GVOŽĐE I NJEGOVA INOVATIVNA JEDINJENJA U FORTIFIKACIJI BEZALHOHOLNIH PIĆA

Zagorka Blazevska[1*]

[1]*Vita Nova-ZA d.o.o. ,Nikole Tesle 14/22,1000 Skopje, Makedonija*
zblazevska@vitanova.com.mk

Sažetak

Gvožđe i jedinjenja gvožđa nalaze se u hrani biljnog i životinskog porekla. Meso i mesni proizvodi, ovasne i psenicne klice sadrže najvecu koncentraciju gvožđa. Spanac, hleb, semenke, braon pirinac, jaja, i neka vrsta mesa imaju srednji sadržaj gvožđa, a mleko, salate, povrce i beli prinac imaju nizak sadržaj gvožđa. Koncetracija gvožđa u hrani nije u toj meri važna kao sto je njegova bioraspoloživost. Kao oligoelementat u organizmu ima veoma vaznu ulogu, a takođe je deo mnogih katalitičkih rekacija.
Za razliku od ostalih mineral i oligoelemenata, suplemetacija gvožđa razmotrava se u cilju prevencije deficitarnoti, a nakon toga i tretman iste.
Deficitarnost gvođa je jedna od najčešče zatupljenhi mikronutrientnih deficitarnosti. Po statistici dobivenoj iz WHO oko 30 procenata svetske populacije pati od deficitarnosti gvođa u obliku anemije (12).
U toku 1980-tih do 1990-tih godina povecava se interes obogaćivanja bezalkoholnih pića sa mineralima gvođa, pa sve vise istrazivanja sa ovim mineralom i njegovim solima ide u cilju pronalazenja inovativnih jedinjenja koje bi dali zadovoljavajuce rezultate.

Ključne riječi: gvožđe, oligoelemenat, anemija, obogacivanje.

Uvod

Glavni cilj ove studije je uporediti uticaj razlicitih jedinjenja gvožđa i njihovu stabilnost i senzorne karakteristike u bezalkoholnih pića. Tacnije ova studije je odrađena da bi smo ispitali nova inovativna jedinjenja gvožđa koje bi bile dobre rastvoljivosti i odlicne senzorno neutralim ukusom, a koji bi se koristile u obogacivanju hrane u budućnosti.

U EU direktivi 2006/1925/EC jasno je definisana suplementacija minerala u hrani, posebno u Anex II gde su navededene dozvoljene minimum i maksimum doziranje soli gvožđa. Minerali navedeni u direktivi 2002/46/EC mogu biti korišćeni za obogacivanje food suplemente, a preporucene dnevne doze (RDA) minerala i vitamina navedene su direktivi 2008/100/EC. Najmanje 15 procenata RDA je potrebno biti u 100 ml ili 100 g gotovog proizvoda ukoliko zelimo da deklarisemo navedeni procenat određenog minerala ili vitamina, u ovom slucaju RDA za gvožđe iznosi 14 mg/dan (6).
Sva testiranja su odrađena u saradnji sa Institutom tehnologije napitka koji je deo Univerziteta primenjenje nauke u Oswestfalen-Lippe, Nemacka. Koristili smo sirovine - jedinjenja gvožđa proizvedenim u kompaniji “Dr.Paul Lohmann”- Nemacka.

Fiziološki faktori

Bioraspoložljivost i dnevne potrebe

Prilikom dodavanja gvožđa u prehrambenim proizvodima ili suplementima potrebno je imati u predvid ne samo absolutni sadržaj gvožđa, vec i njegovu bioraspoložljivost(11,9), i ovaj parametar je predmet varijacije koji zavisi od tipa veze kao i sadržaja inhibitora i aktivatora absorpcije gvožđa. Bioraspoložljivost takođe zavisi od oksidativnog statusa gvožđa. ćelije duodenalne mukoze mogu da absorbuju hem gvožđa i jedinjenja gvožđe (II). Joni gvožđa (III) su absorbovani nakon redukcije u gvožđe (II) pod uticajem ferireduktaze koja se nalazi na provršini mukoznih ćelija. Ovaj proces zavisi od prisustva vitamina C, ferireduktaze koja je kofaktor i rastvorljivog gvožđe (III) monomernog jedinjenja.
U zavisnosti od starosti ljudski organizam ima različite potrebe gvožđa. Nemačke, Austriske i Švajcarske nutricionisticke organizacije (DGE, OGE, SVE) imaju propisane RDA vrednosti gvožđa koje mogu sluziti kao parameter plilikom fotifikacije hrane u zavisnosti od specificne target grupe.(tabela 1). (7,8)

