkých fázích růstu je alliin uložen především v listech. Během dozrávání pak koncentrace alliinu narůstá v cibulkách [75][76].

Paprika vyžaduje teplé, slunné, chráněné stanoviště s humózní, živnou zeminou s dostatkem dostupné půdní vody. Optimální rozmezí teplot během vegetace je 18–23°C. Plody papriky dozrávají do plné zralosti na konci srpna a v průběhu září [12]. Změnou podmínek pěstování můžeme změnit obsah některých biologicky aktivních látek, které papriky obsahují. Obecně lze konstatovat, že při pozdější sklizni papriky lze pozorovat vyšší stabilitu jejího barevného pigmentu [37]. Sklizená paprika se před dalším zpracováním nechává ještě na Slunci odležet. Během této doby plody ještě postupně dozrávají a dotvářejí

svůj barevný pigment (především barviva kapsanthin, kapsorubin a některé další karotenoidy). Tím se také zvyšuje barvivost ASTA mleté papriky. Paprika se zároveň na slunci postupně suší, a je tak snížen její obsah vody [50]. Hodnota ASTA s postupným odležením sklizené suroviny nejdříve stoupá, vrcholu dosahuje okolo čtvrtého týdne a následně začne opět klesat (to je způsobeno spotřebováním vitamínu C a dalších látek s antioxidačními účinky, které chrání barviva v paprice před degradováním). Zpracování papriky na výsledný produkt je ideální mezi druhým a čtvrtým týdnem po sklizni [37][50].

Mrkev je na pěstební stanoviště téměř nenáročná. Vyžaduje především prokypřenou půdu. Mrkev není nutno předpěstovávat, výsev se provádí do hloubky cca 2 cm do řádků 20–25 cm daleko od sebe. Jak již bylo zmíněno v dřívějších kapitolách, různě barevné kultivary mrkve obsahují různé koncentrace biologicky aktivních látek. Obecně lze říct, že jejich koncentraci můžeme při pěstování ovlivnit použitím hnojiv, koncentrací oxidu uhličitého nebo dobou sklizně. Soloft et. al. ve své práci uvádějí, že různé hnojení (konvenční a bio) mají signifikantní vliv na obsah fenolických látek [77]. Singh et. al. dále uvádějí, že nedostatek bóru v půdě zvyšuje akumulaci fenolických látek. Aplikace hnojiv obsahující dusík pak zvyšují koncentraci fenolických látek v kořeni mrkve [78]. S velikostí kořene mrkve narůstá i koncentrace polyacetylenů. Důvodem je především přítomnost falcarinolu ve floemu, zatímco falcarindiol a falcarindiol-3-acetát je přítomen v kořenovém peridermu [57]. Koncentrace polyacetylenů je tedy ovlivněna i dobou sklizně. Vzhledem k alokaci kyseliny askorbové v chloroplastech je koncentrace vitamínu C v mrkvi ovlivněna především fotosyntézou. Při kumulaci oxidu uhličitého v prostředí dochází ke zvýšení koncentrace kyseliny askorbové v mrkvi [57].

2.8.2 Čištění a praní

Většina druhů zeleniny určené ke zpracování na koření a kořenicí přípravky se před dalším zpracováním čistí mokrou cestou. Před samotným praním je surovina upravena podle svého charakteru (česnek se po sklizni zbaví svrchní obalové vrstvy a listů, plody papriky a kořeny mrkve se zbavují stonků a listů). Praní se před zpracováním provádí především pro snížení rizika kontaminace některými patogenními mikroorganismy (plísně, bakterie) a snížení rizika kontaminace parazity (např. hlísticemi) [79]. Praní se nejčastěji provádí v čisté pitné vodě. Efektivitu praní lze zvýšit využitím detergentů a zvýšené teploty prací lázně. Samotný proces praní probíhá vždy ve třech fázích, jejichž provedení se liší pro různé suroviny [80]. První fáze je předmáčení, kdy dojde k uvolnění nečistot, případně odstranění nejhrubších nečistot. Následuje vlastní praní, tj. odstranění uvolněné nečistoty (proudem vody, mechanicky, vzájemným otíráním suroviny) a zakončeno je sprchováním očištěné suroviny pitnou vodou [80].

2.8.3 Sušení

Účelem sušení je odvod vlhkosti z rostlinného materiálu a celkové snížení vodní aktivity výsledného produktu. Metodami sušení jsou sušení vzduchem, kontaktní sušení (např. válcové

sušárny), případně sušení prostřednictvím mikrovlnné energie, radiových vln nebo sušení sublimační (kryosikace, lyofilizace) [80]. Vlhká potravina má tendenci uvolnit tolik vodní páry, aby se vlhkost prostředí dostala do rovnováhy s vlhkostí potraviny. Prouděním vzduchu o nižší vlhkosti nám tato vlhkost difunduje do vzduchu a proudem je odnášena dále od potraviny. Tento pokles potravina kompenzuje dalším odpařováním. Při vysoké vlhkosti materiálu se jeho povrch chová jako volná vodní hladina a sušení probíhá konstantní rychlostí. Hovoříme o fázi konstantní rychlosti sušení. Když vlhkost materiálu nedostačuje k tomu, aby se chovala jako volná vodní hladina, začne rychlost sušení klesat. Současně se zvyšuje teplota povrchu materiálu a může se přiblížit k teplotě sušícího vzduchu. Hovoříme pak o fázi klesající rychlosti sušení. Průběh obou fází závisí na charakteru sušeného materiálu [80].

Proces sušení je technologický krok, na němž nejvíc závisí konečná kvalita sušeného produktu. Jeho kvalita, rychlost, a především konečná kvalita sušené zeleniny před pomletím může být ovlivněna především těmito způsoby:

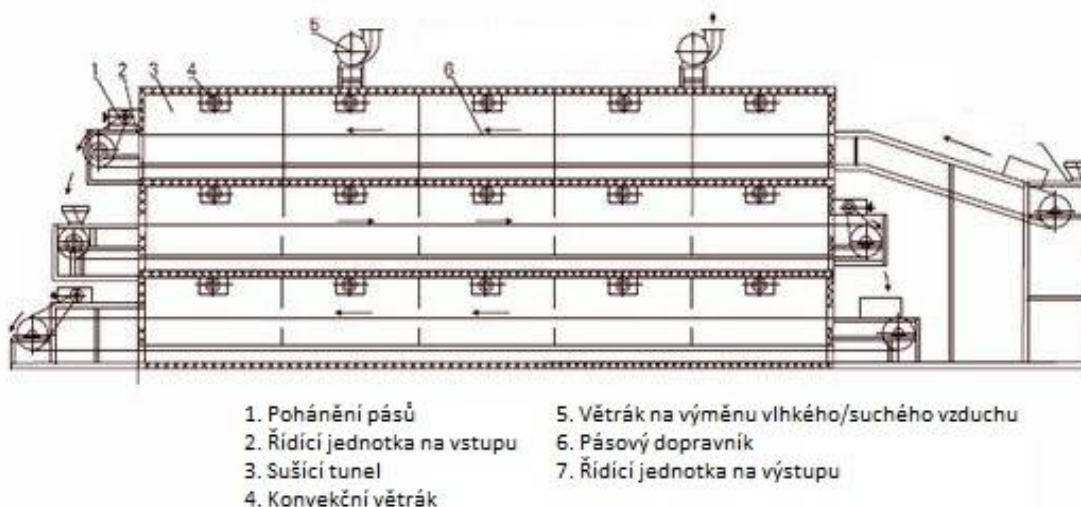
- dezintegrací čerstvých plodů a praním;
- blanšírováním a teplotou sušení;
- uspořádáním a konstrukcí sušárny.

Plody papriky se před sušením púlí na řezačce. Povrch plodu papriky je totiž chráněn pokožkou, která zabraňuje prostupu vodní páry a bránila by tak efektivnímu vysušení paprikového lusk. Rozpúlením zároveň zvětšíme velikost sušeného povrchu, čímž urychlíme proces sušení [80]. Pro zachování co nejvyšší hodnoty ASTA papriky a obsahu biologicky aktivních látek je vhodné ihned po dezintegraci plody papriky usušit. Díky větší ploše se také zvětšuje plocha, na níž může probíhat oxidace látek, jako jsou vitamin C a tokoferol, které chrání karotenoidní barviva v paprice před degradací [81]. Rozpúlením plodu papriky, tedy její dezintegrací, získáme větší odparnou plochu, která není chráněna rostlinnou pokožkou, a tím urychlíme proces sušení.

Zásadní vliv na sušení má blanšírování plodů před sušením. Blanšírování se obvykle provádí horkou párou [81]. Tepelným opracováním u zeleniny snížíme aktivitu enzymů (hlavně polyfenoloxidas), množství mezofilních a psychofilních mikroorganismů, jimiž může být surovina kontaminována. Zvýšením teploty hlavně způsobíme mikrotrhliny na povrchu suroviny, která poté snáze pustí ze svých buněk vodu, což je z technologického hlediska pro urychlení sušení nejdůležitější [82]. Blanšírování se v případě kontinuálního procesu řadí mezi dezintegraci a samotné sušení a trvá jenom několik minut (řádově 1–3 minuty, neboť při delším blanšírování ztrácíme pevnost textury a dochází k signifikantním ztrátám biologicky aktivních látek) [57][82].

Rychlost sušení samozřejmě závisí i na teplotě sušení. Z ekonomického hlediska je výhodné sušit produkt za vyšších teplot a tím urychlit difúzi vody. Nicméně dochází k degradaci biologicky aktivních látek. Sušíme-li při vyšších teplotách (90–100 °C), snižuje se pak koncentrace především fenolických látek, alliinu u česneku, polyacetylenů u mrkve,

kyseliny askorbové, tokoferolu a karotenoidních barviv). Proto je optimální teplotu sušení snížit, sušící proces prodloužit a zvýšit tak i trvanlivost dehydrované suroviny [57][83]. Uspořádání a konstrukce sušárny závisí především na ceně energií a zařazení v procesu. Rozlišujeme sušárny buď vsádkové, nebo kontinuální, sušárny s fluidní vrstvou, válcové nebo sprejové. Nejvíce rozšířené jsou kontinuální pásové nebo tunelové sušárny. Pro funkci kontinuální sušárny je vždy důležitá vzájemná orientace proudu sušeného materiálu a sušícího vzduchu. Uspořádání může být souprroudé, protiproudé nebo křížové [80].



Obrázek č. 12 – Tunelová sušárna, 3etážová, převzato z [84]

2.8.4 Mletí

Mletím rozumíme dezintegraci větších částí potravin na menší částice o jednotné velikosti. Způsoby mechanického rozrušení částic můžeme rozdělit na statické deformace (tlak, stříh, penetrace) nebo dynamické (roztírání, nárazy). Praktické aplikace potom podle typu mletého materiálu využívají kombinace těchto sil. V průmyslové praxi se pro mletí používají nejčastěji zařízení založené na rotačním pohybu, což je konstrukčně nejjednodušší a nejefektivnější [80]. Historicky je nejznámější mletí mezi dvěma kruhovými mlýnskými kameny, kde probíhá mletí převážně roztíráním a současně tlakem. Určitou obdobou jsou dnes diskové mlýny. Pro nejjemnější mletí se využívá kulových mlýnů, kde je v uzavřené otáčející se nádobě materiál drcen převalujícími se těžkými koulemi. V mlýnech na zpracování obilí se nejčastěji setkáváme s válcovými stolicemi. Jedná se o dva sousední válce otáčející se různou rychlostí, takže k dezintegraci dochází jak stříhem, tak i roztěrem [80].

V případě mletí koření je potřeba mít v patnosti jeho chemické složení a vlastnosti. Díky zvýšené teplotě, která je způsobena třením uvnitř mlýnu, může mít nešetrné mletí vliv

na obsah mnoha biologicky aktivních látek. Především těch, které jsou termolabilní a náchylné na oxidaci (barviva, fenolické látky aj.). Konstrukce mlýnu a rychlost otáček mlecího zařízení musí být optimalizována tak, aby nedocházelo k přehřívání mlýnu, zapékání suroviny a dalším negativním jevům, které mohou negativně ovlivnit sensorické a nutriční vlastnosti koncového produktu. Asnin 2014 dokládá, že zvýšená teplota při mletí může způsobit únik těkavých sloučenin zodpovědných za celkové aroma papriky [86]. Márkus et. al. ve své publikaci uvádí, že vyšší stability karotenoidů je možné dosáhnout při pomletí perikarpu papriky zároveň s jejími semínky [43][85]. Lze konstatovat, že mletí je jeden z nejdůležitějších procesů v technologii zpracování koření, který ovlivňuje celkovou jakost koncového produktu.

2.8.5 Skladování

Zvolením nevhodných podmínek skladování může u koření dojít k mnoha výrazným změnám v obsahu biologicky aktivních látek. Hlavními podmínkami, které je při skladování nutné regulovat, jsou teplota skladování, vlhkost, přístup vzduchu (kyslíku) a slunečního záření [87]. Koření se běžně skladuje v suchém skladu (teplota do 25 °C, relativní vzdušná vlhkost do 65 %). Výrobci často volí různé typy obalů a materiálů. Z dlouhodobého hlediska je pro skladování koření pro ochranu biologicky aktivních a nutričně významných látek nejvýhodnější surovinu zabalit do neprůsvitného obalu bez přístupu kyslíku (ať už vakuově, nebo za použití inertní atmosféry) [88]. Úpravou podmínek skladování pak můžeme prodloužit trvanlivost koření, tedy snížit rychlost degradace biologicky aktivních látek, které jsou při konzumaci prospěšné lidskému zdraví [89].

Základním požadavkem na skladování **česneku** je dobrá vyzrálost a dobrý zdravotní stav. Optimální teplota skladování česneku se pohybuje od -3 °C do 2 °C, při relativní vlhkosti mezi 60–75 %. Česnek pak lze takto skladovat až 240 dní. Pro prodloužení trvanlivosti se v některých zemích používá gama záření v dávkách mezi 1–10 kR [9][73].

Různé studie se zabývaly vlivem teploty na stabilitu česneku při různých režimech skladování. Han et al. [46] ve své práci uvádí, že při větším poškození pletiv a vyšší teplotě skladování (20 °C) dochází ke zrychlenému dýchání, vyšší ztrátě hmotnosti a vyšší ztrátě kyseliny askorbové. U zkoumaných vzorků se však zvýšil obsah fenolických látek a zvýšila se i celková antioxidační kapacita [90]. Yoo et. al. (2013) sledovali změnu obsahu flavonoidů při skladování cibule při teplotě 30 °C po dobu 5 měsíců. Zvýšená teplota měla za následek zvýšení obsahu kvercetinů o 50 % a zvýšení akumulace etylenu. Etylen následně indukoval tvorbu enzymu fenylalaninamoniolyasy, který je zodpovědný za biosyntézu fenolických látek [91].

Testováním vhodného obalového materiálu pro skladování česneku se zabývala např. studie od He et al. (2019). Porovnali česnek zabaleny v pytlích vyrobených z polyethylenu, polyethylentereftalátu, v AKP a SKP sulfátovém papíru a v síťovaném pytli. Jako nejvíce vhodný obal, jenž dostatečně inhibuje klíčení, sníží intenzitu dýchání a poskytne česnek v nejlepší stavu, byly vyhodnoceny pytle vyrobené z polyethylenu [92].

Mletá **paprika** má jako hlavní kvalitativní parametr vypovídající o kvalitě zpracování a skladování barvivost ASTA, tedy obsah karotenoidních barviv. Hlavní vliv na obsah karotenoidních barviv mají především procesy vyzrávání papriky, sušení a mletí [85], nicméně při vhodném způsobu skladování lze snížit ztrátu karotenoidních barviv u papriky v čase i o desítky procent. Podle Osuna-Garcia et. al. (1998) stabilita barviv v mleté paprice roste s vyšší relativní vlhkostí. Vlhkost papriky se podle různých druhů a výrobců pohybuje mezi 10–15 %. Ztráta barviv v čase se při vlhkosti 15 % sníží až o 50 %. Nicméně při zvýšení vlhkosti většiny druhů koření nad 18 % může docházet k růstu plísní a k neenzymovému hnědnutí [87]. Ideální podmínky skladování by tedy měly být při relativní vlhkosti 15 % a teplotě skladování mezi 10–20 °C [88].

Údržnost a kvalita papriky je velmi ovlivněna obsahem látek s antioxidačními účinky, jako jsou kyselina askorbová a tokoferol. Tyto látky v mleté paprice slouží jako ochrana před volnými radikály kyslíku a napomáhají ke stabilitě karotenoidů [86]. Dodatečným přídatkem kyseliny askorbové nebo tokoferolu do mleté papriky můžeme redukovat hydroperoxidasy (původce kyslíkových radikálů) na alkohol a retardovat tak propagaci volných radikálů [53].

Mezi hlavní pasivní ochranu nutričně významných látek v mleté paprice patří především způsob jejího balení. Bylo provedeno několik studií, které sledovaly rozdíl v obsahu vlhkosti, barviv, kapsaicinu a antioxidačních látek mezi paprikami, jež byly zabaleny vakuově v polyethylenových pytlích a pro srovnání v jutových pytlích. Jutové pytle jsou porézní materiál a nepředstavují tak žádnou bariéru pro vzdušnou vlhkost a kyslíkové radikály. U vzorků balených v jutových pytlích tak klesaly hodnoty ASTA řádově v desítkách jednotek každý měsíc [89]. Kapsaicin, který je látkou poměrně stabilní, byl při skladovacím experimentu stabilní u všech vzorků po dobu 3 měsíců, poté u jutových pytlů začal podléhat oxidaci a snížila se jeho koncentrace, kdy po 24 měsících (na konci testu) byl jeho obsah snížen o 87 %. Vzorky vakuově balené byly stabilní po dobu 6 měsíců a po 24 měsících byla ztráta kapsaicinu u vzorků 12,5 % [94].

Kromě výše zmíněných faktorů je významným faktorem ovlivňujícím skladování mleté papriky přístup světla. Karotenoidy jsou látky citlivé na světlo, a proto s přístupem kyslíku, rostoucí teplotou a působením světla degradují a snižuje se jejich obsah, tím i kvalita mleté papriky. Koncsek et. al. zkoumali stabilitu karotenoidních barviv v paprice působením záření 2–6 000 luxů. ASTA barvivost klesala nejrychleji u vzorků, které pocházely z mrazem poškozených plodů a byly skladovány za přístupu světla [88].

Nízké skladovací teploty svědčí i **mrkvi**. Skladováním mrkve při teplotě maximálně 4 °C dochází k zachování fenolických látek, polyacetylenů, karotenoidů i kyseliny askorbové. Kamiloglu et. al. zjistili, že při skladování mrkve při teplotách do 4 °C dochází k menšímu úbytku fenolických látek než při skladování v suchém skladu při teplotě 20–25 °C [95]. Simoes et al. v rámci experimentu skladovali mrkev v modifikované atmosféře s vyšší koncentrací CO₂. S vyšší koncentrací CO₂ dochází k signifikantnímu nárůstu kyseliny chlorogenové. Obecně zvýšení abiotického stresu (poranění kořenu, ztráta vody, odstranění slupky, UV záření) vede k vyšší produkci fenolických látek v kořenech mrkve [96].

Co se týče množství karotenoidů, autoři se ve svých výsledcích značně liší. Imsic et al. zaznamenali nárůst β -karotenu v mrkvích odrůdy Nantes při skladování při 2 °C a relativní vlhkosti 90 % [97]. Naproti tomu odrůdy Nevis a Kingston při skladování mrkve při teplotě 20 °C zaznamenaly během prvních 20 dní nárůst β -karotenu. Při delším skladování (21 a více dní) již k dalšímu nárůstu β -karotenu nedošlo. Negi a Roy uvádí pokles množství β -karotenu již po 8 dnech skladování při vyšších teplotách. Zároveň zmiňují, že vzorky uchovávané zatažené v plastových sáčkách vykazovaly vyšší stabilitu β -karotenu než vzorky skladované volně [98].

Kyselina askorbová je poměrně citlivá při neopatrné manipulaci s mrkví. Zachování vitamínu C v mrkvi lze napomoci snížením množství kyslíku při skladování, nicméně platí, že při delším skladování a vyšší teplotě dochází ke značným úbytkům kyseliny askorbové. Krom kyslíku je za to zodpovědný i enzym askorbát oxidasa. Leong a Oey zjistili, že při tepelném opracování (> 80 °C) dochází k efektivní inaktivaci askorbát oxidasa a zvýšení stability kyseliny askorbové proti enzymatické oxidaci [99].

2.9 Falšování potravin

Pojem **autentická potravina** je přesně definován Evropskou komisí pro standardizaci (CEN). Autentické jídlo je popsáno jako „*shoda mezi vlastnostmi potravinářského produktu a odpovídajícími tvrzeními o potravinářském produktu*“ [100]. Elliott et. al. rozšiřuje tuto definici tvrzením, že „*pravost potravin je o zajištění toho, aby potraviny nabízené k prodeji nebo prodávané byly takové povahy, podstaty a kvality, jaké kupující očekává.*“ [101] To, co je, nebo není autentická potravina, je obvykle řízeno místními/národními zvyklostmi v daném místě, kde se obchodník snaží svůj produkt prodat. Samotná definice konkrétní autentické potraviny pak musí být zakotvena v legislativě daného státu.

Falšováním potravin můžeme v širším měřítku nazvat jakoukoli neshodu vyrobené potraviny s potravinovým právem nebo záměrné klamání spotřebitele za účelem finančního zisku. Hlavním mechanismem je provedení změny potraviny nebo uvedení nepravdivého údaje na jejím obalu [102][103]. Falšování potravin lze rozdělit na dvě základní skupiny, které se v některých případech vzájemně prolínají. První je falšování ve smyslu uvádění nepravdivých údajů na etiketě a uvádění spotřebitele v omyl. V těchto případech se obvykle nejedná o provádění změn na potravině a spotřebiteli nehrozí bezprostřední nebezpečí při konzumaci takové potraviny. Je však klamán a výrobce/dodavatel takové potraviny má na potravině vyšší finanční zisk. V druhém případě se jedná o falšování ve smyslu úpravy potraviny nepovoleným způsobem nebo způsobem následně neuvedeným na etiketě. U této skupiny falšování již dochází ke změnám u potraviny a nezřídka se může jednat i o použití látek v potravinářské výrobě zakázaných a pro zdraví konzumenta nebezpečných. Často se také jedná o nastavování potraviny za účelem zisku většího množství

Tabulka č. 3 – Falšování potravin ve smyslu uvádění nepravdivých údajů, převzato z [103]

Druh falšování	Konkrétní příklad/y
Záměny druhu potraviny	Hovězí maso/vepřové
Záměna typu nebo variety	Brusinka a klikev Běžný způsob výroby nebo biozemědělství
Metoda výroby	Domestikovaný nebo divoký odchov U vajíček klecový chov nebo chov ve výběhu
Záměna geografického původu	Falšování ochranné známky
Rok produkce	Změna informace o ročníku výroby vína
Vytváření směsí	Míchání různých produkcí potraviny o různé kvalitě (víno, koření aj.) Přídavek cukru, surogátů aj.

produktu při stejném objemu výroby [102][100][103]. Způsoby falšování a konkrétní příklady jsou shrnuty v Tabulkách č. 3 a 4.

S nárůstem podvodů v oblasti falšování potravin roste i potřeba na rychlejší a průkaznější techniky, které falšování potravin odhalí. Zjištění autenticity dané potraviny je důležité pro celý řetězec od zemědělce, přes výrobce až po konečného konzumenta, pro nastavení jednotných pravidel a podmínek, díky kterým spotřebitel nebude klamán a zároveň nedojde k újmě na zdraví [102]. Techniky, které se používají při ověřování autenticity potravin, můžeme rozdělit na **cílené a necílené techniky**. Mezi cílené techniky řadíme analytické metody, na základě kterých chceme identifikovat a kvantifikovat množství zkoumaného analytu (ať už nějakého kvalitativního parametru, nebo falšující látky), který se v potravine nachází. Necílené techniky právě nemají za primární cíl identifikovat zkoumané analyty. U zkoumaného vzorku vytváříme tzv. fingerprint/otisk prstu, který má potravinu definovat jako celek. Po získání analytického výstupu často přichází druhá fáze, kdy dochází k výběru relevantních dat, která jsou kvantifikována a vytváří přehled o charakteru zkoumané matrice jako takové, aniž bychom znali konkrétní zkoumané sloučeniny [102][3]. Existuje mnoho různých metod, které se dají použít při autentifikaci geografického původu koření, případně odhalení falšování země původu. Jednotlivé techniky jsou voleny podle konkrétní komodity, požadavku na rychlost stanovení a požadavku na zjištění konkrétního typu falšování [102]. Nečastěji se uplatňují metody prvkové analýzy (ICP-OES/ICP-MS/Sr-IR-ICP-MS), chromatografické metody (LC/HPLC nebo GC/GC-MS), metody analýzy DNA (RAPD-

PCR/HRM-PCR), imunochemické metody (ELISA, biosenzory), spektroskopické metody (IR/Raman, NMR) nebo kapilární metody (FZCE) [102].

Tabulka č. 4 – Falšování potravin ve smyslu změny původní potraviny, převzato z [103]

Druh falšování	Nebezpečí
Vyšší obsah vlhkosti	Zvýšená vodní aktivita, možnost rozvoje plísní aj.
Anorganické příměsi	Písek, kameny, poškození trávicího traktu
Nastavování potraviny	Přídavek vody do nápojů, metanol do alkoholických nápojů, nastavování uzenin směsí vody a přídatných látek
Barviva	Barviva nepovolená v potravinářství
Neuvádění pravdivých údajů na etiketě	Zamlčení alergenů, konzervačních látek, jiných umělých příměsí
Použití nekvalitních surovin	Kontaminace mikroorganismy, kontaminanty (pesticidy, antibiotika, mykotoxiny, POP, těžké kovy aj.)

2.9.1 Způsoby falšování koření a mletých přípravků

U koření existuje poměrně mnoho možností jeho falšování, čemuž zásadně napomáhá skutečnost, že je na trh dodáván ve formě jemného prášku, který tak může obsahovat mnoho nedeklarovaných nebo i nelegálních příměsí. Jedním z nejmarginalnějších způsobů falšování je výskyt anorganických příměsí a cizích organických složek. V obou případech se jedná o přimíchávání cizích složek do potraviny za účelem zvýšení množství a hmotnosti dané potraviny, kterou následně obchodník prodá za stejnou cenu, jako potravinu nefalšovanou, kvalitní. Anorganickými příměsemi máme na mysli jakékoli rozemleté kameny, cihly, písek, prach aj. složky anorganického původu [103][3]. Jako cizí organické příměsi se obvykle přimíchávají zbytky stonků a listů dané plodiny, případně tráva nebo plevel nebo i úplně jiná rostlina. Tím výrobce získá větší množství prodávaného zboží [3]. Skutečnost, že byla do mletého koření přimíchána ve větší míře nějaká cizí příměs, lze zjistit stanovením množství popela ve vzorku, případně stanovení popela nerozpustného v kyselině chlorovodíkové. Oba tyto parametry jsou stanoveny Vyhláškou č. 398/2016 Sb. [2]. Při odchýlení se od těchto parametrů se dá očekávat nějaký typ falšování.

S přimícháváním cizích příměsí do koření je spojena i vyšší měrná hmotnost produktu. Té v případě koření lze dosáhnout nejen přimícháváním jiných složek, ale i vyšší vlhkostí produktu. Protože se jedná o dehydrovaný produkt, tedy prášek získaný sušením, každé

procento nevysušené vody může při velkých množstvích znamenat velký rozdíl v hmotnosti, a tak i větší finanční zisk. Zároveň se stoupající vlhkostí roste i vodní aktivita potraviny a riziko její kontaminace mikroorganismy, především plísněmi, z nichž některé produkují mykotoxiny.

Tabulka č. 5 – Fyzikální a chemické požadavky na jakost mleté papriky, převzato z [2]

Druh koření	Podtyp	Vlhkost [% hm.]	Celkové množství popela [% hm.]	Silice v % (ml/100 g)	Popel nerozpustný v kyselině [% hm.]
Paprika mletá	lahůdková	11,0	7,0	80,0	0,5
	sladká	11,0	7,5	60,0	0,7
	pálivá	11,0	8,0	40,0	1,0
	gulášová	11,0	9,0	40,0	1,3

Jakost některých druhů koření se často posuzuje i na základě dalších doplňujících parametrů. Mnoho druhů koření (mletá paprika, šafrán, kurkuma aj.) se v kulinářství používají v pokrmech především jako barvivo. Proto bývá jedním z častých způsobů falšování koření ovlivňování barvivosti. Jak již bylo zmíněno dříve, základní kvalitativní parametr mleté papriky je obsah karotenoidních barviv, který se vyjadřuje jako barvivost mleté papriky s jednotkou ASTA. ASTA je vyhláškou stanovený povinný doplňující údaj, který se musí značit u velkoobchodně dodávaných balení papriky. Čím je vyšší ASTA, tím je samozřejmě vyšší i cena papriky. Výrobci se snaží samozřejmě všemi možnými způsoby zajistit, aby byla ASTA papriky co nejvyšší. Nicméně karotenoidní barviva časem podléhají oxidaci a hodnota ASTA tak klesá a s ní i cena mleté papriky. V zásadě existují dva způsoby, jak lze dosáhnout vyšší barvivosti u méně kvalitních druhů koření. Přimícháním oleoresinu nebo přidávkem umělých aj. barviv [7].

Státní zemědělská a potravinářská inspekce zaznamenala v uplynulých letech problémy především s falšováním chilli papriček pomocí umělých barviv Sudan I-IV, která nejsou povolena v potravinářském průmyslu, protože jsou klasifikována jako třetí kategorie karcinogenů. Z dalších umělých barviv se v mleté paprice nebo chilli objevují barviva, jako jsou Rhodamine B, Orange II, nebo Para red, což jsou potenciálně karcinogenní látky. Užívání umělých barviv má pro výrobce výhodu v jejich chemické stabilitě, kdy barvivost produktu v čase neklesá, ale užíváním těchto barviv ohrožují bezpečnost konzumenta [104]. Barvu koření lze falšovat i přírodními barvivy, jako např. bixinem, ta jsou ale určena pro barvení úplně jiného typu potravin, a nikoliv koření [104]. Přídavek těchto barviv se nejspíše a nejrychleji zjistí pomocí infračervené spektrometrie a nalezením konkrétních spekter indikujících obsah konkrétních látek v mleté paprice. Při nižších koncentracích jsou tato barviva, stejně jako případné další kontaminanty (např. pesticidy), detekovatelná pomocí LC-MS (tandemová technika kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie) [105].

Fenomémem falšování barvy mleté papriky je také přidávání oleoresinu. Jak již bylo zmíněno (viz. Kapitola 2.4.1), oleoresin je olejovitý extrakt získávaný extrakcí z papriky. Je stabilnější než samotná paprika, nicméně jeho přimíchávání do papriky a zvyšování tak hodnoty ASTA musí být jasně deklarováno. První informací, která může pomoci k odhalení přídavku oleoresinu, může být stanovení celkového obsahu lipidů v mleté paprice. Obsah lipidů se u mletých paprik pohybuje přibližně mezi 9–12 % hm. [106]. Při podezřele vyšším obsahu pak lze stanovit celkový obsah karotenoidních barviv pomocí HPLC nebo LC-MS, případně porovnat IR spektra a odhalit zbytky rozpouštědla oleoresinu, které se v mleté paprice přirozeně nevyskytuje [105].

Některé potravinářské výrobky pocházející z Evropské unie (EU) jsou dnes opatřeny také ochrannou známkou PDO/CHOP (*Protected Designation of Origin* = Chráněné označení původu). CHOP je označení výjimečného zemědělského produktu nebo potraviny z daného regionu či místa, jejichž jakost nebo vlastnosti jsou dány zvláštním zeměpisným prostředím (Nařízení 1151/2012 o režimech jakosti zemědělských produktů a potravin) [107]. Protože se jedná o regionální záležitost a pěstování je omezeno jenom na určité množství půdy, produkce tohoto chráněného produktu je omezená a jeho cena se mění v závislosti na úrodě daného roku. Také díky své specifitě jsou obvykle produkty opatřené CHOP dražší než produkty nechráněné, případně produkty z dovozu. U produktů opatřených CHOP tak existuje riziko falšování geografického původu potraviny. K odhalení falšování země původu se v současnosti užívá několik analytických technik. Většina technik je založena na specifickém složení dané potraviny, kdy se stanovuje tzv. fingerprint – otisk prstu. Předpokladem je, že stejně jako jsou jedinečné papilární linie každého člověka, tak je specifické i chemické složení potraviny pocházející z konkrétní oblasti [108]. Nejběžněji se stanovuje prvkové složení (elemental fingerprint) pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Stanovuje se prvkové složení jak dané potraviny, tak i půdy, ve které tato potravina roste. Odlišuje-li se významně zkoumaný vzorek od produktů, pocházející ze stejné oblasti, lze spekulovat o pravosti původu dané potraviny z deklarované oblasti. Stanovuje se složení především mikroelementů a prvků vzácných zemin. Slabinou této techniky je částečně se měnící profil půdy, a to i vzhledem k jejímu hnojení zemědělci. Technika, jejímž účelem je snaha tuto slabinu eliminovat, je hmotnostní spektrometrie stabilních izotopů stroncia (Sr-IR-ICP-MS). Izotopový poměr stroncia je na rozdíl od jiných prvků stabilnější a více závislý na geografickém původu daného produktu a je obecně přijímáno, že izotopový poměr stroncia nepodléhá zásadním změnám při celém koloběhu od půdy, přes rostlinu až do konečného produktu. Nevýhodou této techniky je náročnost a pořizovací cena zařízení [108].

2.10 Statistická analýza a chemometrie

Ruku v ruce s analytickými metodami jdou statistické metody a vytváření statistických modelů popisujících danou komoditu. Důležité je mít dostatek parametrů, na základě kterých lze určit podobnost či rozdílnost daných surovin a jejich specifita [101][103]. Mezi nejčastěji používané statistické metody patří klastrová a hierarchická klastrová analýzy (CA, HCA), diskriminační analýza (DA, DPLS, PLS-DA), lineární diskriminační analýza (LDA), umělá neuronální síť (ANN), *Soft Independent Modeling Class Analogy* (SIMCA) a *Support Vector*

Machines (SVM) [109]. Metody a techniky používané v kvalitativní analýze autenticity potravin lze rozdělit na řízené a neřízené metody.

Neřízené metody se svým přístupem snaží rozdělit data set do skupin bez jakýchkoli předdefinovaných kategorií, kdy trendy jsou definovány přímo během analýzy bez jakékoliv předchozí znalosti jakýchkoliv trendů nebo stopy. Běžně užívané neřízené metody v oblasti analýzy potravin jsou založeny na klastrové analýze [109].

Řízené metody jsou založeny na předchozím přidělení klasifikace vzorkům pro vytvoření příslušných matematických modelů (např. zkušební set). Později mohou být na základě predikce neznámé objekty generovány do vytvořených modelů [110]. Řízené modely předpokládají, že některé struktury existují v data setu a vyžadují, aby byla vzorku přidělena předdefinovaná podskupina používající „umělé“ proměnné pro vytvoření klasifikačních pravidel, která jsou následně použita pro přidělování nových a neznámých vzorků do nejpravděpodobnější podskupiny [110][111][112][113][114]. Oblíbenými řízenými metodami užívanými v rámci analýzy potravin je lineární diskriminační analýza (LDA), diskriminační analýza (DA) a metoda regrese nejmenších čtverců (DPLS nebo PLS-DA) [110][113][115].

2.10.1 Analýza hlavních komponentů (PCA)

Analýza hlavních komponentů (*Principal component analysis* – PCA) je nástroj schopný k získání přehledu nad komplexitou, která existuje v souborech dat s více parametry [116]. Tato metoda je obecně užívána pro odhalení vztahů mezi proměnnými a vzorky, detekuje odlehle hodnoty, a především komprimuje data z vícerozměrného datasetu [112][113][114][116]. PCA není klasifikační metodou, přestože je tato technika tímto způsobem rozsáhle používána a publikována mnohými autory v rámci potravinářských aplikací [116]. Mnohdy bývá PCA takto mylně interpretována v literatuře [109].

PCA transformuje vícerozměrný soubor dat s možnou korelací proměnných do nového souboru nekorelovaných proměnných, nazývaných hlavními komponenty [116]. Tím se původní podstatná informace zkoncentruje do několika prvních ordinačních os, řazených v pořadí podle klesající variability. Nová osa 1 (1. Hlavní komponenta PC1) je vedena ve směru největší variability mezi objekty mezitím co druhá nova osa (2. Hlavní komponenta PC2) je kolmá na první osu a je vedena stejným způsobem. Původní systém os se v prostoru natáčí tak, aby se dosáhlo maximální variability mezi zkoumanými objekty a zároveň je relativní pozice objektů stále stejná jako v původním prostoru [117]. Dochází tak k zásadní redukci původního množství dat a zkoumání těchto dat následně zjednodušuje zpracování a interpretaci. PCA lze použít jak na matici dat, tak na korelační matici závislou na typu naměřených proměnných [112][116]. Nicméně v případě, kde původní proměnné jsou blíže nekorelované, nelze pomocí PCA ničeho dosáhnout ve srovnání s klasickými statistickými metodami [116].

2.10.2 Klastrová a hierarchická klastrová analýza (CA, HCA)

Jednou z nejčastěji používaných klasifikačních metod statistické analýzy jsou klastrová analýza (CA) a hierarchická klastrová analýza (HCA). Klastrování se používá k vyhodnocení, zda klastry nebo skupiny vzorků jsou, nebo nejsou přítomny. U této metody lze získat dva hlavní výstupy. Buď existuje více schémat, podle kterých se vzorky shlukují, nebo se shlukují do jednoho schématu. Hierarchická klastrová analýza je jiným typem klastrové analýzy, kde jsou mezistupně znázorněny mezi všemi vzorky a data jsou zobrazena ve dvoudimensionálním zobrazení nazývaném dendrogram [118][119][120].

2.10.3 Diskriminační analýza (DA, DPLS, PLS-DA)

Diskriminační techniky operují s rozdělením multidimensionálního prostoru proměnných na tolik oblastí, jako je počet znaků reprezentujících zkoumaný soubor dat. Tyto znaky se nazývají diskriminátory. Znaky každého z objektů jsou porovnávány s diskriminátory ostatních vzorků [117]. Jestliže neznámý vzorek spadá do oblasti související s konkrétní kategorií, jeho přiřazení je méně pravděpodobné [120][121]. Proto jsou neznámé vzorky pokaždé zařazeny a mohou být zařazeny pouze jednou, a to do kategorie určené ve zkušebním souboru [120][121]. Diskriminační analýzy (DA) a metoda nejmenších čtverců (PLS-DA) lze považovat za kalibrační metody [120][121]. Namísto vývoje modelu pro spojitou proměnnou je vytvořen model pro jednotlivé členy skupiny nebo kategorie používající umělé klasifikátory (fiktivní hodnoty)[120][121]. Výsledné modely jsou proto hodnoceny z hlediska jejich prediktivních výsledků a schopnosti předpovědět nové a neznámé vzorky[112][120].

2.10.4 Lineární diskriminační analýza (LDA)

Lineární diskriminační analýza (LDA) je definována jako typ řízené klasifikační techniky [113]. Kritérium LDA pro selekci latentních proměnných je maximální diferenciace mezi kategoriemi a minimálního rozptylu uvnitř kategorie [120][121]. Tato metoda poskytuje množství ortogonálních lineárních diskriminačních funkcí, rovných počtu kategorií minus jedna, které umožňují klasifikovat vzorek v příslušné kategorii. Nicméně je LDA považována za pravděpodobnostní metodu vycházející z předpokladu, že pravděpodobnost, že vzorek patří do konkrétní třídy, se řídí vícerozměrnou Gaussovskou distribucí [120][121].

2.10.5 Umělá neurální síť (ANN)

Aplikace umělé neurální sítě (*Artificial Neural Network* – ANN) je technika na zpracování dat, která je charakterizována svojí analogií s biologickými neurony s tím rozdílem, že frekvence signálů je v počítači ve srovnání s biologickými neurony mnohem nižší [112][120]. Podobně jako v biologickém neuronu vstupní signál z dendritu putuje skrz axony do synapsí. Tam je informace zpracována a odeslána přes synapse do dendritů sousedního neuronu a vytváří se tak velmi komplexní síť. Jednou z hlavních výhod ANN je fakt, že zvládá pracovat s nelineárními vztahy mezi proměnnými [112][113].

2.10.6 Soft Independent Modelling Class Analogy (SIMCA)

Soft Independent Modelling Class Analogy (SIMCA) je chemometrická technika, která klasifikuje vzorky na základě PCA modelů [112][113][120]. Použití SIMCA klasifikace lze najít v aplikacích, jejichž cílem je rozpoznat, zda prvky do dané třídy patří, nebo nepatří [112][113]. V této technice je pro určitou skupinu nebo třídu vzorků vytvořen PCA model, který vymezuje velikost multidimensionálního prostoru. SIMCA se potom použije ke klasifikování vzorků na základě dvou kritérií – vzdálenost od centra vymodelovaného prostoru (vliv) a vzdálenost k modelu (zbytek) [112][113]. Na konci těchto modelačních kroků SIMCA vygeneruje pro každou třídu kritické limity postavené na statistických testech uskutečněných na těchto vzdálenostech. V případě SIMCA klasifikace je důležitá informace, kolik hlavních komponent bylo použito pro vytvoření PCA každé skupiny [112][113][120].