Uzrast	Fe in mg/dan
Od rođenja do 4 meseci starosti	0,5
Od 4 meseci do 12 meseci	8
Deca od 1 do 7 godina	8
Deca od 7 do 10 godina	10
Deca od 10 do 19 godina	12 (m) 15 (ž)
Odrasle osobe od 19 do 51 godina	12 (m) 15 (ž)
Odrasle osobe iynad 51 godina	10
U toku trudnoće	30
U toku dojenja	20

Tabela 1. Referentne vrednosti za denvni unos gvožđa po Centralno Evropskom Nutritivnom Društvo

Ljudski organizam sadrži oko 2g gvožđa kod žena i 5g gvožđa kod muškaraca. Oko dve-trećine gvožđa koji se nalazi u organizam vezuje se za hemoglobinom, a četvrtina od zalihe gvožđa pripada kompleksima kao sto je feritin i hemosiderin. Ostatak količine gvožđa pripada enzimima koje sadrze gvožđe. Ljudski organizam gubi oko jedan miligram gvožđa denvno, ili oko 2 mg kod žena. Dnevni unos gvođa treba biti oko 10-20 mg-dnevno jer telo može da absorbira oko 3-15 procenata od ukupno unesenog gvožđa.(4).

Poznati i novi oblici jedinjenja gvođa

Šest različitih jedenjenja gvođa bile su predmet ispitivanja ove studije. Jedinjenja sa bivalentnnim jonom gvođa pokazale su odlicnu bioraspoložljivost i hidrosolubilne osobine. To su:

- Gvožđe (II) sulfat
- Gvožđe (II) gluconate
- Gvožđe (II) bisglicinat

Gvožđe (III) jedinjenja su manje hidrosolubilne i imaju manju bioraspoloživost. Prednost ovih gvožđe (III) jedinjena je njihov reducirani senzorni uticaj na finalniproizvod u poređenju sa gvožđe (II) jedinjeja. Korišćeni gvožđe (III) jedinjeja su bile hemisko modifikavane forme kako bi se postigao viši nivo hidrosolubilnosti. To su:

- Gvožđe (III)pyrophospahte, rastvorljiv
- Natrium-gvožđe (III)ETDA
- Natrium-gvožđe (III) pyrophosphate

Glavno pitanje ove studije je bilo dali je moguće kominovati hidrosolubilnost gvožđe (II) jedinjeja sa odličnim senzornim osobinama gvožđe (III)jedinjeja i odrediti te razlike.

Metode i materijali

U ovim ispitivanjima korišćena su dva različita tipa bezalkoholnih pića – nectar ribizle (đus, voda i šećer) (BCN) i nectar na bazi vodenog napitka (NWD) sa ukusom maline-kalinka.
Nectar ribizle je piće koje ima veoma nisku pH vrednost – sadrži oksidativne komponente, ima intenzivni ukus i jako obojenje. Nektar na bazi vode je bezbojni i slabo aromatizovani napitak. Ovo nam omogucilo da radimo ispitivanja u dve razlicite sredine.

Izrada uzoraka

Jedinjenja gvožđa su bile rastvorena u nektaru ribizle, a zatim napunjenja u staklenim bezbojnim bočicama u kolicini od 330 ml, koje su nakon toga pasterizovanana 9P (temperature 80oC,z-10oC). Nektar na bazi vode sadržao je vodu, ukus maline, ukus kalinke, invertovani šećer i citričnu kiselinu. Kolicina soka je bila ista 330 ml napunjena u staklenim bočicama, koje su pasterizovane na isti nacin kao i nectar ribizle.

100 ml od svakog soka sadrži 15 procenata RDA, koncetraciju od 2.1 mg Fe-100 ml (6). Oba napitka su cuvane na tri različite uslove:

1. Dnevna svetlina na temperaturi od 20 oC
2. U tamno na temperaturi od 20 oC
3. U tamno na temperature od 40oC.

Uzeti su 4 uzorci i nakon ovog perioda čuvanja od 34 dana iste su analizovane.

Analize

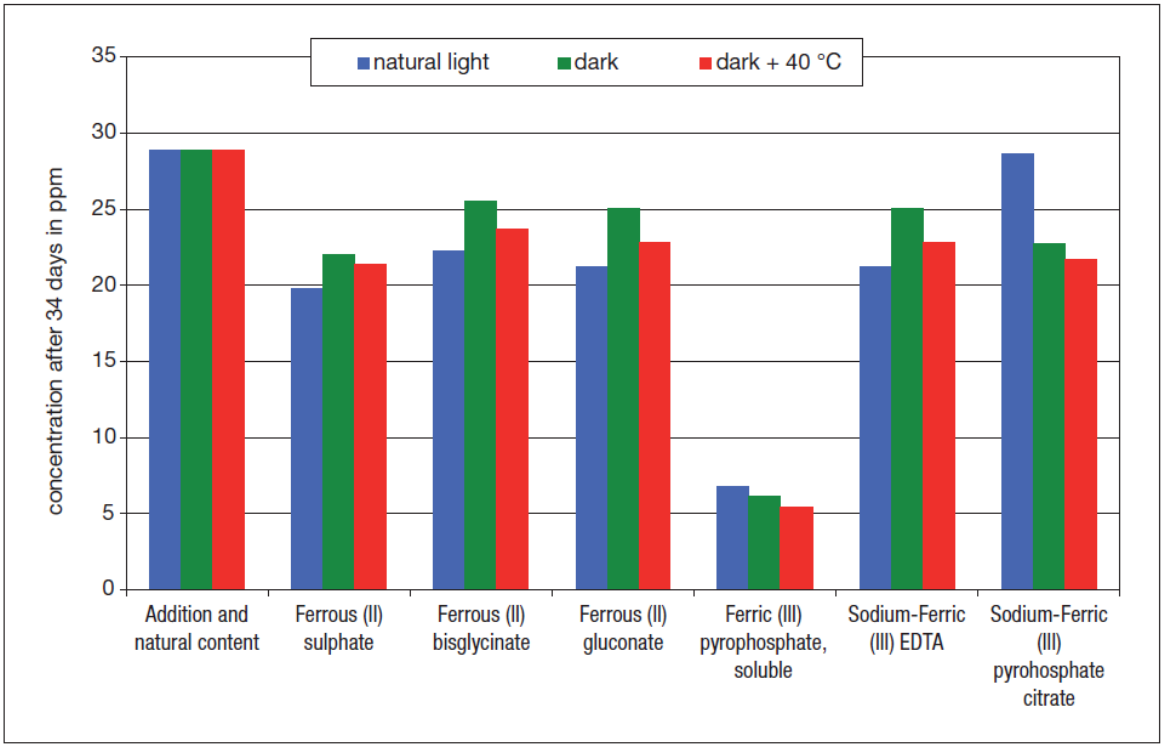
Uzorci su filtrovani preko 0.2 mcg membrane da bi se odvojili nerastvoljivi delovi gvožđa i da bi odredili rastvoljivost u uzorku. Za određivanje sadržaja gvožđa u filtrate korisćena je atomska apsorpciona spekrometrija (AAS).

Boja je određena preko UV-VIS spektrometara preko transmisije merenja u CIELAB color space (DIN 6174) koristeći D65 standardni iluminat. Vrednosti dobiveni od boje indeksa mereni su preko predefinisanih intervala u toku cuvanja uzoraka, a izražene razlike i promene odrađene su sa Euclidian gap u L-a-b vrednosti (sigma E) po DIN 5033-1(3).

REZULTATI

Rastvorljiivost i stabilnost jedinjenja gvožđa

Rastvorljivosti i stabilnosti sastojaka u bezalkoholnim napitcima su najteži održlive parametere . Za ove dve osobine testirani su šest jedinjenja gvožđa u dva uzorka pića nakon dodavanja 15% RDA sa gvožđem (21mg/l). Korišćeni BCN prirodno vec sadrži 7,9 ppm Fe i ovaj sadržaj je preracunat za dalje.
Niti jedno jedinjenje gvožđa nije pokazalo velike devijacije od inicijalne vrednosti NWD, već deviijacije koje nisu od znacaja (podatci nisu prikazani). BCN (sl.1) jos uvek je sadržala prosečni iznos od 21mg/l Fe, nakon čuvanja u nectar ribizla, vrednost koja je dovoljna da se naznači na etiketi proizvoda. Rastvorljivo gvozđe (III) phyrophosphate pokazuje samo 6ppm Fe u rastvoru nakon perioda čuvanja od 34 dana, jedinjenje precipitira formirajući nerastvorljive komplekse sa sastojcima biljnog porekla.