2.10.7 Support Vector Machines (SVM)

Support Vector Machines (SVM) je novou metodou pro klasifikaci, jež získala rozsáhlou popularitu v některých aplikacích na poli biologie [113][120]. SVM je metodou založenou na vazbách mezi dvěma skupinami vzorků nebo tříd namísto jejich zařazování do tříd [113][120]. V tomto případě je neznámý vzorek definován nebo klasifikován vzhledem k tomu, ke které straně vazby patří [113][120]. Vazba je nejlépe definována jako prostor, v kterém je maximum prázdného prostoru mezi dvěma skupinami [113][120]. Jedna z výhod metody SVM je schopnost nalézt vazby nelineárního data setu. SVM je tedy alternativou k ANN [113][120].

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této dizertační práce bylo ověření hypotézy, zda je možné pomocí cílených technik, které se běžně používají při kontrole kvality koření a kořenících přípravků, a pomocí statistického zpracování naměřených dat od sebe odlišit vzorky koření a kořenících přípravků z různých geografických oblastí. Zkoumanými druhy koření a kořenících přípravků byly česnek a mletá paprika. Kromě cílené chemické analýzy s využitím běžně dostupných analytických technik bylo také zkoumáno použití necílené chemické analýzy, pomocí níž byl získán celkový metabolický fingerprint vzorků mrkve pocházejících z různých spolkových zemí Rakouska. Následnou aplikací chemometrických metod bylo zkoumáno, zda se podaří na základě získaných výsledků analýz zkoumané vzorky od sebe odlišit.

Za účelem splnění cílů práce byly řešeny tyto dílčí úlohy:

- Zpracování literární rešerše s ohledem na zkoumané komodity a jejich kvalitativní parametry;
- Výběr vhodných analytů, a tedy i vstupních parametrů do následné statistické analýzy;
- Výběr vhodných cílených analytických technik vhodných ke stanovení vybraných analytů;
- Zajištění dostatečného množství vzorků pro získání relevantních dat;
- Provedení validace vybraných metod pro analýzu vzorků;
- Analýza vzorků vybranými metodami a vyhodnocení získaných dat;
- Statistické zpracování experimentálních dat pomocí jednorozměrné (ANOVA) i vícerozměrné (PCA) statistické analýzy.

Veškeré získané poznatky zkoumané problematiky byly zpracovány v této dizertační práci, diskutovány a v závěru shrnuty. Výsledky práce byly prezentovány na několika vybraných konferencích v českém i v anglickém jazyce a byly publikovány v odborných časopisech.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Cílená analýza vzorků papriky a česneku

4.1.1 Popis vzorků česneku

V práci bylo použito celkem 16 vzorků česneku různého geografického původu. Bylo použito 11 vzorků čerstvého česneku a 5 vzorků dehydrovaného česneku (viz. Tabulka č. 6.)

Tabulka č. 6 – Seznam vzorků česneku

Název vzorku	Označení	Země původu
Česnek sadbový – Lukan (CZ)	CZ-Lu	Česká republika
Česnek sadbový – Bjetin (CZ)	CZ-Bj	Česká republika
Česnek sadbový – Havel (CZ)	CZ-Ha	Česká republika
Česnek sadbový – Slavin 2 (CZ)	CZ-Sl	Česká republika
Česnekový granulát G4 (CZ)	CZ-Gr1	Česká republika
Česnekový granulát (CZ)	CZ-Gr2	Česká republika
Česnek Ljubaša (CZ)	CZ-Lju	Česká republika
Česnek Ljubaša vz. 1 (UKR)	UA-Lju1	Ukrajina
Česnek Ljubaša vz. 2 (UKR)	UA-Lju2	Ukrajina
Česnek Therador (FR)	FR-Th	Francie
Česnek Primor (FR)	FR-Pr	Francie
Česnek Sabagold (FR)	FR-Sa	Francie
Česnek mletý 100–120 Krau (CHN)	CH-Kr	Čína
Česnek sušený, sekaný (IND)	IN-SS	Indie
Česnek sušený, sekaný BA HL (IND)	IN-SBA	Indie
Česnek Sztuka (PL)	PL-Sz	Polsko

4.1.2 Popis vzorků papriky

Pro účely dizertační práce bylo v běžné obchodní síti zakoupeno celkem 37 vzorků mleté papriky různého geografického původu. Vzorky pocházely z Číny (7), Indie (9), Evropy (17) a dalších částí světa (4), jakými jsou Turecko, Maroko a USA. Celkem 11 vzorků (z Evropy) bylo opatřeno ochrannou známkou „Chráněné označení původu“ (viz Tabulka č. 7).

Tabulka č. 7 – Seznam vzorků mleté papriky

Název vzorku	Označení	Oblast	Země původu	Rok sklizeně
Sweet paprika organic, Blg	E-Blg	-	Bulharsko	2016
Atani, Čína	Č-Ata	-	Čína	2017
Xinghua Jiahe	Č-Xin	Xinghua Jingsu	Čína	2017
Ningxia Dirfood, Ningxia City	Č-ND	Yanchi	Čína	2017
Tianzhen Bocheng, Datong City	Č-TB	Shanxi	Čína	2017
Bayannaer, Jieyua City	Č-Mon	Inner Mongolia	Čína	2017
Gaotai Hongfeng, Zhangye City	Č-Gao	Gansu	Čína	2017
Kashmiri Mirch Powder	I-MP	Kašmír	Indie	2019
Sweet Paprika from Kashmir	I-KA	Kašmír	Indie	2019
Spicy Paprika, Andra	I-A	Andra	Indie	2019
Hot Paprika, Rajastan	I-R	Rajastan	Indie	2019
Sweet Kashmiri Paprika	I-SK	Kašmír	Indie	2019
Fresh Sweet Kashmiri Paprika	I-SF	Kašmír	Indie	2019
Fresh Spicy Paprika, Kashmir	I-HF	Kašmír	Indie	2019
Hot Chilli, Ghaptur	I-Gh	Ghaptur	Indie	2019
Kashmiri Paprika	I-Ch	Kašmír	Indie	2019
Szegedi*	E-Sz	Csongrád	Maďarsko	2018
Hazi Arány*	E-HA	Kecskemét	Maďarsko	2018
Paprika od Salvátora*	E-SM	Szeged	Maďarsko	2018
Szegedi Paprika*	E-Sz2	Szeged	Maďarsko	2016
Kalocsai Édes*	E-Ka	Kalocsai	Maďarsko	2016
Paprika sl. maďarská od Antonína	E-PSM	-	Maďarsko	2016
Magyar paprika	E-MP	-	Maďarsko	2016
Sweet Paprika-Bio	W-Iz	Gharb	Maroko	2018
Paprika sladká, Rumunsko	E-Ru	Sedmihradsko	Rumunsko	2016
Žitavská paprika floky	E-ŽF	Podunajská nížina	Slovensko	2017
Žitavská paprika mletá*	E-ŽM	Podunajská nížina	Slovensko	2018
Žitavská paprika sladká mletá*	E-ŽP	Podunajská nížina	Slovensko	2016
La Chinata*	E-LCŠ	La Vera	Španělsko	2018
La Pastora*	E-ŠM	Murcia	Španělsko	2018
Pimentón de la Vera dulce*	E-LD	La Vera	Španělsko	2016
Pimentón de la Vera picante*	E-LP	La Vera	Španělsko	2016
Paprika sl. španělská od Antonína	E-PŠ	-	Španělsko	2016
Malatya Pazari Sweet Paprika	W-Mal	Malatya	Turecko	2019
Kirmizi Pul Biber	W-KPB	Kizilay	Turecko	2016
The Spice House California, Sweet	W-USA	Kalifornie	USA	2019
Sweet Pepper, Fergana	Č-Uz	Ferganská oblast	Uzbekistán	2018

Poznámka: Vzorky označené hvězdičkou (*) byly opatřeny chráněným zeměpisným označením – CHOP.

Použité chemikálie

- Ethanol 96 % (Penta s.r.o., ČR)
- Aceton HPLC grade (VWR International, Francie)
- Dichroman draselný (Erba Lachema s.r.o., ČR)
- Hexahydrát síranu kobaltnato-amonného (Sigma Aldrich, USA)
- Kyselina sírová 96 % (Analytika Praha spol. s.r.o., ČR)
- Petrolether 40/65 G.R. (Lach-ner s.r.o., ČR)
- Weiningerův katalyzátor (VWR International, Francie)
- Hydroxid sodný p.a. (Lach-ner s.r.o., ČR)
- Fenolftalein (Erba Lachema s.r.o., ČR)
- Tashirův indikátor (Penta s.r.o., ČR)
- Methanol HPLC grade (Sigma Aldrich, USA)
- Acetonitril HPLC grade (Sigma Aldrich, USA)
- Kyselina octová HPLC grade (Sigma Aldrich, USA)
- Kyselina dusičná 67 %, Analpure (Analytika Praha spol. s.r.o., ČR)
- Peroxid vodíku 30 %, Analpure (Analytika Praha spol. s.r.o., ČR)
- Sacharidy (glukosa, fruktosa, sacharosa) – čistota > 99,5 % (Sigma Aldrich, USA)
- L-Alliin – čistota > 95 % (Sigma Aldrich, USA)
- Standardy prvků pro elementární analýzu (Analytika Praha spol. s.r.o., ČR)
- Certifikovaný referenční materiál (CRM) Metranal 3 (Analytika Praha spol. s.r.o., ČR)

Použité přístroje a pomůcky

- Běžné laboratorní sklo a jednorázový spotřební materiál (vialky, špičky)
- Mikropipety Thermo Labsystems (Thermo Fischer Scientific, USA)
- Nylonové mikrofiltry o pórovitosti 0,45 µm (Chromservis s.r.o., ČR)
- Jednotka pro přípravu ultračisté deionizované vody ELGA PureLab Classic UV (Vivendi Water Systems Ltd., Velká Británie)
- Analytické laboratorní váhy Sartorius Entris 224i-1S (Sartorius, Německo)
- Reciproční třepačka GFL 3006 (Gessellschaft für Laborortechnik GmbH, Německo)
- Topná deska Gerhardt (Gerhardt Bonn, Německo)
- Ultrazvuk Ultrasonic Compact Cleaner PSO 3000A (PowerSonic s.r.o., Slovensko)
- Kapalinový chromatograf Agilent Infinity 1260 (Agilent Technologies, USA)
- pH metr Hanna Instruments HI 221 (Hanna Instruments, USA)
- UV-VIS spektrofotometr Helios Gamma (Spectronic Unicam, USA)
- Sušárna Memmert UFE550 (Memmert, Německo)
- Muflová pec LAC LE 05/11 (LAC s.r.o., ČR)
- Extrakční systém Soxtherm (Gerhardt, Německo)
- Mineralizační blok Kjeldatherm (Gerhardt, Německo)
- Automatická destilační jednotka Vapodest 500 (Gerhardt, Německo)
- Jednotka pro mikrovlnný rozklad Milestone MLS 1200 mega (Milestone, USA)
- Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Jobin Yvon Ultima 2 (Horiba Scientific Ltd., Francie)

4.1.3 Metody stanovení vybraných parametrů

V rámci srovnání cílených analytických metod používaných k ověřování autenticity potravin byly použity následující metody (viz Tabulka č. 8). Všechny analýzy byly provedeny pro každý vzorek ve třech opakováních.

Tabulka č. 8 – Vybrané stanovované parametry, použitá metoda a typ vzorku.

Parametr	Metoda stanovení	Vzorek
Stanovení alliinu	HPLC-DAD	Česnek
Stanovení sušiny	Gravimetricky	Česnek
Stanovení celkového obsahu fenolických látek	Folin-Ciocalteu	Česnek
Stanovení obsahu fruktosy v česneku	HPLC-ELSD	Česnek
Stanovení celkového obsahu dusíku podle Kjeldahla	ČSN EN ISO 1871	Paprika, česnek
Stanovení obsahu vybraných prvků (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Zn)	ICP-OES	Paprika, česnek
Stanovení barvivosti ASTA	ČSN ISO 7541	Paprika
Stanovení popela	ČSN EN ISO 928	Paprika
Stanovení vlhkosti	ČSN ISO 7540	Paprika
Stanovení pH vodného extraktu	-	Paprika
Stanovení celkového obsahu tuku podle Soxhleta	ČSN EN ISO 1108	Paprika
Stanovení obsahu sacharidů v mleté paprice	HPLC-ELSD	Paprika

Stanovení alliinu pomocí HPLC-DAD

Ve vzorcích česneku bylo stanoveno množství alliinu pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie vybavené detektorem s diodovým polem. Do kádinky bylo naváženo 10 g nadrceného vzorku s přesností na 1 mg. Neprodleně byl vzorek zalit 50 ml vroucí vody, aby došlo k inaktivaci enzymu alliinasy. Vzorek byl povařen na vroucí vodní lázni po dobu 15 minut, následně ochlazen, zhomogenizován a zcentrifugován (5 minut při 5 000 rpm). Supernatant byl převeden do odměrných baněk o objemu 25 ml a doplněn vodou po značku. Z takto připravených roztoků bylo odebráno 0,5 ml do baněk o objemu 100 ml a doplněno po značku směsí acetonitril : voda (60 : 40, v/v). Vzorky byly před analýzou přefiltrovány přes nylonový filtr o pórovitosti 0,45 μm a podrobeny analýze na HPLC-DAD. Pro kvantifikaci alliinu byla z jeho standardu vytvořena kalibrační řada o koncentracích 0, 10, 50 a 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Nastavení přístroje je shrnuto v Tabulkách č. 9 a 10.

Validace metody pro stanovení alliinu byla provedena pomocí opakovaného měření reálného vzorku obohaceného o standardní přídavek standardu alliinu. Byla zkoumána stabilita retenčního času, počet teoretických pater a symetrie píků, opakovatelnost měření, výtěžnost metody, limit detekce a kvantifikace, a linearita metody v rozsahu měřených koncentrací.

Tabulka č. 9 – Nastavení přístroje HPLC-DAD pro stanovení alliinu v česneku

Parametr	
Název a typ přístroje	HPLC Agilent 1260 Infinity
Objem nástřiku	5 μl
Průtok mobilní fáze	0,5 ml/min
Mobilní fáze A	Voda okyselená kyselinou ortofosforečnou, pH 2,2
Mobilní fáze B	Acetonitril
Eluční mód	Gradientová eluce
Tlak čerpadla	100 bar
Kolona	Kinetex 2,6 μm , Polar C18 100 A, 150 x 3,0 mm
Teplota	30 °C
Detektor	DAD
Sledované vlnové délky	210, 260, 280 nm

Tabulka č. 10 – Nastavení gradientové eluce HPLC-DAD

Čas [min]	Mobilní fáze A [%]	Mobilní fáze B [%]
0–2	100	0
2–15	20	80
15–25	100	0

Stanovení sušiny vzorku

Obsah sušiny byl ve vzorcích česneku stanoven gravimetricky dle normy. Do předsušených zvážených hliníkových misek byly naváženy 3 g vzorku s přesností na 1 mg. Odklopené misky se vzorkem byly následně sušeny v sušárně při teplotě 105 °C až do konstantní hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátoru byl vzorek zvážen a vypočten obsah sušiny v původní navážce podle vztahu (1):

$$w = \frac{m_0 - m_1}{m_{\text{navážka}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Kde:

m_0 = hmotnost misky se vzorkem před vysušením

m_1 = hmotnost misky se vzorkem po vysušení

Stanovení celkového obsahu fenolických látek

Stanovení celkového množství fenolických látek bylo provedeno spektrofotometricky metodou dle Folin-Ciocalteua s menšími úpravami dle Naheed et al. [122]. Do vzorkovnic bylo naváženo 10 g rozdrčeného vzorku s 40 ml extrakční směsí (aceton : ethanol v poměru 7 : 3, v/v). Po 60minutové extrakci byl extrakt přefiltrován přes skládaný filtr a zbytek na filtru propláchnut dalšími 10 ml extrakční směsí. Následně byl extrakt kvantitativně převeden do 50 ml odměrných baněk a doplněn extrakční směsí po značku.

Extrakty byly následně podrobeny reakci s Folin-Ciocalteuovým činidlem. Do zkumavky bylo nepipetováno 7,9 ml vody, 0,1 ml extraktu a 0,5 ml Folin-Ciocalteuova činidla. Po 1 minutě míchání bylo přidáno 1,5 ml roztoku 1,8 M uhličitanu sodného a směs byla na 2 hodiny ponechána v temnu. Následně byla u vzorku změřena absorbance při 765 nm. Celkový obsah fenolických látek byl vypočten jako ekvivalent kyseliny gallové.

Stanovení obsahu sacharidů pomocí HPLC-ELSD

Obsah glukosy, fruktosy a sacharosy ve vzorcích papriky, a fruktosy ve vzorcích česneku, byl stanoven pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s odpařovacím detektorem rozptylu světla (*ELSD = Evaporative Light Scattering Detector*). Nastavení přístroje a detektoru je shrnuto v Tabulce č. 11. Příprava vzorků mleté papriky a vzorků česneku se odlišuje.

Do vzorkovnic byl navážen 1 g vzorku mleté papriky s přesností na 1 mg. Následně bylo přidáno 10 ml vodného roztoku ethanolu (ethanol : voda v poměru 8 : 2, v/v). Vzorek byl extrahován na reciproční třepače 1 hodinu při 200 rpm. Po ukončení extrakce byly zkumavky centrifugovány 5 min při 3 000 rpm. Supernatant byl odebrán, přefiltrován přes nylonový filtr o pórovitosti 0,45 μm a 25x zředěn. Takto připravený vzorek byl podroben analýze na HPLC-ELSD. Pro kvantifikaci byly vytvořeny kalibrační řady glukosy, fruktosy a sacharosy o koncentracích 0, 100, 250 a 500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Vzhledem k tomu, že většina sacharidů v rostlinách rodu *Allium* se nachází vázaných v podobě fruktanů, bylo potřeba vzorky nejdříve podrobit hydrolýze. Pro kontrolu účinnosti hydrolýzy byl spolu se vzorky hydrolýzován standardní roztok inulinu.

Do odměrných baněk o objemu 100 ml bylo naváženo 0,5 g vzorku česneku s přesností na 1 mg. Vzorek byl ve vroucí vodní lázni hydrolýzován po dobu 20 min s 45 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 %. Po ukončení hydrolýzy za tepla bylo přidáno dalších 20 ml kyseliny a baňka byla ochlazena na laboratorní teplotu. Do roztoku bylo následně přidáno 1 ml Carezzova činidla 1 a 1 ml Carezzova činidla 2. Po vyčiření byla baňka doplněna destilovanou vodou po značku, promíchána, a přefiltrována přes skládaný filtr. Do odměrné baňky o objemu 10 ml byl odebrán 1 ml filtrátu a baňka byla doplněna po značku. Takto připravené vzorky byly přefiltrovány přes nylonový filtr o pórovitosti 0,45 μm a podrobeny analýze na HPLC-ELSD. Celkový stanovený obsah glukosy a fruktosy odpovídá celkovému množství fruktanů ve vzorku. Pro kvantifikaci byly vytvořeny kalibrační řady fruktosy a inulinu o koncentracích 0, 50 a 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Validace metody pro stanovení sacharidů byla provedena pomocí opakovaného měření reálného vzorku obohaceného o standardní přísadku jednotlivých sacharidů. Byla zkoumána stabilita retenčního času, počet teoretických pater a symetrie píků, opakovatelnost měření, výtěžnost metody, limit detekce a kvantifikace, a linearita metody v rozsahu měřených koncentrací.

Tabulka č. 11 – Nastavení HPLC-ELSD při stanovení sacharidů

Parametr	
Název a typ přístroje	HPLC Agilent 1260 Infinity
Objem nástřiku	5 μ l
Průtok mobilní fáze	1 ml·min ⁻¹
Složení mobilní fáze	Acetonitril, voda (75 : 25)
Eluční mód	Izokratický
Kolona	Prevail Carbohydrates ES, 5 μ m, 250 mm
Teplota	35 °C
Detektor	ELSD 1260 Infinity
Odpařovací teplota na detektoru	85 °C
Zmlžovací teplota na detektoru	90 °C
Průtok zamlžovacího plynu (dusík)	1,3 l·min ⁻¹

Stanovení celkového obsahu dusíku podle Kjeldahla

Celkový obsah dusíku ve vzorcích papriky a česneku byl proveden metodou dle Kjeldahla [123] pomocí mineralizačního bloku Gerhardt a automatické destilační jednotky Gerhardt. Do mineralizačních trubic bylo naváženo 1 g vzorku, 2 g Weinigerova katalyzátoru a přidáno 10 ml koncentrované kyseliny sírové. Mineralizace probíhala 2,5 hodiny při 380 °C. Po ukončení mineralizace a vychladnutí trubic byly do vzorku přidány 2–3 kapky fenolftaleinu. Vzorek byl následně podroben destilaci vodní parou do přebytku (25 ml) standardizované kyseliny sírové. Do destilátu byl následně přidán Tashirův indikátor a titrován pomocí roztoku hydroxidu sodného do neutrální reakce. Obsah dusíku ve vzorku byl vypočítán dle rovnice (2):

$$w_N = \frac{2 \cdot M_{N_2} \cdot \left(c_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} - \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{2} \right)}{m_0} \quad (2)$$

Kde:

M_{N_2} = molární hmotnost dusíku

$c_{H_2SO_4}$ = koncentrace kyseliny sírové

$V_{H_2SO_4}$ = objem titrované kyseliny sírové

c_{NaOH} = koncentrace odměrného roztoku hydroxidu sodného

V_{NaOH} = titrovaný objem hydroxidu sodného

m_0 = hmotnost vzorku

Stanovení obsahu vybraných prvků pomocí ICP-OES

Koncentrace sodíku, vápníku, draslíku, hořčíku, fosforu, zinku, manganu, železa a mědi byla stanovena pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na základě metody popsané Diviš et. al. [124]. Do teflonových tlakových nádobek bylo naváženo 0,25 g vzorku s přesností na 1 mg. Následně bylo přidáno 6 ml koncentrované kyseliny dusičné a 2 ml peroxidu vodíku. Vzorky byly rozloženy pomocí mikrovlnného rozkladného systému, jehož nastavení popisuje Tabulka č. 13. Vzorky byly následně kvantitativně převedeny do odměrných baněk o objemu 25 ml a doplněny deionizovanou vodou po rysku.

Pro kvantifikaci jednotlivých prvků byly připraveny směšné standardy. Pro stanovení makroprvků (Na, Ca, K, Mg a P) byla vytvořena kalibrační řada 0, 10 a 100 mg·l⁻¹. Pro stanovení mikroprvků (Mn, Zn a Cu) byly zvoleny body 0; 0,1 a 1 mg·l⁻¹, a pro Fe 0, 1, 5 a 10 mg·l⁻¹. Kalibrační řada a vzorky byly následně analyzovány pomocí ICP-OES podle nastavení, které je uvedeno v Tabulce č. 14. Zvolené vlnové délky měření jsou shrnuty v Tabulce č. 12.

Validace metody byla provedena pomocí opakovaného měření certifikovaného referenčního materiálu (CRM) Metranal 3. Byla zkoumána opakovatelnost měření, výtěžnost metody, limity detekce a linearita metody v rozsahu měřených koncentrací. Postup přípravy vzorku CRM byl shodný s přípravou reálných vzorků.

Tabulka č. 12 – Nastavení vlnových délek ICP-OES pro měření vybraných prvků

Prvek	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
Vlnová délka	393,37	327,39	259,94	766,49	285,21	257,61	588,99	214,91	206,19

Tabulka č. 13 – Program mikrovlnného rozkladu

Číslo kroku	Max. výkon rozkladu [W]	Doba rozkladu [min]
1.	500	5
2.	1 000	5
3.	0	2
4.	500	5
5.	1 000	5
6.	0	5

Tabulka č. 14 – Nastavení ICP-OES

Parametr	
Přístroj	ICP-OES Ultima 2
Průtok argonu	Plazmový plyn: 13,56 l · min ⁻¹ Pomocný plyn (mikroprvky): 0,195 l · min ⁻¹ Pomocný plyn (makroprvky): 0,192 l · min ⁻¹ Stínící plyn: 0,605 l · min ⁻¹
Mlžná komora	Cyklonová
Zmlžovač	Typ Meinhard
Tlak na zmlžovači	3 bary
Rychlost otáček peristaltického čerpadla	15 rpm
Příkon generátoru	1 200 W (makroprvky), 1 300 W (mikroprvky)

Stanovení ASTA barvivosti mleté papriky

Stanovení barvivosti ASTA (ASTA = *American Spice Trade Association*) bylo provedeno spektrofotometricky na základě metody ČSN EN ISO 7541 [125]. Pro stanovení nulové hodnoty byl připraven kalibrační roztok obsahující 0,001 M dichromanu draselného a 0,09 M hexahydrátu síranu kobaltnato-amonného a 1,8 M kyseliny sírové. Roztok byl doplněn vodou po rysku a následně ponechán po dobu 3 hodin. Roztok byl použit k nastavení nulové hodnoty spektrofotometru při 460 nm.

Do Erlenmayerových baněk bylo naváženo 0,1 g mleté papriky s přesností na 1 mg. Vzorek byl extrahován 20 ml acetonu po dobu 3 hodin při 200 rpm. Extrakt byl převeden do kyvety a změřen na spektrofotometru při 460 nm. Z naměřené absorbance byla hodnota ASTA vypočtena pomocí následujícího vztahu (3):

$$ASTA = \frac{A \cdot 16,4 \cdot devf}{m} \quad (3)$$

$$devf = \frac{0,6}{A_{\text{standard}}}$$

Kde:

A = naměřená absorbance vzorku

m = hmotnost navážky vzorku (g)

devf = deviační faktor; stanovuje se pro daný spektrofotometr

A_{standard} = absorbance standardního roztoku

Stanovení popela

Stanovení obsahu popela bylo provedeno podle metody ČSN ISO 928 [126]. Do vyžíhaného kelímku bylo navážen 1 g vzorku s přesností na 1 mg. Po odkouření na varné desce byl vzorek žíhán v muflové peci při teplotě 650 °C po dobu 4 hodin. Po vychladnutí v exsikátoru byl vzorek zvážen a vypočten obsah popela v původní navážce podle vztahu (4):

$$w_{\text{popel}} = \frac{m_1 - m_0}{m_{\text{navážka}}} \cdot 100 \quad (4)$$

Kde:

m₀ = hmotnost prázdné misky před spálením

m₁ = hmotnost misky s popelem po spálení

Stanovení vlhkosti vzorku

Obsah vlhkosti byl ve vzorcích mleté papriky stanoven gravimetricky dle normy ČSN ISO 7540 příloha A [127]. Do předsušených zvážených hliníkových misek bylo naváženo 3 g vzorku s přesností na 1 mg. Odklopené misky se vzorkem byly násleň sušeny v sušárně při teplotě 95 °C až do konstantní hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátoru byl vzorek zvážen a vypočten obsah vlhkosti v původní navážce podle vztahu (5):

$$w_{\text{vlhkost}} = \frac{m_0 - m_1}{m_{\text{navážka}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Kde:

m_0 = hmotnost kelímku se vzorkem před vysušením

m_1 = hmotnost kelímku se vzorkem po vysušení

Stanovení pH vodného extraktu

Do vzorkovnice byl navážen 1 g vzorku mleté papriky spolu s 40 ml neionizované vody. Na reciproční třepačce byly vzorky třepány 3 hodiny při 200 rpm. Po ukončení extrakce bylo pomocí pH metru změřeno pH vodného extraktu vzorku mleté papriky.

Stanovení celkového množství tuku dle Soxhleta

Celkový obsah tuků byl ve vzorcích mleté papriky stanoven podle metody popsané normou ČSN ISO 1108 [128]. Extrakce byla provedena pomocí automatické extrakční jednotky Soxtherm. Do papírové extrakční patrony bylo naváženo 5 g vzorku. Do extrakční kádinky bylo spolu s vatou ucpanou patronou převedeno 130 ml petroletheru a takto nachystaná kádinka byla umístěna do přístroje Soxtherm. Zde probíhala opakovaná extrakce při 150 °C po dobu 2,5 hodin. Po ukončení extrakce byla kádinka dosušena v sušárně a po vychladnutí v exsikátoru zvážena. Z rozdílu hmotností byl vypočten celkový obsah tuku v původním vzorku.

4.1.4 Statistické zpracování experimentálních dat

Získaná experimentální data byla zpracována v MS Excel (Microsoft Corporation, USA) pomocí doplňkového softwaru XLstat (Addinsoft, USA). Získaná data byla nejdříve podrobena testu normálního rozdělení dat a následně analýze rozptylu (ANOVA – *Analysis of Variance*). Pro nalezení statisticky významných rozdílů mezi vzorky v jednotlivých parametrech byl proveden Tukeyho srovnávací test na hladině významnosti $P < 0,05$.

Parametry, které vykazovaly statisticky významné rozdíly, byly vybrány pro následnou vícerozměrnou analýzu. Jako vícerozměrná analýza byla použita analýza hlavních komponent (PCA – *Principal Component Analysis*), s jejíž pomocí byly pozorovány korelace mezi získanými parametry a vzorky pocházející z různých geografických oblastí.

4.2 Necílená analýza vzorků mrkve

4.2.1 Popis vzorků mrkve

Pro účely analýzy byly použity vzorky mrkví odrůd PariserMarkt 4, Napoli, Circeo von Clause a Dordogne. Vzorky pocházely z pěti spolkových zemí v Rakousku od místních biozemědělců (viz. Tabulka č. 15). Z každého pole bylo odebráno 15 vzorků přibližně stejné velikosti z různých částí pole. Vzorky byly omyty neionizovanou vodou a uloženy v plastových sáčcích do mrazicího boxu, kde byly skladovány při teplotě -20 °C.

Vzorky určené na metabolomickou analýzu byly rozmrazeny, nakrájeny na drobné kousky, znovu zmrazeny na teplotu -80 °C a následně lyofilizovány. Lyofilizované vzorky mrkví byly následně rozdrceny na prášek a uchovávány po dobu analýzy v lednici.

Tabulka č. 15 – Vzorky mrkví (původ, odrůda, datum sklizně a poloha pole)

Původ vzorku	Odrůda	Datum sklizně	Poloha pole	
			Zem. šířka	Zem. délka
Vídeň	Pariser Markt 4	10. 6. 2015	48.2319	16.4725
Horní Rakousy	Napoli	24. 6. 2015	48.0687	13.7891
Tyrolsko	Circeo von Clause	25. 6. 2015	47.2974	11.4908
Vorarlbersko	Dordogne	26. 6. 2015	47.3185	9.5999
Salcbursko	Dordogne	28. 10. 2015	47.7955	12.9616

Použité chemikálie

- Chloroform MS grade (Merck, Německo)
- Metanol MS grade (Merck, Německo)
- Voda MS grade (Merck, Německo)

Použité přístroje a pomůcky

- Běžné laboratorní sklo
- Spotřební materiál (vialky, špičky)
- Mikropipety Thermo Labsystems (Thermo Fischer Scientific, USA)
- Mrazicí box do -80 °C VF 1000-86 (Snijders Labs, Belgie)
- Vortex IKA VIBRAX VXR (SPL-Lab, Německo)
- Vakuová chlazená centrifuga GeneVac EZ 2 (SP Scientific, USA)
- Nylonové filtry o pórovitosti 0,45 μm (Supelco, USA).
- LC-TOF-MS Agilent vybavený HPLC systémem Agilent 1290 Infinity II tandemově provázaný s 6230b Time-of-Flight hmotnostním spektrometrem s Dual Jetsream ESI interfacem (Agilent Technologies, USA)

4.2.2 Příprava vzorků mrkve na necílenou analýzu pomocí LC-TOF-MS

Extrakty vzorků byly připraveny podle již dříve publikované metody [58] s drobnými úpravami. Do vialek bylo naváženo 0,1 g lyofilizovaného vzorku mrkve. Vzorky byly smíchány s vychlazenými rozpouštědly (0,5 ml chloroformu; 0,3 ml methanolu a 0,2 ml vody) a promíchány na vortexu po dobu 5 s. Následně byly vzorky třepány 60 min při 150 rpm, smíchány s dalšími 0,5 ml směsí methanolu s vodou (20 % v/v) a znovu třepány 30 min při stejné frekvenci. Vzorky byly následně centrifugovány po dobu 15 min při 2 200 rpm, čímž byly odděleny chloroformová, pevná a vodná frakce. Vodná frakce vzorků byla odebrána a přefiltrována přes nylonový filtr o pórovitosti 0,45 μm . Vzorky byly zředěny vodou (MS grade) v poměru 1:5. Z každého vzorku bylo odebráno 50 μl vzorku. Vzorky ze stejných regionů byly smíchány dohromady (celkový objem 750 μl) a byly vytvořeny směsné vzorky z každého regionu (qc vzorky regionu). Z těchto regionálních směsných vzorků bylo odebráno dalších 50 μl vzorku a smícháno dohromady. Takto byl vytvořen celkový směsný vzorek celého data setu (QC vzorky). Tyto směsné vzorky následně posloužily ke kontrole kvality prováděných analýz.

4.2.3 Analýza vzorků mrkve pomocí LC-TOF-MS

Metabolomická analýza byla provedena za použití chromatografu Agilent model 1290 Infinity II zapojeného v tandemu s 6230b Time-of-Flight hmotnostním spektrometrem vybaveným Dual Jetstream ESI interfacem. Chromatografická separace byla provedena na základě metody dle Jaitz et al. 2010 [129]. Podmínky a nastavení přístroje jsou shrnuty v Tabulce č. 16. Při analýze bylo využito gradientové eluce. Program a složení mobilních fází je shrnut v Tabulce č. 17. Pro účely analýzy byla snímána hmotnostní spektra mezi 50–1700 m/z v módu negativní polarity. Pro všechna měření byl použit režim detekce rozšířeného dynamického rozsahu o rozsahu 2 GHz s rychlostí zápisu tří TOF spekter za sekundu. Nastavení hmotnostního spektrometru je shrnuto v Tabulce č. 18.

Tabulka č. 16 – Parametry a nastavení chromatografické separace

Parametr	
Přístroj	HPLC Agilent Infinity 1290
Použitá kolona	Zorbax SB C18 column (2,1x100 mm; 1,8 μm)
Složení mobilní fáze A	1 : 99 voda : acetonitril + 0,1% kyselina mravenčí
Složení mobilní fáze B	1 : 99 acetonitril : voda + 0,1% kyselina mravenčí
Objem nástřiku	15 μl
Objem nástřiku	15 μl
Průtok mobilní fáze	0,2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Teplota termostatu	40 $^{\circ}\text{C}$

Tabulka č. 17 – Nastavení gradientové eluce HPLC

Čas [min]	Mobilní fáze A [%]	Mobilní fáze B [%]
0–2	95	5
2–12	50	50
12–13	20	80
13–18	95	5

Tabulka č. 18 – Parametry a nastavení TOF-MS

Parametr	
Detektor	Agilent 6230b Time-of-Flight
Mód	Negativní
Teplota sušícího plynu	180 °C
Průtok plynu (dusík)	10 l·min ⁻¹
Tlak zmlžovače	40 psig
Teplota plynu v plášti	350 °C
Průtok plynu v plášti	12 l·min ⁻¹
Napětí kapiláry	3 500 V
Napětí fragmentoru	150 V

4.2.4 Vyhodnocení LC-TOF-MS spekter

Hmotnostní spektra jednotlivých vzorků byla získána pomocí softwaru Agilent Mass Hunter Data Acquisition Workstation (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) na základě online kalibrace referenční hmotnosti. Hrubá data byla zpracována metodou rekurzivní extrakce píků (*batch recursive feature extraction* – BRE) pomocí softwaru MassHunter Profinder B.08.00 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) a Progenesis QI 2.4 (Nonlinear Dynamics Ltd., Newcastle upon Tyne, Velká Británie).

Metoda byla validována na základě stability retenčního času, odchylky určení hmoty a opakovatelnost měření vyjádřené pomocí relativní směrodatené odchylky. Pro posouzení těchto validačních parametrů bylo vybráno pět reprezentativních píků z QC vzorků (viz Tabulka č. 22). Píky byly vybrány napříč spektrem intenzit a retenčních časů.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Validace vybraných parametrů použitých instrumentálních metod

Pro ověření správnosti získaných experimentálních dat a posouzení vhodnosti konkrétní techniky byla provedena validace analytické metody. Proces validace slouží k prokázání spolehlivosti analytické metody a ověření platnosti zvoleného analytického postupu.

5.1.1 Validace metody stanovení alliinu pomocí HPLC-DAD

Metoda stanovení alliinu pomocí HPLC-DAD byla validována na základě opakovatelnosti měření, výtěžnosti metody (recovery) a linearit v rozsahu měřených koncentrací. Byly posouzeny kvalitativní faktory, jako počet teoretických pater, symetrie píku a posun retenčního času.

Počet teoretických pater a symetrie píků

Počet teoretických pater je bezrozměrná veličina vyjadřující účinnost chromatografické kolony. Obecným doporučením pro efektivní chromatografickou separaci je, aby byl počet teoretických pater alespoň $n > 2000$ [130]. Počet teoretických pater použité kolony byl vypočítán podle vztahu (6):

$$n = 16 \cdot \left(\frac{t_{R,i}}{w_b} \right)^2 \quad (6)$$

Kde:

$t_{R,i}$ = retenční čas

w_b = šířka píku

Symetrie píků vypovídá o kvalitě chromatografické kolony. Předpokladem pro kvalitní HPLC analýzu jsou úzké symetrické píky, u kterých nedochází k vytvoření chvostu (angl. *tailing*), nebo naopak frontování. Asymetrii píku lze vyjádřit pomocí faktoru asymetrie (A_s), který je vyjádřen jako poměr šířky píku vzestupné části k sestupné části, nebo jako mailing faktor (T), který se vyjadřuje jako celková šířka píku k dvojnásobku šířky vzestupné části píku stanovené v 5 % výšky píku. Pro zjištění asymetrie píků byl podle vztahu (7) vypočítán faktor asymetrie a podle vztahu (8) tailing faktor [130][131].

$$A_s = \frac{t_p}{f_p} \quad (7)$$

Kde:

t_p = šířka píku vzestupné části

f_p = šířka píku sestupné části

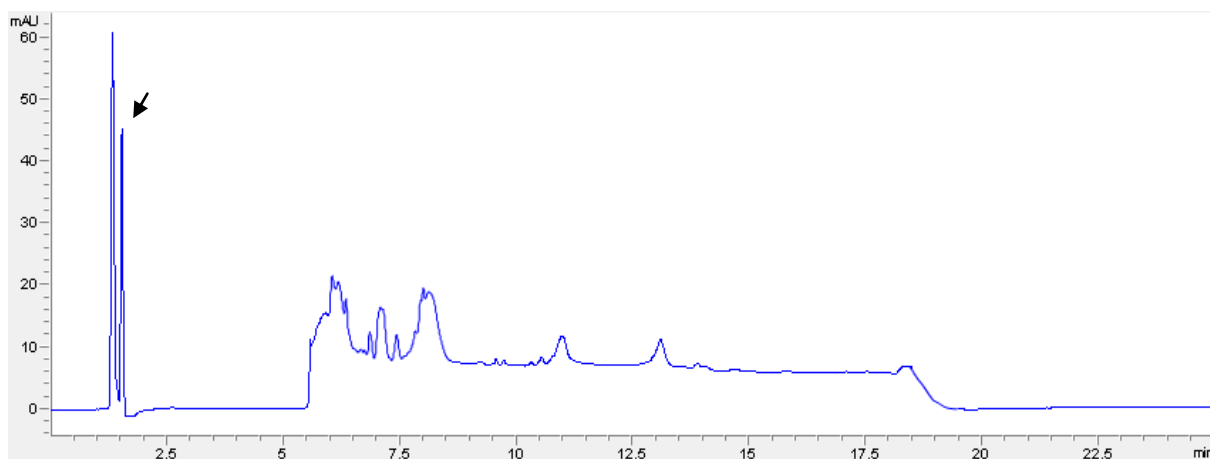
$$T = \frac{f_{5\%} + t_{5\%}}{2f_{5\%}} \quad (8)$$

Kde:

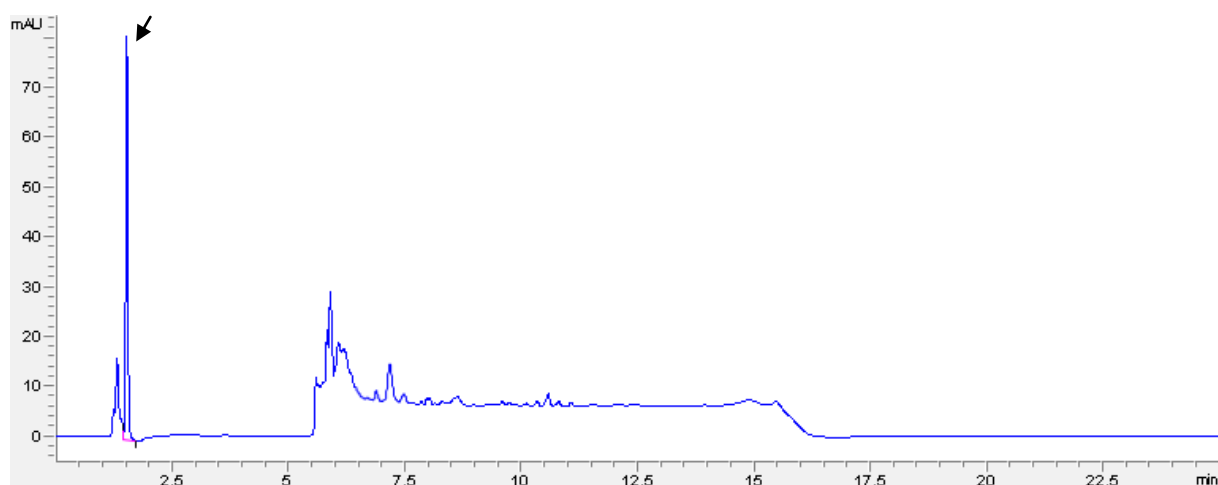
$f_{5\%}$ = šířka píku sestupné části v 5 % celkové výšky píku

$t_{5\%}$ = šířka píku vzestupné části v 5 % celkové výšky píku

Počet teoretických pater při stanovení alliinu činil 3 624, což je pro účinnou separaci dostatečné. Asymetrický faktor byl stanoven na $A_S = 1,13$ a tailing $T = 1,06$. Pík alliinu vykazuje mírný tailing (chvostuje), proto jsou A_S i T jsou > 1 .