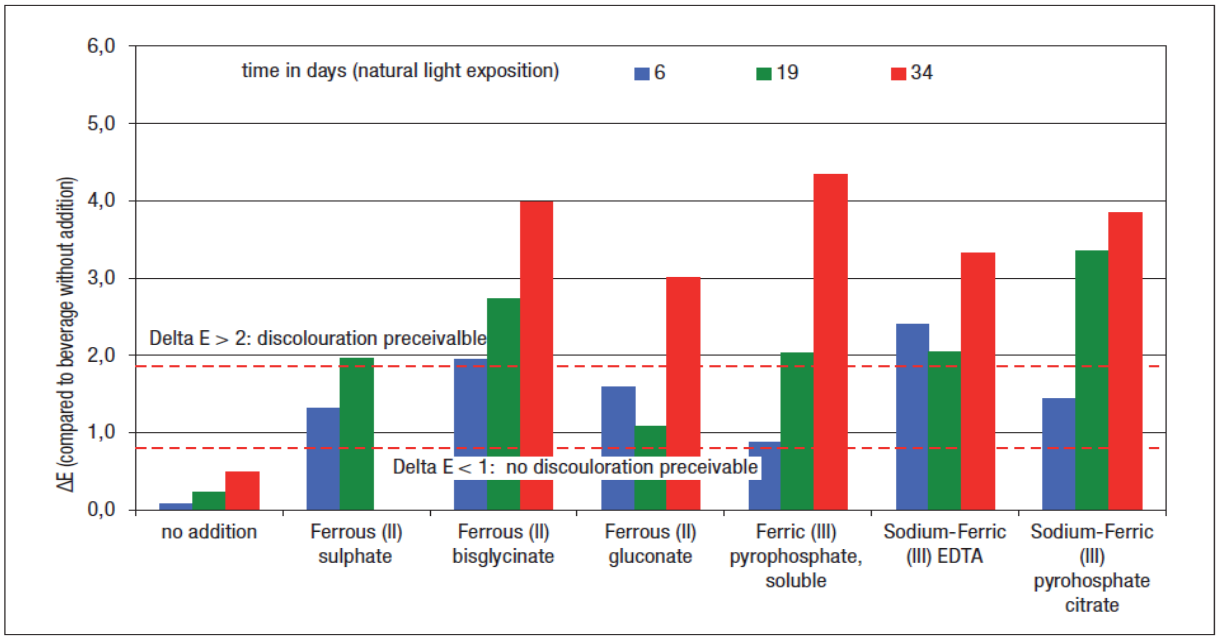


sl.1 Upoređenje concentracije gvožđa u rastvoru (nakon filtracije) kod nektara ribizle nakon 34 dana

Boja

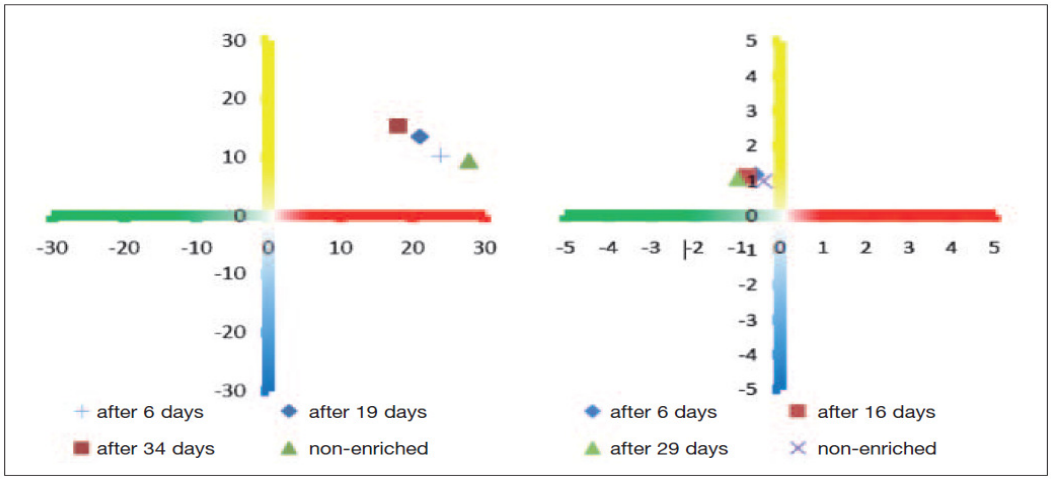
Odrađena merenja kod nektara na vodenoj bazi (NWD) gde boja je ekstremno svetla (sigma E < 2 čuvana na tamno) ili neuočljiva diskoloracija (sigmaE < 1čuvana na prirodnoj svetlini), osim za gvožđe (II) bisglycinate (nisu prikazani podatci).

BCN prirodno sadrži antocijan boje, koje mogu biti oksidisani ili da formiraju nerastvorljive komplekse sa jedinjenjima gvožđa.
Sl.2 pokazuje diksoloracija nektara ribizle u poređenju sa istog nektara bez dodatkom jedinjenja gvožđa na pocetku skladistenja u tamnoom. U poređenju sa rezultatima merenja u prirodnom svetlom ambijentu (rezultati nisu prikazani) potvrđeno je da ubrzano dekolorisanje je nezavisno od svetlosti, ocigledno kao rezultat u promeni antocijana. Kvalitet diskoloracije podrzava ovu tvrdnju.



sl.2 Diskoloracija uzorcima (nectar ribizle) uporedjenju sa nektarom bez dodatim gvođem u 34 dana cuvanja na T=20oC.

Primer tipicne dekoloracije nektara ribizle obogacenog sa gvožđe (II) sulphate (pri povecanoj temperaturi cuvanja) moze se videti na slici 3. Smanjeni intenzitet crvene i plave odgovara nalazima ostalih pica bogatih polifenolima kao sto su crvene vocne napitke, likere i crveno vino.[3].

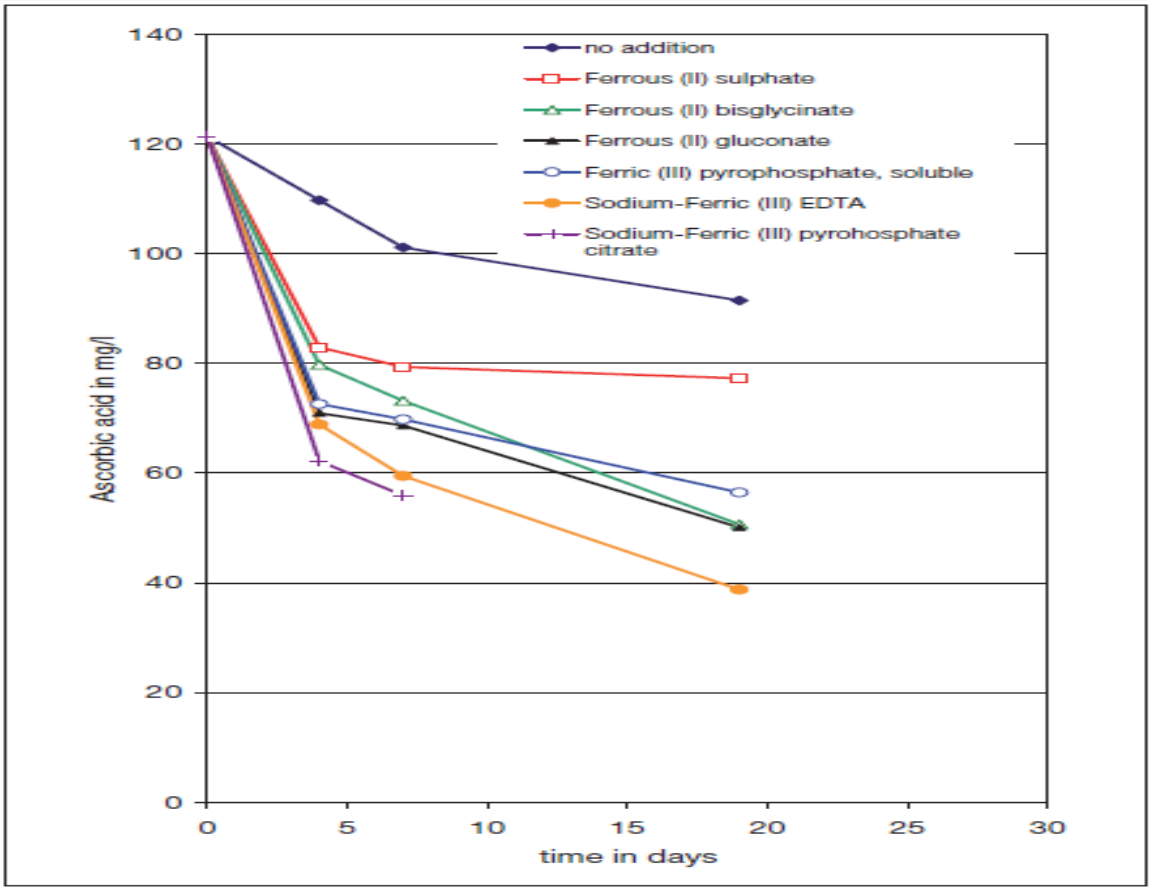