Obrázek č. 13 – Chromatogram standardu alliinu, měřeno při 210 nm



Obrázek č. 14 – Chromatogram stanovení alliinu v reálném vzorku; měřeno při 210 nm

Posun retenčního času

Při aplikaci gradientové eluce může docházet k nestabilitě měření a posunu retenčního času. Pro zajištění stability měření bylo po každých 6 vzorcích nastříknuto čisté rozpouštědlo a provedena kontrola posunu retenčního času v průběhu měření nástřikem roztoku standardu. Posun retenčního času od střední hodnoty byl v rozsahu do $\pm 0,01$ min.

Opakovatelnost měření

Opakovatelnost metody vyjadřuje těsnost shody mezi navzájem nezávislými výsledky měření [131]. Přijatelná opakovatelnost měření by neměla přesahovat 5 % [132]. V rámci validace metody stanovení alliinu byla ověřována opakovatelnost metody. Opakovatelnost byla ověřena měřením opakovaného nástřiku vzorku s přidavkem standardu ($n = 6$) a následně vyjádřena pomocí relativní směrodatné odchylky. Relativní směrodatná odchylka metody stanovení alliinu byla 4,6 %.

Výtěžnost metody

Výtěžnost metody se vyjadřuje jako poměr množství analytu (vyjádřeno koncentrací) stanoveného v matrici danou analytickou metodou k přijaté referenční hodnotě [131]. Výtěžnost metody byla stanovena na základě změření extraktu z vybraného vzorku česneku s přidavkem standardu alliinu. Následně byla podle vztahu (9) vypočtena výtěžnost. Výtěžnost metody stanovení alliinu činila 89,24 %.

$$Y_c = \frac{n_I - n_{II}}{n_R} \quad (9)$$

Kde:

n_I = stanovené množství analytu ve vzorku se standardním přidavkem

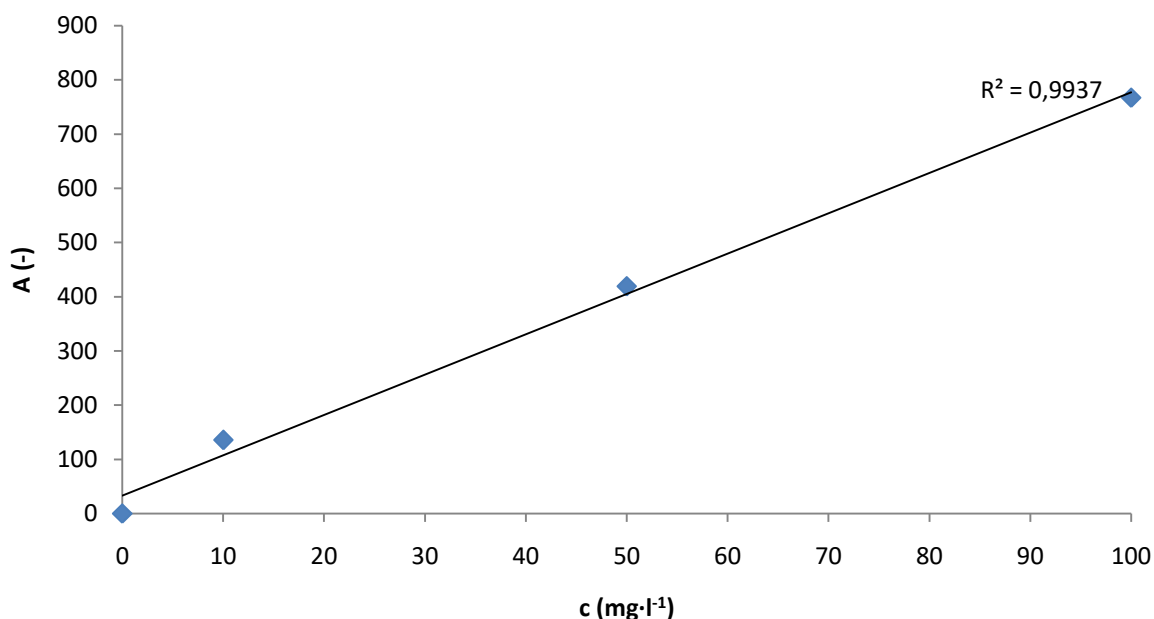
n_{II} = stanovené množství analytu ve vzorku bez standardního přidavku

n_R = množství standardního přidavku analytu přidaného do vzorku

Linearita metody v rozsahu měřených koncentrací

Stanovení koeficientu determinace lineární funkce nám slouží k určení matematického vztahu mezi koncentrací analytu a signálem přístroje v rozmezí měřených koncentrací. Určuje se pomocí kalibrační křivky a závislost koncentrace na signálu je obvykle lineární (až na výjimky viz ELSD). DAD detektor vzhledem k Lambert-Beerovu zákonu by měl poskytnout lineární odezvu [132]. V této dizertační práci byla v rámci validace metody stanovení alliinu v česneku prověřena linearita závislosti plochy píku alliinu na koncentraci alliinu ve standardním roztoku. Pro zjištění linearity metody stanovení alliinu byla připravena kalibrační řada standardu alliinu o koncentracích 0, 10, 50 a 100 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Bylo zjištěno, že metoda je

v měřeném rozsahu koncentrace alliinu lineární. Koeficient determinace lineární funkce činil $R^2 = 0,9937$.



Obrázek č. 15 – Kalibrační křivka: Závislost plochy píku na koncentraci alliinu

Limit detekce a limit kvantifikace

Limit detekce (LOD – *Limit of Detection*) je taková koncentrace analytu, kdy je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu základní linie. Limit kvantifikace (LOQ – *Limit of Quantification*) je pak koncentrace analytu, která dovoluje za splnění podmínek přesnosti měření kvantitativní vyhodnocení [131]. Limity detekce (LOD) a limity kvantifikace (LOQ) byly vypočteny podle vztahů (10) a (11):

$$LOD = \frac{3 \cdot h_n}{k} \quad (10)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot h_n}{k} \quad (11)$$

Kde:

h_n = výška šumu základní linie

k = směrnice přímky lineární funkce

Limit detekce metody stanovení alliinu na HPLC-DAD byl $5,24 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, limit kvantifikace činil $17,47 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. V rámci měřených koncentrací alliinu byla metoda dostatečně citlivá.

5.1.2 Validace metody stanovení sacharidů pomocí HPLC-ELSD

Metoda stanovení glukosy, fruktosy a sacharosy pomocí HPLC-ELSD byla validována na základě opakovatelnosti měření, výtěžnosti metody (recovery) a linearitu v rozsahu měřených koncentrací. Byly posouzeny kvalitativní faktory, jako počet teoretických pater, symetrie píku a posun retenčního času.

Počet teoretických pater a symetrie píků

Počet teoretických pater použité kolony byl vypočítán podle vztahu (6). Faktor asymetrie byl vypočítán podle vztahu (7) a tailing faktor byl vypočítán podle vztahu (8). Všechny vypočtené parametry se pohybovaly v rámci přijatelných mezí. Počet teoretických pater při stanovení sacharidů se pro použitou kolonu pohyboval mezi 2177-3691. Asymetrický faktor se pohyboval mezi 0,93–1,39 a tailing faktor mezi 0,96–1,19. Píky jednotlivých sacharidů byly přijatelně symetrické. Pík glukosy vykazoval mírný fronting ($A_s, T < 1$), všechno ostatní píky mírně chvostovaly ($A_s, T > 1$). Získané výsledky jsou shrnuty v Tabulce č. 19.

Tabulka č. 19 – Počet teoretických pater, faktor asymetrie, tailing faktor a posun retenčního času u metod stanovení jednotlivých sacharidů pomocí HPLC-ELSD

Vzorek	Sacharid	n (-)	A_s (-)	T (-)	SD t_R (min)
Česnek	Fruktosa	3 691	1,31	1,16	0,01
Paprika	Fruktosa	2 568	1,06	1,03	0,01
	Glukosa	2 177	0,93	0,96	0,01
	Sacharosa	2 954	1,39	1,19	0,01

Poznámky: n – počet teoretických pater; A_s – asymetrický faktor; T – tailing; SD t_R – směrodatná odchylka retenčních časů jednotlivých sacharidů

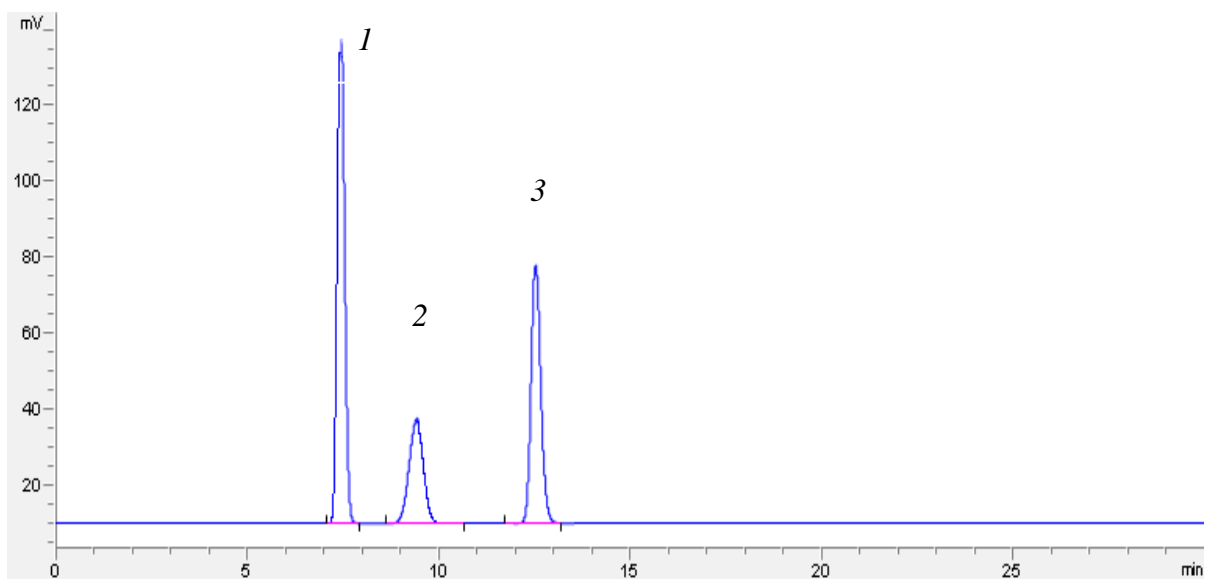
Posun retenčního času

Pro zajištění stability měření byla provedena kontrola posunu retenčního času v průběhu měření. Posun retenčního času byl zjištěn na základě porovnání výsledků opakovaných nástřiků standardu. Posun retenčního času od střední hodnoty se pohyboval do $\pm 0,01$ min. Posuny retenčního času jednotlivých sacharidů jsou shrnuty v Tabulce č. 19.

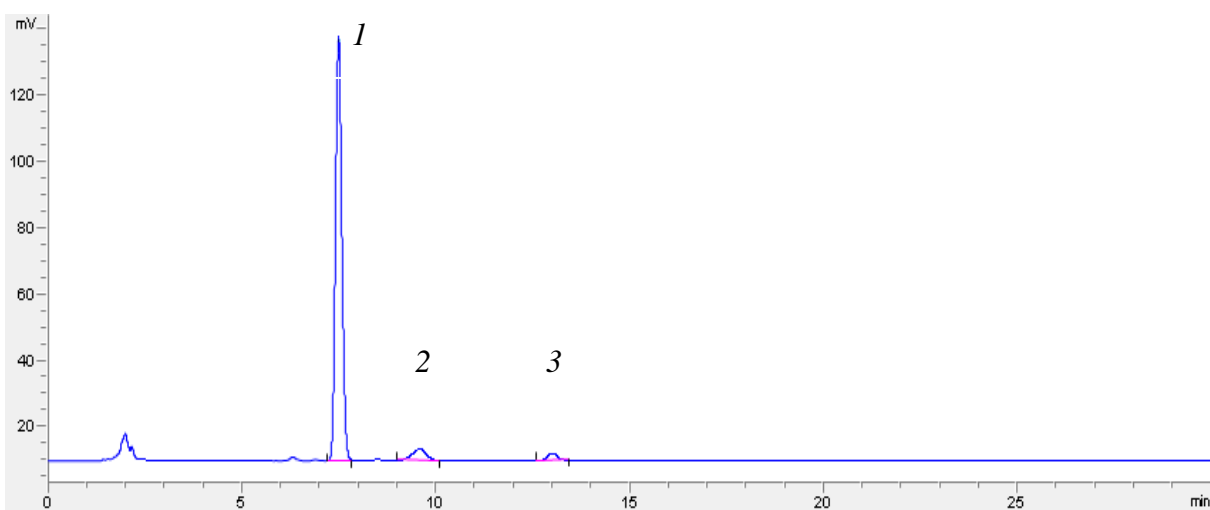
Opakovatelnost měření

V této dizertační práci byla ověřena opakovatelnost stanovení glukosy, fruktosy a sacharosy měřením opakovaného nástřiku vzorku s přidávkem standardu ($n = 6$). Opakovatelnost byla vyjádřena pomocí relativní směrodatné odchylky (RSD). RSD jednotlivých sacharidů bylo do

5 %, což je v rámci požadovaných mezí. Relativní směrodatné odchylky měření jednotlivých sacharidů jsou shrnuty v Tabulce č. 20.



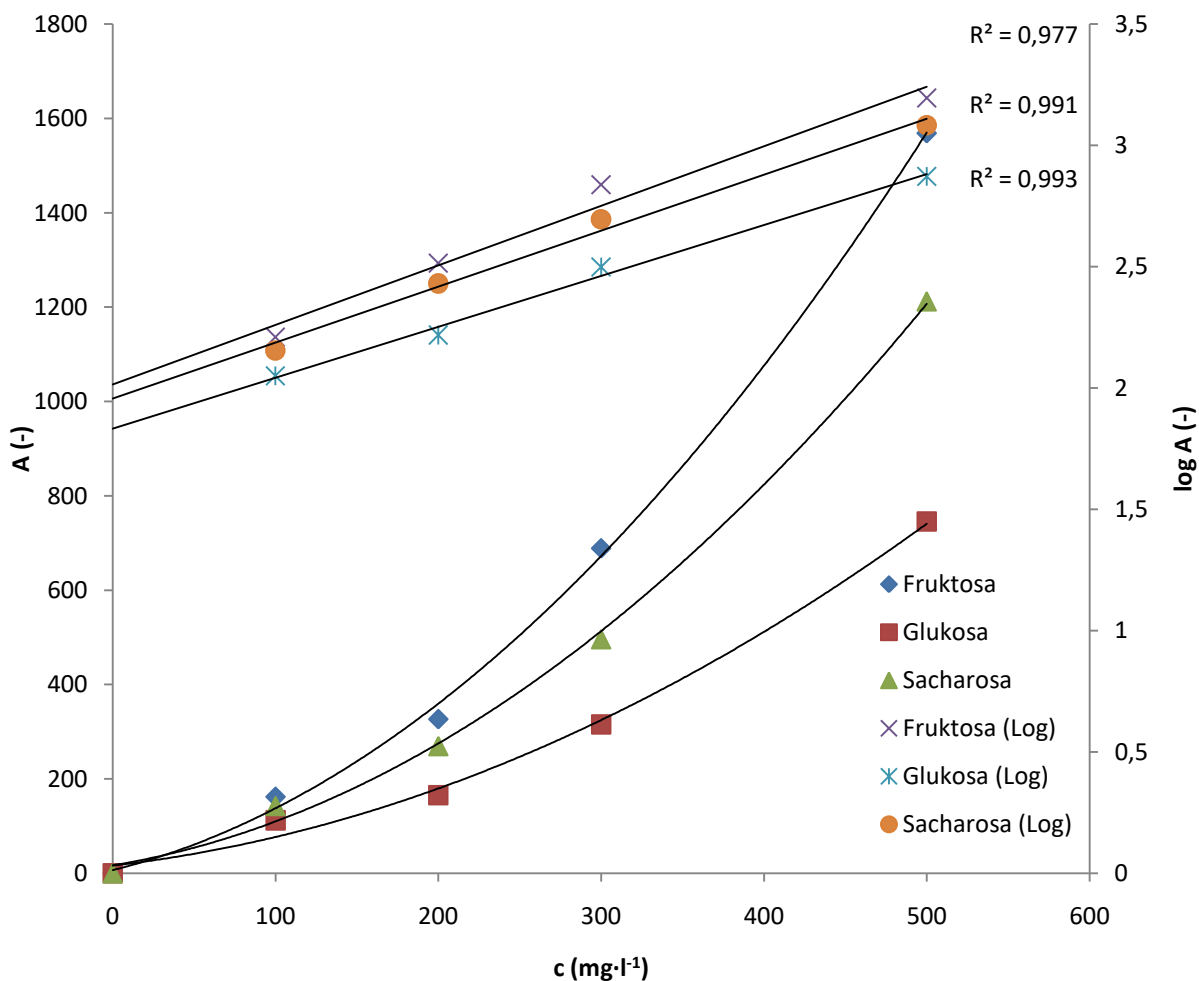
Obrázek č. 16 – Chromatogram standardu: píky fruktosy (1), glukosy (2) a sacharosy (3)



Obrázek č. 17 – Chromatogram vzorku: píky fruktosy (1), glukosy (2) a sacharosy (3) ve vzorku mleté papriky.

Výtěžnost metody

Výtěžnost metody stanovení jednotlivých sacharidů byla provedena změřením vzorků konkrétního vybraného vzorku extraktu papriky a hydrolyzátu česneku s přidavkem standardního roztoku sacharidu. Následně byla na základě vztahu (5) vypočtena výtěžnost jednotlivých sacharidů ve zkoumaných maticích. Výtěžnost jednotlivých sacharidů byla u všech vzorků > 95 %. Výsledky výtěžností jsou shrnuty v Tabulce č. 20.



Obrázek č. 18 – Závislost plochy piku na koncentraci fruktosy, glukosy a sacharosy

Linearita metody v rozsahu měřených koncentrací

Pro zjištění linearity metody byla připravena kalibrační řada standardů glukosy, fruktosy a sacharosy o koncentracích 0, 100, 250 a 500 mg·l⁻¹. Protože odezva ELSD detektoru není lineární, získaná kalibrační křivka byla zlogaritmována, čímž byla získána její lineární forma [133]. Koeficient determinace lineární funkce činil pro všechny stanovované sacharidy $R^2 > 0,99$.

Limit detekce a limit kvantifikace

Limity detekce (LOD) a limity kvantifikace (LOQ) byly vypočteny podle vztahů (10) a (11). Pomocí metody nejmenších čtverců byla získána lineární funkce, jejíž směrnicí je nutná pro následný výpočet LOD a LOQ. V rámci měřených koncentrací jednotlivých sacharidů v této dietační práci byla metoda dostatečně citlivá. Získaná LOD a LOQ stanovení jednotlivých sacharidů pomocí HPLC-ELSD jsou shrnuty v Tabulce č. 20.

Tabulka č. 20 – Výsledky opakovatelnosti, výtěžnosti, linearit měření, limity detekce a kvantifikace metod stanovení jednotlivých sacharidů pomocí HPLC-ELSD

Vzorek	Sacharid	RSD (%)	Y _c (%)	R ²	LOD (mg·l ⁻¹)	LOQ (mg·l ⁻¹)
Česnek	Fruktosa	3,89	97,39	0,9958	0,38	1,27
Paprika	Fruktosa	3,44	98,56	0,9926	0,36	1,19
	Glukosa	3,57	95,18	0,9931	0,72	2,39
	Sacharosa	4,01	96,81	0,9991	0,48	1,59

Poznámky: RSD (%) – relativní směrodatná odchylka stanovených ploch píků; Y_c (%) výtěžnost metody stanovení konkrétního sacharidu v procentech; R² – koeficient determinace lineární funkce; LOD – limit detekce; LOQ – limit kvantifikace.

5.1.3 Validace metody stanovení vybraných prvků pomocí ICP-OES

Validace metody prvkové analýzy byla provedena opakovaným měřením certifikovaného referenčního materiálu CRM Metranal 3 – Jahodové listí. V rámci validace byla u použité metody zkoumána opakovatelnost měření, výtěžnost metody, limity detekce a linearita metody v rozsahu měřených koncentrací.

Opakovatelnost měření

Opakovatelnost (reprodukovatelnost) metody byla ověřena opakovaným měřením vzorku CRM s certifikovaným obsahem zkoumaných prvků. Opakovatelnost byla vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka (RSD). Relativní směrodatné odchylky měření (n = 10) pro všechny stanovené prvky nepřekročily 3 %.

Výtěžnost metody

Výtěžnost metody byla stanovena na základě měření vzorku CRM s certifikovaným obsahem zkoumaných prvků a vypočtena podle vztahu (9). Průměrné výtěžnosti metody se u jednotlivých prvků pohybovaly v rozmezí 91,36–103,44 %.

Linearita metody v rozsahu měřených koncentrací

Pro zjištění linearit metody byla připravena kalibrační řada standardů mikroprvků (Cu, Fe, Mn a Zn) o koncentracích 0; 1; 2,5 a 5 mg·l⁻¹ a kalibrační řada standardů makroprvků (Ca, K, Mg, Na a P) o koncentracích 0; 5; 10; 25 a 50 mg·l⁻¹. V rámci všech stanovovaných prvků byl koeficient determinace lineární funkce R² > 0,99. Získané výsledky jsou shrnuty v Tabulce č. 21.

Limity detekce a limity kvantifikace

Limity detekce (LOD) a limity kvantifikace (LOQ) pro jednotlivé prvky byly vypočteny z analytického signálu opakovaného měření slepého pokusu ($n = 10$) podle vzorců (12) a (13) [134]:

$$LOD = \bar{X} + t_{(n-1)} \cdot SD_S \quad (12)$$

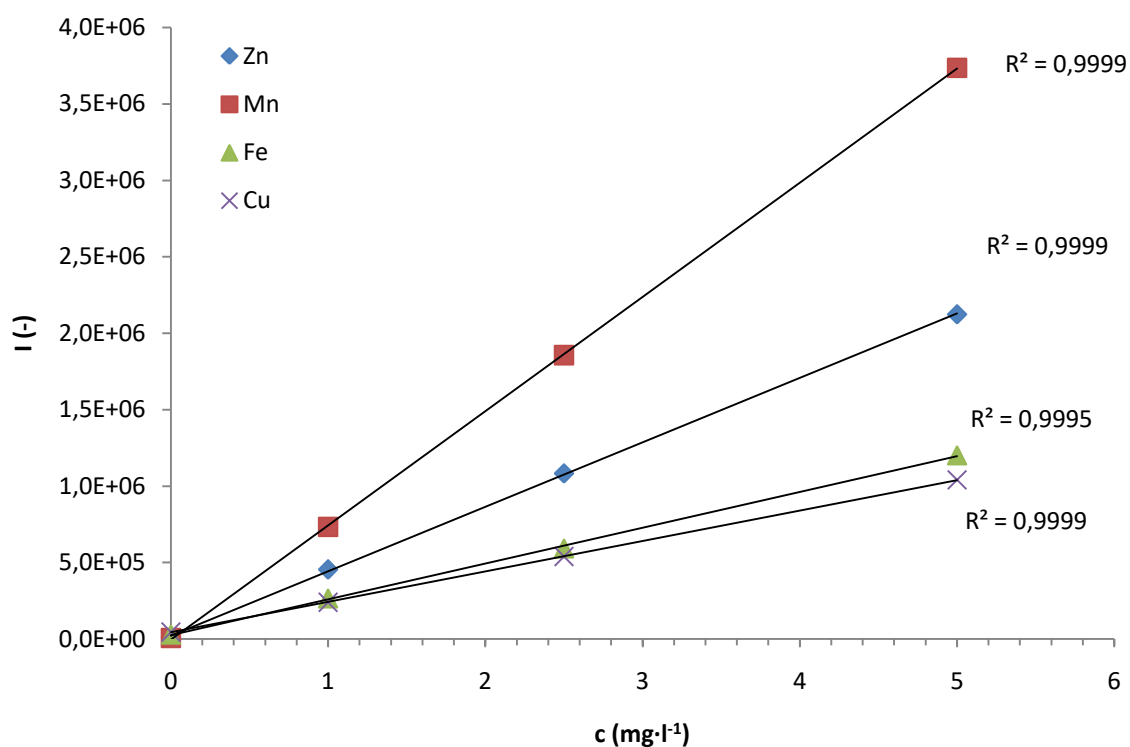
$$LOQ = \bar{X} + 3t_{(n-1)} \cdot SD_S \quad (13)$$

Kde:

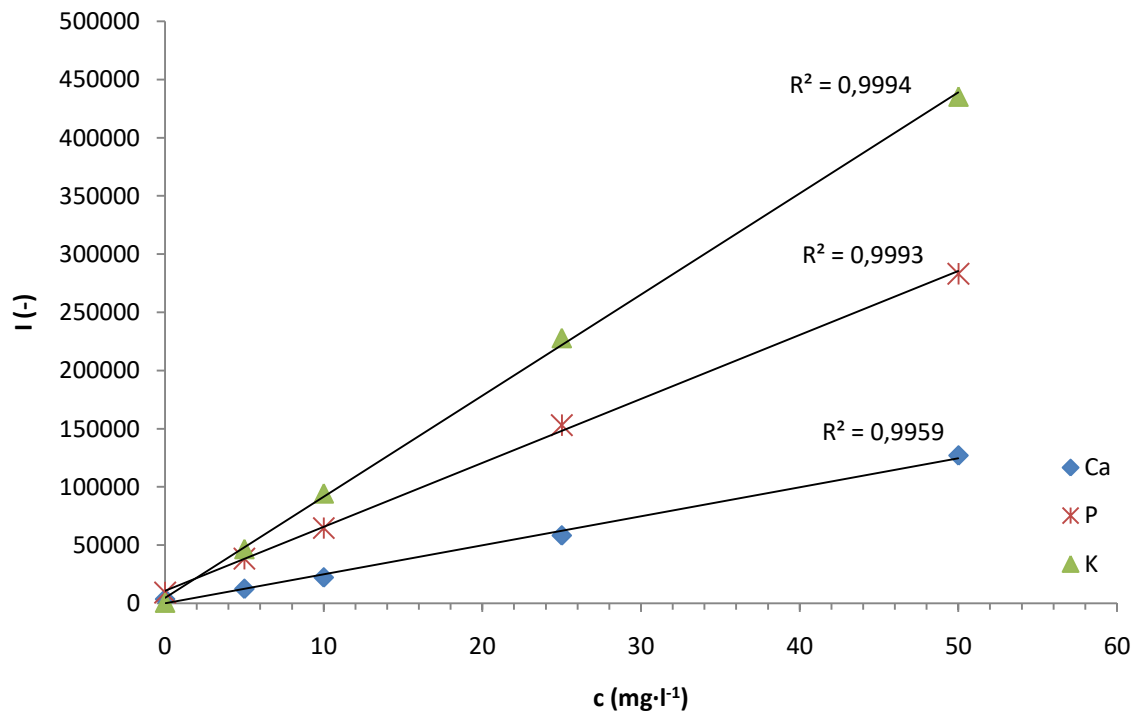
\bar{X} = průměr naměřené hodnoty slepého vzorku

$t_{(n-1)}$ = hodnota studentova t-testu na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ pro $n = 10$

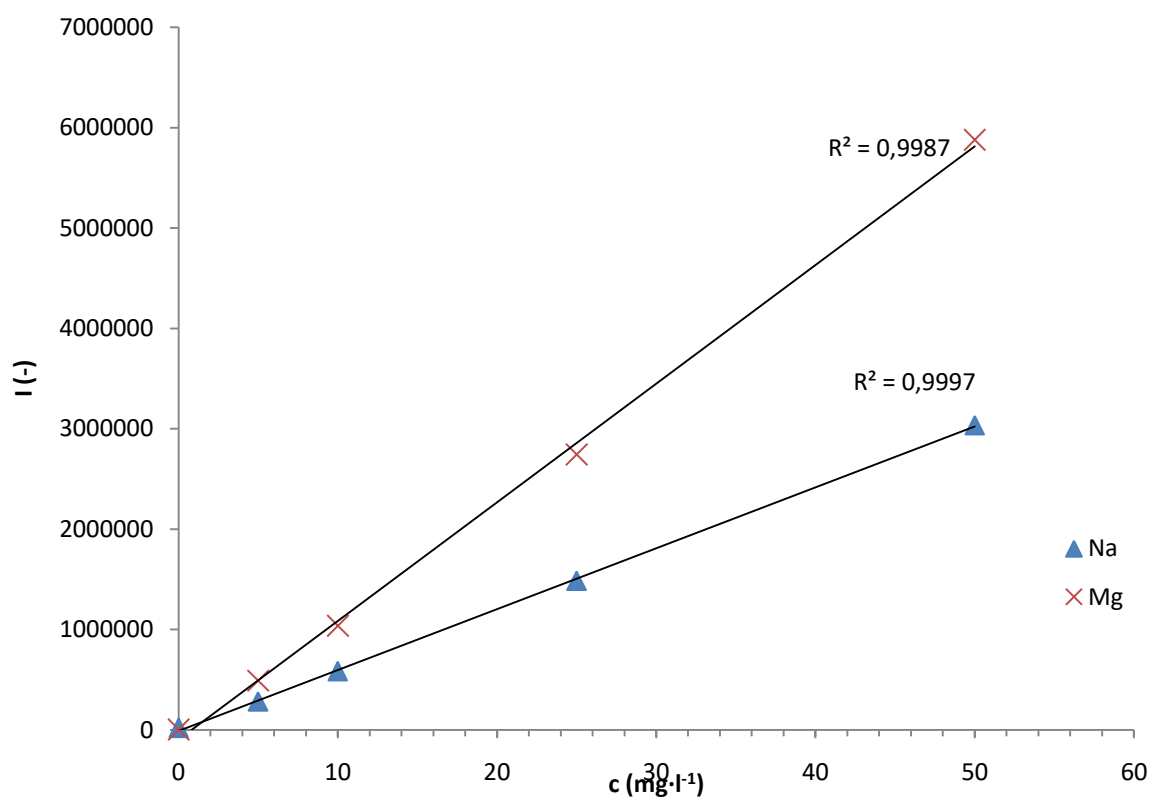
SD_S = směrodatná odchylka měření slepého pokusu



Obrázek č. 19 – Závislost intenzity signálu na koncentraci mědi, železa, manganu a zinku



Obrázek č. 20 – Závislost intenzity signálu na koncentraci draslíku, fosforu a vápníku



Obrázek č. 21 – Závislost intenzity signálu na koncentraci sodíku a hořčíku

Tabulka č. 21 – Validované parametry ICP-OES: Opakovatelnost, výtěžnost, limity detekce a kvantifikace, koeficient determinace lineární funkce

Prvek	RSD (%)	Y_c (%)	LOD ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	LOQ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	R^2
Ca	1,16	97,13	1,7056	2,656	0,9959
K	2,25	103,44	0,17872	0,3472	0,9994
Mg	1,28	98,27	0,8552	1,352	0,9987
Na	2,10	96,65	0,503	0,53	0,9997
P	1,56	94,71	0,082	0,193	0,9993
Cu	0,73	96,08	0,038	0,055	0,9999
Fe	1,90	93,97	0,015	0,033	0,9995
Mn	1,47	99,30	0,055	0,105	0,9999
Zn	2,91	91,36	0,009	0,024	0,9998

Poznámky: RSD (%) – relativní směrodatná odchylka Y_c (%) výtěžnost metody; LOD – limit detekce; LOQ – limit kvantifikace; R^2 – koeficient determinace lineární funkce.

5.1.4 LC-TOF-MS

Metoda necílené analýzy mrkve byla validována na základě stability retenčního času, odchylky určení hmoty a opakovatelnosti měření, vyjádřené pomocí RSD.

Posun retenčního času byl $\pm 0,01$ min, odchylka určení hmoty od průměrné hodnoty měření se pohybovala mezi 0,38–0,90 mDa a relativní směrodatná odchylka plochy píků variovala mezi 3,0–8,1 %.

Tabulka č. 22 – Opakovatelnost vyhodnocení založená na pěti vybraných pících z QC vzorků

Pořadí píku	t_R (min)	m/z	Δm (mDa)	SD t_R	RSD (%)
1.	2.91	164.0732	0.66	0.01	8.1
2.	4.08	218.1065	0.38	0.01	5.8
3.	7.09	351.1323	0.41	0.01	3.0
4.	8.77	563.1770	0.90	0.01	4.0
5.	11.95	365.2140	0.48	0.01	5.4

Poznámky: t_R (min) – retenční čas; SD t_R – směrodatná odchylka retenčních časů v 9 QC vzorcích; RSD (%) – relativní směrodatná odchylka ploch píků 9 QC vzorků; Δm (mDa) – odchylka hmoty pro každý pík v mDa.

5.2 Cílená analýza vzorků česneku

5.2.1 Obsah alliinu

Spotřebitele, zejména v Česku, nejvíce zajímá subjektivní „síla“ česneku, kterou představuje zejména jeho senzorická štiplavost. Za štiplavost česneku jsou zodpovědné především organosírné sloučeniny vyskytující se v metabolické dráze alliinu [18]. Nejvyšší koncentrace alliinu byla stanovena u vzorku čerstvého česneku „Ljubaša“ z ČR (CZ-Lju), a to $7,9 \pm 0,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Nejnižší obsah alliinu byl stanoven u vzorku granulovaného vzorku původem z ČR, a to $0,9 \pm 0,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace alliinu činila $3,7 \pm 1,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Mezi naměřenými koncentracemi alliinu jednotlivých vzorků byl na hladině významnosti 0,05 nalezen statisticky významný rozdíl ($P < 0,0001$). Pomocí Tukeyho testu byly vzorky rozříděny do několika skupin podle obsahu alliinu (viz. Tabulka č. 23). Vyšší obsah alliinu byl v porovnání se sušenými vzorky stanoven u čerstvých vzorků. U sušených vzorků byl rovněž zjištěn nižší obsah fenolických látek, které jsou stejně jako alliin citlivé na vzdušný kyslík. U těchto látek dochází při sušení a následném mletí k jejich degradaci a jejich obsah v česneku v čase klesá mnohem rychleji. Při porovnání čerstvých vzorků mezi sebou vykazovaly vyšší koncentraci alliinu vzorky pocházející z České republiky a Francie. Oproti tomu nižší koncentrace alliinu vykazovaly vzorky česneku odrůdy „Ljubaša“ z Ukrajiny. Porovnáním odrůdy „Ljubaša“ z Česka a z Ukrajiny bylo zjištěno, že český vzorek této odrůdy obsahoval alliinu nejvíce (viz. Tabulka č. 23). O alliinu tak můžeme uvažovat jako o jednom z parametrů, který je výrazně ovlivněn geografickým původem vzorku. Tento fakt naznačují ve své studii i Hong et. al. (1997) a Montano et. al. (2011) [134][136].

Získaná data byla porovnána s údaji v dostupné literatuře. Vzhledem k nízké stabilitě alliinu se výsledky publikované jinými autory vzájemně velmi liší [17]. Český česnek zkoumali Grégrová et. al. (2013), kteří uvádějí obsah alliinu v česneku $4,9 \pm 1,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [137]. Podobné výsledky, jakých bylo dosaženo v této práci, uvádějí i Khar et. al. (2011), kteří stanovili množství aliinu u indického česneku v rozmezí $3,04\text{--}3,91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a Lawson & Hughes (1992), kteří udávají množství alliinu v česneku průměrně $3,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [138][139]. Oproti tomu Prati et. al. (2014) a Hatwal (2015) udávají množství alliinu v česneku o jeden řád vyšší, tedy $20,73\text{--}24,31 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [140][141].

5.2.2 Sušina

Jeden ze základních jakostních parametrů, kterým lze charakterizovat potravinu, je sušina. Sušina zahrnuje všechny organické i anorganické součásti potravin kromě vody [28]. Rostlinné potraviny obsahují přibližně 70–90 % vody v závislosti na druhu. U různých vzorků česneku se může obsah sušiny lišit především podle odrůdy nebo podle způsobu pěstování v konkrétní lokalitě [19]. Z čerstvých vzorků byl nejvyšší obsah sušiny stanoven u vzorku ukrajinského česneku „Ljubaša č. 2“ (UA-Lju2) s celkovou sušinou $39,7 \pm 0,4 \%$. Nejmenší obsah sušiny byl stanoven také u odrůdy „Ljubaša“, ale vzorek byl původem z Česka (CZ-Lju). Celková sušina tohoto vzorku činila $33,09 \pm 0,06 \%$. Mezi hodnotami sušiny čerstvých vzorků česneku byl staticky významný rozdíl ($P < 0,0001$), vzorky byly na základě Tukeyho testu rozříděny do několika skupiny (viz. Tabulka č. 23). Průměrná sušina u vzorků čerstvého česneku činila $35,8 \pm 2,1 \%$. Stanovená sušina byla porovnána s údaji uvedenými

v české Nutridatabázi a s výsledky jiných autorů [14]. Nutridatabáze udává sušinu u čerstvého česneku 39,9 %. Chekki et. at. (2014) stanovili sušinu u tuniského česneku průměrně 34 % [142].

V případě sušených vzorků česneku byl nejvyšší obsah sušiny stanoven u vzorku sušených plátků z Indie (IN-SBA) se sušinou $94,27 \pm 0,01$ %. Nejnižší obsah sušiny obsahoval vzorek česnekového granulátu z Česka (CZ-Gr2) se sušinou $91,54 \pm 0,01$ %. Mezi hodnotami sušiny sušených vzorků česneku byl staticky významný rozdíl ($P < 0,0001$), vzorky byly na základě Tukeyho testu rozříděny do několika skupiny (viz. Tabulka č. 23). Průměrná sušina u vzorků sušeného česneku činila $94,3 \pm 1,1$ %.

Tabulka č. 23 – Obsah sušiny, celkový obsah fenolických látek (TPC), celková koncentrace fruktosy a alliinu ve vzorcích česneku

Vzorek	Alliin (mg·g ⁻¹)	Sušina (%)	TPC (GAE g·100 g ⁻¹)	Fruktosa (mg·100 g ⁻¹)
CZ-Lu	$4,5 \pm 0,2^{cde}$	$35,81 \pm 0,34^{ef}$	$0,434 \pm 0,011^a$	$57,45 \pm 0,7^f$
CZ-Bj	$5,2 \pm 0,2^{bcd}$	$36,89 \pm 0,8^{de}$	$0,449 \pm 0,013^a$	$40,38 \pm 0,22^i$
CZ-Ha	$3,9 \pm 0,2^{ef}$	$36,92 \pm 0,45^{de}$	$0,301 \pm 0,008^b$	$47,62 \pm 0,14^h$
CZ-Sl	$5,4 \pm 0,1^{bc}$	$33,39 \pm 0,26^{gh}$	$0,28 \pm 0,018^b$	$50,83 \pm 0,22^g$
PL-Sz	$4,4 \pm 0,4^{de}$	$37 \pm 0,27^{de}$	$0,217 \pm 0,012^c$	$59,9 \pm 1,06^e$
FR-Th	$5,7 \pm 0,5^b$	$35,47 \pm 0,76^f$	$0,198 \pm 0,004^{cd}$	$67,68 \pm 0,65^{abc}$
UA-Lju1	$3,1 \pm 0,2^{fg}$	$34,71 \pm 0,3^{fg}$	$0,276 \pm 0,01^b$	$69,01 \pm 0,21^a$
UA-Lju2	$3,9 \pm 0,3^{ef}$	$39,7 \pm 0,4^c$	$0,184 \pm 0,005^{de}$	$36,02 \pm 0,53^j$
CZ-Lju	$7,9 \pm 0,4^a$	$33,09 \pm 0,06^h$	$0,183 \pm 0,01^{de}$	$49,7 \pm 0,88^{gh}$
FR-Pr	$2,3 \pm 0,1^{gh}$	$33,17 \pm 0,55^h$	$0,213 \pm 0,005^{cd}$	$63,69 \pm 0,39^d$
FR-Sa	$4,9 \pm 0,2^{bcd}$	$37,89 \pm 0,36^d$	$0,116 \pm 0,004$	$65,56 \pm 0,47^{cd}$
CH-Kr	$1,7 \pm 0,2^{hi}$	$92,91 \pm 0,005^{ab}$	$0,037 \pm 0,001^{gh}$	$69,12 \pm 0,08^a$
IN-SS	$3,0 \pm 0,1^{fg}$	$93,47 \pm 0,01^a$	$0,161 \pm 0,003^e$	$40,93 \pm 0,96^i$
CZ-Gr1	$1,5 \pm 0,1^{hi}$	$91,63 \pm 0,02^b$	$0,0129 \pm 0,0005^h$	$59,17 \pm 0,41^{ef}$
IN-SBA	$1,6 \pm 0,2^{hi}$	$94,27 \pm 0,004^a$	$0,0532 \pm 0,002^g$	$68,63 \pm 0,27^{ab}$
CZ-Gr2	$0,9 \pm 0,1^i$	$91,54 \pm 0,007^b$	$0,0176 \pm 0,0015^h$	$66,5 \pm 0,78^{bc}$

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu označují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$). Koncentrace alliinu, TPC a fruktosy jsou přepočteny na sušinu.