Sl.3 Levi grafik prikazuje intenzitet boja upoređenju sa ne-obogacenim napitcima (a i b) kod nektara ribizle, a desni grafik prikazuje nectar na bazi vode obogacen gvožđe (II) sulphate cuvan na tamno mesto na t=40oC

Ukoliko rezimiramo, bilo je samo neznatne promene boje u toku perioda cuvanja od 34 dana na 20^0C.
Znacajne promene boje (diskoloracije) detektovane su pri povecanoj temperature (40^0C) i dodavanjem gvožđa pri cemu diskoloracija je dovoljna da uzrokuje nestanak boje vidljiv na Delta E>5 (podatci nisu prikazani).
Nije bilo znacajne razlike izmedju jedinjenja gvožđa u ovom nalazu.

Askorbinska kiselina i stabilnost

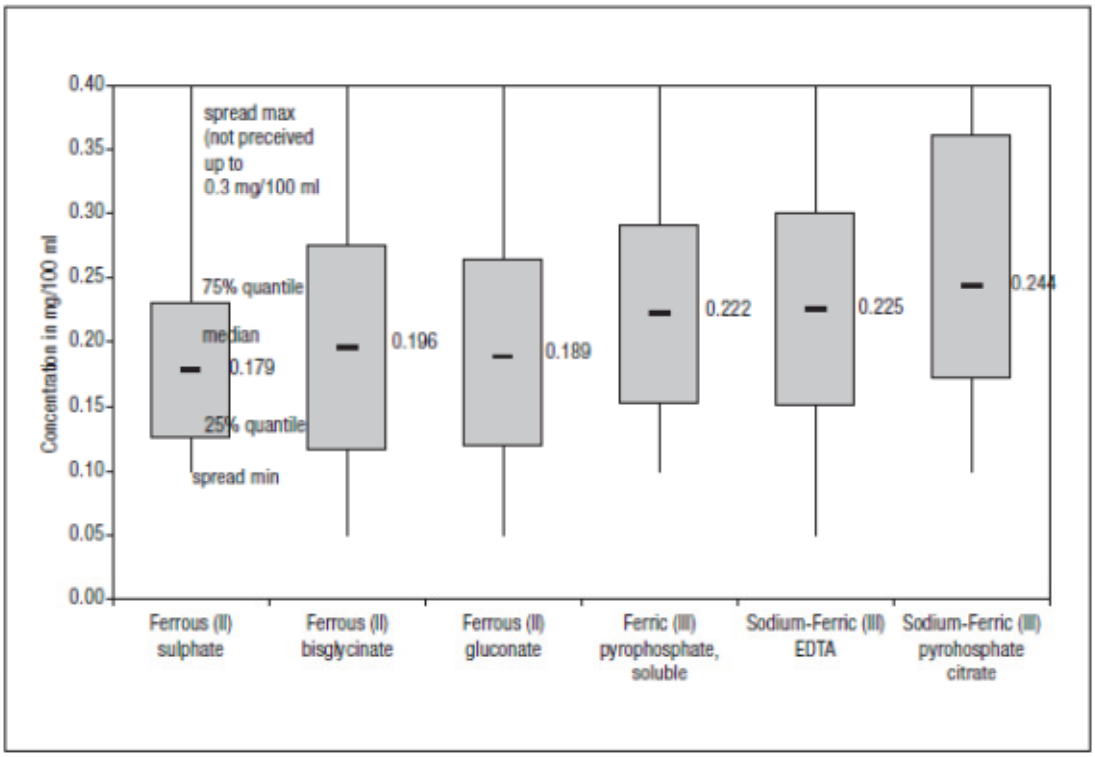
Jedinjenja gvožđa mgu da reaguju sa askorbinskoom kiselinom, pri cemu gvožđe (III) jon se redukuje u gvožđe (II) jon. Koncentracije L-askorbinske kiseline smanjuje se od 120mg/l na 90mg/l nakon 20 dana u neobogacenom nektaru ribizle.(sl.4). Dodatkom jedinjenja gvožđa ubrzava se ovaj pad na razlicitom stepenu intenziteta u zavisnosti koje jedinjenje gvožđa je u pitanju.
Dodatak gvožđe (II) sulfata ima najmanji uticaj na L-askorbinsku kiselinu u odnosu na druga jedinjenja gvožđa.