5.2.3 Celkový obsah fenolických látek (TPC)

Vedle organosírných sloučenin k celkové zdravotní prospěšnosti česneku přispívají i fenolické látky, které mají antioxidační účinky. Fenolické látky mají schopnost záchytu kyslíkových radikálů, které mohou poškozovat jiné buňky, nebo mohou způsobovat degradaci organosírných sloučenin [143]. Česnek patří mezi druhy zeleniny s největším obsahem fenolických látek [144]. Celkový obsah fenolických látek v česneku kolísá vlivem genotypu, ekotypu a pěstebními podmínkami. Zároveň však někteří autoři pozorovali odchylky

v koncentracích fenolických látek i vlivem lokality pěstování [27]. Nejvyšší celkový obsah fenolických látek byl stanoven u vzorku českého sadbového česneku, a to u odrůdy „Bjetin“ (CZ-Bj). Celkový obsah fenolických látek byl u tohoto vzorku $0,449 \pm 0,013 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Nejnižší celkový obsah fenolických látek byl stanoven u vzorku česnekového granulátu původem z české republiky (Česnekový granulát G4 (CZ) – CZ-Gr1). Celkový obsah fenolických látek byl u tohoto vzorku $0,0129 \pm 0,0005 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

V obsahu TPC jednotlivých vzorků byl na hladině významnosti 0,05 statisticky významný rozdíl ($P < 0,0001$). Tukeyho test roztrídil vzorky do několika skupin podle obsahu TPC (viz Tabulka č. 23). Nižší obsah fenolických látek vykazovaly především sušené vzorky (granulát, mletý česnek), kde k poklesu obsahu fenolických látek mohlo dojít už při výrobě tepelným namáháním. Jakékoliv tepelné namáhání (mletí, blanširování, smažení, fritování aj.) významně snižuje obsah TPC a organosírných látek v česneku [27]. Sušené vzorky mají také díky mletí větší měrnou plochu, která může být v kontaktu s kyslíkem, čímž může docházet k oxidaci fenolických látek. Vyšší obsah fenolických látek byl zjištěn u čerstvých vzorků sadbového česneku, což souvisí s integritou tkáně česneku a s obsahem vody. Celistvá tkáň je méně přístupná vzdušnému kyslíku a biologicky aktivní látky, jako jsou fenolické látky, pak nepodléhají tak snadno oxidaci [27]. Zároveň bylo možné pozorovat vyšší obsah fenolických látek u vzorků českých odrůd sadbového česneku z Česka, což může souviset s lokalitou, protože vzorky pocházely od stejného dodavatele. Do stejné skupiny byly zařazeny české vzorky „Bjetin“, „Lukan“, „Havel“ a „Slavin“, které pocházely z východních Čech. Do vlastní společné skupiny byly zařazeny také například vzorky z Francie „Primor“ a „Therador“.

Získaná data byla porovnána s výsledky publikovanými jinými autory. Lenková et al. (2017) stanovili obsah fenolických látek v rozmezí $62,11\text{--}76,33 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [145]. Nižší obsah TPC byl u česneku popsán autory Chekki et al. (2014) a Kavalcová et. al. (2014), kteří udávají celkové množství fenolických látek v česneku Chekki $43,6 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ a Kavalcová $27,02 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [142][146]. Qiu et. al. (2020) udávají celkový obsah fenolický látek v česneku průměrně $2,28 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [144]. Podobné výsledky, jakých bylo dosaženo v této práci, publikovali Al-Nagdy et. al. (1988), kteří stanovili celkový obsah fenolických látek v česneku v rozmezí $0,1\text{--}0,5 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [147].

5.2.4 Obsah fruktosy

Fruktosa se v česneku nachází především ve formě fruktanů, případně glukofruktanů. V lidské výživě jsou fruktany důležité jako prebiotikum, tedy výživa střevní mikroflóry. Nejjednoduššími způsoby, jak stanovit fruktany, případně celkové sacharidy obsažené ve vzorku, je chemická nebo enzymatická hydrolyza pomocí enzymu inulinasy. Výsledkem hydrolyzy jsou volné monosacharidy (fruktosa a glukosa), které lze následně stanovit např. pomocí HPLC-ELSD [29]. V současné době je oficiální metodou pro stanovení fruktanů AOAC Official Method 997.08 Fructan in Food Products, Ion Exchange Chromatographic Method z roku 1999. Metoda je založena na stanovení sacharidů a fruktanů po extrakci horkou vodou. V prvním kroku jsou v extraktu stanoveny volné monosacharidy. Následně je

extrakt podroben hydrolýze a v hydrolyzátu jsou stanoveny koncentrace jednotlivých sacharidů uvolněných z fruktanů. Obsah fruktanů je vypočítán z bilance fruktosy a glukosy před a po hydrolýze. Součtem obou koncentrací je následně získán údaj o celkovém množství sacharidů ve zkoumaném vzorku [29]. V této dizertaci byla použita modifikovaná metoda kyselé hydrolýzy vzorků česneku za tepla pomocí 1% roztoku kyseliny chlorovodíkové. Hydrolyzát byl následně vyčiřen pomocí Carezzových činidel a zfiltrován. Získaný roztok sacharidů byl analyzován pomocí HPLC-ELSD. Kontrola účinnosti hydrolýzy byla ověřena na standardním roztoku inulinu, který byl pomocí hydrolýzy kompletně převeden na fruktosu. Obsah dalších sacharidů byl pod limitem detekce použité metody. Výsledný obsah sacharidů ve vzorcích česneku byl tedy vyjádřen jako celkový obsah fruktosy.

Koncentrace fruktosy se v analyzovaných vzorcích česneku pohybovala mezi $36,02 \pm 0,53 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ – $69,12 \pm 0,08 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Nejvyšší koncentrace fruktosy byla stanovena u vzorku mletého česneku z Číny (CH-Kr). Nejnižší koncentrace fruktosy byla stanovena u vzorku čerstvého česneku „Ljubaša“ z Ukrajiny (UA-Lju2). Mezi koncentracemi fruktosy jednotlivých vzorků byl na hladině významnosti 0,05 statisticky významný rozdíl ($P < 0,0001$). Tukeyho test roztrídil vzorky do několika skupin podle obsahu TPC (viz Tabulka č. 23). Vyšší obsah fruktosy byl zjištěn u vzorků sušeného česneku (hlavně z Číny) a u vzorků z Francie. Naproti tomu byly nižší koncentrace fruktosy stanoveny u vzorků česneku z České republiky. Rozdíly mezi koncentracemi fruktosy u jednotlivých vzorků mohly být způsobeny různými odrůdami, ale také různým geografickým původem. Ovlivnění koncentrace fruktosy geografickým původem vzorků, podobně jako u alliinů, uvádějí ve svých studiích i Hong et. al. (1997), Montano et. al. (2011) a Bonasia et. al. (2020) [130][136][148].

Získaná data o obsahu fruktosy v česneku byla porovnána s českou Nutridatabází a dalšími údaji dostupnými v odborné literatuře. Nutridatabáze udává množství sacharidů v čerstvém česneku $28,9 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, nicméně u lyofilizovaného česneku udává množství sacharidů $73,9 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [14]. Podobné výsledky, jaké udává Nutridatabáze, uvádí i Chen et. al, kteří zkoumali různé odrůdy čínského česneku. U čínských odrůd česneku se obsah sacharidů pohyboval mezi $32,31 \pm 0,15 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ a $80,47 \pm 0,20 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [149]. Qiu et. al. (2020) u čerstvého čínského česneku naměřili celkový obsah sacharidů $83,70 \pm 11,40 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [144]. Nižších výsledků dosáhli Bonasia et. al. (2020) kteří stanovili obsah sacharidů u italských odrůd česneku mezi $17,8$ – $40,7 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [148].

5.2.5 Celkový obsah dusíku

Celkový obsah dusíku je parametr, který tvoří veškeré dusíkaté látky nacházející se ve vzorku potravin. Metodou dle Kjeldahla lze stanovit organický dusík jeho převedením na síran amonný a následnou titrací. Ze stanoveného celkového obsahu dusíku lze následně vynásobením faktorem 6,25 vypočítat množství hrubé bílkoviny ve vzorku. Celkový obsah dusíku, tedy i obsah hrubé bílkoviny, může u jednotlivých vzorků variovat především podle rostlinného druhu, způsobu pěstování nebo i s geografickým původem zkoumaného vzorku. Celkový obsah dusíku se u jednotlivých vzorků liší především podle rostlinného druhu,

způsobu pěstování nebo i geografickou polohou [44]. Celkové množství dusíku se v jednotlivých vzorcích česneku pohybovalo mezi $1,480 \pm 0,001$ a $6,944 \pm 0,084 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Nejnižší množství dusíku obsahoval vzorek francouzského sadbového česneku odrůdy „Sabagold“. Nejvyšší množství dusíku obsahoval vzorek sadbového česneku „Ljubaša“ z České republiky. Průměrné množství dusíku v analyzovaných vzorcích činilo $3,43 \pm 1,29 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

Obsah dusíku jednotlivých vzorků se na hladině významnosti 0,05 statisticky významně lišil ($P < 0,0001$). Tukeyho test roztrídil vzorky do několika skupin podle obsahu TPC (viz Tabulka č. 24). Nejvyšší obsah dusíku obsahovaly vzorky z České republiky a Ukrajiny. Naproti tomu nižší množství dusíku obsahovaly vzorky z Číny a Francie. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky mohly být způsobeny různými faktory, jako jsou genetický původ nebo způsob hnojení. Nicméně některé studie poukazují na adaptabilitu česneku v novém prostředí, kam je přesunut. Tedy že na celkové složení česneku nemá vliv pouze jeho odrůda a způsob pěstování, ale i geografická poloha a půda, kde je česnek pěstován [27] [140][148].

Naměřené výsledky byly porovnány s českou Nutridatabází a dostupnou literaturou. Česká nutridatabáze udává obsah dusíku v česneku $1,0 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [14]. Hatwal et. al. (2015) stanovili obsah dusíku v česneku mezi $2,34\text{--}2,95 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [141]. Naproti tomu Santos et. al. (2017) stanovili průměrný obsah dusíku u španělských česneků $6,17 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [150]. Případné rozdíly mezi výsledky naměřenými v této práci a publikovanými jinými autory mohou být způsobeny použitím různých odrůd česneku a odlišnými geografickými a klimatickými faktory.

5.2.6 Prvková analýza česneku

Podobně jako je tomu u jiných komodit, i u česneku prvková analýza může být využita jako účinný nástroj k diferenciaci vzorků pocházejících z různých geografických oblastí [151]. V této dizertační práci byly pomocí techniky ICP-OES stanoveny koncentrace sodíku, draslíku, fosforu, hořčíku, vápníku, železa a zinku. Mezi vybranými prvky byla i měď, ale její koncentrace v analyzovaných vzorcích byla pod limitem detekce, není proto dále v této kapitole diskutována. Analyzované prvky byly vybrány na základě několika faktorů. Jedná se především o prvky běžně se vyskytující v rostlinné tkáni, které nepatří mezi kontaminanty, a naopak mají v rostlině zásadní biologickou funkci. Tyto prvky jsou také běžně používané pro ověření geografického původu vzorku [36][152].

Z analyzovaných prvků bylo ve vzorcích česneku nejvíce zastoupeno **železo**. Průměrná koncentrace železa u vzorků česneku činila $4,81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. V rostlinné tkáni je železo obvykle součástí redoxních systémů a kofaktorů některých enzymů, jako jsou katalasy nebo peroxidasy. V nehemové formě se železo nachází vázané v thiolových skupinách mezi molekulami cysteinu, resp. je koordinováno v železo-disulfidických můstcích. Vazba železa na cystein může být vysvětlovat nalezenou korelaci mezi obsahem železa a celkového obsahu dusíku ($R = 0,6379$; $P < 0,05$).

Tabulka č. 24 – Celkový obsah dusíku, sodíku, draslíku a fosforu ve vzorcích česneku,

Vzorek	N (mg·100 g ⁻¹)	Na (mg·g ⁻¹)	K (mg·g ⁻¹)	P (mg·g ⁻¹)
CZ-Lu	3,666 ± 0,014 ^e	0,0033±0,0019	7,99 ± 0,02 ^{bc}	0,272 ± 0,008 ^{abc}
CZ-Bj	4,388 ± 0,029 ^b	0,0377 ± 0,0275 ^{ab}	7,54 ± 0,03 ^{bc}	0,289 ± 0,005 ^{ab}
CZ-Ha	4,108 ± 0,004 ^c	< LOQ	4,68 ± 0,02 ^f	0,245 ± 0,009 ^{cdef}
CZ-Sl	4,285 ± 0,025 ^b	0,0019 ± 0,0013 ^b	6,10 ± 0,021 ^e	0,263 ± 0,004 ^{bcd}
PL-Sz	3,505 ± 0,129 ^{ef}	0,0025 ± 0,002 ^b	6,07 ± 0,074 ^e	0,215 ± 0,008 ^{fgh}
FR-Th	1,942 ± 0,012 ^j	< LOQ	7,12 ± 0,01 ^{bcd}	0,201 ± 0,006 ^{gh}
UA-Lju1	3,929 ± 0,045 ^d	0,0058 ± 0,0023 ^b	7,34 ± 0,04 ^{bcd}	0,214 ± 0,008 ^{fgh}
UA-Lju2	4,414 ± 0,076 ^b	0,0023 ± 0,0003 ^b	5,50 ± 0,01 ^{ef}	0,301 ± 0,006 ^a
CZ-Lju	6,944 ± 0,084 ^a	0,0675 ± 0,0473 ^a	6,73 ± 0,04 ^{cde}	0,296 ± 0,007 ^{ab}
FR-Pr	1,661 ± 0,013 ^k	0,0024 ± 0,0003 ^b	7,01 ± 0,01 ^{bcd}	0,2 ± 0,009 ^{gh}
FR-Sa	1,480 ± 0,001 ^l	0,0004 ± 0,0003 ^b	7,91 ± 0,04 ^{bc}	0,162 ± 0,003 ⁱ
CH-Kr	2,553 ± 0,039 ⁱ	0,0499 ± 0,0028 ^{ab}	10,47 ± 0,06 ^a	0,252 ± 0,027 ^{cde}
IN-SS	3,442 ± 0,006 ^f	0,0694 ± 0,0004 ^a	7,42 ± 0,01 ^{bc}	0,193 ± 0,001 ^{hi}
CZ-Gr1	2,822 ± 0,012 ^h	0,0675 ± 0,0021 ^a	9,69 ± 0,05 ^a	0,225 ± 0,014 ^{efgh}
IN-SBA	3,083 ± 0,007 ^g	0,0303 ± 0,0005 ^{ab}	8,13 ± 0,01 ^b	0,217 ± 0,0004 ^{efgh}
CZ-Gr2	2,698 ± 0,002 ^{hi}	0,045 ± 0,0009 ^{ab}	9,49 ± 0,01 ^a	0,234 ± 0,005 ^{defg}

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu označují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$). Koncentrace celkového dusíku a prvků jsou přepočteny na sušinu vzorku.

Druhým nejvíce zastoupeným prvkem byl **draslík**. Draslík se obecně vyskytuje ve vyšších koncentracích v rostlinných tkáních. Draselné ionty se nacházejí jak v cytoplasmě, tak na povrchu buněk. Draslík zásadně přispívá k osmotickému potenciálu buněk a pomáhá neutralizovat ionty např. organických kyselin a stabilizovat pH v buňce. Koncentrace draslíku se ve vzorcích česneku pohybovala mezi $4,68 \pm 0,02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a $10,47 \pm 0,06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace draslíku ve zkoumaných vzorcích česneku činila $7,44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Fosfor se v potravinách rostlinného původu vyskytuje především ve formě fosfátových iontů, které jsou navázány v makroergických sloučeninách, jako je ATP apod. Fosfor má i stavební funkci. Váže nukleové kyseliny a podílí se na výstavbě fosfodiesterové vazby u fosfolipidů. Koncentrace fosforu se ve vzorcích česneku pohybovala mezi $0,162 \pm 0,003 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a $0,301 \pm 0,006 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace fosforu činila $0,236 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Metabolická funkce **zinku** v rostlinné tkáni je založena na tendenci vytváření tetraedrálních komplexů s dusíkem, kyslíkem a částečně sírou. Zinek je součástí enzymů, jako jsou alkohol dehydrogenasa, karboxypeptidasa, fosfatasa, fosfolipasa, protein synthasa nebo superoxid dismutasa. Koncentrace zinku se ve vzorcích česneku pohybovala mezi $0,08 \pm 0,05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a $4,56 \pm 2,76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace zinku činila $1,08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Vápník má v rostlinné tkáni funkci jako strukturní komponent makromolekul, kterým tak poskytuje možnost vytváření intramolekulární vazeb, a to především v buněčné stěně

a v plasmatické membráně. Koncentrace vápníku se ve vzorcích česneku pohybovala mezi $0,12 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0,39 \pm 0,07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace vápníku činila $0,51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Hořčík je dvoumocný kation, který se v rostlinách váže iontovou vazbou na silně nukleofilní ligandy. Nachází se kovalentně vázaný v molekule chlorofylu. Podstatná část hořčíku je v rostlinných buňkách zapojena do regulace pH a iontové rovnováhy. Koncentrace hořčíku se ve vzorcích česneku pohybovala mezi $0,32 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0,68 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace hořčíku činila $0,50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nejméně zastoupeným prvkem byl **sodík**. Koncentrace sodíku vzhledem k jeho selektivnímu příjmu rostlinnou tkání kolísá nejen mezi různými rostlinnými druhy, ale i mezi genotypy stejného druhu. Dostatečná koncentrace sodíku v půdě je důležitá především pro natrofilní druhy rostlin. Koncentrace sodíku se ve vzorcích česneku pohybovala v rozmezí od limitu detekce do $0,0694 \pm 0,0004 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace sodíku byla $0,026 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Celkově byl z hlediska obsahu minerálních látek nejlepší vzorek sušeného česneku z Indie. Naopak nejméně minerálních látek obsahoval vzorek sadbového česneku „Primor“ z Francie.

Na základě analýzy rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti 0,05 bylo zjištěno, že mezi koncentracemi železa ($P = 0,0025$), draslíku ($P = 0,0016$), fosforu ($P < 0,0001$), vápníku ($P < 0,0001$), hořčíku ($P < 0,0001$) a sodíku ($P = 0,0015$) jednotlivých vzorků byl statisticky významný rozdíl. Pomocí Tukeyho testu byly tyto vzorky rozříděny do několika skupin podle koncentrace konkrétního prvku (viz Tabulky č. 24 a 25).

Tabulka č. 25 – Celkový obsah hořčíku, vápníku, železa a zinku ve vzorcích česneku

Vzorek	Mg ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ca ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
CZ-Lu	$0,45 \pm 0,01^{\text{ef}}$	$0,12 \pm 0,01^{\text{j}}$	$3,9 \pm 0,1^{\text{defg}}$	$0,08 \pm 0,05^{\text{b}}$
CZ-Bj	$0,48 \pm 0,01^{\text{de}}$	$0,20 \pm 0,02^{\text{hij}}$	$5,9 \pm 0,9^{\text{abc}}$	$0,81 \pm 0,02^{\text{b}}$
CZ-Ha	$0,40 \pm 0,03^{\text{fg}}$	$0,27 \pm 0,04^{\text{fghi}}$	$3,8 \pm 0,2^{\text{efg}}$	$0,27 \pm 0,13^{\text{b}}$
CZ-Sl	$0,45 \pm 0,01^{\text{de}}$	$0,32 \pm 0,01^{\text{cdefg}}$	$6,8 \pm 0,1^{\text{ab}}$	< LOQ
PL-Sz	$0,40 \pm 0,03^{\text{fg}}$	$0,39 \pm 0,04^{\text{bcde}}$	$2,8 \pm 0,1^{\text{g}}$	$0,67 \pm 0,2^{\text{b}}$
FR-Th	$0,32 \pm 0,02^{\text{h}}$	$0,13 \pm 0,02^{\text{j}}$	$4,4 \pm 0,3^{\text{cdefg}}$	< LOQ
UA-Lju1	$0,59 \pm 0,01^{\text{bc}}$	$0,31 \pm 0,06^{\text{defgh}}$	$5,5 \pm 0,1^{\text{bcd}}$	< LOQ
UA-Lju2	$0,41 \pm 0,01^{\text{fg}}$	$0,21 \pm 0,01^{\text{hij}}$	$6,8 \pm 0,3^{\text{ab}}$	$0,14 \pm 0,11^{\text{b}}$
CZ-Lju	$0,52 \pm 0,02^{\text{cd}}$	$0,29 \pm 0,03^{\text{efghi}}$	$7,2 \pm 0,2^{\text{a}}$	$4,56 \pm 2,76^{\text{a}}$
FR-Pr	$0,36 \pm 0,01^{\text{gh}}$	$0,22 \pm 0,02^{\text{ghij}}$	$4,5 \pm 0,5^{\text{cdef}}$	< LOQ
FR-Sa	$0,36 \pm 0,01^{\text{gh}}$	$0,19 \pm 0,01^{\text{ij}}$	$3,1 \pm 0,1^{\text{fg}}$	< LOQ
CH-Kr	$0,62 \pm 0,04^{\text{ab}}$	$0,47 \pm 0,04^{\text{b}}$	$3,8 \pm 0,1^{\text{efg}}$	$0,79 \pm 0,02^{\text{b}}$
IN-SS	$0,68 \pm 0,01^{\text{a}}$	$0,39 \pm 0,07^{\text{a}}$	$3,8 \pm 0,2^{\text{efg}}$	$2,06 \pm 0,07^{\text{ab}}$
CZ-Gr1	$0,68 \pm 0,04^{\text{a}}$	$0,41 \pm 0,03^{\text{bcd}}$	$3,4 \pm 0,2^{\text{fg}}$	$0,92 \pm 0,12^{\text{b}}$
IN-SBA	$0,53 \pm 0,01^{\text{cd}}$	$0,37 \pm 0,01^{\text{bdef}}$	$6,0 \pm 0,1^{\text{abc}}$	$0,71 \pm 0,04^{\text{b}}$
CZ-Gr2	$0,66 \pm 0,01^{\text{ab}}$	$0,44 \pm 0,03^{\text{bc}}$	$5,2 \pm 0,3^{\text{bcde}}$	$0,91 \pm 0,01^{\text{b}}$

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu vyznačují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$). Koncentrace prvků jsou přepočteny na sušinu vzorku.

Získaná data byla porovnána s výsledky publikovanými jinými autory a potravinovými databázemi. Výsledky se od sebe vzájemně velmi liší. Rozdílnosti jsou dány především původem vzorků, způsobem pěstování, hnojení a pravděpodobně i použitou odrůdou česneku. Data publikovaná jinými autory jsou shrnuta v Tabulce č. 26.

Tabulka č. 26 – Koncentrace sodíku, draslíku, hořčíku, vápníku, fosforu, železa a zinku ve vzorcích česneku publikované jinými autory

	Na (mg·g ⁻¹)	K (mg·g ⁻¹)	Mg (mg·g ⁻¹)	Ca (mg·g ⁻¹)	P (mg·g ⁻¹)	Fe (mg·g ⁻¹)	Zn (mg·g ⁻¹)
Kang (2016) [153]	0,86	21,17	0,97	0,36	-	-	-
Sendl (1995) [19]	0,08	3,73	0,08	0,18	0,64	0,022	0,009
Putnik (2019) [17]	0,17	4,01	0,25	1,81	1,53	0,017	0,012
Nutridatabáze [14]	0,13	4,18	0,25	0,38	1,43	0,013	-
Oh (2020) [154]	0,6	52,0	3,0	0,8	9,5	0,096	0,028
Bonasia (2020) [148]	0,65	13,36	0,10	0,54	0,341	-	-
Chekki (2014) [136]	-	-	0,015	-	0,14	0,0059	-

5.2.7 Statistické zpracování naměřených dat

Získaná data byla statisticky zpracována pomocí analýzy rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti 0,05 a analýzy hlavních komponent (PCA). Pomocí ANOVA bylo z celkových 12 parametrů vybráno 8 parametrů, ve kterých se jednotlivé vzorky česneku od sebe vzájemně statisticky liší. Vybranými parametry byly celkový obsah dusíku ($P < 0,0001$), celkový obsah sacharidů ($P = 0,0143$), koncentrace fosforu ($P < 0,0001$), hořčíku ($P < 0,0001$), vápníku ($P < 0,0001$), sodíku ($P = 0,0015$), draslíku ($P = 0,0016$) a železa ($P = 0,0025$). Tyto proměnné byly následně použity do PCA, kde byly zredukovány do 3 hlavních komponent s eigenvalue > 1 , kde hlavní komponenty F1 a F2 tvořily 70,08 % variability původního data setu. Komponenta F1 byla silně pozitivně korelována celkovým obsahem dusíku a koncentrací fosforu a železa. Zároveň byla komponenta F1 silně negativně korelována koncentrací draslíku a celkovým obsahem sacharidů. U komponenty F1 byla ještě pozorována pozitivní korelace s koncentrací sodíku a negativní korelace komponenty s koncentrací hořčíku a vápníku. Komponenta F2 byla silně pozitivně korelována koncentracemi hořčíku, vápníku, sodíku a draslíku. Další pozitivní korelace s komponentou F2 vykazovala s celkovým obsahem dusíku a koncentracemi fosforu a železa. Zároveň komponenta F2 vykazovala negativní korelaci s celkovým obsahem sacharidů.

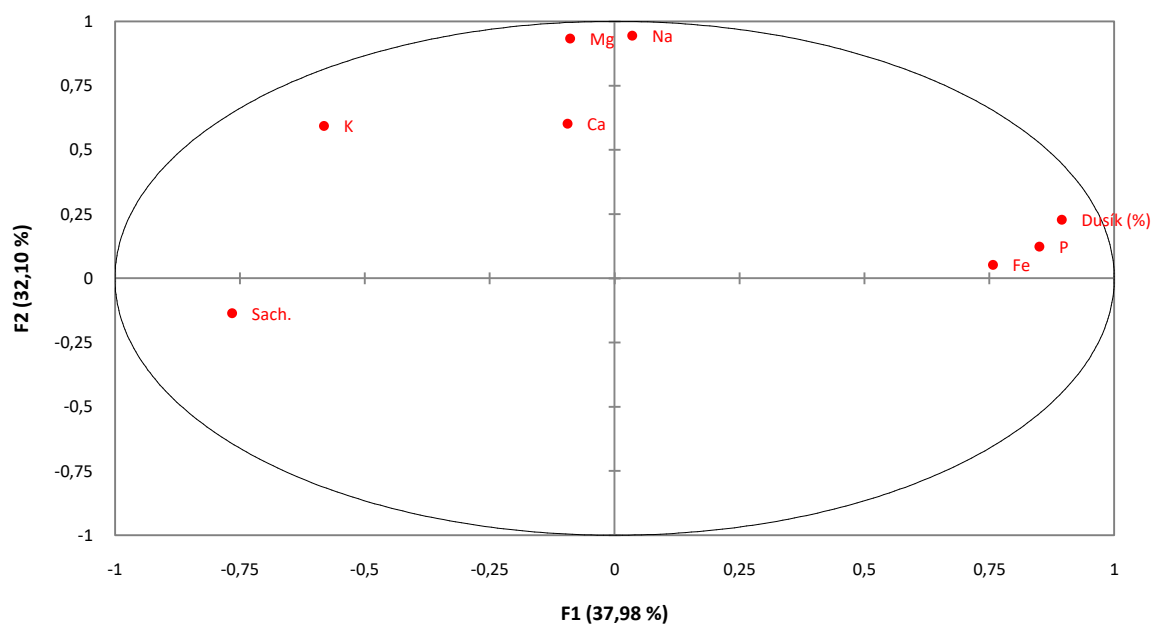
Proměnné korelovaly také mezi sebou. Pozitivní korelace byla pozorována mezi celkovým obsahem dusíku a koncentracemi fosforu ($R = 0,7596$) a železa ($R = 0,6379$). Zároveň byla pozorována pozitivní korelace mezi fosforem a železem ($R = 0,6385$). Dusík i fosfor patří mezi biogenní prvky, které se podílejí na celkové buněčné výstavbě. Železo se často v rostlinách vyskytuje v komplexech s aminokyselinami, což může vysvětlovat pozitivní korelace železa a dusíku [67].

Naproti tomu byla pozorována negativní korelace celkového obsahu sacharidů s celkovým obsahem dusíku ($R = -0,5975$) a s koncentrací fosforu ($R = -0,5676$). Zároveň byla pozorována pozitivní korelace celkového obsahu sacharidů s koncentrací draslíku ($R = 0,5404$).

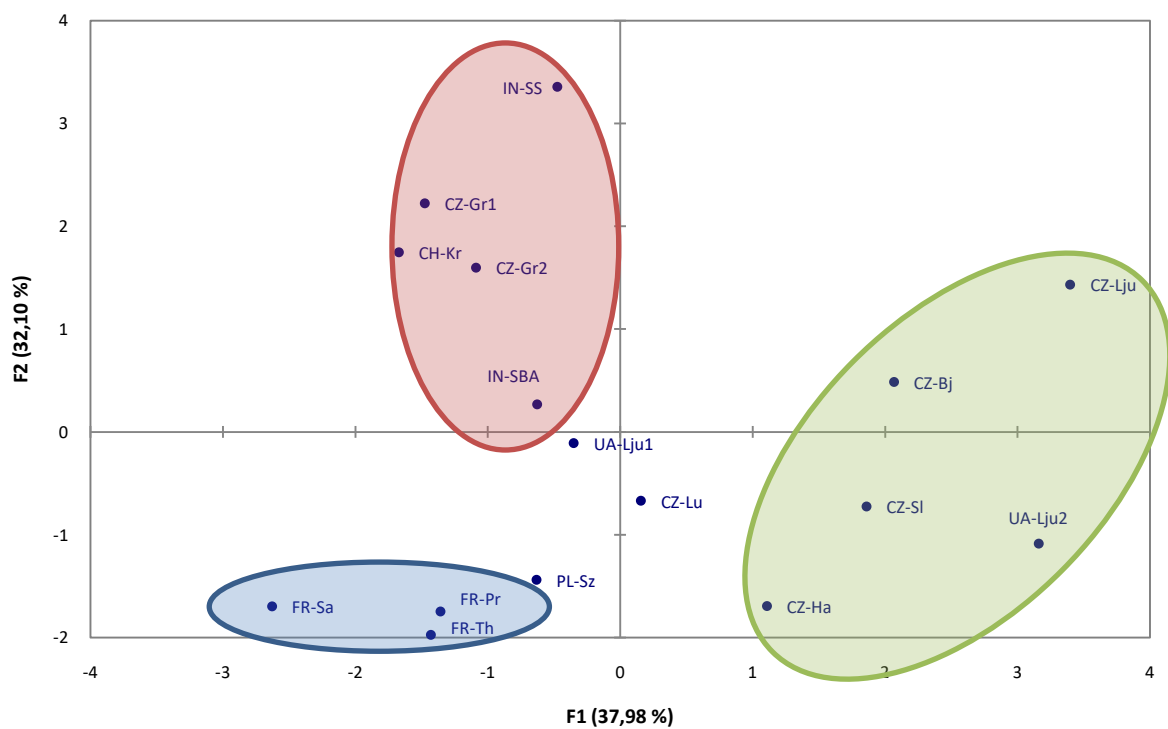
Další pozitivní korelace byly pozorovány mezi koncentrací hořčíku a koncentracemi sodíku ($R = 0,8058$) a draslíku ($R = 0,6230$). Zároveň byla pozorována pozitivní korelace mezi koncentrací sodíku a draslíku ($R = 0,5582$). Sodík a draslík v živých systémech tvoří tzv. sodno-draselnou pumpu a napomáhají k udržování osmotického tlaku v buňkách. Zároveň všechny tyto tři prvky často pomáhají při aktivaci některých enzymů [67].

Nejlépe možné grafické zobrazení vztahů mezi jednotlivými vzorky je jejich projekce do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2. Vzorky byly rozděleny celkově do 3 klastrů. První klastr (zvýrazněný červenou barvou) se nachází v 1. kvadrantu. Tento klastr je negativně korelován komponentou F1, pozitivně komponentou F2, a je tvořen především sušenými vzorky z Asie a ČR. Druhý klastr (zvýrazněný zelenou barvou) je pozitivně korelován komponentou F1 a tvoří ho hlavně vzorky sadbového česneku z České republiky a Ukrajiny. Ve 3. kvadrantu se nachází třetí klastr (zvýrazněn modrou barvou). Třetí klastr je negativně korelován komponentou F1, negativně korelován komponentou F2, a je tvořený vzorky především z Francie.

Specifika různých kombinací pozorování a parametrů jednotlivých vzorků a jejich proměnných lze pozorovat ve dvourozměrné projekci (obrázky 1 a 2). Vzorky vyprojektované v prvním klastru vykazují vyšší koncentrace hořčíku, sodíku, vápníku a draslíku. Tvoří ho především vzorky sušeného česneku. Proto se u vzorků českého granulátu nabízí otázka, zda je vyroben z českého česneku, nebo byl česnek na granulát pouze v České republice zpracován. Naproti tomu vzorky v druhém klastru obsahují vyšší koncentrace fosforu, železa a vyšší obsah celkového dusíku. Naproti tomu vzorky, které byly zobrazeny ve třetím kvadrantu, vykazují vyšší obsah celkových sacharidů.



Obrázek č. 22 – Projekce proměnných do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2



Obrázek č. 23 – Projekce vzorků česneku do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2

5.3 Cílená analýza vzorků mleté papriky

5.3.1 Barvivost mleté papriky

Barvivost mleté papriky je hlavním kvalitativním parametrem, protože je mletá paprika v kulinářství používána především jako přírodní barvivo [7]. Barvivost mleté papriky klesá postupně s jejím stářím, může být ovlivněna necitlivým mletím, množstvím látek s antioxidačním účinkem, které barviva chrání před oxidací, a dalšími parametry, jako je například celková vlhkost aj. [53]. Velmi kvalitní a čerstvě umletá paprika by měla mít hodnotu ASTA okolo 200 ASTA. U papriky běžně dostupné na českém trhu se ASTA pohybuje v rozmezí 100–160 ASTA. Česká legislativa vyžaduje minimální barvivost lahůdkové papriky 80 ASTA. Avšak povoluje i levnější varianty, jako jsou „gulášová paprika“ nebo tomu podobné produkty, jejichž barvivost musí být minimálně 40 ASTA [2].

Nejvyšší barvivost byla naměřena u vzorku Kashmiri Mirch Powder z Indie, a to 186 ± 5 ASTA. Nejnižší barvivost byla naměřena u vzorku Sweet paprika Bio z Maroka, a to 25 ± 1 ASTA. Celková průměrná hodnota ASTA všech vzorků činila 104 ± 45 .

Mezi hodnotami barvivosti jednotlivých vzorků vyjádřené pomocí ASTA byl nalezen statisticky významný rozdíl ($P = 0,0007$). Jednotlivé vzorky byly pomocí Tukeyho testu rozříděny do několika skupin na základě barvivosti ASTA (viz Tabulka č. 27). Nejvyšších hodnot ASTA dosahovaly vzorky pocházející z Indie a z Maďarska, jejichž průměrná barvivost činila 176 ASTA. Naopak nejnižší barvivost byla stanovena u vzorků pocházející z Číny a Maroka, jejichž průměrná barvivost činila 35,2 ASTA.

Vysoká hodnota ASTA u vzorků papriky z Indie a Maďarska svědčí o čerstvosti a kvalitě zpracování mleté papriky. Nicméně to může být i zavádějící, protože někteří výrobci se uchylují k falšování mleté papriky umělými barvivy nebo uměle dodaným paprikovým oleoresinem [7][8]. Takový způsob falšování se potom projeví i na dalších parametrech, jako jsou celkový obsah tuků nebo celkový obsah sacharidů aj. V případě vzorků z Indie lze falšování vyloučit. Celkový obsah tuků je u těchto vzorků průměrně stejně vysoký jako u ostatních vzorků. Zároveň je u těchto vzorků nízká koncentrace jednotlivých sacharidů, které paprika spotřebovává při vyžrávání právě na syntézu barviv (viz. Kapitola 2.4.1).

Oproti tomu vzorky z Číny vykazovaly hodnoty ASTA velmi nízké, stejně tak i celkový obsah tuku byl v čínských vzorcích v porovnání s ostatními vzorky nízký. Přitom vysoký obsah sacharidů. Jak již bylo zmíněno, při vyžrávání papriky dochází ke zvýšení barvivosti ASTA a snížení koncentrace sacharidů. Výsledky z analýz vzorků mleté papriky ukazují na možnost, že barviva (spolu s tuky) byly z papriky vyextrahovány pomocí nepolárních rozpouštědel na stabilní paprikový oleoresin, který má dále využití (nejen) v potravinářství.

Získaná data byla porovnána s výsledky jiných autorů. Zaki et. al. (2013) měřili ASTA u mleté papriky z Maroka. Naměřili průměrnou hodnotu barvivosti u mleté papriky z Maroka 125 ± 12 ASTA [155]. Molnár et. al. (2018) stanovili u peruánské papriky barvivost 140 ± 35 ASTA, u srbské papriky 101 ± 28 ASTA [156].

5.3.2 Obsah popela mleté papriky

Množství popela ve vzorku udává množství anorganických látek obsažených v potravíně. V případě mleté papriky může informace o množství popela odhalit organické nebo anorganické příměsi v mleté paprice. Maximální přípustné množství popela v sladké mleté paprice je dle české legislativy 7,0–9,0 % podle konkrétního typu papriky [2]. Tuto podmínku nesplnil pouze vzorek Žitavská paprika – floky ($12,70 \pm 0,43 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), kde se jednalo o polotovar z výroby, který nebyl přetříděný a obsahoval viditelné části stopek a semínek, jež se před mletím běžně odstraňují. Obsah popela se ve vzorcích (vyjma zmíněných floků) pohyboval v rozmezí od $4,69 \pm 0,05$ do $8,28 \pm 0,02 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Nejvyšší množství popela bylo zjištěno u vzorku Atani původem z Číny. Nejnižší množství popela bylo zjištěno u Gaotai Hongfeng z města Zhangye, také v Číně. Průměrný obsah popela ve vzorcích mleté papriky činil $6,1 \pm 1,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

Mezi obsahem popela jednotlivých vzorků mleté papriky nebyl na hladině významnosti 0,05 statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$). Nižší obsah popela byl zjištěn u vzorků pocházejících především z Číny. Vyšší obsah popela byl zjištěn u vzorků z Evropy, dále u vzorku mleté papriky Atani z Číny a u vzorku kalifornské papriky z USA. Jak již bylo zmíněno, obsah popela může zvýšit obsah cizích příměsí. Například polotovar floků Žitavské papriky viditelně obsahoval větší množství stonků, semínek aj. částí, které se běžně ve výrobě odlučují (proto je i signifikantní rozdíl mezi obsahem popela obou mletých Žitavských paprik a tohoto polotovaru). Ostatní vzorky legislativní požadavek na maximální obsah popela splnily.

Získané výsledky byly srovnány s českou Nutridatabází a s dostupnou literaturou. Nutridatabáze udává obsah popela v mleté sladké paprice 6,4 % hm., což souhlasí s výsledky zjištěnými v této práci [14]. Lee et. al. (2017) a Zaki et. al. (2013) uvádějí také výsledky porovnatelné s výsledky uvedenými v této práci. Lee et. al. stanovili v mleté paprice množství popela $5,14 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [157]. Zaki et. al. ve své publikaci udávají množství popela u mleté papriky $6,5 \pm 0,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [155].

Tabulka č. 27 – Výsledné hodnoty ASTA, obsah popela a vlhkosti ve vzorcích mleté papriky

Označení	ASTA (-)	Obsah popela (%)	Obsah vlhkosti (%)
Č-Ata	43 ± 1 ^m	8,28 ± 0,02 ^b	12,72 ± 0,07 ^f
Č-Gao	40 ± 1 ^m	4,69 ± 0,05 ^k	18,43 ± 0,01 ^a
Č-Mon	57 ± 1 ^l	5,04 ± 0,08 ^{ij}	17,74 ± 0,48 ^b
Č-ND	34 ± 1 ^{mn}	5,09 ± 0,02 ^{ij}	12,70 ± 0,09 ^f
Č-TB	34 ± 1 ^{mn}	5,00 ± 0,01 ^j	16,72 ± 0,05 ^c
Č-Uz	62 ± 1 ^l	5,06 ± 0,08 ^{ij}	18,11 ± 0,32 ^{ab}
Č-Xin	64 ± 3 ^{kl}	5,13 ± 0,04 ^{ij}	17,98 ± 0,12 ^{ab}
E-Blg	105 ± 2 ^{fg}	5,81 ± 0,02 ^h	15,0 ± 0,1 ^{cd}
E-HA	96 ± 3 ^{gh}	6,57 ± 0,02 ^e	11,56 ± 0,04 ^{gh}
E-Ka	84 ± 1 ^{ij}	7,04 ± 0,03 ^d	8,7 ± 0,1 ^j
E-LCŠ	90 ± 3 ^{hi}	6,93 ± 0,05 ^d	10,01 ± 0,06 ⁱ
E-LD	115 ± 1 ^{ef}	4,96 ± 0,02 ^j	9,87 ± 0,04 ⁱ
E-LP	111 ± 1 ^{ef}	5,01 ± 0,02 ^j	8,49 ± 0,04 ^j
E-MP	153 ± 1 ^c	5,56 ± 0,04 ^h	8,97 ± 0,01 ^j
E-PSM	172 ± 4 ^b	6,23 ± 0,07 ^{fg}	10,2 ± 0,1 ^h
E-PŠ	148 ± 2 ^c	6,19 ± 0,09 ^g	9,9 ± 0,2 ⁱ
E-Ru	136 ± 4 ^d	5,84 ± 0,02 ^g	9,2 ± 0,2 ^j
E-SM	118 ± 6 ^{ef}	6,02 ± 0,03 ^g	12,14 ± 0,41 ^{fg}
E-Sz	172 ± 3 ^b	6,29 ± 0,09 ^{efg}	14,87 ± 0,20 ^d
E-Sz2	127 ± 1 ^{de}	5,51 ± 0,06 ^h	11,09 ± 0,01 ^{hi}
E-ŠM	83 ± 2 ^{ij}	5,14 ± 0,02 ^{ij}	8,84 ± 0,07 ^j
E-ŽF	124 ± 4 ^{de}	12,70 ± 0,13 ^a	11,5 ± 0,14 ^h
E-ŽM	95 ± 3 ^{hi}	5,59 ± 0,03 ^h	9,20 ± 0,06 ^j
E-ŽP	94 ± 1 ^{hi}	5,51 ± 0,02 ^h	10,45 ± 0,04 ^h
I-A	174 ± 4 ^{ab}	5,33 ± 0,05 ^{hi}	9,05 ± 0,02 ^j
I-Gh	75 ± 2 ^{jk}	5,02 ± 0,02 ^j	7,32 ± 0,02 ^l
I-HF	119 ± 3 ^{ef}	6,34 ± 0,01 ^{ef}	8,04 ± 0,07 ^k
I-Ch	174 ± 1 ^{ab}	6,02 ± 0,04 ^g	8,93 ± 0,15 ^j
I-KA	109 ± 1 ^{fg}	6,43 ± 0,03 ^{ef}	9,04 ± 0,04 ^j
I-MP	186 ± 5 ^a	6,47 ± 0,01 ^{ef}	9,10 ± 0,02 ^j
I-R	60 ± 4 ^l	5,21 ± 0,04 ^{ij}	8,98 ± 0,04 ^j
I-SF	135 ± 3 ^d	6,31 ± 0,03 ^{efg}	7,76 ± 0,10 ^{kl}
I-SK	176 ± 1 ^{ab}	6,29 ± 0,01 ^{efg}	9,84 ± 0,06 ⁱ
W-Iz	25 ± 1 ⁿ	6,96 ± 0,01 ^d	14,37 ± 0,03 ^{de}
W-KPB	82 ± 1 ^{ij}	6,31 ± 0,03 ^{ef}	11,5 ± 0,2 ^{gh}
W-Mal	56 ± 2 ^l	6,21 ± 0,01 ^{fg}	8,78 ± 0,05 ^j
W-USA	149 ± 5 ^c	7,44 ± 0,01 ^c	14,12 ± 0,07 ^e

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu vyznačují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$).

5.3.3 Obsah vlhkosti v mleté paprice

Vlhkost mleté papriky je jakostní parametr, který má vliv nejen na měrnou hmotnost produktu, ale i na řadu kvalitativních parametrů. Vlhkost mleté papriky má především vliv na stabilitu biologicky aktivních látek a na mikrobiologickou stabilitu produktu. Příliš nízká vlhkost papriky urychluje oxidaci látek, jako jsou vitamin C, tokoferol, tuky nebo karotenoidní barviva. S vyšší vlhkostí se zvyšuje stabilita těchto látek při delším skladování. Naopak stoupne-li vlhkost mleté papriky nad 15 % hm., hrozí riziko rozvoje nežádoucích mikroorganismů a snižuje se bezpečnost potravin [158]. Pro zajištění rovných podmínek dodavatelů a zajištění bezpečnosti produktu je maximální přípustná vlhkost v mleté paprice upravena vyhláškou č. 398/2016 Sb. Česká legislativa a norma ČSN ISO 7540 připouští maximální vlhkost mleté papriky $11 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [2][127].

Vzorky mleté papriky pocházejících ze zemí mimo EU maximální legislativně přípustný obsah vlhkosti nesplnily všechny vzorky z Číny, USA, Maroka a jeden turecký vzorek (Kirmizi pul Biber). Z evropských vzorků vyšší než legislativně přípustnou vlhkost obsahovaly vzorky z Bulharska (Sweet Paprika Organic), Maďarska (Házi Aráni, Paprika od Salvátora, Szegedi paprika) a Žitavská paprika – floky. Vlhkost se v jednotlivých vzorcích pohybovala v rozmezí od $7,32 \pm 0,02$ do $18,43 \pm 0,01 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

Zjištěné hodnoty obsahu vlhkosti jednotlivých vzorků se mezi sebou na hladině významnosti 0,05 statisticky významně lišily ($P < 0,0001$). Výsledné hodnoty obsahu vlhkosti byly pomocí Tukeyho testu vzorky rozříděny do několika skupin (viz Tabulka č. 27). Nejnižší obsah vlhkosti byl stanoven u vzorku Hot Chili z indického Ghapturu. Nejvyšší obsah vlhkosti byl stanoven u vzorku Gaotai Hongfeng z města Zhangye v Číně. Průměrný obsah vlhkosti u analyzovaných vzorků činil $11,4 \pm 3,2 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Vlhkost papriky je tvořena vodou a těkavými látkami. Je-li sušení papriky prováděno při vyšších teplotách, může dojít nejen ke ztrátě vody, ale i některých těkavých biologicky aktivních látek. Proto vlhkost mleté papriky úzce souvisí s jejím technologickým zpracováním a zacházením s výsledným produktem, což se v různých zemích původu může lišit [159].

Získané výsledky byly porovnány s potravinovými databázemi (americká USDA a česká Nutridatabáze) a s dostupnou literaturou. Americká USDA udává obsah vlhkosti v paprice $11,24 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, což je v souladu s výsledky naměřenými v této dizertační práci. Naproti tomu česká Nutridatabáze udává nižší vlhkost v paprice, a to $7,9 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [13][14]. Stanovená vlhkost vzorků papriky souhlasí s výsledky Duman a kol. (2010), kteří stanovovali vlhkost papriky při různých skladovacích podmínkách. Jejich výsledky se pohybovaly v rozmezí od $9,68 \pm 0,31 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ do $12,38 \pm 0,19 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [159]. Vlhkost ve vzorcích mleté papriky zkoumali i Zaki et. al. (2013), kteří uvádějí průměrnou vlhkost u vzorků mleté papriky $9,5 \pm 0,9 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [155].

5.3.4 pH vodného extraktu mleté papriky

Jako jeden z fyzikálních kvalitativních parametrů u mleté papriky slouží hodnota pH vodného extraktu mleté papriky. Vliv na pH mají u extraktů mleté papriky především látky schopné uvolnit kyselý vodík, jako jsou kyselina askorbová, organické kyseliny nebo volné

aminokyseliny [155]. Hodnoty pH jednotlivých extraktů se pohybovaly v rozmezí od $4,13 \pm 0,01$ do $5,41 \pm 0,01$. Průměrné pH u jednotlivých extraktů mleté papriky činilo $4,95 \pm 0,30$.

Mezi jednotlivými extrakty mleté papriky byl z hlediska hodnoty pH na hladině významnosti 0,05 nalezen statisticky významný rozdíl ($P = 0,0118$). Na základě hodnoty pH byly pomocí Tukeyho testu extrakty rozříděny do několika skupin (viz Tabulka č. 27). Nejnižší pH bylo zjištěno vzorku papriky Sweet Paprika Bio z Maroka a La Chinata ze Španělska. Nejvyšší pH bylo stanoveno u vzorku Hot Paprika z indického státu Rajasthan.

Získané výsledky byly porovnány se zahraniční literaturou. Zaki et. al. (2013) i Lee et. al. (2017) stanovili pH extraktů mleté papriky ve stejném rozsahu, jaký je uveden v této práci. Průměrné pH extraktů mleté papriky Zaki a kol činilo $5,5 \pm 0,4$; Lee a kol. stanovili průměrnou hodnotu pH extraktů mleté papriky $5,05 \pm 0,02$ [155][157].

5.3.5 Celkový obsah tuku v mleté paprice

Celkové množství tuku v paprice je ovlivněno především odrudou a způsobem pěstování. Jedná se o parametr, který může (podobně jako nízký obsah karotenoidních barviv) odhalit možné falšování mleté papriky. Nižší obsah tuku může poukazovat na vyextrahování barviv, a s nimi i tuku, nepolárnými rozpouštědly. Takto vyextrahovaná olejovitá kapalina se nazývá oleoresin a má využití jako potravinářské barvivo, které má však vyšší stabilitu oproti mleté paprice [7]. Naopak vyšší obsah tuku může naznačovat přidání oleoresinu do papriky za účelem zvýšení barvivosti ASTA. Z toho důvodu norma ČSN ISO 7540 stanovuje maximální množství tuku v mleté paprice $17 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [127]. Nejméně tuku obsahoval vzorek Gaotai Hongfeng z města Zhangye v Číně, a to $1,67 \pm 0,12 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Nejvyšší množství tuku obsahoval vzorek La Pastora ze španělské oblasti Murcia, jehož celkové množství činilo $21,01 \pm 0,25 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Tuto hodnotu lze těžko objasnit, protože nebyla k dispozici srovnávací reference. Nicméně španělské papriky označené CHOP se tradičně udí studeným kouřem, což může pozměnit složení výsledného produktu. Průměrné množství tuku bylo u zkoumaných vzorků mleté papriky stanoveno na $10,3 \pm 5,01 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

Zjištěné hodnoty obsahu tuku jednotlivých vzorků se mezi sebou na hladině významnosti 0,05 statisticky významně lišily ($P < 0,0001$). Vzorky byly pomocí Tukeyho testu rozříděny do několika skupin (viz Tabulka č. 27). Vyšší obsah tuku byl stanoven u vzorků z Turecka, Indie, Španělska a u některých vzorků z Maďarska. Všechny tyto vzorky splnily podmínku maximálního množství extraktu stanoveným ve specifikaci dle ČSN ISO 7540. Naproti tomu bylo méně tuku stanoveno u vzorků z Číny a Bulharska, kde je nízká ASTA těchto vzorků. Je tedy možné, že u těchto vzorků došlo k vyextrahování barviv na paprikový oleoresin.

Získaná data byla porovnána s potravinovými databázemi a publikovanými výsledky dalších autorů. Americká USDA udává obsah tuku v paprice $12,89 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ a česká Nutridatabáze $13,8 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [13][14]. Zaki et al. (2013) stanovili průměrné množství tuku u mleté papriky $8,4 \pm 2,6 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [155]. Tyto výsledky jsou v souladu s průměrným obsahem tuku v mleté paprice zjištěným v této dizertační práci.

Tabulka č. 27 – Výsledné hodnoty pH vodného extraktu, celkové množství tuků a dusíku ve vzorcích mleté papriky

Označení	pH (-)	Obsah tuku (%)	Obsah dusíku (%)
Č-Ata	4,61 ± 0,02 ⁱ	6,71 ± 0,11 ^j	2,31 ± 0,27 ^g
Č-Gao	4,93 ± 0,02 ^{efg}	1,67 ± 0,12 ^l	1,89 ± 0,03 ^j
Č-Mon	4,82 ± 0,08 ^{gh}	2,10 ± 0,14 ^l	1,93 ± 0,08 ^j
Č-ND	4,63 ± 0,03 ⁱ	2,10 ± 0,16 ^l	1,89 ± 0,08 ^j
Č-TB	4,91 ± 0,03 ^{efg}	1,91 ± 0,14 ^l	2,06 ± 0,10 ⁱ
Č-Uz	4,88 ± 0,09 ^{fgh}	1,69 ± 0,71 ^l	2,34 ± 0,05 ^{fg}
Č-Xin	4,64 ± 0,05 ⁱ	2,30 ± 0,69 ^l	1,84 ± 0,09 ^j
E-Blg	4,94 ± 0,05 ^{ef}	2,38 ± 0,03 ^k	1,59 ± 0,04 ^{de}
E-HA	4,59 ± 0,05 ⁱ	11,41 ± 0,11 ^g	2,37 ± 0,01 ^{efg}
E-Ka	5,08 ± 0,05 ^{cd}	10,6 ± 0,3 ^h	1,76 ± 0,03 ^j
E-LCŠ	4,13 ± 0,01 ^j	12,83 ± 0,04 ^f	2,34 ± 0,07 ^{fg}
E-LD	5,11 ± 0,05 ^{cd}	11,5 ± 0,2 ^g	2,09 ± 0,02 ^h
E-LP	5,13 ± 0,05 ^{cd}	15,5 ± 0,3 ^{bcd}	2,04 ± 0,04 ^h
E-MP	5,09 ± 0,05 ^{bcd}	12,6 ± 0,1 ^f	1,99 ± 0,02 ⁱ
E-PSM	5,14 ± 0,05 ^{cd}	12,3 ± 0,3 ^f	1,96 ± 0,07 ⁱ
E-PŠ	5,31 ± 0,05 ^b	9,9 ± 0,2 ^h	1,98 ± 0,04 ⁱ
E-Ru	5,13 ± 0,05 ^{cd}	9,94 ± 0,04 ^h	1,90 ± 0,09 ^{ji}
E-SM	4,62 ± 0,04 ⁱ	10,71 ± 0,03 ^h	2,31 ± 0,21 ^g
E-Sz	4,77 ± 0,05 ^h	8,42 ± 0,33 ⁱ	2,42 ± 0,07 ^{ef}
E-Sz2	5,09 ± 0,05	7,3 ± 0,1 ^j	2,07 ± 0,01 ^h
E-ŠM	5,18 ± 0,06 ^{bc}	21,01 ± 0,25 ^a	2,70 ± 0,09 ^d
E-ŽF	5,02 ± 0,04 ^{de}	3,40 ± 0,31 ^k	2,18 ± 0,06 ^h
E-ŽM	4,88 ± 0,06 ^{fgh}	10,27 ± 0,63 ^h	2,63 ± 0,02 ^d
E-ŽP	5,01 ± 0,05 ^{de}	10,7 ± 0,4 ^h	2,18 ± 0,03 ^g
I-A	5,09 ± 0,05 ^{cd}	11,49 ± 0,34 ^g	2,84 ± 0,01 ^c
I-Gh	4,95 ± 0,03 ^{ef}	15,59 ± 0,01 ^{bcd}	2,63 ± 0,07 ^d
I-HF	5,28 ± 0,04 ^b	14,96 ± 0,26 ^d	3,24 ± 0,13 ^a
I-Ch	5,02 ± 0,03 ^{de}	15,77 ± 0,15 ^{bc}	3,14 ± 0,03 ^a
I-KA	5,19 ± 0,02 ^{bc}	15,26 ± 0,04 ^{cd}	2,96 ± 0,15 ^b
I-MP	5,21 ± 0,01 ^b	15,53 ± 0,14 ^{bcd}	2,98 ± 0,10 ^b
I-R	5,41 ± 0,02 ^a	15,95 ± 0,02 ^b	2,34 ± 0,24 ^{fg}
I-SF	5,28 ± 0,02 ^b	13,74 ± 0,20 ^e	3,17 ± 0,41 ^a
I-SK	4,92 ± 0,05 ^{efg}	13,92 ± 0,12 ^e	3,02 ± 0,56 ^b
W-Iz	4,13 ± 0,01 ^j	9,05 ± 0,17 ⁱ	2,07 ± 0,06 ⁱ
W-KPB	5,36 ± 0,05 ^a	13,4 ± 0,3 ^{ef}	1,69 ± 0,05 ^k
W-Mal	5,17 ± 0,05 ^{bc}	16,0 ± 0,10 ^b	2,47 ± 0,48 ^e
W-USA	4,55 ± 0,05 ⁱ	10,40 ± 0,57 ^h	2,04 ± 0,23 ⁱ

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu vyznačují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$).

5.3.6 Celkový obsah dusíku mleté papriky

Metodou dle Kjeldahla lze ve vzorku potravin stanovovat celkové množství organicky vázaného dusíku jeho převedením na síran amonný a následnou titrací. Jak již bylo zmíněno dříve, celkový obsah dusíku tvoří všechny dusíkaté látky, jako jsou bílkoviny, aminokyseliny, aminy aj. Celkový obsah dusíku, tedy i obsah hrubé bílkoviny, může u jednotlivých vzorků variovat především podle rostlinného druhu, způsobu pěstování nebo i s geografickým původem zkoumaného vzorku [160]. Celkové množství dusíku se v jednotlivých vzorcích pohybovalo mezi $1,59 \pm 0,04$ a $3,24 \pm 0,13 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Nejnižší množství dusíku obsahoval vzorek bulharské papriky Sweet Paprika Organic, nejvyšší množství dusíku obsahoval vzorek Fresh Spicy Paprika z Indie. Průměrné množství dusíku bylo v analyzovaných vzorcích $2,31 \pm 0,44 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

Zjištěné hodnoty obsahu dusíku jednotlivých vzorků se mezi sebou na hladině významnosti 0,05 statisticky významně lišily ($P < 0,0001$). Vzorky byly pomocí Tukeyho testu roztrženy do několika skupin (viz Tabulka č. 27). Vyšší obsah dusíku obsahovaly především vzorky z Indie a vzorky Žitavské papriky ze Slovenska. Naproti tomu nižší množství dusíku obsahovaly vzorky z již zmíněného Bulharska a Turecka (Kirmizi pul Biber). Celkové množství dusíkatých sloučenin mimo jiné souvisí se způsobem pěstování, které se může v různých zemích odlišovat, a to především složením a použitím hnojiva, ale i tím, v jaké míře rostlina dusík za daných podmínek přijme [7].

Naměřené výsledky byly porovnány s českou Nutridatabází a dostupnou literaturou. Česká Nutridatabáze udává obsah dusíku v mleté paprice $2,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [14]. Giuffrida a kol. (2013) při zkoumání paprik různého druhu stanovili průměrné množství dusíku u jimi zkoumaných vzorků $1,91 \pm 0,14 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [161]. Tyto výsledky jsou v souladu s průměrným obsahem tuku v mleté paprice zjištěným v této dizertační práci.

5.3.7 Koncentrace sacharidů v mleté paprice

Sacharidy v paprice ovlivňují především její chuť, nicméně jsou v paprice velmi důležité při vývinu pylu a ovlivňují toleranci semen papriky vůči stresu z vysoušení [86][162][163]. Z jakostního hlediska je množství sacharidů u mleté papriky důležitý kvůli vývoji zrácích procesů, kdy při posklizňovém vyzrání papriky dochází k syntéze karotenoidních barviv na úkor monosacharidů [86]. Koncentrace a poměr jednotlivých sacharidů v mleté paprice závisí nejen na technologickém zpracování papriky, skladování, ale také na pěstování a klimatických faktorech, jako jsou množství živin v půdě, pH půdy, teplota, osmotické prostředí aj. [164][165].

Tabulka č. 28 – Koncentrace fruktosy, glukosy a sacharosy ve vzorcích mleté papriky

Označení	Obsah fruktosy (mg·g ⁻¹)	Obsah glukosy (mg·g ⁻¹)	Obsah sacharosy (mg·g ⁻¹)
Č-Ata	24,08 ^l	1,59 ⁿ	1,60 ^h
Č-Gao	103,14 ^b	55,14 ^b	4,53 ^a
Č-Mon	86,65 ^e	46,73 ^d	0,74 ^{ij}
Č-ND	107,70 ^a	57,14 ^a	4,28 ^a
Č-TB	89,37 ^d	39,91 ^e	3,55 ^b
Č-Uz	95,69 ^c	45,62 ^f	0,96 ^{jk}
Č-Xin	87,40 ^e	48,69 ^c	0,69 ^l
E-Blg	58,12 ^j	27,68 ^g	4,27 ^a
E-HA	29,94 ^j	4,40 ^m	1,79 ^g
E-Ka	25,75 ^{mn}	2,88 ^p	0,91 ^{ij}
E-LCŠ	15,12 ^m	0,00 ^q	1,16 ⁱ
E-LD	13,24 ^q	0,00 ^q	1,11 ⁱ
E-LP	14,23 ^{pq}	2,98 ^p	0,91 ^{ij}
E-MP	35,21 ^m	10,43 ^k	3,35 ^c
E-PSM	25,42 ^{mn}	5,47 ^o	0,97 ^{ij}
E-PŠ	28,42 ^m	8,21 ^m	1,56 ^g
E-Ru	29,45 ^m	6,75 ⁿ	1,32 ^f
E-SM	42,31 ⁱ	4,25 ^h	2,69 ^d
E-Sz	55,23 ^f	12,61 ^j	3,77 ^b
E-Sz2	30,67 ^m	6,70 ^o	2,62 ^d
E-ŠM	8,70 ^p	0,00 ^q	2,65 ^e
E-ŽF	45,05 ^h	12,12 ^l	3,03 ^d
E-ŽM	48,33 ^g	15,15 ^j	4,76 ^c
E-ŽP	31,66 ^m	4,80 ^p	1,91 ^e
I-A	10,41 ⁿ	0,89 ⁿ	0,99 ^{ij}
I-Gh	4,94 ^t	0,00 ^q	1,49 ^h
I-HF	7,74 ^q	0,00 ^q	2,23 ^f
I-Ch	7,45 ^{qr}	0,00 ^q	2,03 ^g
I-KA	5,82 ^p	0,00 ^q	2,25 ^e
I-MP	8,74 ^p	0,00 ^q	2,55 ^e
I-R	5,12 ^s	0,00 ^q	0,98 ⁿ
I-SF	7,98 ^q	0,00 ^q	1,84 ^g
I-SK	9,55 ^o	0,00 ^q	1,66 ^h
W-Iz	42,49 ⁱ	13,30 ⁱ	0,73 ^{kl}
W-KPB	14,05 ^p	0,00 ^q	0,48 ^m
W-Mal	6,90 ^{rs}	0,00 ^q	0,99 ^{ijk}
W-USA	27,83 ^k	11,63 ^k	0,63 ^m

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu vyznačují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$). RSD < 10 %.

Nejvíce zastoupeným sacharidem byla **fruktosa**. Fruktosa je obvykle nejvíce zastoupeným sacharidem u mnoha druhů ovoce a zeleniny. Je to základní energetický sacharidický zdroj, který je v dráze glykolýzy [166]. Obsah fruktosy se ve vzorcích mleté papriky pohyboval od 4,94 do 107,70 mg·g⁻¹. Nejnižší koncentrace fruktosy byla stanovena u indického vzorku z oblasti Ghaptur. Nejvyšší koncentrace fruktosy byla stanovena u vzorku z čínského města Ningxia. Průměrné množství fruktosy v analyzovaných vzorcích bylo 34,86 mg·g⁻¹. Zjištěné hodnoty obsahu fruktosy jednotlivých vzorků se mezi sebou na hladině významnosti 0,05 statisticky významně lišily (P < 0,0001). Vzorky byly pomocí Tukeyho testu rozříděny do několika skupin (viz Tabulka č. 28). Vyšší koncentrace fruktosy byly stanoveny především u vzorků z Číny. Naproti tomu vzorky z Indie obsahovaly méně fruktosy. Fruktosa, podobně jako další monosacharidy, je během technologické fáze vyzrávání spotřebovávána na syntézu karotenoidních barviv [159]. U vzorků tak lze pozorovat, že vzorky, které obsahují více monosacharidů, tak byla stanovena nižší hodnota barvivosti ASTA.

Druhým nejvíce zastoupeným sacharidem byla **glukosa**. Glukosa vzniká v rostlinné tkáni díky fotosyntéze v chloroplastech. Obsah glukosy v mleté paprice se vlivem pěstování, zrání a technologického zpracování postupně mění, především na úkor vývoje karotenoidních barviv [167][168]. Obsah glukosy se v jednotlivých vzorcích pohyboval v rozmezí od 0,89 do 57,14 mg·g⁻¹. Nejnižší detekovatelná koncentrace glukosy byla stanovena u vzorku mleté papriky z indické oblasti Andra. V dalších 13 vzorcích mleté papriky byla koncentrace glukosy pod limitem kvantifikace (konkrétně oba vzorky z Turecka, všechny ostatní z Indie, a španělské vzorky z oblasti La Vera). Nejvyšší koncentrace glukosy byla stanovena u vzorku Ningxia Dirfood pocházejícího z Číny. Průměrné množství glukózy u analyzovaných vzorků mleté papriky bylo 18,54 mg·g⁻¹. Zjištěné hodnoty obsahu glukosy jednotlivých vzorků se mezi sebou na hladině významnosti 0,05 statisticky významně lišily (P < 0,0001). Vzorky byly pomocí Tukeyho testu rozříděny do několika skupin (viz Tabulka č. 28). Vyšší koncentrace glukosy byly stanoveny především u vzorků z Číny. Naproti tomu vzorky z Indie a Turecka obsahovaly glukosu minimálně.

Posledním stanovovaným sacharidem byla **sacharosa**. Sacharosa je disacharid vznikající kondenzací glukosy a fruktosy. V paprice slouží jako zdroj energie a zároveň napomáhá osmoregulačním procesům v rostlině [165]. Koncentrace sacharosy se v jednotlivých vzorcích mleté papriky pohybovala od 0,48 do 4,76 mg·g⁻¹. Průměrné množství sacharosy u vzorků mleté papriky bylo 2,0 mg·g⁻¹. Nejnižší koncentrace byla zjištěna u vzorku mleté papriky Kirmizi Pul Biber z Turecka, nejvyšší koncentrace sacharosy byla stanovena ve vzorku Žitavské papriky mleté. Zjištěné hodnoty obsahu sacharosy jednotlivých vzorků se mezi sebou na hladině významnosti 0,05 statisticky významně nelišily (P > 0,05). Vzorky byly pomocí Tukeyho testu rozříděny do několika skupin (viz Tabulka č. 28).

Získané výsledky byly porovnány s údaji uvedenými v české databázi potravin Nutridatabáze a s dostupnou literaturou. Obsah fruktosy v mleté paprice databáze udává 77,0 mg·g⁻¹, obsah glukosy 30,0 mg·g⁻¹ a obsah sacharosy 7,0 mg·g⁻¹ [14]. Podobných výsledků, jakých bylo dosaženo v této dizertační práci, dosáhli Mo et. al (2015), kteří udávají koncentraci fruktosy 7,6 mg·g⁻¹, glukosy 6,5 mg·g⁻¹ a sacharosy 0,1 mg·g⁻¹ [169]. Odlišné výsledky publikovali Speranza et. al. (2019) a Kim et. al. (2011). Speranza uvádí průměrné

koncentrace fruktosy $177 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a glukosy $109 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [164]. Kim uvádí podobné koncentrace; výsledná koncentrace fruktosy byla $203,17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, glukosy $198,07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a sacharosy $42,75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [170].

5.3.8 Prvková analýza mleté papriky

Stanovení obsahu minerálních látek ve vzorku papriky je jedním z účinných nástrojů posouzení původu vzorku papriky. Množství minerálních látek úzce souvisí nejen s druhem papriky, ale i s půdou, ve které se rostlina pěstuje, a tedy i na geografické poloze [72][151].

Pomocí metody ICP-OES byla provedena prvková analýza 8 prvků ve 37 vzorcích mleté papriky. Analyzovanými prvky byly vápník, draslík, hořčík, sodík, měď, železo, fosfor a zinek. Výběr prvků byl proveden na základě porovnání s literaturou, aby výběr prvků co nejlépe reflektoval geografický původ zkoumaného vzorku [72].

Z analyzovaných prvků byl ve vzorcích mleté papriky nejvíce zastoupený **draslík**. Draslík má obecně funkci vyrovnávání osmotického tlaku a iontové rovnováhy na povrchu buněčné membrány. Zároveň se podílí na aktivaci některých enzymů, jako jsou synthasa škrobu, ATPasa protonové pumpy aj. Koncentrace draslíku se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $9,94 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $26,37 \pm 0,16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace činila $16,49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, hlavní úlohou **fosforu** je přenos energie, případně regulace metabolických drah skrze fosforylaci sloučenin. Fosfor patří mezi základní složky minerálních hnojiv typu NPK, jeho koncentrace v rostlině je klíčová pro zdravý vývoj a růst rostliny. Koncentrace fosforu se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $1,51 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $3,76 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace fosforu činila $2,54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Vápník se v rostlinné tkáni může nacházet v různých vázaných formách. Ionově se váže například ve strukturách buněčné stěny na polygalakturonovou kyselinu (pektin), ale velké koncentrace vápníku jsou soustředěny i v plasmatických membránách některých buněčných organel, jako jsou endoplasmatické retikulum nebo vakuola. Důležitou je funkce volných vápenatých iontů jakožto druhých posílů. Koncentrace vápníku se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $0,56 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $3,66 \pm 0,03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace vápníku činila $1,75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Hořčík je centrálním atomem zeleného barviva chlorofylu. Nicméně díky svým vlastnostem funguje jako vazebný element na ribosomatické podjednotky a má nedílnou funkci při syntéze proteinů. Nedostatek hořčíku v rostlinné tkáni má pak za následek i zhoršenou syntézu dalších plastidových pigmentů, nejen chlorofylu. Koncentrace hořčíku se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $1,286 \pm 0,040 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $2,919 \pm 0,039 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace hořčíku činila $1,977 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Přestože koncentrace **sodíku** nebývají v rostlinách příliš vysoké, experimenty potvrdily, že patří mezi esenciální prvky. Role sodíku v rostlinné tkáni je především regulace osmózy a nachází se především na povrchu buněčných membrán, podobně jako draslík.

Koncentrace sodíku se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $0,19 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $1,61 \pm 0,03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace sodíku činila $0,52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Železo se díky svým vlastnostem účastní redoxních dějů v rostlinných tkáních. Klíčovou roli hraje v železo-sírných proteinech, jako jsou ferredoxin, superoxid dismutasa nebo akonitasa. Koncentrace železa se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $0,059 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0,502 \pm 0,029 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace železa činila $0,167 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Zinek je součástí celé řady enzymů a zároveň funguje jako aktivátor mnoha dalších enzymů. Jakou součástí zinc-finger proteinů se podílí na genové expresi a má tak zásadní vliv na syntézu proteinů. Koncentrace zinku se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $9,55 \pm 0,03 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a $23,98 \pm 0,13 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace zinku činila $16,49 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nejméně zastoupeným prvkem byla **měď**. Měď slouží v rostlinné tkáni, podobně jako železo, k formaci komplexních sloučenin a k přenosu elektronů. Díky této vlastnosti je měď kofaktorem celé řady enzymů, jako je cytochrom oxidasa, superoxid dismutasa, diamin oxidasa, fenol oxidasa aj. Koncentrace mědi se ve vzorcích mleté papriky pohybovala mezi $8,21 \pm 0,11 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a $18,96 \pm 0,06 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrná koncentrace mědi činila $11,34 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Celkově byl na obsah minerálních látek nejbohatší vzorek španělské papriky Pimentón de la Vera dulce. Naopak nejméně minerálních látek obsahoval vzorek Gaotai Hongfeng z čínského Zhangye. Naměřená data byla porovnána s výsledky uvedenými v literatuře (viz Tabulka č. 29).

Na základě analýzy rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti 0,05 bylo zjištěno, že mezi honodatmi koncentrace fosforu ($P = 0,0023$), vápníku ($P=0,0245$), mědi ($P=0,0371$) a sodíku ($P = 0,0198$) jednotlivých vzorků byl statisticky významný rozdíl. Pomocí Tukeyho testu byly tyto vzorky roztrženy do několika skupin podle koncentrace konkrétního prvku (viz Tabulky č. 30 a 31).

Tabulka č. 29 – Koncentrace sodíku, draslíku, hořčíku, vápníku, fosforu, železa a zinku ve vzorcích česneku publikované jinými autory

	Na ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Mg ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ca ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	P ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
USDA [13]	0,68	22,8	1,78	2,29	3,14	0,21	-	43,3
Maďarsko [72]	-	-	1,85	1,31	-	0,066	8,4	14,5
Španělsko [72]	-	-	1,83	1,22	-	0,191	9,3	24,6
Rumunsko [72]	-	-	2,04	2,47	-	0,646	10,5	20,9
Čína [72]	-	-	2,53	2,08	-	0,796	10,6	20,5
Murcia (ESP) [171]	0,51	15,69	2,01	1,95	3,40	0,23	20,3	43,3
La Vera (ESP) [171]	0,33	14,73	2,19	1,90	3,61	0,19	11,6	35,7

Tabulka č. 30 – Naměřené koncentrace vápníku, sodíku, draslíku a hořčíku v mleté paprice

Označení	Ca (mg·g ⁻¹)	Na (mg·g ⁻¹)	K (mg·g ⁻¹)	Mg (mg·g ⁻¹)
Č-Ata	2,42 ± 0,07 ^{ab}	0,83 ± 0,05 ^a	19,50 ± 0,49 ^a	2,575 ± 0,053 ^a
Č-Gao	1,03 ± 0,04 ^{ghijk}	0,78 ± 0,02 ^b	12,70 ± 0,32 ^k	1,534 ± 0,019 ^{hij}
Č-Mon	0,84 ± 0,11 ^{ijkl}	0,61 ± 0,03 ^d	13,88 ± 0,54 ^{ij}	1,440 ± 0,056 ^{ijk}
Č-ND	0,66 ± 0,02 ^{kl}	0,42 ± 0,02 ^{gh}	14,04 ± 0,14 ^{ij}	1,512 ± 0,066 ^{hij}
Č-TB	0,86 ± 0,05 ^{hijkl}	0,23 ± 0,01 ^k	14,66 ± 0,13 ^{hi}	1,450 ± 0,046 ^{ijk}
Č-Uz	0,95 ± 0,08 ^{ghijkl}	0,24 ± 0,01 ^k	14,91 ± 0,26 ^{ghi}	1,286 ± 0,040 ^k
Č-Xin	0,56 ± 0,02 ^l	0,61 ± 0,01 ^d	13,97 ± 0,52 ^{ij}	1,366 ± 0,013 ^{jk}
E-Blg	1,68 ± 0,02 ^{de}	0,35 ± 0,04 ⁱ	18,23 ± 0,13 ^{ab}	1,693 ± 0,033 ^g
E-HA	2,55 ± 0,19 ^{ab}	0,39 ± 0,01 ^{hi}	15,97 ± 0,34 ^{defg}	1,930 ± 0,079 ^{def}
E-Ka	3,62 ± 0,02 ^a	0,90 ± 0,04 ^a	21,20 ± 0,12 ^a	2,919 ± 0,039 ^a
E-LCŠ	1,87 ± 0,01 ^{cd}	0,19 ± 0,01 ^l	19,36 ± 0,11 ^a	2,052 ± 0,012 ^{cde}
E-LD	2,85 ± 0,03 ^a	0,40 ± 0,02 ^{gh}	20,63 ± 0,16 ^a	2,159 ± 0,040 ^{bc}
E-LP	2,94 ± 0,02 ^a	0,53 ± 0,03 ^e	20,17 ± 0,15 ^a	2,460 ± 0,038 ^{ab}
E-MP	1,68 ± 0,02 ^{de}	0,35 ± 0,02 ⁱ	18,51 ± 0,11 ^{ab}	1,693 ± 0,027 ^g
E-PSM	2,07 ± 0,03 ^{bc}	0,92 ± 0,04 ^a	18,62 ± 0,13 ^{ab}	2,407 ± 0,036 ^b
E-PŠ	2,64 ± 0,03 ^{ab}	0,73 ± 0,03 ^b	20,75 ± 0,13 ^a	2,794 ± 0,038 ^a
E-Ru	3,19 ± 0,02 ^a	0,76 ± 0,03 ^b	17,51 ± 0,17 ^{bc}	2,671 ± 0,043 ^a
E-SM	1,09 ± 0,04 ^{fghijk}	0,34 ± 0,02 ⁱ	9,94 ± 0,01 ^l	2,400 ± 0,114 ^b
E-Sz	1,25 ± 0,15 ^{fghi}	0,26 ± 0,01 ^{jk}	18,03 ± 0,14 ^b	1,359 ± 0,052 ^{jk}
E-Sz2	3,66 ± 0,03 ^a	0,61 ± 0,02 ^d	18,92 ± 0,10 ^b	2,142 ± 0,041 ^c
E-ŠM	1,38 ± 0,08 ^{efg}	0,73 ± 0,03 ^b	14,69 ± 0,67 ^{hi}	1,881 ± 0,071 ^{ef}
E-ŽF	1,02 ± 0,05 ^{ghijkl}	0,22 ± 0,01 ^{kl}	14,90 ± 0,41 ^{ghi}	1,571 ± 0,092 ^{hi}
E-ŽM	1,28 ± 0,10 ^{ijkl}	0,21 ± 0,01 ^{kl}	14,36 ± 0,28 ^{hi}	1,652 ± 0,049 ^{gh}
E-ŽP	2,79 ± 0,03 ^{ab}	0,81 ± 0,02 ^{ab}	17,74 ± 0,13 ^{bc}	2,399 ± 0,042 ^b
I-A	1,12 ± 0,19 ^{fghij}	0,47 ± 0,02 ^f	14,37 ± 0,88 ^{hi}	1,877 ± 0,151 ^{ef}
I-Gh	2,13 ± 0,11 ^{abc}	0,54 ± 0,01 ^e	10,95 ± 0,48 ^l	2,279 ± 0,038 ^b
I-HF	1,14 ± 0,02 ^{fghij}	0,71 ± 0,04 ^b	15,37 ± 0,51 ^{fgh}	2,082 ± 0,011 ^{cd}
I-Ch	1,04 ± 0,02 ^{fghijk}	0,64 ± 0,01 ^{cd}	15,40 ± 0,35 ^{efgh}	2,078 ± 0,007 ^{cd}
I-KA	1,48 ± 0,10 ^{def}	0,48 ± 0,01 ^f	17,56 ± 0,31 ^{bc}	2,209 ± 0,061 ^{bc}
I-MP	1,31 ± 0,03 ^{efg}	0,47 ± 0,01 ^f	17,07 ± 0,14 ^{bcd}	2,067 ± 0,020 ^{cd}
I-R	1,31 ± 0,06 ^{fgh}	0,39 ± 0,01 ^{hi}	12,47 ± 0,08 ^k	2,224 ± 0,032 ^{bc}
I-SF	1,0 ± 0,01 ^{ghijkl}	0,68 ± 0,01 ^c	16,29 ± 0,28 ^{def}	2,015 ± 0,006 ^{de}
I-SK	1,07 ± 0,04 ^{fghijk}	0,39 ± 0,01 ^{hi}	16,57 ± 0,17 ^{cde}	1,977 ± 0,009 ^{def}
W-Iz	1,76 ± 0,04 ^{cde}	0,30 ± 0,01 ^j	17,08 ± 0,03 ^{bcd}	2,046 ± 0,029 ^{cde}
W-KPB	2,98 ± 0,03 ^a	1,61 ± 0,03 ^a	26,37 ± 0,16 ^a	1,561 ± 0,081 ^{hi}
W-Mal	2,05 ± 0,04 ^{bc}	0,45 ± 0,01 ^{fg}	12,87 ± 0,01 ^{jk}	1,823 ± 0,010 ^{fg}
W-USA	1,37 ± 0,08 ^{efg}	0,91 ± 0,01 ^a	14,81 ± 0,46 ^{ghi}	1,582 ± 0,055 ^{hi}

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu vyznačují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$).