Sl.4 Redukcija concentracije prisutne L-askorbinske kiseline kod nektara ribizle u toku cuvanja na T=20 oC i neutralnom svetlinom (prilikom dodavanja 21mg/l Fe)

Senzorne karakteristike

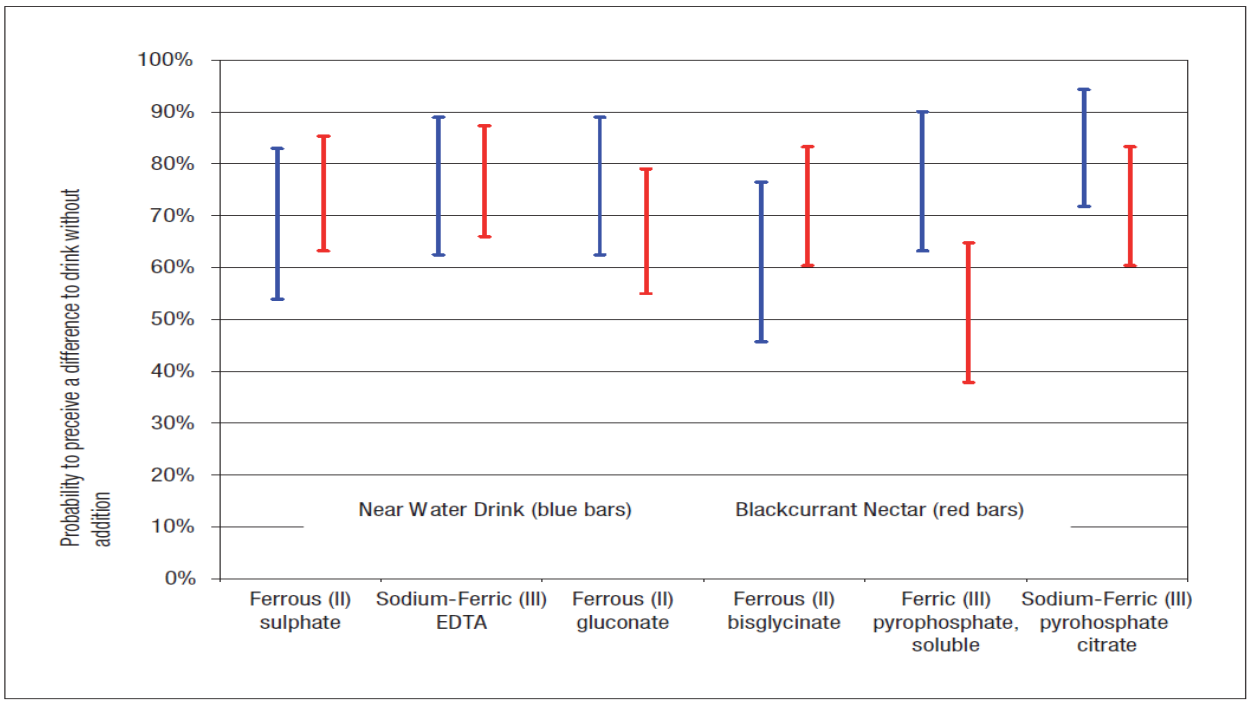
Na pocetku senzornog dela studije, senzorne pragove jedinjenja gvožđa isptivna su u vodi. Dvadeset i pet od sto degustatora primetila su ukus uticaja gvožđa(II) sulfata ,gvožđa (II) gluconata i gvožđa (II) bisglycinate u koncentracijama manjim od 0.12 mg/100ml; sl.5 pokazuje rezultate u dijagramu.