Tabulka č. 31 – Naměřené koncentrace fosforu, železa, mědi a zinku v mleté paprice

Označení	P (mg·g ⁻¹)	Fe (mg·g ⁻¹)	Cu (μg·g ⁻¹)	Zn (μg·g ⁻¹)
Č-Ata	1,97 ± 0,02 ^{ijklm}	0,367 ± 0,021 ^b	10,46 ± 0,26 ^{bc}	14,57 ± 0,30 ^h
Č-Gao	1,74 ± 0,03 ^{lmno}	0,097 ± 0,003 ^{mno}	8,63 ± 0,03 ^{ghi}	9,55 ± 0,03 ^m
Č-Mon	1,67 ± 0,09 ^{mno}	0,104 ± 0,007 ^{lmno}	9,58 ± 0,05 ^{cde}	13,07 ± 0,07 ^l
Č-ND	1,53 ± 0,05 ^{no}	0,127 ± 0,013 ^{ijklmn}	8,21 ± 0,11 ⁱ	10,74 ± 0,14 ^m
Č-TB	1,85 ± 0,07 ^{ijklm}	0,084 ± 0,001 ^{no}	9,02 ± 0,02 ^{efghi}	14,17 ± 0,03 ^l
Č-Uz	1,84 ± 0,05 ^{klm}	0,079 ± 0,002 ^o	11,16 ± 0,08 ^a	20,69 ± 0,15 ^l
Č-Xin	1,51 ± 0,01 ^o	0,106 ± 0,003 ^{lmno}	9,75 ± 0,04 ^{cde}	17,47 ± 0,07 ^m
E-Blg	2,56 ± 0,01 ^{bcde}	0,059 ± 0,01 ^o	14,01 ± 0,02 ^a	17,97 ± 0,02 ^k
E-HA	1,83 ± 0,11 ^{klmn}	0,161 ± 0,004 ^{hij}	9,03 ± 0,86 ^{hi}	17,55 ± 0,65 ^k
E-Ka	3,6 ± 0,02 ^a	0,168 ± 0,04 ^{cde}	14,92 ± 0,05 ^a	12,99 ± 0,01 ^{ef}
E-LCŠ	2,60 ± 0,01 ^{bcde}	0,159 ± 0,006 ^{hijk}	9,51 ± 0,06 ^{cdef}	23,63 ± 0,15 ^a
E-LD	3,62 ± 0,02 ^a	0,097 ± 0,02 ^{mno}	15,04 ± 0,05 ^a	22,04 ± 0,02 ^a
E-LP	3,76 ± 0,02 ^a	0,169 ± 0,03 ^{hi}	14,99 ± 0,05 ^a	19,97 ± 0,02 ^a
E-MP	3,68 ± 0,02 ^a	0,105 ± 0,03 ^{lmno}	18,96 ± 0,06 ^a	16,02 ± 0,01 ^c
E-PSM	3,36 ± 0,02 ^a	0,121 ± 0,03 ^{ijklmn}	15,03 ± 0,06 ^a	12,98 ± 0,02 ^{ef}
E-PŠ	3,67 ± 0,02 ^a	0,132 ± 0,03 ^{ijklmn}	4,01 ± 0,03 ⁱ	9,98 ± 0,02 ^{ij}
E-Ru	3,45 ± 0,02 ^a	0,182 ± 0,04 ^{fghi}	15,97 ± 0,02 ^a	15,97 ± 0,01 ^c
E-SM	3,09 ± 0,02 ^a	0,242 ± 0,044 ^{cd}	10,20 ± 0,56 ^{cde}	18,90 ± 0,32 ^g
E-Sz	2,31 ± 0,19 ^{efg}	0,088 ± 0,002 ^{no}	9,84 ± 0,07 ^{cde}	16,20 ± 0,12 ^k
E-Sz2	3,68 ± 0,02 ^a	0,090 ± 0,02 ^{no}	18,03 ± 0,06 ^a	17,03 ± 0,01 ^{bc}
E-ŠM	2,06 ± 0,06 ^{ghijk}	0,227 ± 0,011 ^{cdef}	9,96 ± 0,21 ^{cd}	19,61 ± 0,41 ^g
E-ŽF	2,34 ± 0,19 ^{defg}	0,112 ± 0,001 ^{klmno}	8,56 ± 0,01 ^{ghi}	18,90 ± 0,01 ^{jk}
E-ŽM	2,19 ± 0,10 ^{ghi}	0,147 ± 0,022 ^{hijkl}	10,04 ± 0,01 ^{cd}	20,28 ± 0,02 ^{ij}
E-ŽP	3,75 ± 0,02 ^a	0,099 ± 0,02 ^{mno}	14,96 ± 0,06 ^a	22,98 ± 0,03 ^a
I-A	2,49 ± 0,26 ^{bcdef}	0,232 ± 0,010 ^{cde}	8,40 ± 0,18 ^{hi}	19,93 ± 0,42 ^d
I-Gh	2,07 ± 0,05 ^{ghijk}	0,159 ± 0,003 ^{hijk}	9,94 ± 0,15 ^{cd}	17,56 ± 0,26 ^{fg}
I-HF	2,79 ± 0,01 ^b	0,183 ± 0,004 ^{fghi}	8,70 ± 0,33 ^{fghi}	18,43 ± 0,45 ^c
I-Ch	2,63 ± 0,09 ^{bcd}	0,192 ± 0,002 ^{efgh}	9,71 ± 0,28 ^{cde}	19,72 ± 0,56 ^c
I-KA	2,49 ± 0,10 ^{cdef}	0,241 ± 0,007 ^{cde}	9,39 ± 0,03 ^{defg}	17,55 ± 0,07 ^c
I-MP	2,27 ± 0,06 ^{fgh}	0,213 ± 0,001 ^{defg}	11,23 ± 1,13 ^a	19,45 ± 0,30 ^c
I-R	2,14 ± 0,04 ^{ghij}	0,274 ± 0,003 ^c	8,68 ± 0,30 ^{fghi}	19,45 ± 0,68 ^e
I-SF	2,65 ± 0,02 ^{bc}	0,263 ± 0,038 ^c	8,68 ± 0,12 ^{fghi}	19,65 ± 0,26 ^b
I-SK	2,50 ± 0,03 ^{bcdef}	0,176 ± 0,001 ^{ghi}	9,80 ± 0,16 ^{cde}	18,02 ± 0,29 ^d
W-Iz	2,27 ± 0,03 ^{fgh}	0,213 ± 0,008 ^{defg}	10,96 ± 0,04 ^{ab}	16,80 ± 0,06 ^{hi}
W-KPB	1,80 ± 0,02	0,069 ± 0,02 ^o	14,99 ± 0,05 ^a	14,01 ± 0,03 ^{de}
W-Mal	2,15 ± 0,03 ^{ghi}	0,502 ± 0,029 ^a	9,97 ± 0,06 ^{cd}	23,98 ± 0,13 ^b
W-USA	2,01 ± 0,12 ^{hijkl}	0,137 ± 0,009 ^{ijklm}	9,07 ± 0,10 ^{efgh}	14,64 ± 0,17 ^{ef}

Poznámka: Písmena v pravém horním indexu vyznačují vzorky, mezi kterými není statisticky významný rozdíl ($\alpha = 0,05$).

5.3.9 Statistické zpracování naměřených dat

Získaná data byla statisticky zpracována pomocí analýzy rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti 0,05 a analýzy hlavních komponent (PCA). Pomocí ANOVA bylo z celkových 17 parametrů vybráno 10 vybraných parametrů, ve kterých se jednotlivé vzorky mleté papriky od sebe vzájemně statisticky liší. Vybranými parametry byly vlhkost ($P < 0,0001$), pH vodného extraktu ($P = 0,0118$), celkové množství tuků ($P < 0,0001$), dusíku ($P < 0,0001$), koncentrace fruktosy ($P < 0,0001$), glukosy ($P < 0,0001$), vápníku ($P = 0,0245$), sodíku ($P = 0,0198$), fosforu ($P = 0,0023$) a koncentrace mědi ($P = 0,0371$). Tyto proměnné byly následně vybrány do PCA, kde byly zredukovány do 3 hlavních komponent s eigenvalue > 1 , kde hlavní komponenty F1 a F2 tvořily 71,74 % variability původního data setu. Komponenta F1 byla silně pozitivně korelována vlhkostí vzorku a koncentracemi glukosy a fruktosy. Dále byla pozorována silně negativní korelace komponenty F1 s hodnotou pH, množstvím tuků, koncentracemi vápníku a fosforu. Negativní korelace komponenty F1 byla pozorována u celkového množství dusíku, koncentrace sodíku a mědi. Komponenta F2 byla silně pozitivně korelována koncentracemi vápníku, fosforu a mědi. Další pozitivní korelace s komponentou F2 vykazovala celková vlhkost, hodnota pH, koncentrace fruktosy, glukosy a sodíku. Byla pozorována také silná negativní korelace komponenty F2 s celkovým obsahem dusíku. Další negativní korelace byla pozorována mezi komponentou F2 a celkovým obsahem tuků.

Proměnné korelovaly také mezi sebou. Pozitivní korelace byla pozorována mezi vlhkostí vzorku a koncentracemi glukosy ($R = 0,8323$) a fruktosy ($R = 0,8567$). Pozitivní korelace ($R = 0,9673$) byla pozorována i mezi fruktosou a glukosou mezi sebou. Tyto pozitivní korelace mohou souviset s tím, že glukosa a fruktosa jsou základní monosacharidy účastníci se glykolýzy. Zároveň při zvýšené vlhkosti papriky se stabilizují organické látky v mleté paprice [159], což vysvětluje korelace koncentrace sacharidů s vlhkostí vzorku.

Vlhkost vzorku negativně korelovala s hodnotou pH ($R = -0,4729$), celkovým množstvím tuků ($R = -0,8368$), dusíku ($R = -0,4951$) a koncentracemi vápníku ($R = -0,3779$) a fosforu ($R = -0,5175$). Fruktosa negativně korelovala s pH ($R = -0,3795$), celkovým obsahem tuků ($R = -0,8940$), celkovým množstvím dusíku ($R = -0,5157$), koncentracemi vápníku ($R = -0,4041$) a fosforu ($R = -0,4168$). Glukosa negativně korelovala s celkovým množstvím tuků ($R = -0,8445$), dusíku ($R = -0,4636$) a koncentracemi vápníku ($R = -0,4041$) a fosforu ($R = -0,4899$).

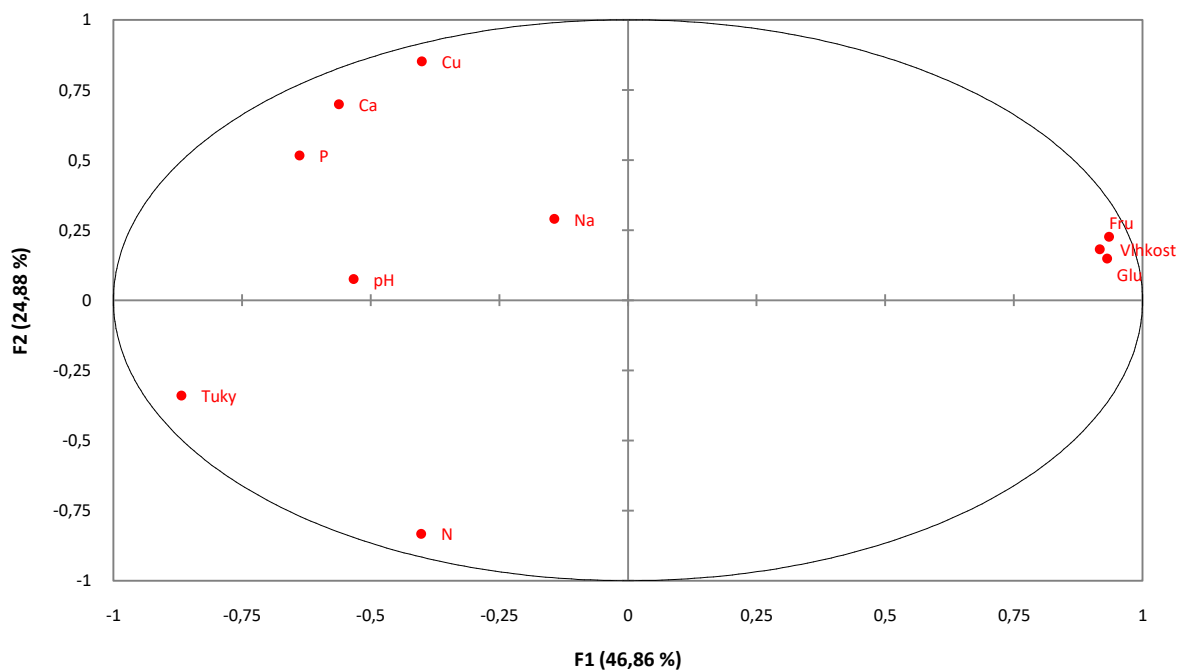
Naproti tomu celkový obsah tuků pozitivně koreloval s hodnotou pH ($R = 0,3839$) a celkovým obsahem dusíku ($R = 0,5716$). Tuky se skládají z mastných kyselin, které mají kyselý vodík, což vysvětluje korelaci s pH. Korelace celkového obsahu tuků a dusíku lze vysvětlit kvalitou zkoumaného materiálu, kdy vzorky s vyšším množstvím tuků a dusíku byly bohaté i na další biologicky aktivní látky. Pozitivní korelace byla pozorována mezi pH a koncentrací fosforu ($R = 0,3277$).

Pozitivní korelace byla pozorována u koncentrace vápníku s koncentracemi fosforu ($R = 0,6294$) a mědi ($R = 0,7408$). Měď a fosfor spolu také vykazovali pozitivní korelaci ($R = 0,7481$). Tyto pozitivní korelace mohou souviset ať už s biologickou funkcí jednotlivých

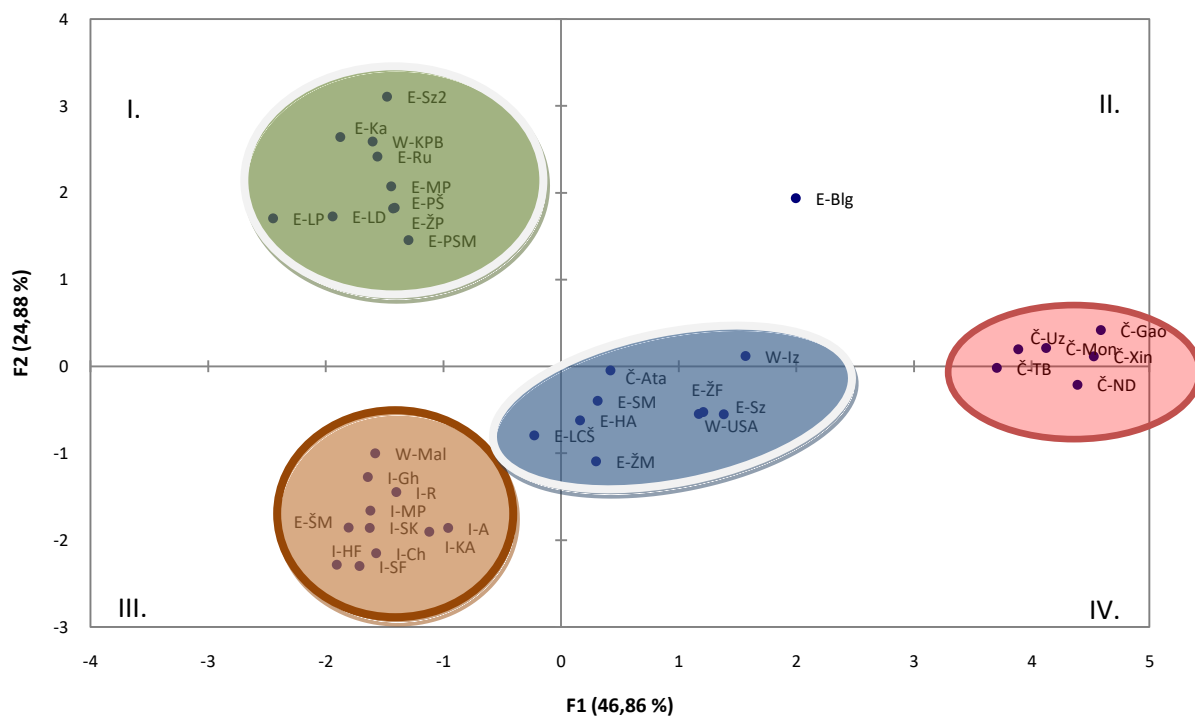
prvků (vápník, fosfor i měď se podílejí na výstavbě rostlinných tkání), tak i s hnojením a úpravami půdy, kde byla paprika pěstována.

Nejllepší možné grafické zobrazení vztahů mezi jednotlivými vzorky je jejich projekce do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2. Vzorky byly rozděleny celkově do 4 klastrů. První klastr (zvýrazněný zelenou barvou) se nachází v 1. Kvadrantu. Tento klastr je negativně korelován komponentou F1, pozitivně komponentou F2, a je tvořen především vzorky z Evropy. Druhý klastr (zvýrazněný červenou barvou) je pozitivně korelován komponentou F1, slabě pozitivně korelován komponentou F2, a zahrnuje vzorky z Číny. Ve 3. kvadrantu se nachází třetí klastr (zvýrazněný oranžovou barvou). Třetí klastr je negativně korelován komponentou F1, negativně korelován komponentou F2, a je tvořen vzorky především z Indie. Čtvrtý klastr (zvýrazněný modrou barvou) se nachází ve čtvrtém kvadrantu. Čtvrtý klastr je slabě pozitivně korelovaný komponentou F1 a slabě negativně korelovaný komponentou F2. Zde se nachází částečně vzorky z Evropy, ale i vzorky z jiných částí světa (USA, Maroko, Čína).

Specifika různých kombinací pozorování a parametrů jednotlivých vzorků a jejich proměnných lze pozorovat ve dvourozměrné projekci (obrázky 1 a 2). Vzorky vyprojektované v prvním klastru vykazují vyšší koncentrace jednotlivých prvků (proto krom evropských vzorků se v klastru nachází i vzorek Kirmizi pul Biber z Turecka). Vzorky, které byly zobrazeny ve třetím kvadrantu, proti tomu vykazují vyšší obsah celkových tuků a dusíku (spolu se vzorky z Indie je zde vyprojektovaný i vzorek Malatya Pazari z Turecka). Naproti tomu obsahují tyto zmíněné vzorky mnohem nižší koncentrace sacharidů a mají nižší obsah vlhkosti. Vzorky, které byly na sacharidy bohaté, byly vyprojektovány v pravé hemisféře, na hranici druhého a čtvrtého kvadrantu (vzorky z Číny). Vzorky dosahující průměrných hodnot sledovaných parametrů byly zobrazeny v posledním klastru ve střední části dvourozměrné faktorové roviny.



Obrázek č. 24 – Projekce proměnných do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2



Obrázek č. 25 – Projekce proměnných do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2

5.4 Necílená analýza vzorků mrkve pocházejících z různých oblastí Rakouska

V současné době jsou necílené techniky v oblasti analýzy potravin na vzestupu, protože se ukazují být účinným nástrojem pro odhalování falšování potravin a lze je často použít přímo v terénu, neboť se často jedná o tzv. nedestruktivní techniky. Cílená analýza, tj. sledování konkrétního ukazatele v potravinách se také pro průkaz falšování potravin stále používá, ale její využití je omezeno výhradně na prostředí analytické laboratoře. Necílená analýza se skládá z kompletního sledování zkoumané matrice a výstupem necílené analýzy je celková analytická stopa analytů, tzv. fingerprint, neboli otisk prstu. V analýze potravin se často používá pojem food fingerprint. Protože se analýza otisku prstu zabývá sledováním malých molekul, jež jsou metabolity příslušného biologického systému, je necílená analýza velmi podobná tzv. metabolomice používané např. v klinické praxi. Pro pojem food metabolomics se také často využívá zkráceného pojmu foodomics [172]

Jak již bylo zmíněno, jediný otisk prstu se získá jako funkce komplexní chemické struktury nebo fyzikální vlastnosti potraviny. Otisk prstu se skládá ze stovek až tisíců proměnných, ze složitých, vzájemně korelovaných dat a samotný otisk prstu obvykle není okamžitě k dispozici pro analytické účely. Soubor spektrálních dat vyžaduje komplexní statistickou/matematickou analýzu s cílem získat relevantní informace vztahující se k chemickým analýzám. Obecně jsou tyto používané multi-variety analytické metody definovány jako chemometrie. Spektrální data v kombinaci s chemometrií umožňují vyvíjet analytické metody kvantitativní a kvalitativní analýzy napomáhající identifikovat rozdíly v kvalitě koření v důsledku podvodů s potravinami souvisejícími s kontaminací potraviny, použitím jiného zemědělského systému, deklarováním nesprávného zeměpisného původu nebo genetické/kultivarové odrůdy apod.[173].

Chemometrické postupy používané při kontrole koření lze nejčastěji podle příslušných zkoumaných účelů rozdělit do následujících kategorií: (1) předzpracování dat, (2) průzkumná analýza, (3) diskriminační/klasifikační vícerozměrná analýza, (4) predikční/regresní vícerozměrná analýza a (5) fúze dat.

V této dizertační práci bylo zkoumáno použití necílené analýzy k ověření geografického původu mrkve. Mrkev se svou roční produkcí 428 milionů tun řadí mezi deset nejvíce pěstovaných druhů zeleniny na světě. Proto se některé státy, jako je Rakousko, rozhodly podpořit vlastní produkci mrkve. V Rakousku byly vytvořeny tzv. „Genussregionen“, které mají za úkol zmapovat hlavní pěstební oblasti a suroviny v Rakousku, kvůli cílené podpoře vlastního trhu. Mrkve bylo dle AMA (*AgrarMarkt Austria*) v Rakousku v roce 2017 vyprodukováno 97 813 t. Lze ji tedy považovat za vhodnou modelovou surovinu pro studium geografické autenticity [59].

5.4.1 Předzpracování LC-TOF-MS spekter

Pomocí metody LC-TOF-MS byla získána hmotnostní spektra 75 vzorků mrkve, 15 směsných vzorků z 5 zkoumaných oblastí (qc vzorky regionu) a 3 kontrolní směsné vzorky celého data setu (QC vzorky). Extrakcí získaných LC-TOF-MS spekter bylo získáno celkem 1563 záznamů (*features*), jejichž počet bylo potřeba před statistickým zpracováním zredukovat.

Získaná hrubá data byla zpracována metodou **dávkové rekurzivní extrakce** (BRE = *batch recursive feature extraction*). BRE zahrnovala dvě fáze – MFE (*molecular feature extraction* = extrakce molekulárních píků) a FbI (*batch find by ion feature extraction* = výběr skupiny podle extrahovaných iontových fragmentů).

V první fázi dochází k extrakci *molecular features*, tedy sloučenin. MFE provádí dekonvoluci chromatogramů s cílem nalezení individuálních sloučenin ve vzorcích (*peak picking*) a sumarizuje veškeré programem získané informace o každém vzorku se zohledněním přesnosti hmotnostně spektrometrického měření, seskupení iontů podle náboje, profilu isotopologů a přítomnosti aduktů nebo dimerů. Následně jsou tyto molekulární prvky porovnány ve všech vybraných vzorcích na základě molekulové hmotnosti a retenčního času (RT).

V druhé fázi se hledá shoda získaných prvků na základě iontových prvků. Po výpočtu střední hmotnosti, středního retenčního času a složení spektra z porovnaných píků/prvků nalezených pomocí MFE, FbI použije střední hodnoty k provedení cílené extrakce píků, aby se zvýšila spolehlivost extrakce molekul v komplexních souborech dat.

Pro účely BRE byly vzorky seskupeny a zarovnány, poté byla zkontrolována kvalita softwarová extrakce píků s využitím definovaného rozmezí (okna) retenčních časů ($\pm 0,15$ min) a poměrů hmotnost/náboj (20 ppm; $\pm 2,0$ mDa). Pro všechny sloučeniny byly pak zobrazeny (extrahovány) fragmentogramy (= extrahované chromatogramy) se symetrickými extrakčními okny ($m/z \pm 35$ ppm a očekávaný retenční čas $\pm 0,75$ min). Aby mohl být nalezený pík považován za sloučeninu, která je předmětem zájmu pro další statistické zpracování, byl nastaven požadavek na vzhled molekulárních znaků shodný ve všech vzorcích s MFE kritérii a cílovým skóre vyšším než 70 %. Celková koncentrace sloučeniny byla poté vypočtena jako součet ploch pocházejících ze všech příslušných iontových fragmentů.

Nezpracovaná (surová, původní, originální) data byla následně zpracována pomocí softwaru Progenesis QI, kdy bylo provedeno zarovnání retenčního času napříč všemi vzorky; následoval výběr píků a automatická dekonvoluce aduktů sloučenin. Použitý algoritmus pro výběr píku nebyl omezen na úroveň citlivosti, chromatografickou šířku píku, ani okno retenčního času. Retenční časy byly zarovnány s nejvhodnějším QC vzorkem, zatímco všechny ostatní analýzy byly normalizovány pomocí vypočteného škálovacího faktoru. V Progenesis QI byly vybrány píky, jejichž výskyt byl v souladu s následujícími podmínkami: minimální dvojnásobná změna (fold change) výskytu prvku/píku mezi skupinami, maximální směrodatná odchylka 30 % v rámci skupiny, analýza rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti 0,05 a hodnota q popisující pravděpodobnost falešně pozitivních výsledků pod 0,1 %.

5.4.2 Vícerozměrná analýza získaných dat

Z původních 1563 záznamů byl data set zredukován na celkových 297 záznamů, přítomných v minimálně dvou třetinách z celkových 93 vzorků (75 vzorků mrkví z 5 oblastí, 15 QC směsných vzorků z každé z 5 oblastí a 3 QC směsné vzorky ze všech oblastí a vzorků). Těchto 297 vyextrahovaných záznamů bylo následně použito do vícerozměrné analýzy. Pomocí PCA byla získaná data zredukována do několika hlavních komponent, přičemž první 3 hlavní komponenty zahrnovaly 43,85 % variability původních dat.

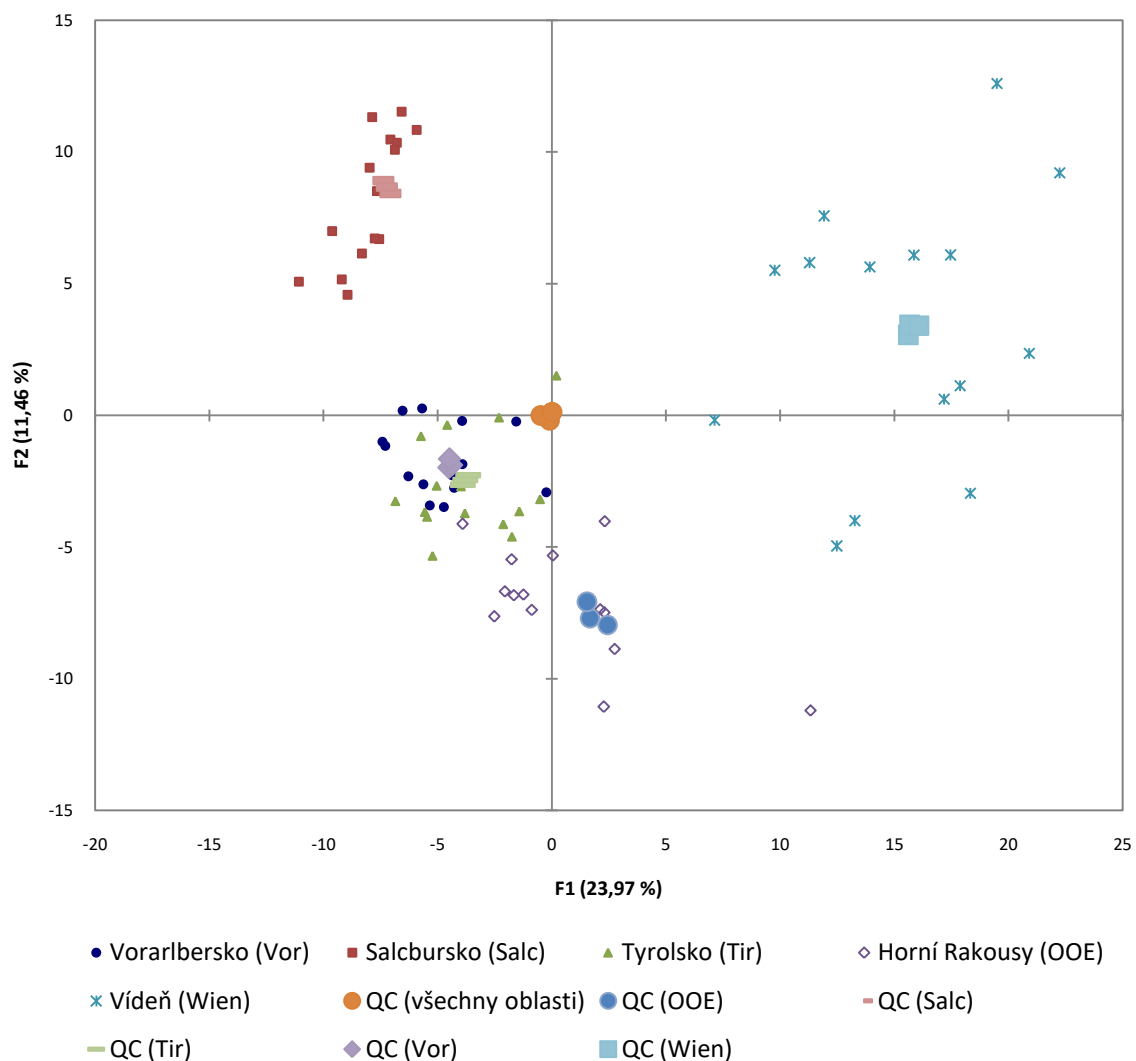
Tabulka č. 32 – Hlavní komponenty F1, F2 a F3. Pozitivní a negativní korelace a features, se kterými existovala silně pozitivní nebo silně negativní korelace

Komponenta	Typ korelace	Sloučenina (hmotnost), retenční čas a míra korelace s komponentou
F1	+ (R > 0,8)	219,114 (R _t = 4,08; R = 0,8778)
		312,124 (R _t = 7,97; R = 0,8695)
		410,116 (R _t = 7,44; R = 0,8565)
		331,177 (R _t = 5,13; R = 0,8519)
		300,197 (R _t = 9,76; R = 0,8233)
		532,159 (R _t = 9,50; R = 0,8231)
		559,286 (R _t = 7,54; R = 0,8212)
		716,480 (R _t = 9302; R = 0,8038)
	- (R < -0,8)	490,011 (R _t = 4,63; R = -0,8474)
		394,186 (R _t = 8,58; R = -0,8376)
F2	+ (R > 0,8)	559,286 (R _t = 7,46; R = 0,8227)
	- (R < -0,8)	392,204 (R _t = 7,04; R = -0,7575)
		714,227 (R _t = 7,43; R = -0,7573)
F3	+ (R > 0,7)	706,175 (R _t = 6,98; R = 0,7154)
	- (R < -0,5)	172,076 (R _t = 8,40; R = -0,5141)
		582,195 (R _t = 7,31; R = -0,5141)

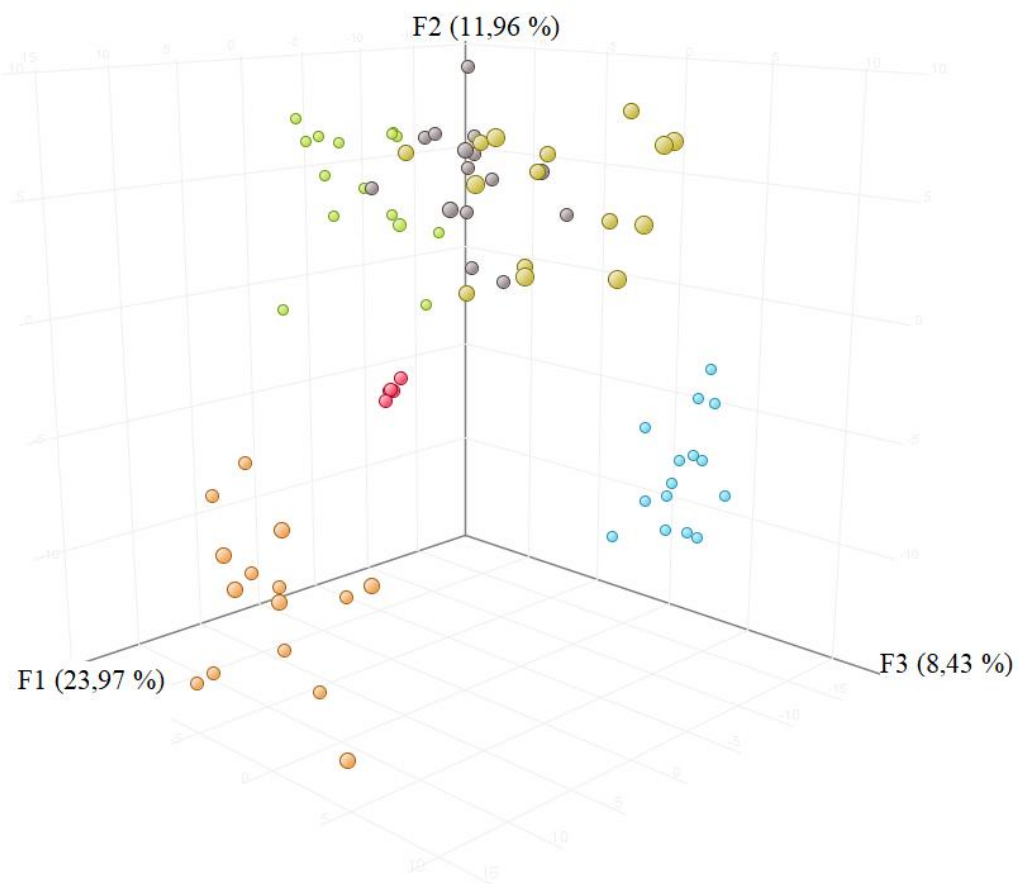
Na základě získaných dat byly vzorky vyprojektovány nejdříve do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2. Jednotlivé vzorky mrkví byly díky PCA úspěšně rozděleny do několika klastrů na základě svého geografického původu s tím, že k úplnému

oddělení klastrů nedošlo v případě vzorků z Tyrolska, Horních Rakous a Vorarlberska (viz **Obrázek č. 26**). V centru každého klastru se nacházejí barevně odlišené vzorky, které jsou tvořeny směsnými qc vzorky z jednotlivých regionů. Uprostřed celé projekce jsou pak zobrazeny směsné QC vzorky, které byly vytvořeny smícháním vzorků ze všech zkoumaných regionů. Projekce těchto QC vzorků ve středu každého klastru a uprostřed projekce naznačuje stabilitu experimentu v průběhu jeho měření i vyhodnocení. Pro lepší zobrazení a úplnou přehlednost byla pomocí komponent F1, F2 a F3 zároveň vytvořena trojrozměrná projekce, kde jsou všechny popisované jevy znovu potvrzeny (viz **Obrázek č. 27**).

Následně byla provedena diskriminační analýza, predikční analýza pomocí pomocí SIMCA, a fúze metabolomických dat s výsledky elementární analýzy a analýzy poměrů izotopů stroncia. Nicméně tato část práce nebyla předmětem této dizertační práce, proto zde nejsou uvedeny její výsledky. Výsledky z DA, SIMCA a fúze dat byly publikovány ve společné práci Jandrić et. al. (2020) [59].



Obrázek č. 26 – Projekce proměnných do dvourozměrné faktorové roviny komponent F1 a F2



Obrázek č. 27 – Zobrazení proměnných do 3D projekce komponent F1, F2 a F3

6 ZÁVĚR

Pomocí kombinace chemických a instrumentálních technik a chemometrie byla ověřena použitelnost vybraných cílených a necílených analytických technik při posuzování autenticity vybraných druhů koření. Bylo zkoumáno, zda existují mezi vzorky pocházejícími z různých geografických oblastí statisticky významné rozdíly a lze je od sebe rozlišit pomocí jednorozměrné (ANOVA) a vícerozměrné (PCA) statistické analýzy.

V případě vzorků česneku nelze hypotézu ověřovanou v této dizertační práci na základě získaných výsledků jednoznačně potvrdit, nicméně ani vyvrátit. Zatímco v případě univariálního vyhodnocení pomocí ANOVA byly v rámci jednoho parametru nalezeny statisticky významné rozdíly, vícerozměrná analýza pomocí PCA vzorky podle svého geografického původu dostatečně spolehlivě nerozdělila. Hlavním problémem, který byl identifikován při ověřování hypotézy, byla nespolehlivost údajů o zemi původu získaných vzorků k analýze, různý stav vzorků použitých k analýze a celkově nedostatek vzorků k analýze. Původní předpoklad spolupráce subjektů obchodujících s česnekem se nepodařilo naplnit, což prokázalo, že problematika autenticity česneku je velmi citlivé téma. Tento problém lze ilustrovat na příkladu tzv. českého česneku, který se svojí cenou výrazně liší od česneku dováženého z jiných zemí.

Stejný přístup, jenž byl použit u česneku, byl následně aplikován na vzorcích mleté papriky různého geografického původu. Podobně jako v případě česneku ani zde se nepovedlo spolehlivě ověřit hypotézu, že použití metod cílené analýzy umožňuje spolehlivé rozlišení vzorků mleté papriky podle země původu. Z výsledků je patrné, že vzorky pocházející z navzájem vzdálených oblastí (např. Čína vs. Indie vs. Evropa) je možné tímto přístupem od sebe odlišit, nicméně u vzorků, které mají méně vzdálenou zemi původu (např. v rámci Evropy), je vzájemné rozlišení pomocí použitého přístupu složitější. I v případě mleté papriky lze konstatovat, že prováděnému experimentu by výrazně pomohla spolupráce se subjekty obchodujícími s kořením a je možné, že získáním více vzorků s informací o zemi původu by se podařilo zvýšit efektivitu aplikovaného chemometrického postupu a rozlišit od sebe i vzorky papriky z bližších regionů.

Při posuzování autenticity rakouských mrkví bylo zjištěno, že necílená metabolomická analýza je schopna rozlišit vzorky pocházející z různých geografických oblastí (93–100% úspěšnost). Nicméně k úplnému rozdělení vzorků v dvourozměrné faktorové rovině hlavních komponent v PCA nedošlo v případě vzorků pocházejících z Tyrolska, Horních Rakous a Vorarlberska. K lepšímu rozdělení a případně vytvoření klasifikačních modelů je zapotřebí použít a aplikovat spolu s necílenou metabolomickou analýzou ještě další doplňující analytickou techniku, jež zpřesní celou analýzu. Samotná metabolomická analýza má totiž při určování geografického původu vzorku několik úskalí. Může to být výběr píků vstupujících do statistické analýzy, způsob zpracování dat, robustnost analýzy, spolehlivost dat, ale také parametry, jako jsou odrůdové rozdíly nebo rozdíly mezi různými ročníky dané rostliny. V případě potravinářských vzorků je kombinace různých analytických technik pro následnou klasifikaci vždy spolehlivější [174]. Proto je výhodné při určování geografické autenticity vzorků použít další techniky, jako jsou analýza poměru izotopů stroncia nebo prvková analýza. Samotná analýza poměru izotopů stroncia není schopna (podobně jako

metabolomická analýza) bezpečně odlišit vzorky pocházející z různých částí Rakouska. Nicméně v kombinaci s prvkovou analýzou poskytuje dostatečně silný predikční model. Úspěšnost takového predikčního modelu se pohybuje mezi 97–100 %. Ovšem v kombinaci s vybranými metabolity z metabolomické analýzy získává tento predikční model ještě na větší přesnosti, a to až > 99 %. Na příkladu analýzy vzorků mrkve lze mimo jiné vidět, jakou roli hraje v celkovém přístupu ověřování autenticity pomocí cílených nebo necílených analýz ověřený původ vzorku. Jak již bylo zmíněno, právě nedostatek ověřených vzorků při analýze česneku a mleté papriky neumožnil zcela ověřit platnost zkoumané hypotézy, že pomocí cílených analýz lze dosáhnout ověření geografického původu vzorku.

Zatímco se v současné době necílené analýze věnuje mnohem větší pozornost, cílené techniky jsou při ověřování geografického původu různých komodit upozaděny, i když za vhodných podmínek lze cílenou analýzu použít při ověřování geografické autenticity různých druhů koření a kořenících přípravků. Díky využití dobře známých chemických a analytických technik může cílená analýza konkurovat necílené analýze, pro kterou je potřeba využít pokročilé, ale finančně nákladné techniky. Úspěšnost použité cílené analýzy je však zásadně ovlivněna informacemi o původu vzorku a dostatkem dat pro statistickou analýzu, které umožní vytvoření účinného klasifikačního modelu.

Nedostatek dat naopak není limitující pro necílenou analýzu, která sama o sobě generuje velké množství informací. Ovšem o to důslednější musí být práce s analytickými daty, aby byly ze statistické analýzy vyloučeny falešně pozitivní výsledky. Více parametrů různého druhu použitých ve statistické analýze je schopno zpřesnit tuto analýzu [175], nicméně řízené statistické techniky poté nesou i riziko následného přehlcení modelu velkým množstvím dat [110]. Aby nedošlo k přehlcení statistického modelu, je potřeba dostatečná redukce dat, aby došlo i k redukci náhodné variability. Ideální je výběr těch proměnných, které mají nejvyšší příspěvek do odlišení skupin vzorků.

Jak již bylo naznačeno, velkou výzvou podobné studie je samotné získání vzorků s ověřeným původem, protože téma geografické autenticity je především v Evropě velmi citlivé. Zatímco u některých komodit je autentifikační metodika poměrně podrobně vypracovaná, u mnoha jiných produktů (jako je třeba česnek nebo mletá paprika) tato metodika chybí. Mnoho dodavatelů se spoléhá na spotřebitelský trh, který subjektivně považuje lokální produkt za lepší. Nicméně objektivní laboratorní zhodnocení přidané hodnoty lokálního produktu stále chybí a spolupráce na podobných studiích zemědělce a dodavatele koření do České republiky od takové práce odrazuje. Hlavním důvodem je obava o ztrátu dobrého jména firmy, přestože k žádnému falšování nedochází. Získat tedy dostatečné množství vzorků s ověřeným původem z více světových oblastí může být problematické. Nicméně díky této dizertační práci byla s některými dodavateli navázána bližší spolupráce a existuje tedy velký potenciál provést rozsáhlejší studii.