Sl.5.Senzorne karkateristike za dodatim jedinjenja gvođa u veoma malimkoncetracijama (n=19)

Ostala jedinjenja pokazuju vece vrednosti praga-gvožđa (III) pyrophosphate, rastvorjivog i natrium -gvožđe (III) EDTA, bili su primeceni na 0.15mg/100ml, a natrium-gvožđe (III) pyrophosphate citrate na 0.17mg/100ml.
Najmanje jedan degustator je primetio senzorni trag na vise od 0,3mg/100ml za svaki od pomenutih soli gvožđa,t.j. percepcija i prag ukusa nije dostigao maksimalnu testiranu koncentraciju 0,30mg/100ml. Koncentracija upotrebljena u picima je iznosila 2,1 mg Fe/100ml , potrebno za 15% RDA ; ukus BCN i NWD mogu maskirati uticaj soli gvožđa i njihov metalni ukus u napitku.

Verovatnoca opazanja razlike u ukusa zbog dodatka gvožđa u nektaru od ribizla i nektarima na bazi vode preko diskriminirajucih testova prikazano je na sl.6. Ukusi i intenzitet ukusa pica ima veliki uticaj na rezultate kao i kada je u pitanju rastvorljivost jedinjenja gvožđa, jer gvožđe se jedino primecuje kada je prisutno u rastvoru u odgovarajucu koncentraciju.



Sl.6 Intervali preracunati prilikom abnormalen distribucije (alfa=10%, n=39); diskriminirajuci testovi (test trougla kod nectar ribizle (sino, levo) i kod nectar na bazi vode (crveno, desno)

ZAKLJUČAK

Testirana su vec poznata i nova jedinjenja gvožđa u vezi rastvorljivosti i stabilnosti rastvora u dva uzorka pica-nektar ribizle i nectar na bazi vode- jer prava apsorpcija gvožđa iz pica mora se uzeti u obzir kao i bioraspolozivosti jedinjenja gvozđa.
Rastvorljivost i stabilnost zavise od kombinaciju jedinjenja gvožđa i pica-npr., nerrastvorljivi kompleksi jedinjenja gvožđa mogu formirati precipitate u kombinaciji sa sastojcima iz biljaka u pojedinim picima. Fortifikacija gvožđa znacajno utice na osobine pica u razlicitom stepenu, u zavisnosti od jedinjenja gvožđa koriscenih prilikom obogacivanje, a razlika se uocava po bolji, stabilnost boje, askorbinska acidna oksidacija i senzorne osobine.

Refernece:

(1) Official Journal of the European Union; Commission Directive 2008/100/EC of 28October 2008 amending Council Directive 90/496/EEC on nutrititional labeling for foodstuff as regards recommended daily allowances, energy conversion factors and definitions, 2008
(2) Beuth-Verlah: DIN 6174: Farbmetrische Bestimmung von Farbmasszahlen und Farbastanen im angenahert gleichformigen CIELAB-Farbenraum
(3) Mellican, I.R, Li,J.;Mehansho, Suzanne Nielsen, S.S.: The Role if Iron and Factors Affecting Off-color development of polyphenols Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003

(4) Silbernagel, S.:Despopoulos, A.:Taschentalias der Physiologie, Gerg Thieme Verlag 2001, V ed.
(5) Anke, M.:Praxishanbuch Functional Food, 2001
(6) http.//www.eiseninfo.de
(7) WHO/NHD/01.3.Iron deficiency anemia assessment, prevention and control, World Helath Organization, 2001
(8) Andreas H., Jan Philipp.S.: Minerals- Metabolism, Functions, Requirements, 2011