Přínos této dizertační práce pro praxi lze dokumentovat na uzavření dohody o spolupráci s firmou, která obchoduje s českým česnekem, tedy s českými odrůdami česneku vypěstovanými v České republice. Na základě prezentace dosažených výsledků v rámci odborné komunity došlo ke kontaktu s touto firmou a je pravděpodobné, že se dosavadní práce bude dále rozvíjet. Pokud by se podařilo spolehlivě na základě provedených

chemických analýz odlišit pravý český česnek od česneku dováženého z jiných zemí do ČR, představovalo by to pro zmíněnou firmu výraznou konkurenční výhodu na trhu.

7 LITERATURA

- [1] REINHOLDS, Ingars, Vadims BARTKEVICS, Isabelle C.J. SILVIS, Saskia M. VAN RUTH a Susanne ESSLINGER. Analytical techniques combined with chemometrics for authentication and determination of contaminants in condiments: A review. *Journal of Food Composition and Analysis* [online]. 2015, **44**, 56-72 [cit. 2021-03-09]. ISSN 08891575. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfca.2015.05.004
- [2] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška o požadavcích na koření, jedlou sůl, dehydratované výrobky, ochucovadla, studené omáčky, dresinky a hořčici. In: Praha: AION CS, 2016, ročník 2016, 162/2016, 398/2016 Sb.
- [3] SILVIS, I.C.J., S.M. VAN RUTH, H.J. VAN DER FELS-KLERX a P.A. LUNING. Assessment of food fraud vulnerability in the spices chain: An explorative study. *Food Control*. 2017, **81**, 80-87. DOI: 10.1016/j.foodcont.2017.05.019. ISSN 09567135.
- [4] KUCHARSKA-AMBROŽEJ, Kamila a Joanna KARPINSKA. The application of spectroscopic techniques in combination with chemometrics for detection adulteration of some herbs and spices. *Microchemical Journal* [online]. 2020, **153** [cit. 2021-03-09]. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2019.104278
- [5] GALVIN-KING, Pamela, Simon A. HAUGHEY a Christopher T. ELLIOTT. The Detection of Substitution Adulteration of Paprika with Spent Paprika by the Application of Molecular Spectroscopy Tools. *Foods* [online]. 2020, **9**(7) [cit. 2021-03-09]. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods9070944
- [6] KADLEC, Pavel, Karel MELZOCH a Michal VOLDŘICH. *Co byste měli vědět o výrobě potravin?: Technologie potravin*. Ostrava: Key Publishing, 2009. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-051-4.
- [7] EDITED BY K.V. PETER. *Handbook of herbs and spices*. 2nd ed. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2001. ISBN 1855735628.
- [8] DI ANIBAL, Carolina V., Marta ODENA, Itziar RUISÁNCHEZ a M. Pilar CALLAO. Determining the adulteration of spices with Sudan I-II-II-IV dyes by UV-visible spectroscopy and multivariate classification techniques. *Talanta* [online]. 2009, **79**(3), 887-892. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2009.05.023
- [9] KONVIČKA, Oldřich. Česnek: (*Allium sativum* L.) : základy biologie a pěstování, obsahové látky a léčivé účinky. Olomouc: O. Konvička, 1998. ISBN 80-238-1928-3.
- [10] AMAGASE, Harunobu, Brenda L. PETESCH, Hiromichi MATSUURA, Shigeo KASUGA a Yoichi ITAKURA. Intake of Garlic and Its Bioactive Components. *The Journal of Nutrition* [online]. 2001, **131**(3), 955S-962S [cit. 2020-04-15]. DOI: 10.1093/jn/131.3.955S. ISSN 0022-3166.
- [11] SANTHOSHA, S.G., Prakash JAMUNA a S.N. PRABHAVATHI. Bioactive components of garlic and their physiological role in health maintenance: A review. *Food Bioscience* [online]. 2013, **3**, 59-74. DOI: 10.1016/j.fbio.2013.07.001. ISSN 22124292. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212429213000473>
- [12] LAWANDE, K.E. Onion. *Handbook of Herbs and Spices* [online]. Elsevier, 2012, 2012, s. 417-429 [cit. 2020-02-02]. DOI: 10.1533/9780857095671.417. ISBN 9780857090393. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857090393500232>

- [13] *USDA National Nutrient Database for Standard Reference*. Beltsville: United States Department of Agriculture, 2018. Dostupné z URL <https://fdc.nal.usda.gov/>.
- [14] Centrum pro databázi složení potravin: *Databáze složení potravin ČR, verze 8.20* [online]. Praha: Ústav zemědělské ekonomiky a informací, 2020. Dostupné z: <http://www.nutridatabase.cz/>
- [15] LANZOTTI, Virginia. The analysis of onion and garlic. *Journal of Chromatography A*. 2006, **1112**(1-2), 3-22. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.12.016. ISSN 00219673. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967305024064>
- [16] SANTHOSHA, S.G., Prakash JAMUNA a S.N. PRABHAVATHI. Bioactive components of garlic and their physiological role in health maintenance: A review. *Food Bioscience* [online]. 2013, **3**, 59-74 [cit. 2020-01-30]. DOI: 10.1016/j.fbio.2013.07.001. ISSN 22124292. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212429213000473>
- [17] PUTNIK, Predrag, Domagoj GABRIĆ, Shahin ROOHINEJAD, Francisco J. BARBA, Daniel GRANATO, Kumar MALLIKARJUNAN, José M. LORENZO a Danijela BURSAC KOVAČEVIĆ. An overview of organosulfur compounds from *Allium* spp: From processing and preservation to evaluation of their bioavailability, antimicrobial, and anti-inflammatory properties. *Food Chemistry*. 2019, **276**, 680-691. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2018.10.068
- [18] BORLINGHAUS, Jan, Frank ALBRECHT, Martin GRUHLKE, Ifeanyi NWACHUKWU a Alan SLUSARENKO. Allicin: Chemistry and Biological Properties. *Molecules* [online]. 2014, **19**(8), 12591-12618 [cit. 2020-04-27]. DOI: 10.3390/molecules190812591. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1420-3049/19/8/12591>
- [19] SENDL, A. *Allium sativum* and *Allium ursinum*: Part 1 Chemistry, analysis, history, botany. *Phytomedicine* [online]. 1995, **1**(4), 323-339 [cit. 2020-02-17]. DOI: 10.1016/S0944-7113(11)80011-5. ISSN 09447113. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0944711311800115>
- [20] KOVAROVIČ, Ján, Judita BYSTRICKÁ, Alena VOLLMANNOVÁ, Tomáš TÓTH a Ján BRINDZA. Biologically valuable substances in garlic (*Allium sativum* L.) – A review. *Journal of Central European Agriculture* [online]. 2019, **20**(1), 292-304 [cit. 2020-05-07]. DOI: 10.5513/JCEA01/20.1.2304. ISSN 1332-9049. Dostupné z: <https://jcea.agr.hr/en/issues/article/2304>
- [21] BLOEM, Elke, Silvia HANEKLAUS a Ewald SCHNUG. Influence of Fertilizer Practices on S-Containing Metabolites in Garlic (*Allium sativum* L.) under Field Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2010, **58**(19), 10690-10696 [cit. 2020-11-20]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf102009j
- [22] BLOCK, Eric, S. NAGANATHAN, D. PUTMAN a S.-H. ZHAO. Organosulfur chemistry of garlic and onion: Recent results. *Pure and Applied Chemistry*. 1993, **65**(4), 625-632 [cit. 2020-04-23]. DOI: 10.1351/pac199365040625. ISSN 1365-3075.
- [23] BRODNITZ, Michael H., John V. PASCALE a Linda. VAN DERSLICE. Flavor components of garlic extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 1971, **19**(2), 273-275. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf60174a007

- [24] BREU, W. *Allium cepa* L. (Onion) Part 1: Chemistry and analysis. *Phytomedicine*. 1996, **3**(3), 293-306 [cit. 2020-02-04]. DOI: 10.1016/S0944-7113(96)80069-9. ISSN 09447113. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0944711396800699>
- [25] WANG, Jing, Yanping CAO, Baoguo SUN, Chengtao WANG a Yingjie MO. Effect of ultrasound on the activity of alliinase from fresh garlic. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011, **18**(2), 534-540. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.09.008. ISSN 13504177. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417710001823>
- [26] KASAI, Takanori, Yoshinari SHIROSHITA a Sadao SAKAMURA. Γ -Glutamyl peptides of *Vigna radiata* seeds. *Phytochemistry* [online]. 1986, **25**(3), 679-682 [cit. 2020-11-20]. ISSN 00319422. Dostupné z: doi:10.1016/0031-9422(86)88023-2
- [27] MARTINS, Natália, Spyridon PETROPOULOS a Isabel C.F.R. FERREIRA. Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and post-harvest conditions: A review. *Food Chemistry* [online]. 2016, **211**, 41-50 [cit. 2020-04-23]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.029. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814616307099>
- [28] VELÍŠEK, Jan a Jana HAJŠLOVÁ. *Chemie potravin*. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009. ISBN 978-80-86659-16-9
- [29] BOHAČENKO, Ivan a Jitka PINKROVÁ. Stanovení obsahu fruktanů metodou HPLC s refraktometrickou detekcí. *Listy cukrovarnické a řepářské* [online]. 2014, **130**(1), 28-32. ISSN 1805-9708. Dostupné z: cukr-listy.cz/on_line/2014/PDF/28-32.pdf
- [30] YAGI, Haruyo, Jian TAN a Rocky S. TUAN. Polyphenols suppress hydrogen peroxide-induced oxidative stress in human bone-marrow derived mesenchymal stem cells. *Journal of Cellular Biochemistry* [online]. 2013, **114**(5), 1163-1173 [cit. 2020-11-20]. ISSN 07302312. Dostupné z: doi:10.1002/jcb.24459
- [31] NGOUNGOURE, Viviane L. Ndam, Jan SCHLUESENER, Paul F. MOUNDIPA a Hermann SCHLUESENER. Natural polyphenols binding to amyloid: A broad class of compounds to treat different human amyloid diseases. *Molecular Nutrition & Food Research* [online]. 2015, **59**(1), 8-20 [cit. 2020-11-20]. ISSN 16134125. Dostupné z: doi:10.1002/mnfr.201400290
- [32] LIU, Yanbing, Pengpu WANG, Fang CHEN, Yuan YUAN, Yuchen ZHU, Haiyang YAN a Xiaosong HU. Role of plant polyphenols in acrylamide formation and elimination. *Food Chemistry* [online]. 2015, **186**, 46-53 [cit. 2020-11-20]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2015.03.122
- [33] BREWER, M.S. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2011, **10**(4), 221-247. ISSN 15414337. Dostupné: doi:10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x
- [34] BYSTRICKÁ, J., J. MUSILOVÁ, A. VOLLMANNOVÁ, M. TIMORACKÁ a P. KAVALCOVÁ. Bioactive components of onion (*Allium cepa* L.) - a Review. *Acta Alimentaria* [online]. 2013, **42**(1), 11-22 [cit. 2020-11-20]. ISSN 0139-3006. Dostupné z: doi:10.1556/AAlim.42.2013.1.2
- [35] FRATIANNI, Florinda, Maria Neve OMBRA, Autilia COZZOLINO, Riccardo RICCARDI, Patrizia SPIGNO, Patrizio TREMONTE, Raffaele COPPOLA a Filomena NAZZARO. Phenolic constituents, antioxidant, antimicrobial and anti-proliferative activities of different endemic Italian varieties of garlic (*Allium sativum* L.). *Journal of*

- Functional Foods* [online]. 2016, **21**, 240-248 [cit. 2020-11-20]. ISSN 17564646.
Dostupné z: doi:10.1016/j.jff.2015.12.019
- [36] MARSCHNER, Horst. *Mineral nutrition of higher plants*. 2nd ed. London: Academic Press, 1995. ISBN 9780124735422.
- [37] ISIDORO, EDITH, DONALD J. COTTER, GEORGE C.J. FERNANDEZ a G. MORRIS SOUTHWARD. Color Retention in Red Chile Powder as Related to Delayed Harvest. *Journal of Food Science* [online]. 1995,60(5), 1075-1077 [cit. 2017-02-06]. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1995.tb06295.x. ISSN 0022-1147. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.1995.tb06295.x>
- [38] TANUMIHARDJO, Sherry A. Carotenoids and human health [online]. New York: Humana Press, 2013, xxiii, 331 pages [cit. 2017-03-08]. Nutrition and health (Totowa, N.J.). ISBN 16-270-3202-9
- [39] GARCÍA, M. Isabel, Mercedes LOZANO, Vicente Montero DE ESPINOSA, M. Concepción AYUSO, M. Josefa BERNALTE, M. Carmen VIDAL-ARAGÓN a M. Milagros PÉREZ. Agronomic characteristics and carotenoid content of five Bola-type paprika red pepper (*Capsicum annum* L.) cultivars. *Scientia Horticulturae* [online]. Elsevier B.V, 2007, **113**(2), 202-207 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1016/j.scienta.2007.02.003. ISSN 0304-4238.
- [40] CHEMPAKAM, B., V. A. PARTHASARATHY a T. J. ZACHARIAH. *Chemistry of spices*. 1. Cambridge, MA: CABI Pub., c2008, 455 s. ISBN 9781845934200. Dostupné z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/mzk/detail.action?docID=353168>
- [41] MAMEDOV, M. I. et al. Quality characteristics of paprika pepper varieties (*Capsicum annum* L.) under Moscow Oblast conditions. *Russian Agricultural Sciences* [online]. 2015, vol. 41, no. 5, s. 326-330. ISSN 10683674.
- [42] Chemicalland21, *Paprika Oleoresin*, Dostupné z: <http://www.chemicalland21.com/lifescience/foco/PAPRIKA%20OLEORESIN.htm>
- [43] TUNDIS, Rosa, Monica R. LOIZZO, Federica MENICHINI, Marco BONESI, Filomena CONFORTI, Damiano DE LUCA a Francesco MENICHINI. Air-dried capsicum annum var. acuminatum medium and big: Determination of bioactive constituents, antioxidant activity and carbohydrate-hydrolyzing enzymes inhibition. *Food research international* [online]. Elsevier, 2012, **45**(1), 170-176 [cit. 2017-04-23]. ISSN 0963-9969.
- [44] BOSLAND, Paul W. a E. J. VOTAVA. *Peppers: vegetable and spice capsicums*. 2nd ed. Cambridge, MA: CABI, 2012. Crop production science in horticulture, [22]. ISBN 978-184-5938-253.
- [45] ORELLANA-ESCOBEDO, L., L.E. GARCIA-AMEZQUITA, G.I. OLIVAS, J.J. ORNELAS-PAZ a D.R. SEPULVEDA. Capsaicinoids content and proximate composition of Mexican chili peppers (*Capsicum* spp.) cultivated in the State of Chihuahua: the origin, evolution, and impact of doi moi. *CyTA - Journal of Food*. 2013, **11**(2), 179-184. DOI: 10.1080/19476337.2012.716082. ISSN 1947-6337. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19476337.2012.716082>
- [46] ANAND, P. a K. BLEY. Topical capsaicin for pain management: therapeutic potential and mechanisms of action of the new high-concentration capsaicin 8% patch. *BJA: British Journal of Anaesthesia* [online]. 2011, 107(4), 490-502 [cit. 2017-03-31]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3169333>

- [47] FORSTER, Simon a Stephan ALTMAIER. Simple and Fast Quantification of Capsaicinoids in Hot Sauces Using Monolithic Silica Capillaries and LC-MS. *LC GC North America* [online]. North Olmsted: Advanstar Communications, 2013, **31**(3), 218-223 [cit. 2017-03-22]. ISSN 15275949.
- [48] AYMAN ABDEL GHAFAR, MOHAMED ABDELATY HABILA, ZEID ABDULLAH AL OTHMAN a YACINE BADJAH HADJ AHMED. Determination of Capsaicin and Dihydrocapsaicin in Capsicum Fruit Samples using High Performance Liquid Chromatography. *Molecules* [online]. 2011, **16**(10), 8919-8929 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.3390/molecules16108919. ISSN 1420-3049. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1420-3049/16/10/8919>
- [49] NIELSEN, Tom H., Helle C. SKJAERBAE a Poul KARLSEN. Carbohydrate metabolism during fruit development in sweet pepper (*Capsicum annuum*) plants. *Physiologia Plantarum*. 2006, **82**(2), 311-319. DOI: 10.1111/j.1399-3054.1991.tb00099.x. ISSN 0031-9317. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1399-3054.1991.tb00099.x>
- [50] KEREK, M., K. UGRÓCZY-NAGY, M. MIHÁLY, K. SLEZÁK a A. JEZDINSKÝ. The effect of postharvest ripening duration on spice pepper powder pigment and sugar content. *Acta Horticulturae* [online]. 2015, (1079), 619-625 [cit. 2017-02-21]. DOI: 10.17660/ActaHortic.2015.1079.84. ISSN 0567-7572. Dostupné z: http://www.actahort.org/books/1079/1079_84.htm
- [51] MONTOYA-BALLESTEROS, L. C., A. GARDEA-BEJAR, G. M. AYALA-CHAVEZ, Y. Y. MARTINEZ-NUNEZ a L. E. ROBLES-OZUNA. Capsaicinoids and color in chiltepin (*Capsicum annuum* var. *aviculare*). Processing effect on sauces and pickles. *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*. 2010, **9**(2), 197-207. ISSN 1665-2738.
- [52] PANT, P. C., M. C. JOSHI a K. N. MATHPAL. Ascorbic acid Beta-Carotene and Amino acids in *Capsicum* (*Capsicum annuum*) during fruit development in Himalayan Hills: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Defence Science Journal*. 1984, **34**(2), 205-208. DOI: 10.14429/dsj.34.6069. ISSN 0976464x. Dostupné také z: <http://publications.drdo.gov.in/ojs/index.php/dsj/article/view/6069>
- [53] MORAIS, H., P. RODRIGUES, C. RAMOS, E. FORGÁCS, T. CSERHÁTI a J. OLIVEIRA. Effect of ascorbic acid on the stability of β -carotene and capsanthin in paprika (*Capsicum annuum*) powder. *Nahrung* [online]. 2002, **46**(5), 308-310 [cit. 2017-04-11]. DOI: 10.1002/1521-3803(20020901)46:5<308::AID-FOOD308>3.0.CO;2-B. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/1521-3803\(20020901\)46:5%3C308::AID-FOOD308%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3803(20020901)46:5%3C308::AID-FOOD308%3E3.0.CO;2-B)
- [54] BELKO, Ivan. Látkové zloženie papriky, jej nutričná hodnota a význam v potrave. In: *Pôdohospodársky poradenský systém* [online]. Nitra, 2005 [cit. 2017-01-24]. Dostupné z: http://old.agroporadenstvo.sk/rv/zelenina/zlozenie_papriky.htm
- [55] YU, Lilei, Guanglei LI, Mei LI, Feifei XU, Trust BETA a Jinsong BAO. Genotypic variation in phenolic acids, vitamin E and fatty acids in whole grain rice. *Food Chemistry* [online]. Elsevier, 2016, **197**, 776-782 [cit. 2017-03-22]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.11.027. ISSN 0308-8146.
- [56] GARCÍA, M. Isabel, Mercedes LOZANO, Vicente Montero DE ESPINOSA, M. Concepción AYUSO, M. Josefá BERNALTE, M. Carmen VIDAL-ARAGÓN a M. Milagros PÉREZ. Agronomic characteristics and carotenoid content of five Bola-type paprika red pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivars. *Scientia Horticulturae* [online].

- Elsevier B. V, 2007, **113**(2), 202-207 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1016/j.scienta.2007.02.003. ISSN 0304-4238.
- [57] AHMAD, CAWOOD, IQBAL, ARIÑO, BATOOL, TARIQ, AZAM a AKHTAR. Phytochemicals in *Daucus carota* and Their Health Benefits-Review Article. *Foods*. 2019, **8**(9) [cit. 2020-11-11]. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods8090424
- [58] CUBERO-LEON, Elena, Rosa PEÑALVER a Alain MAQUET. Review on metabolomics for food authentication. *Food Research International* [online]. 2014, **60**, 95-107. ISSN 09639969. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodres.2013.11.041
- [59] JANDRIC, Zora, Anastassiya TCHAIKOVSKY, Andreas ZITEK, Tim CAUSON, Vaclav STURSA, Thomas PROHASKA a Stephan HANN. Multivariate modelling techniques applied to metabolomic, elemental and isotopic fingerprints for the verification of regional geographical origin of Austrian carrots. *Food Chemistry* [online]. 2021, **338**. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2020.127924
- [60] SHARMA, Krishan Datt, Swati KARKI, Narayan Singh THAKUR a Surekha ATTRI. Chemical composition, functional properties and processing of carrot—a review. *Journal of Food Science and Technology* [online]. 2012, **49**(1), 22-32 [cit. 2020-11-20]. ISSN 0022-1155. Dostupné z: doi:10.1007/s13197-011-0310-7
- [61] MOLYNEUX, Russell J., Stephen T. LEE, Dale R. GARDNER, Kip E. PANTER a Lynn F. JAMES. Phytochemicals: The good, the bad and the ugly? *Phytochemistry* [online]. 2007, **68**(22-24), 2973-2985 [cit. 2020-11-20]. ISSN 00319422. Dostupné z: doi:10.1016/j.phytochem.2007.09.004
- [62] AHMAD, CAWOOD, IQBAL, ARIÑO, BATOOL, TARIQ, AZAM a AKHTAR. Phytochemicals in *Daucus carota* and Their Health Benefits—Review Article. *Foods*. 2019, **8**(9). ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods8090424
- [63] SIMON, Philipp W. a Xenia Y. WOLFF. Carotenoids in typical and dark orange carrots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 1987, **35**(6), 1017-1022 [cit. 2020-11-20]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf00078a038
- [64] ROCK, Cheryl L. Carotenoids: Biology and treatment. *Pharmacology & Therapeutics* [online]. 1997, **75**(3), 185-197 [cit. 2020-11-20]. ISSN 01637258. Dostupné z: doi:10.1016/S0163-7258(97)00054-5
- [65] ZHANG, Donglin a Yasunori HAMAUZU. Phenolic compounds and their antioxidant properties in different tissues of carrots (*Daucus carota* L.). *Journal of Food Agriculture and Environment* [online]. 2004, **1**(2), 1-6 [cit. 2020-11-20].
- [66] MARSCHNER, Horst. *Mineral Nutrition of Higher Plants* [online]. Elsevier, 1995. ISBN 9780124735422. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-473542-2.X5000-7
- [67] BARKER, Allen V a D PILBEAM. *Handbook of plant nutrition*. BocaRaton, FL: CRC/Taylor, c2007. ISBN 978-082-4759-049.
- [68] CROZIER, Alan, Michael N. CLIFFORD a Hiroshi ASHIHARA, ed. *Plant Secondary Metabolites* [online]. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2006 [cit. 2020-11-10]. ISBN 9780470988558. Dostupné z: doi:10.1002/9780470988558
- [69] ATTIE-LACLAU, Patricia, Jean-Paul LACLAU, Marisa de Cassia PICCOLO, Bruna Cersózimo ARENQUE, Constance BERI, Lauriane MIETTON, Marta R. Almeida MUNIZ, Lionel JORDAN-MEILLE, MarcosSilveira BUCKERIDGE, Yann NOUVELLON, Jacques RANGER a Jean-Pierre BOUILLET. Influence of potassium

- and sodium nutrition on leaf area components in Eucalyptus grandistrees. *Plant and Soil*. 2013, vol. 371, 1-2, s. 19-35. DOI: 10.1007/s11104-013-1663-7.
- [70] POKAN, R, Jean-Paul LACLAU, Marisa de Cassia PICCOLO, Bruna Cersózimo ARENQUE, Constance BERI, Lauriane MIETTON, Marta R. Almeida MUNIZ, Lionel JORDAN-MEILLE, MarcosSilveira BUCKERIDGE, Yann NOUVELLON, Jacques RANGER a Jean-Pierre BOUILLET. Oral magnesium therapy, exerciseheartrate, exercise tolerance, and myocardialfunction in coronaryartery dinase patients. *BritishJournalofSportsMedicine*. 2006-07-06, vol. 40, issue 9, s. 773-778. DOI: 10.1136/bjism.2006.027250. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-013-1663-7>
- [71] KHAN, Mather A., Norma CASTRO-GUERRERO a David G. MENDOZA-COZATL. Moving toward a precise nutrition: preferential loading of seeds with Essentials nutrients over non-essential toxic elements. *Frontiers in Plant Science*. 2014, vol. 5, s. -. DOI: 10.3389/fpls.2014.00051.
- [72] BRUNNER, Marion, Róbert KATONA, Zsolt STEFÁNKA a Thomas PROHASKA. Determination of the geographical origin of processed spice using multielement and isotopic pattern on the example of Szegedi paprika. *European Food Research and Technology* [online]. 2010, **231**(4), 623-634 [cit. 2020-11-21]. ISSN 1438-2377. Dostupné z: doi:10.1007/s00217-010-1314-7
- [73] MALÝ, Ivan. *Pěstujeme cibuli, česnek, hrách a další cibulové a luskové zeleniny*. Praha: Grada, 2003. Česká zahrada. ISBN 8024706350.
- [74] CSISZÁR, J., E. LANTOS, I. TARI, et al. Antioxidant enzyme activities in IAllium/I species and their cultivars under water stress. *Plant, Soil and Environment* [online]. 2008, **53**(12), 517-523. DOI: 10.17221/2192-PSE. ISSN 12141178. Dostupné z: <http://www.agriculturejournals.cz/web/pse.htm?volume=53&firstPage=517&type=publis hedArticle>
- [75] HUCHETTE, O., I. ARNAULT, J. AUGER, C. BELLAMY, L. TRUEMAN, B. THOMAS, S.J. OCHATT a R. KAHANE. Genotype, nitrogen fertility and sulphur availability interact to affect flavour in garlic (*Allium sativum* L.). *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology* [online]. 2015, **82**(1), 79-88 [cit. 2020-01-19]. DOI: 10.1080/14620316.2007.11512202. ISSN 1462-0316. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14620316.2007.11512202>
- [76] DIRIBA-SHIFERAW, G., R. NIGUSSIE-DECHASSA, Woldetsadik KEBEDE, J. Sharma J. a Tabor GETACHEW. Bulb quality of Garlic (*Allium sativum* L.) as influenced by the application of inorganic fertilizers. *African Journal of Agricultural Research* [online]. 2014, **9**(8), 784-796 [cit. 2020-01-19]. DOI: 10.5897/AJAR2013.7723. ISSN 1991-637X. Dostupné z: <http://academicjournals.org/journal/AJAR/article-abstract/1D7C61043116>
- [77] SØLTOFT, Malene, John NIELSEN, Kristian HOLST LAURSEN, Søren HUSTED, Ulrich HALEKOH a Pia KNUTHSEN. Effects of Organic and Conventional Growth Systems on the Content of Flavonoids in Onions and Phenolic Acids in Carrots and Potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2010, **58**(19), 10323-10329 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf101091c

- [78] SINGH, Davinder P., Joel BELOY, Jennifer K. MCINERNEY a Li DAY. Impact of boron, calcium and genetic factors on vitamin C, carotenoids, phenolic acids, anthocyanins and antioxidant capacity of carrots (*Daucus carota*). *Food Chemistry* [online]. 2012, **132**(3), 1161-1170 [cit. 2020-11-21]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2011.11.045
- [79] AVCIOGLU, Hamza, Emel SOYKAN a Umit TARAKCI. Control of Helminth Contamination of Raw Vegetables by Washing. Vector-Borne and Zoonotic Diseases [online]. 2011, 11(2), 189-191. DOI: 10.1089/vbz.2009.0243. ISSN 1530-3667.
- [80] KADLEC, Pavel, Karel MELZUCH a Michal VOLDŘICH. *Procesy a zařízení v potravinářství a biotechnologiích*. Ostrava: Key Publishing, 2013. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-163-4.
- [81] RAMESH, M.N, W WOLF, D TEVINI a G JUNG. Influence of processing parameters on the drying of spice paprika. *Journal of Food Engineering* [online]. 2001, **49**(1), 63-72 [cit. 2017-03-01]. DOI: 10.1016/S0260-8774(00)00185-0. ISSN 02608774. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877400001850>
- [82] WANG, Jun, Xiao-Ming FANG, A.S. MUJUMDAR, et al. Effect of high-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) on drying and quality of red pepper (*Capsicum annum L.*). *Food Chemistry*[online]. 2017, **220**, 145-152 [cit. 2017-02-22]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.09.200. ISSN 03088146. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814616316004>
- [83] DAOOD, Hussein G., Jozsef KAPITANY, Peter KAPITANY a Katalin ALBRECHT. Drying temperature, endogenous antioxidants and capsaicinoids affect carotenoid stability in paprika (red pepper spice). *JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE*. 2006,**86**(14), 2450-2457. DOI: 10.1002/jsfa.2639. ISSN 0022-5142.
- [84] High Effective Automatic Food Dryers. *Alibaba.com* [online]. USA: Alibaba.com, 2010 [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: https://www.alibaba.com/product-detail/high-effective-automatic-food-freeze-dryers_1974429106.html
- [85] MÁRKUS, F., H. G. DAOOD, J. KAPITÁNY a P. A. BIACS. Change in the Carotenoid and Antioxidant Content of Spice Red Pepper (Paprika) as a Function of Ripening and Some Technological Factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 1999, **47**(1), 100-107 [cit. 2017-02-06]. DOI: 10.1021/jf980485z. ISSN 0021-8561. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf980485z>
- [86] ASNIN, L. a S. W. PARK. Isolation and Analysis of Bioactive Compounds in Capsicum Peppers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [online]. 2014, **55**(2), 254-289 [cit. 2017-02-03]. DOI: 10.1080/10408398.2011.652316. ISSN 1040-8398. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408398.2011.652316>
- [87] OSUNA-GARCIA, JORGE A. a MARISA M. WALL. PRESTORAGE MOISTURE CONTENT AFFECTS COLOR LOSS OF GROUND PAPRIKA (*Capsicum annum L.*) UNDER STORAGE. *Journal of Food Quality*[online]. 1998, **21**(3), 251-259 [cit. 2017-02-06]. DOI: 10.1111/j.1745-4557.1998.tb00520.x. ISSN 0146-9428. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-4557.1998.tb00520.x>
- [88] KONCSEK, Arnold, Laszlo KRUPPAI, Lajos HELYES, Zsuzsanna BORI a Hussein G. DAOOD. Storage Stability of Carotenoids in Paprika from Conventional, Organic and

- Frost-Damaged Spice Red Peppers as Influenced by Illumination and Antioxidant Supplementation. *Journal of Food Processing and Preservation* [online]. 2016, **40**(3), 453-462 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1111/jfpp.12623. ISSN 01458892. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jfpp.12623>
- [89] KONCSEK, A., H.G. DAOOD a L. HELYES. Kinetics of carotenoid degradation in spice paprika as affected by storage temperature and seed addition. *Acta Alimentaria* [online]. 2016, **45**(4), 459-468 [cit. 2017-02-27]. DOI: 10.1556/066.2016.45.4.1. ISSN 0139-3006. Dostupné z: <http://www.akademiai.com/doi/abs/10.1556/066.2016.45.4.1>
- [90] HAN, Cong, Yue JI, Meilin LI, Xiaolan LI, Peng JIN a Yonghua ZHENG. Influence of wounding intensity and storage temperature on quality and antioxidant activity of fresh-cut Welsh onions. *Scientia Horticulturae* [online]. 2016, **212**, 203-209 [cit. 2019-12-23]. DOI: 10.1016/j.scienta.2016.10.004. ISSN 03044238.
- [91] YOO, Kil Sun, Eun Jin LEE a Bhimanagouda S. PATIL. Changes in quercetin glucoside concentrations of onion bulbs by scales, during storage, and in sprouting leaves exposed to UV. *Postharvest Biology and Technology* [online]. 2013, **83**, 65-71 [cit. 2020-02-01]. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2013.03.016. ISSN 09255214. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521413000902>
- [92] HE, Yi, Gong-Jian FAN, Cai-E WU, Xiaohong KOU, Ting-Ting LI, Fang TIAN a Hao GONG. Influence of packaging materials on postharvest physiology and texture of garlic cloves during refrigeration storage. *Food Chemistry* [online]. 2019, **298** [cit. 2019-12-23]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125019. ISSN 03088146.
- [93] IQBAL, Qumer, Muhammad AMJAD, Muhammad Rafique ASI, Augustin ARINO, Khurram ZIAF, Aamir NAWAZ a Tanveer AHMAD. Stability of Capsaicinoids and Antioxidants in Dry Hot Peppers under Different Packaging and Storage Temperatures. *Foods*. 2015, **2015**(4), 51-64. DOI: 10.3390/foods4020051. ISSN 2304-8158.
- [94] CHETTI, Mahadev B., G. T. DEEPA, Roshny T. ANTONY, Mahadev C. KHETAGOUDAR, Dodappa S. UPPAR a Channappa M. NAVALGATTI. Influence of vacuum packaging and long term storage on quality of whole chilli (*Capsicum annum* L.). *Journal of Food Science and Technology* [online]. 2014, **51**(10), 2827-2832 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1007/s13197-012-0763-3. ISSN 0022-1155. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s13197-012-0763-3>
- [95] KAMILOGLU, Senem, Ayca Ayfer PASLI, Beraat OZCELIK, John VAN CAMP a Esra CAPANOGLU. Colour retention, anthocyanin stability and antioxidant capacity in black carrot (*Daucus carota*) jams and marmalades: Effect of processing, storage conditions and in vitro gastrointestinal digestion. *Journal of Functional Foods* [online]. 2015, **13**, 1-10 [cit. 2020-11-21]. ISSN 17564646. Dostupné z: doi:10.1016/j.jff.2014.12.021
- [96] SIMÕES, Adriano D.N., A. ALLENDE, Juan A. TUDELA, Rolf PUSCHMANN a Maria I. GIL. Optimum controlled atmospheres minimise respiration rate and quality losses while increase phenolic compounds of baby carrots. *LWT-Food Science and Technology*. 2011, **44**(1), 277-283. ISSN 00236438. Dostupné z: doi:10.1016/j.lwt.2010.06.002
- [97] IMSIC, Michael, Sonja WINKLER, Bruce TOMKINS a Rod JONES. Effect of Storage and Cooking on β -Carotene Isomers in Carrots (*Daucus carota* L. cv. 'Stefano'). *Journal*

- of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2010, **58**(8), 5109-5113 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf904279j
- [98] NEGI, Pradeep Singh a Susanta Kumar ROY. Effect of low-cost storage and packaging on quality and nutritive value of fresh and dehydrated carrots. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [online]. 2000, **15**(80), 2169-2175 [cit. 2020-11-21]. Dostupné z: doi:10.1002/1097-0010(200012)80:15<2169::AID-JSFA762>3.3.CO;2-A
- [99] LEONG, Sze Ying a Indrawati OEY. Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables. *Food Chemistry* [online]. 2012, **133**(4), 1577-1587. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.052
- [100] *Authenticity and fraud in the feed and food chain - Concepts, terms, and definitions*. CWA 17369:2019. Brussels, Belgium: CEN, European Committee for Standardization, 2019.
- [101] ROBSON, Kelsey, Moira DEAN, Simon HAUGHEY a Christopher ELLIOTT. A comprehensive review of food fraud terminologies and food fraud mitigation guides. *Food Control* [online]. 2021, **120** [cit. 2020-11-22]. ISSN 09567135. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodcont.2020.107516
- [102] HONG, Eunyong, SangYoo LEE, JaeYun JEONG, Jung Min PARK, ByungHee KIM, Kisung KWON a HyangSook CHUN. Modern analytical methods for the detection of food fraud and adulteration by food category. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [online]. 2017, **97**(12), 3877-3896 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1002/jsfa.8364. ISSN 00225142. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jsfa.8364>
- [103] ČÍŽKOVÁ, Helena, Rudolf ŠEVČÍK, Aleš RAJCHL, Jan PIVOŇKA a Michal VOLDŘICH. Trendy v autenticitě potravin a v přístupech k detekci falšování. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická [online], 2012, **106**(10), 903-910. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_903-910.pdf
- [104] SMĚLÁ, Dana. Sladká, ostrá, vcelku i mletá. *Státní zemědělská a potravinářská inspekce* [online]. Brno: SZPI, 2015 [cit. 2018-04-29]. Dostupné z: <http://www.szpi.gov.cz/clanek/sladka-ostra-vcelku-i-mleta.aspx>
- [105] DI ANIBAL, Carolina V., M. Susana RODRÍGUEZ a Liliana ALBERTENGO. Synchronous fluorescence and multivariate classification analysis as a screening tool for determining Sudan I dye in culinary spices. *Food Control* [online]. 2015, **56**, 18-23 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.03.010. ISSN 09567135. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095671351500153X>
- [106] ŠTURSA, Václav, Pavel DIVIŠ a Jaromír POŘÍZKA. Characteristics of Paprika samples of different geographical origin. *Potravinářstvo* [online]. 2018, **12**(1), - [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.5219/902. ISSN 1337-0960. Dostupné z: <http://www.potravinarstvo.com/journal1/index.php/potravinarstvo/article/view/902>
- [107] *Nářízení EP a Rady (EU) č. 1151/2012 o režimech jakosti zemědělských produktů a potravin*. In: Štrasburk, 2012, ročník 2012, číslo 1151.
- [108] BRUNNER, Marion, Róbert KATONA, Zsolt STEFÁNKA a Thomas PROHASKA. Determination of the geographical origin of processed spice using multielement and isotopic pattern on the example of Szegedi paprika. *European Food Research and Technology* [online]. 2010, **231**(4), 623-634. DOI: 10.1007/s00217-010-1314-7. ISSN 1438-2377. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00217-010-1314-7>

- [109] DOYLE, N., D. SWAIN, J. J. ROBERTS a D. COZZOLINO. The Use of Qualitative Analysis in Food Research and Technology: Considerations and Reflections from an Applied Point of View. *Food Analytical Methods* [online]. 2017, **10**(4), 964-969 [cit. 2018-01-02]. DOI: 10.1007/s12161-016-0654-8. ISSN 1936-9751. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12161-016-0654-8>
- [110] BERRUETA, Luis A., Rosa M. ALONSO-SALCES a Károly HÉBERGER. Supervised pattern recognition in food analysis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2007, **1158**(1-2), 196-214 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.05.024. ISSN 00219673. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967307008746>
- [111] LAVINE, Barry. Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry By Matthias Otto (Freiberg University of Mining and Technology). Wiley-VCH. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2000, **122**(24), 5903-5904 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1021/ja995724t. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja995724t>
- [112] NÆS, Tormod. *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification*. Chichester, UK: NIR Publications, 2004. ISBN 0952866625.
- [113] EDITED BY R.G. BRERETON. *Multivariate pattern recognition in chemometrics illustrated by case studies*. Amsterdam: New York, 1992. ISBN 9780080868363.
- [114] SMYTH, Heather a Daniel COZZOLINO. Instrumental Methods (Spectroscopy, Electronic Nose, and Tongue) As Tools To Predict Taste and Aroma in Beverages: Advantages and Limitations. *Chemical Reviews* [online]. 2013, **113**(3), 1429-1440 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1021/cr300076c. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr300076c>
- [115] ESSLINGER, S., J. RIEDL a C. FAUHL-HASSEK. Potential and limitations of non-targeted fingerprinting for authentication of food in official control. *Food Research International* [online]. 2014, **60**, 189-204 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1016/j.foodres.2013.10.015. ISSN 09639969. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996913005620>
- [116] BRO, Rasmus a Age K. SMILDE. Principal component analysis. *Anal. Methods* [online]. 2014, **6**(9), 2812-2831 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1039/C3AY41907J. ISSN 1759-9660. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3AY41907J>
- [117] POŘÍZKA, J. *Využití analytických technik a chemetrie k autentifikaci vín*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 203 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D..
- [118] ADAMS, Mike J. *Chemometrics in analytical spectroscopy*. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, c2004. ISBN 978-0854045952.
- [119] BEEBE, Kenneth R., Randy J. PELL a Mary Beth. SEASHOLTZ. *Chemometrics: a practical guide*. New York: Wiley, c1998. ISBN 978-0-471-12451-1.
- [120] BRERETON, Richard G. *Chemometrics for Pattern Recognition* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2009, s. 1-13. DOI: 10.1002/9780470746462.ch1. ISBN 9780470746462. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470746462.ch1>
- [121] MARINI, Federico. *Chemometrics in food chemistry*. Boston: Elsevier, 2013. Data handling in science and technology, v. 28. ISBN 9780444595294.

- [122] NAHEED, Zobia, Zhihui CHENG, Cuinan WU, Yanbin WEN a Haiyan DING. Total polyphenols, total flavonoids, allicin and antioxidant capacities in garlic scape cultivars during controlled atmosphere storage. *Postharvest Biology and Technology* [online]. 2017, **131**, 39-45 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2017.05.002. ISSN 09255214. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521417301503>
- [123] ČSN ISO 1871 *Obecné pokyny pro stanovení dusíku metodou podle Kjeldahla*. Druhé vydání. Švýcarsko: ISO copyright office, 2010.
- [124] DIVIŠ, Pavel, Milena VESPALCOVÁ, Jaromír POŘÍZKA, Aleš MATĚJÍČEK a Jiří KAPLAN. Elemental composition of fruits from different Black elder (*Sambucus nigra* L.) cultivars grown in the Czech Republic. *Journal of Elementology* [online]. 2012, (3/2015). ISSN 16442296. Dostupné z: doi:10.5601/jelem.2015.20.1.758
- [125] ČSN ISO 7541 *Mletá (v prášku) paprika. Stanovení celkového obsahu přírodních barviv*. 1. Praha: Český normalizační institut, 1995.
- [126] ČSN ISO 928 *Koření a kořenící látky – Stanovení celkového popela*. 2. Ženeva, Švýcarsko: ISO copyright office, 1997.
- [127] ČSN ISO 7540 *Mletá paprika (Capsicum annum L.) – Specifikace*. 1. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010.
- [128] ČSN ISO 1108 *Koření. Stanovení netěkavého éterového extraktu*. 2. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [129] JAITZ, Leonhard, Kathrin SIEGL, Reinhard EDER, Gabor RAK, Laszlo ABRANKO, Gunda KOELLENSPERGER a Stephan HANN. LC–MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage. *Food Chemistry* [online]. 2010, **122**(1), 366-372 [cit. 2020-11-23]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2010.02.053
- [130] JENKE, Dennis R. Chromatographic Method Validation: A Review of Current Practices and Procedures. III. Ruggedness, Re-Validation and System Suitability. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* [online]. 2006, **19**(12), 1873-1891 [cit. 2021-03-05]. ISSN 1082-6076. Dostupné z: doi:10.1080/10826079608014012
- [131] NOVÁKOVÁ, Lucie a Michal DOUŠA. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. Praha [i.e. Hradec Králové]: Lucie Nováková, 2013. ISBN 978-80-260-4244-0.
- [132] DETHIER, Bérénice, Morgan LALOUX, Emilien HANON, Katherine NOTT, Stephanie HEUSKIN a Jean-Paul WATHELET. Analysis of the diastereoisomers of alliin by HPLC. *Talanta* [online]. 2012, **101**, 447-452 [cit. 2021-03-05]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2012.09.058
- [133] DIVIŠ, Pavel, Zuzana JUREČKOVÁ, Milena VESPALCOVÁ, Jaromír POŘÍZKA a Lenka PUNČOCHÁŘOVÁ. Simultaneous determination of sweeteners and preservatives in beverages by HPLC-DAD-ELSD. *Potravinárstvo Slovak Journal of Food Sciences*. 2020, **14**, 881-886 [cit. 2021-03-06]. ISSN 1337-0960. Dostupné z: doi:10.5219/1339
- [134] *Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit*. 2. Washington D.C., USA: United States Environmental Protection Agency, 2016.
- [135] HONG, G. H., S. K. LEE, & W. MOON. Alliin and fructan contents in garlics, by cultivars and cultivating areas. *Journal of the Korean Society for Horticultural Science* [online]. 1997, **38**(6), 483–488.

- [136] MONTAÑO, Alfredo, Victor Manuel BEATO, Francisco MANSILLA a Francisco ORGAZ. Effect of Genetic Characteristics and Environmental Factors on Organosulfur Compounds in Garlic (*Allium sativum* L.) Grown in Andalusia, Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2011, **59**(4), 1301-1307 [cit. 2021-01-17]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf104494j
- [137] GRÉGROVÁ, A., H. ČÍŽKOVÁ, I. BULANTOVÁ, A. RAJCHL a M. VOLDŘICH. Characteristics of garlic of the Czech origin. *Czech Journal of Food Sciences* [online]. 2013, **31**(6), 581-588. ISSN 12121800. Dostupné z: doi:10.17221/539/2012-CJFS
- [138] KHAR, Anil, Kaushik BANERJEE, Manjusha R. JADHAV a K.E. LAWANDE. Evaluation of garlic ecotypes for allicin and other allyl thiosulphinates. *Food Chemistry*. 2011, 128(4), 988-996 . DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.04.004. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814611005498>
- [139] LAWSON, Larry a Bronwyn HUGHES. Characterization of the Formation of Allicin and Other Thiosulfinates from Garlic. *Planta Medica* [online]. 1992, **58**(04), 345-350 [cit. 2020-11-23]. ISSN 0032-0943. Dostupné z: doi:10.1055/s-2006-961482
- [140] PRATI, Patricia, Celina Maria HENRIQUE, Aparecida Sônia de SOUZA, Vera Sônia Nunes da SILVA a Maria Teresa Bertoldo PACHECO. Evaluation of allicin stability in processed garlic of different cultivars. *Food Science and Technology (Campinas)*. 2014, **34**(3), 623-628. ISSN 1678-457X. Dostupné z: doi:10.1590/1678-457x.6397
- [141] HATWAL, P. K., A. KAVITA, M. K. CHOUDHARY a B. SINGH. Effect of vermicompost, sulphur and micronutrients on yield and quality of garlic (*Allium sativum* L.) Var. 'G-282'. *Annals of Biology* [online]. 2015, **31**(1), 85-90. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/282712864_Effect_of_vermicompost_sulphur_and_micronutrients_on_yield_and_quality_of_garlic_Allium_sativum_L_Var_'G-282'
- [142] CHEKKI, Raja Zouari, Ahmed SNOUSSI, Imen HAMROUNI a Nabiha BOUZOUITA. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of Tunisian garlic (*Allium sativum*) essential oil and ethanol extract. *Mediterranean Journal of Chemistry* [online]. 2014, **3**(4), 947-956 [cit. 2020-11-23]. ISSN 20283997. Dostupné z: doi:10.13171/mjc.3.4.2014.09.07.11
- [143] SHANG, CAO, XU, GAN, TANG, CORKE, MAVUMENGWANA a LI. Bioactive Compounds and Biological Functions of Garlic (*Allium sativum* L.). *Foods* [online]. 2019, **8**(7) [cit. 2020-05-22]. DOI: 10.3390/foods8070246. ISSN 2304-8158. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2304-8158/8/7/246>
- [144] QIU, Zhichang, Zhenjia ZHENG, Bin ZHANG, Dongxiao SUN-WATERHOUSE a Xuguang QIAO. Formation, nutritional value, and enhancement of characteristic components in black garlic: A review for maximizing the goodness to humans. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [online]. 2020, 19(2), 801-834 [cit. 2020-05-22]. DOI: 10.1111/1541-4337.12529. ISSN 1541-4337. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1541-4337.12529>
- [145] LENKOVÁ, Marianna, Judita BYSTRICKÁ, Alena VOLLMANNOVÁ, Tomáš TÓTH a Ján KOVAROVIČ. Evaluation and comparison of the content of total polyphenols and antioxidant activity in garlic (*Allium sativum* L.). *Potravinárstvo*. 2017, **11**(1), 65-70 [cit. 2020-11-23]. ISSN 1337-0960. Dostupné z: doi:10.5219/698

- [146] KAVALCOVÁ, Petra, Judita BYSTRICKÁ, Ján TOMÁŠ, Jolana KAROVIČOVÁ a Veronika KUČTOVÁ. Evaluation and comparison of the content of total polyphenols and antioxidant activity in onion, garlic and leek. *Potravinárstvo* [online]. 2014, **8**(1), 272-276 [cit. 2020-11-23]. ISSN 1337-0960. Dostupné z: doi:10.5219/394
- [147] AL-NAGDY, Sohair A., M. O. ABDEL-RAHMAN a H. I. HEIBA. Evidence for some prostaglandins in *Allium sativum* extracts. *Phytotherapy Research* [online]. 1988, **2**(4), 196-197. ISSN 0951-418X. Dostupné z: doi:10.1002/ptr.2650020410
- [148] BONASIA, Anna, Giulia CONVERSA, Corrado LAZZIZERA, Pasqua LOIZZO, Giuseppe GAMBACORTA a Antonio ELIA. Evaluation of Garlic Landraces from Foggia Province (Puglia Region; Italy). *Foods* [online]. 2020, **9**(7) [cit. 2020-11-23]. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods9070850
- [149] CHEN, Cun, Jing CAI, Song-qing LIU, et al. Comparative study on the composition of four different varieties of garlic. *PeerJ* [online]. 2019, **7** [cit. 2020-09-16]. ISSN 2167-8359. Dostupné z: doi:10.7717/peerj.6442
- [150] SANTOS, Luiz Paulo Dornelas dos, Mário Lúcio Pereira CUNHA, Junia Maria CLEMENTE, Thaísa Fernanda OLIVEIRA, Priscila Maria DE AQUINO, Natália Silva ASSUNÇÃO a Leonardo Angelo de AQUINO. Recovery efficiencies of nitrogen, phosphorus and potassium of the garlic crop. *Journal of Plant Nutrition*. 2017, **40**(5), 624-631. ISSN 0190-4167. Dostupné z: doi:10.1080/01904167.2016.1240201
- [151] DRIVELOS, Spiros A. a Constantinos A. GEORGIOU. Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2012, **40**, 38-51 [cit. 2020-11-09]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2012.08.003
- [152] GONZÁLVEZ, A., S. ARMENTA, M.L. CERVERA a M. DE LA GUARDIA. Elemental composition of seasoning products. *Talanta* [online]. 2008, **74**(5), 1085-1095 [cit. 2021-01-19]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2007.09.039
- [153] KANG, Ok-Ju. Physicochemical Characteristics of Black Garlic after Different Thermal Processing Steps. *Preventive Nutrition and Food Science* [online]. 2016, **21**(4), 348-354 [cit. 2020-11-23]. ISSN 2287-1098. Dostupné z: doi:10.3746/pnf.2016.21.4.348
- [154] OH, Seo Young a Seok Chan KOH. Growth and Mineral Content of Southern-type Garlic Grown in Volcanic and Non-volcanic Ash Soils on Jeju Island. *Horticultural Science and Technology* [online]. 2020, [67][67](1), 56-65 [cit. 2020-11-23]. Dostupné z: doi:10.7235/HORT.20200006
- [155] ZAKI, Naima, Abdelmalek HAKMAOUI, Aaziz OUATMANE a Juan Pablo FERNANDEZ-TRUJILLO. Quality characteristics of Moroccan sweet paprika (*Capsicum annuum* L.) at different sampling times. *Food Science and Technology (Campinas)*. 2013, **33**(3), 577-585. DOI: 10.1590/S0101-20612013005000072. ISSN 1678-457x. Dostupné také z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext
- [156] MOLNÁR, Helga, Éva KÓNYA, Zsolt ZALÁN, Ildikó BATA-VIDÁCS, Rita TÖMÖSKÖZI-FARKAS, András SZÉKÁCS a Nóra ADÁNYI. Chemical characteristics of spice paprika of different origins. *Food Control* [online]. 2018, **83**, 54-60 [cit. 2018-01-26]. DOI: 10.1016/j.foodcont.2017.04.028. ISSN 09567135. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956713517302165>

- [157] LEE, Hyun-Suk, Ju-Yeon HONG, Young-Jun CHOI, Yang Suk LEE, Su-Jeong SEO a Seung-Ryeul SHIN. Characteristics in the components of the paprika by drying methods. *Korean Journal of Food Preservation* [online]. 2017, **24**(4), 497-504 [cit. 2018-01-18]. DOI: 10.11002/kjfp.2017.24.4.497. ISSN 1738-7248. Dostupné z: <http://www.ekosfop.or.kr/journal/article.php?code=53829>
- [158] CHETTI, Mahadev B., G. T. DEEPA, Roshny T. ANTONY, Mahadev C. KHETAGOUDAR, Dodappa S. UPPAR a Channappa M. NAVALGATTI. Influence of vakuum packaging and long term storage on quality of whole chilli (*Capsicum annum* L.). *Journal of Food Science and Technology* [online]. 2014, **51**(10), 2827-2832 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1007/s13197-012-0763-3. ISSN 0022-1155. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s13197-012-0763-3>
- [159] DUMAN, Ahmet Dogan. Storage of red chilipepper under hermetically sealed or vakuum conditions for preservativ of its quality and preventiv of mykotoxin occurrence. *Journal of Stored Products Research* [online]. 2010, **46**(3), 155-160 [cit. 2018-01-23]. DOI: 10.1016/j.jspr.2010.02.002. ISSN 0022474x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022474X10000275>
- [160] MINGUEZ-MOSQUERA, M. Isabel a Damaso. HORNERO-MENDEZ. Separation and quantification of the carotenoid pigments in red peppers (*Capsicum annum* L.), paprika, and oleoresin by reversed-phase HPLC. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 1993, **41**(10), 1616-1620. DOI: 10.1021/jf00034a018. ISSN 0021-8561. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf00034a018>
- [161] GIUFFRIDA, Daniele, Paola DUGO, Germana TORRE, Chiara BIGNARDI, Antonella CAVAZZA, Claudio CORRADINI a Giacomo DUGO. Characterization of 12 *Capsicum* varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. *Food Chemistry* [online]. 2013, **140**(4), 794-802 [cit. 2018-01-25]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.09.060. ISSN 03088146. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814612014641>
- [162] SHAKED, R., K. ROSENFELD a E. PRESSMAN. The effect of low night temperatures on carbohydrates metabolism in developing pollen grains of pepper in relation to their number and functioning. *Scientia Horticulturae* [online]. 2004, **102**(1), 29-36 [cit. 2018-02-02]. DOI: 10.1016/j.scienta.2003.12.007. ISSN 03044238. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304423804000251>
- [163] DEMIR, I., A. TEKIN, Z. OKMEN, G. OKCU. Seed Quality, and Fatty Acid and Sugar Contents of Pepper Seeds (*Capsicum annum* L.) in Relation to Seed Development and Drying Temperatures. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. 2008, **32**(6), 529-536 [cit. 2018-02-02]. ISSN: 1300-011X
- [164] SPERANZA, Giovanna, Roberto LO SCALZO, Carlo F. MORELLI, Marco RABUFFETTI a Giulia BIANCHI. Influence of drying techniques and growing location on the chemical composition of sweet pepper (*Capsicum annum* L., var. Senise). *Journal of Food Biochemistry* [online]. 2019, **43**(11) [cit. 2020-11-24]. ISSN 0145-8884. Dostupné z: [doi:10.1111/jfbc.13031](https://doi.org/10.1111/jfbc.13031)
- [165] MORENO, D. A., G. VÍLLORA, J. M. RUIZ, J. OLIVARES, L. LÓPEZ-LEFEBRE, J. HERNÁNDEZ a L. ROMERO. Applications in sustainable production.

- Communications in Soil Science and Plant Analysis* [online]. 2008, **31**(11-14), 2335-2343 [cit. 2021-02-01]. ISSN 0010-3624. Dostupné z: doi:10.1080/00103620009370588
- [166] JOHNSON, J.M. a F.D. CONFORTI. FRUCTOSE. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* [online]. Elsevier, 2003, 2003, s. 2748-2752 [cit. 2021-01-14]. ISBN 9780122270550. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227055-X/00529-0
- [167] FLORES, Pilar, Pilar HELLIN a Jose FENOLL. Effect of manure and mineral fertilisation on pepper nutritional quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2009, **89**(9), 1581-1586. ISSN 00225142. Dostupné z: doi:10.1002/jsfa.3627
- [168] FLORES, Pilar, Pilar HELLÍN, Alfredo LACASA, Alicia LÓPEZ a Jose FENOLL. Pepper antioxidant composition as affected by organic, low-input and soilless cultivation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [online]. 2009, **89**(13), 2267-2274 [cit. 2021-02-01]. ISSN 00225142. Dostupné z: doi:10.1002/jsfa.3719
- [169] MO, Hwang-sung, Kil-su JANG, Ji-eun HWANG, Su-gyeong JEON a Byung-Soo KIM. Horticultural and chemical quality characterization of accessions selected from four species of Capsicum. *Horticulture, Environment, and Biotechnology* [online]. 2015, **56**(1), 54-66. ISSN 2211-3452. Dostupné z: doi:10.1007/s13580-015-0078-0
- [170] KIM, Ji-Sun, Jiyun AHN, Sung-Joon LEE, BoKyung MOON, Tae-Youl HA a Suna KIM. Phytochemicals and Antioxidant Activity of Fruits and Leaves of Paprika (*Capsicum Annuum* L., var. Special) Cultivated in Korea. *Journal of Food Science* [online]. 2011, **76**(2), C193-C198 [cit. 2020-11-24]. ISSN 00221147. Dostupné z: doi:10.1111/j.1750-3841.2010.01891.x
- [171] PALACIOS-MORILLO, Ana, José Marcos JURADO, Ángela ALCÁZAR a Fernando DE PABLOS. Geographical characterization of Spanish PDO paprika by multivariate analysis of multielemental content. *Talanta* [online]. 2014, **128**, 15-22 [cit. 2020-11-24]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2014.04.025
- [172] VEENSTRA, Timothy D. Omics in Systems Biology: Current Progress and Future Outlook. *PROTEOMICS* [online]. 2021, **21**(3-4) [cit. 2021-02-18]. ISSN 1615-9853. Dostupné z: doi:10.1002/pmic.202000235
- [173] GRANATO, Daniel, Predrag PUTNIK, Danijela Bursać KOVAČEVIĆ, et al. Trends in Chemometrics: Food Authentication, Microbiology, and Effects of Processing. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [online]. 2018, **17**(3), 663-677. ISSN 15414337. Dostupné z: doi:10.1111/1541-4337.12341
- [174] BORRÀS, Eva, Joan FERRÉ, Ricard BOQUÉ, Montserrat MESTRES, Laura ACEÑA a Olga BUSTO. Data fusion methodologies for food and beverage authentication and quality assessment – A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2015, **891**, 1-14 [cit. 2020-11-23]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2015.04.042
- [175] BIANCOLILLO, Alessandra, Remo BUCCI, Antonio L. MAGRÌ, Andrea D. MAGRÌ a Federico MARINI. Data-fusion for multiplatform characterization of an italian craft beer aimed at its authentication. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2014, **820**, 23-31 [cit. 2020-11-23]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2014.02.024

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BRC	<i>British Retail Consortium</i> (nezávislý certifikační orgán zajišťující kvalitu potravin)
ANOVA	Analýza rozptylu (<i>Analysis of Variance</i>)
PCA	Analýza hlavních komponent (<i>Principal Component Analysis</i>)
USDA	Ministerstvo zemědělství USA (<i>United States Department of Agriculture</i>)
GFn/Fn	Fruktooligosacharidy/Inulooligosacharidy
UV-ViS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
ASTA	<i>American Spice Trade Association</i> (jednotka barvivosti)
FAO	Organizace pro výživu a zemědělství Spojených národů (<i>Food and Agricultural Organization</i>)
ATP/GTP	Adenosin trifosfát/Guanosin trifosfát
CEN	Evropská komise pro standardizaci (<i>Comité Européen de Normalisation</i>)
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci (<i>International Standard Organization</i>)
ČSN	Česká státní norma
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
Sr-IR-ICP-MS	Analýza poměru izotopů stroncia pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
HPLC	Vysokoučinná kapalinová chromatografie
HPLC-DAD	Detekce diodovým polem (<i>Diod Array Detector</i>)
HPLC-ELSD	Odpařovací detektor rozptylu světla (<i>Evaporative Light Scattering Detector</i>)
LC/GC	Kapalinová chromatografie/Plynová chromatografie
LC-TOF-MS	Tandemová technika kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem vybaveným <i>Time of Flight</i> detektorem
ESI	Ionizační technika pomocí elektrospreje (<i>Electrospray Ionization</i>)
RAPD-PCR	Metoda náhodně amplifikované polymorfni DNA pomocí polymerázové řetězové reakce
HRM-PCR	Metoda extrakce křivek tání DNA pomocí polymerázové řetězové reakce
ELISA	<i>Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay</i>
IR	Infračervená spektroskopie

NMR	Nukleární magnetická rezonance
FZCR	<i>Fluorophore-assisted carbohydrate electrophoresis</i>
PDO/CHOP	Chráněné označení původu (<i>Protected Designation of Origin</i>)
CA/HCA	Klastrová/hierarchická klastrová analýzy
DA	Diskriminační analýza
PLS-DA	Diskriminační analýza využívající metody regrese nejmenších čtverců
LDA	Lineární diskriminační analýza
ANN	Umělá neurální síť
SIMCA	<i>Soft Independent Modeling Class Analogy</i>
SVM	<i>Support Vector Machines</i>
QC	Vzorky sloužící pro kontrolu stability experimentu (<i>Quality Control</i>)
LOD	Limit detekce (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limit kvantifikace (<i>Limit of Quantification</i>)
RT	Retenční čas
RSD	Relativní směrodatná odchylka
CRM	Certifikovaný referenční materiál
TPC	Celkový obsah fenolických látek (<i>Total Phenolic Content</i>)
AMA	Rakouská zemědělská agentura (<i>AgrarMarkt Austria</i>)
BRE	Metoda rekurzivní extrakce píků (<i>Batch Recursive feature Extraction</i>)
MFE	Extrakce molekulárních píků (<i>Molecular Feature Extraction</i>)
FbI	Výběr skupiny podle extrahovaných iontových fragmentů (<i>Batch find by Ion feature extraction</i>)

9 PUBLIKACE A VÝSTUPY

Publikace v impaktovaných časopisech

JANDRIĆ Zora, TSCHAIKOVSKY Anastassiya, ZITEK Andreas, CAUSON Tim, ŠTURSA Václav, PROHASKA Thomas, HANN Stephan. Multivariate modelling techniques applied to metabolomic, elemental and isotopic fingerprints for the verification of regional geographical origin of Austrian carrots. *Food Chemistry*, 2020, č. 338, s. 1-10. ISSN: 0308-8146.

Publikace v recenzovaných časopisech

ŠTURSA, V.; DIVIŠ, P.; POŘÍZKA, J. Characteristics of Paprika Samples of Different Geographical origin. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 2018, roč. 12, č. 1, s. 254-261. ISSN: 1337-0960.

PUNČOCHÁŘOVÁ, L.; POŘÍZKA, J.; DIVIŠ, P.; ŠTURSA, V. Study of the influence of brewing water on selected analytes in beer. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 2019, roč. 13, č. 1, s. 507-514. ISSN: 1337-0960.

DIVIŠ, P.; SMILEK, J.; POŘÍZKA, J.; ŠTURSA, V. The Quality of Ketchups from the Czech Republic's Market in Terms of Their Physico-Chemical Properties. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 2018, roč. 12, č. 1, s. 233-240. ISSN: 1337-0960.

Publikace a abstrakty ve sborníku

VESPALCOVÁ, M.; LOŠKOVÁ, T.; JUREČKOVÁ, Z.; ŠTURSA, V.; POŘÍZKA, J.; DIVIŠ, P. *Processing of pomace from chokeberry and elderberry. 7th Meeting on Chemistry and Life* 2018. Book of abstracts. 2018. s. 71-71.

POŘÍZKA, J.; VOPELKOVÁ, D.; DIVIŠ, P.; ŠTURSA, V. Posouzení vlivu pasterizace a filtrace na obsah vybraných chemických složek piva. In *BEZPEČNOSTĚ A KONTROLA POTRAVIN*. 2018. s. 204-211. ISBN: 978-80-552-1813-7.

ŠTÁVOVÁ, E.; POŘÍZKA, J.; ŠTURSA, V.; ENEV, V.; DIVIŠ, P. Extraction of ferulic acid from wheat bran by alkaline hydrolysis. In *Proceedings of 24th International PhD Students Conference (Mendelnet 2017)*. 2017. s. 574-579. ISBN: 978-80-7509-529-9.

VOPELKOVÁ, D.; POŘÍZKA, J.; ŠTURSA, V.; DIVIŠ, P. *Influence of the pasteurization and filtration on selected chemical components of beer*. 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications. 2017.

ŠTURSA, V.; DIVIŠ, P.; JUREČKOVÁ, Z.; MATĚJÍČEK, A. Analysis of Red Currant (*Ribes Rubrum*) and Red Gooseberry (*Ribes Uva-Crispa*) Varieties by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. In *Proceedings of International PhD Students Conference (Mendelnet 2016)*. 2016. s. 669-674. ISBN: 978-80-7509-443-8.

10 ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení:	Václav ŠTURSA
Datum narození:	4. 10. 1988
Místo narození:	Brno
Státní příslušnost:	Česká republika
Adresa:	Purkyňova 100a, 61200 Brno Česká republika

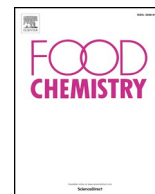
Vzdělání	
2008 – 2012	Vysoké učení technické v Brně <i>Fakulta chemická</i> Bakalářský program: Biotechnologie <ul style="list-style-type: none">Téma závěrečné práce: <i>Porovnání extrakčních metod pro prvkovou analýzu zemědělských půd</i>
2012 – 2014	Magisterský program: Potravinářská chemie a biotechnologie <ul style="list-style-type: none">Téma závěrečné práce: <i>Prvková analýza různých druhů drobného ovoce</i>
2015 – 2021	Doktorský program: Chemie a technologie potravin <ul style="list-style-type: none">Téma závěrečné práce: <i>Studium autenticity koření a kořenících přípravků</i>
02/2018 – 07/2018	Universität für Bodenkultur Wien <i>Ústav analytické chemie</i> Program Erasmus+, stáž věnovaná studiu autenticity potravin a necílené analýze
09/2012 - 02/2013	Univerzita v Lublani <i>Biotechnická fakulta</i> Program Erasmus: Potravinářská chemie a biotechnologie
2002 - 2008	Gymnázium Brno, Slovanské náměstí Živé jazyky

Pracovní zkušenosti		
10/2016 – 2021	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Doktorand Centrum materiálového výzkumu Technicko-hospodářský pracovník	Realizace laboratorní výuky v oblasti potravinářských technologií (výroba masných výrobků, výroba piva) a analýzy potravin. Konzultace závěrečných prací. Výzkumná činnost zaměřená na analýzu potravin. Spolupráce na výzkumných projektech v oblasti využití druhotných produktů potravinářských výrob.
06/2014 – nyní	Systémy jakosti s.r.o. Auditor a lektor odborných kurzů	Interně auditní činnost, tvorba technologické, jakostní a bezpečnostní dokumentace v rámci systémů HACCP a ISO 9001. Vedení odborných kurzů HACCP a provádění interních auditů.
09/2015 – 11/2016	Mäspoma spol. s r.o. Obchodní zástupce	Prodej produktů v rámci masného průmyslu (koření, střeva, pomocný materiál), zajišťování technologického poradenství a pomoci při zavádění nových produktů do výroby.
02/2013 02/2011	Heli Food Fresh, a. s. Odborná praxe	Teorie implementace nových výrobků do výroby, SMED, 5S, testování receptur. Řízení podniku, systém HACCP, normování.
09/2014 – 09/2015	VŠCHT Praha Doktorand	Komerční a vědecké zakázky v rámci spolupráce univerzity s potravinářským průmyslem.

Výuka	
Praktikum z analýzy potravin 2016/2017; 2018/2019; 2019/2020	Náslechy a asistence na výuce.
Praktikum z technologie potravin 2016/2017; 2017/2018; 2018/2019; 2019/2020; 2020/2021	Asistence a spolupráce na výuce.
Konzultace závěrečných prací 2016/2017; 2018/2019; 2019/2020	Asistence na vedení experimentální části a zpracování výsledků závěrečné práce.

11 PŘÍLOHY

V dodatku této práce jsou připojeny úvodní strany článků z impaktovaných a indexovaných časopisů autora dizertační práce.



Multivariate modelling techniques applied to metabolomic, elemental and isotopic fingerprints for the verification of regional geographical origin of Austrian carrots

Zora Jandric^{a,*}, Anastasiya Tchaikovskiy^{b,1}, Andreas Zitek^{a,b}, Tim Causon^a, Vaclav Stursa^c, Thomas Prohaska^d, Stephan Hann^{a,b}

^a Institute of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna, Muthgasse 18, 1190 Vienna, Austria

^b FFoQSI - Austrian Competence Centre for Feed and Food Quality, Safety & Innovation, Technopark 1C, 3430 Tulln, Austria

^c Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Food Chemistry and Biotechnology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

^d Chair General and Analytical Chemistry, Montanuniversität Leoben, Franz Josef - Strasse 18, 8700 Leoben, Austria

ARTICLE INFO

Keywords:

Carrots
Fingerprinting
Metabolomics
Multi-element
Origin
Strontium isotopes
Chemometric classification

ABSTRACT

An exploratory study for verifying regional geographical origin of carrots from specific production regions in Austria ("Genussregionen") was performed by combining chemical fingerprinting methods, namely $n(^{86}\text{Sr})/n(^{87}\text{Sr})$ isotope amount ratios, multi-elemental and metabolomic pattern. Chemometric classification models were built on individual and combined datasets using (data-driven) soft independent modelling of class analogies and (orthogonal) projections to latent structures-discriminant analysis to characterise and differentiate carrots grown in five regions in Austria. A predictive ability of 97% or better (depending on the classification technique) was obtained using combined Sr isotope amount ratios and multi-elemental data. The use of data fusion strategies, in particular the mid-level option (fusion of selected variables from the different analytical platforms), allowed highly efficient (99–100%, except soft independent modelling of class analogy with 97%) and correct classification of carrot samples.

1. Introduction

Increasing consumer interest in high quality food products with reliable geographical origins has emerged due to globalization of food supply chains as well as the variety and improved availability of products from other countries. Moreover, increasingly regionalized labels of origin are used to highlight specific production regions and also to strengthen the regional economy. Consumers rely that information provided on product labels is genuine. However, mislabelling and adulteration of food products are still two major worldwide problems (Camin et al., 2017). Fraudulent labelling of agricultural and food products with respect to geographical origin is detrimental to consumers and legitimate producers (Hiraoka, Morita, Izawa, Aoyama, Shin, & Nakano, 2016). Thus, verifying the authenticity and origin of foodstuffs is important for the integrity of the food supply chain and everyone involved.

In Europe, origin is one of the main authenticity issues concerning food. Therefore, the European Union has established legislation to

protect the reputation of the regional food and to promote good practices in rural and agricultural areas using labels such as PDO (Protected Designation of Origin), PGI (Protected Geographical Indication), TSG (Traditional Specialties Guaranteed), or optional quality terms (OQT) such as "mountain product" and "product of island farming" (European Commission, 1992; European Commission, 2012). In Austria, gourmet regions ("Genussregionen") were introduced by the Austrian Federal Ministry of Sustainability and Tourism (BMNT) and AgrarMarkt Austria marketing agency (AMA) with the aim to support local producers and promote Austrian traditional food. This project is also supported by the EU in the framework of agriculture and rural development. The gourmet regions label guarantees a traceable origin, absolute safety and high quality of food across Austria. Most domestic agricultural products in Austria (labelled as "Genussregionen") are often more expensive than imported, possibly because of higher production and/or labour costs, administrative burdens, Austria's strict environmental legislation (BMLFUW, 2015), high confidence in the quality and safety of these products or specific culinary or organoleptic

* Corresponding author.

E-mail address: zora.jandric@boku.ac.at (Z. Jandric).

¹ Present address: University of Vienna, Institute of Analytical Chemistry, Währingerstraße 38, 1090 Vienna, Austria.

CHARACTERISTICS OF PAPRIKA SAMPLES OF DIFFERENT GEOGRAPHICAL ORIGIN

Václav Štursa, Pavel Diviš, Jaromír Pořízka

ABSTRACT

This study investigated 11 different kinds of ground paprika of different geographical origin and tried to find some correlations between their measured chemical composition and country of origin. The parameters examined in ground paprika were as follows: sample moisture, total content of ash, total content of lipids, total content of nitrogen, content of saccharides (glucose, fructose, sucrose), elemental analysis (selected elements were Ca, K, Mg, Na, Cu, Fe, P a Zn), ASTA color value and pH value of water extract. Average content of moisture in paprika was 10.7 ± 1.7 %. Average content of ash in the paprika samples was 5.8 ± 0.6 . Average total lipid content in paprika was 10.6 ± 3.3 %. Total content of nitrogen in paprika was 1.93 ± 0.17 % in average. Content of fructose ($316 \pm 92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), glucose ($215 \pm 119 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) and sucrose ($92 \pm 41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) in ground paprika was measured by HPLC-ELSD. Elemental analysis has been performed by ICP-OES. Average content of individual elements was: Ca $27 \pm 7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, K $198 \pm 23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Mg $23 \pm 4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Na $20 \pm 4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Cu $0.155 \pm 0.015 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe $1.2 \pm 0.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, P $33 \pm 6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and Zn $0.17 \pm 0.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Average ASTA color value of paprika samples was 119 ± 31 ASTA. The pH value of paprika water extract was 5.13 ± 0.12 in average. Obtained data were statistically processed with Analysis of Variance (ANOVA) on $p < 0.05$ and with Principal Component Analysis (PCA). Statistical analysis of the data confirmed, that samples from more distant regions (Hungary, Spain, Turkey, Bulgaria) can be differentiated according to their different chemical composition, while samples from similar regions (Hungary, Slovakia, Romania) is more difficult to differentiate.

Keywords: paprika; *Capsicum annuum*; chemical analysis; geographical origin; PCA.

INTRODUCTION

Paprika as a spice are considered dried and ground fruits of certain plant varieties of *Capsicum annuum* var. *longum* L. Paprika *Capsicum* comes originally from Central America. It got to Europe thanks to Spanish travelers and was one of the first crops brought from America to Europe (Peter et al., 2012). Today growing of paprika is spread all over the world. Paprika fruits after the harvest undergo some technological treatments which lead to spice product in kitchen used as a sweet paprika. Paprika is in cuisine mostly used for giving to meals taste and color (Klimešová et al., 2015).

Paprika is a good source of many sensory and nutritionally significant compounds, such as compounds forming color pigment (capsanthin, capsorubin, cryptoxanthin, zeaxanthin etc.) (Peter et al., 2012), flavor, pungent taste (capsaicin, dihydrocapsaicin) (Popelka et al., 2017), antioxidant properties (ascorbic acid, tocopherol, polyphenols) (Škrovánková et al., 2017) and saccharides (Márkus et al., 1999). Content of these different compounds in paprika depends mostly on

geographical factors, such as geographical position, sea level, annual sum of rainfall, temperature during vegetation period, annual amount of sunlight and also composition of the soil (Marschner, 1995). Other factors influencing chemical composition of paprika can be maturity of the fruits (Peter et al., 2012), time of harvest (Isidoro et al., 1995) or ripening of the fruits after the harvest (Kerek et al., 2015).

Chemical composition of ground paprika relates also to quality parameters of paprika. Quality of ground paprika, as a trade commodity, is judged also by ASTA value (from shortcut American Spice Trade Association). ASTA value is a number expressing amount of carotenoid colorants in acetone extract (Isidoro et al., 1995). Content of carotenoids is important parameter which relates to quality and provenience of paprika. Other quality determining parameters are unit weight, paprika's moisture, content of ash or content of lipids. European paprika of highest quality comes from Hungary and Spain and some of them have Protected Designation of Origin (PDO) mark. Nevertheless, the market offer also ground paprika which doesn't reach the quality of the protected one. That is

THE QUALITY OF KETCHUPS FROM THE CZECH REPUBLIC'S MARKET IN TERMS OF THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

Pavel Diviš, Jiří Smilek, Jaromír Pořízka, Václav Štursa

ABSTRACT

Ketchup is a tomato-based condiment with a tang contributed by vinegar, sugar, salt and spices. Physical and chemical quality requirements for ketchup are regulated in the Czech Republic by Decree No. 157/2003 as amended. The main monitored parameters determining the quality of ketchups are total tomato content, total soluble solids, total organic acids and total salt content. In this work the following parameters were monitored in a total of eight ketchups from the commercial markets in the Czech Republic: pH, total solids, total soluble solids, citric acid content, acetic acid content, lycopene content, fructose, glucose and sucrose content and content of Ca, K, Mg and Na. In addition to chemical analyses, rheological measurements were performed and dynamic viscosity and yield stress were determined. The results obtained were statistically processed and the hypothesis i) whether the sales price of ketchups is related to the quality of ketchups expressed in chemical composition and ii) whether the chemical composition affects the rheological properties of ketchups has been verified. The Pearson correlation matrix showed very good correlation between the total solids and tomato content in the ketchup ($R = 0.8464$) as well as between the total soluble solids and tomato content in the ketchup ($R = 0.8583$). Another significant correlation was found between total soluble solids and total saccharides content in ketchup ($R = 0.7309$) as well as between potassium content and tomato content in the ketchup ($R = 0.8864$). The chemical composition of ketchups did not significantly affect the dynamic viscosity of ketchups, however strong correlation between tomato content in ketchup and between yield stresses was found ($R = 0.8436$). No correlation was found between the ketchup price and chemical composition of ketchup, however cheaper ketchups contained more salt.

Keywords: tomatoes; ketchup; PCA; chemical analysis; rheology

INTRODUCTION

Vegetables are an essential part of rational human nutrition. The world's most cultivated vegetables include tomatoes that are consumed mainly fresh, but they are also used for production of tomato juice or puree, which is the main raw material for the production of ketchup (**Burton-Freeman and Reimers, 2011**). Ketchup is one of the most common flavouring agents. In addition to essential nutrients, saccharides and fibre it contains significant amounts of vitamin C, lycopene and other nutritionally important substances (**Canene-Adams et al., 2005**).

Ketchup means roughly two to four times thickened tomato puree. The taste of ketchup is adjusted with salt, vinegar, sweetener and spice extracts. The stabilization of the resulting product requires the stabilizers (most often modified starches in an amount of about 2 - 5%) to prevent the distribution of the solid and liquid content and simultaneously to modify the consistency of the ketchup, which is to be smooth and glossy (**Hayes et al., 1998**). Physical and chemical quality requirements for ketchup

are regulated in the Czech Republic by Decree No. 157/2003 as amended. This decree states that in ketchups containing at least 12% total soluble solids, determined by refractometry, the refractometric total solid content of tomato raw material must be at least 7%. For ketchups marked as Prima, Extra or Special with refractometric total solid content at least 30%, shall be at least 10% of refractometric solids introduced with tomato raw material. Other ketchup parameters to be followed are the maximum amount of salt (up to 3%) and maximum amount of total acid (2.2% expressed as acetic acid). Rheological properties of ketchups are not regulated by decree or law, however food rheology is important in quality control during food manufacture and processing. Rheological properties of ketchups helps producers to determine ingredient functionality in product development, to predict product performance and product acceptance by consumers or to test the shelf life of product (**Norton et al., 2011**).

Study of the influence of brewing water on selected analytes in beer

Lenka Punčochářová, Jaromír Pořízka, Pavel Diviš, Václav Štursa

ABSTRACT

Brewing water is one of the basic raw materials for beer production and knowledge of its composition and pH is essential for the proper conduct of the entire brewing process. In this study, it was observed how the composition of water influences OG values, content of B vitamins, organic acids and iso- α -acids. For brewing, synthetic water was prepared by adding chemicals to deionized water. Models of hard (pH 8.47 \pm 0.08) and soft (pH 7.68 \pm 0.23) synthetic water were used for brewing pale bottom-fermented lager beers. Samples of wort, hopped wort, young beer and beer were collected during beer production. HPLC-DAD was used for B vitamins and iso- α -bitter acids quantification. Determination of organic acids was done by ion chromatography with conductivity detector. Obtained data were statistically processed with ANOVA (Analysis of Variance) and interval of confidence was set to 95%. According to the statistical analysis, water composition affects analytes content during beer production and in the final product. Hard water seemed to be a better extraction buffer and its composition (pH) positively affected some processes during brewing technology. One of them was obtaining higher OG values compared to soft water. The beer made from hard water also contained more B vitamins. Composition of brewing water had no influence neither on concentration of organic acids nor on iso- α -acids in conditions of homebrewing.

Keywords: brewing water; homebrewing; B vitamins; organic acids; iso- α -acids

INTRODUCTION

Beer is composed of about 94% of water, so water becomes an essential, but often neglected ingredient in beer production (Comrie, 1967). Water has a significant effect on the chemical and sensory characteristics of beer. Therefore, knowledge of brewing water composition (liquor) is important for breweries.

However, the water must accomplish certain parameters to be used in brewing. The liquor requirements may be grouped as „aesthetic“ (colour, turbidity, odour and taste), microbiological standards (particularly the absence of pathogens), the levels of organic and inorganic materials that are in solution and the presence of radioactive materials (Briggs et al., 2004).

Discussions of brewing water composition often involve the total hardness. The total hardness is defined as the sum of all alkaline-earth ions (calcium, magnesium, strontium and barium ions) (Kadlec, 2002; Eblinger, 2009). It is divided in carbonate and non-carbonate hardness. Common counter ions for non-carbonate (permanent) hardness are sulfate, nitrate and chloride and these remains in solution when the water is boiled (Briggs et al., 2004; Eblinger, 2009). Carbonate or temporary hardness is caused chiefly by calcium and magnesium bicarbonates and is so-called because if the water is boiled the bicarbonate is converted to the carbonate, which

precipitates leaving the clarified water “softened” (Kadlec, 2002; Briggs et al., 2004). Soft water contains low concentrations of dissolved salts, particularly salts of calcium and salts of magnesium. Hard water contains high concentrations of salts, usually mainly calcium bicarbonate or calcium sulphate. The distinction is important if the liquor is to be used for mashing or, even more, for sparging (Briggs et al., 2004). Calcium and magnesium salts are predominant elements in water (Kadlec, 2002).

Other important parameters, which correlate with water hardness are pH and ionic strength (Basařová et al., 2010). Apart from the legal requirements, additional quality criteria for brewing water need to be complied with, since water ions influence the pH value of mash, wort and beer, and thus enzymatic and non-enzymatic reactions. Consequently, these have a considerable influence on the acidity. Hydrogen carbonate ions count as acid destroying since they lead to an increase in the pH value. Calcium and magnesium ions are acidity supporting and lead to a pH decrease of the mash (Eblinger, 2009).

The dissolved salts are present in water at low concentrations, but significantly affect the sensory qualities of beer, enzymatic activity during mashing and regulate processes during boiling, cooling and fermentation of the wort (Comrie, 1967). For example, calcium ions serve several important functions in brewing. They stabilize the enzyme α -amylase (approximately